

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : **2 637 887**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **89 15607**

⑬ Int Cl⁸ : C 01 B 21/72 // C 04 B 35/58.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

⑭ Date de dépôt : 28 novembre 1989.

⑮ Priorité : JP, 13 mai 1983, n° 82 536/83.

⑰ Demandeur(s) : Société dite : TOKUYAMA SODA KA-
BUSHIKI KAISHA. — JP.

⑱ Inventeur(s) : Nobuyuki Kuramoto ; Hitofumi Taniguchi.

⑲ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 20 avril 1990.

⑳ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

Division demandée le 28 novembre 1989 bénéficiant de la date
de dépôt du 15 mars 1984 de la demande initiale n° 84 03993
(art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

㉑ Titulaire(s) :

㉒ Mandataire(s) : Cabinet Lepeudry, Armengaud et Jeune.

㉓ Fine poudre de nitrure d'aluminium.

㉔ Selon l'invention, la fine poudre de nitrure d'aluminium est
remarquable en ce que le diamètre moyen des particules de
nitrure d'aluminium ne dépasse pas 2 microns, au moins 70 %
en volume de ces particules ayant un diamètre ne dépassant
pas 3 microns, et elle est également remarquable en ce qu'elle
comprend au moins 93 % en poids de nitrure d'aluminium, de
0,02 à 5 % en poids d'oxydes à la plus haute valence
atomique d'au moins un élément métallique choisi dans le
groupe constitué par les métaux alcalino-terreux, les métaux de
la famille du lanthane et l'yttrium ou leurs composés, au
maximum 2 % en poids d'oxygène lié et au maximum 0,3 %
en poids de l'élément métallique de composés des métaux
constituant des impuretés choisis parmi le fer, le chrome, le
nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc et le titane.

FR 2 637 887 - A1

D

La présente invention concerne une fine poudre de nitrure d'aluminium très pure, une composition et un corps fritté obtenus avec cette poudre, et des procédés pour leur fabrication.

5 Le nitrure d'aluminium fritté a pris un intérêt permanent pour des matériaux pour hautes températures en raison de ses excellentes propriétés, par exemple de sa haute conductivité thermique, de sa résistance à la corrosion et de sa résistance mécanique. Mais comme les
10 poudres de nitrure d'aluminium pour obtenir du nitrure d'aluminium fritté contiennent inévitablement diverses impuretés suivant les méthodes de production, leur aptitude au frittage est insuffisante et il est difficile d'obtenir des corps frittés compacts et des corps frittés très purs
15 ayant les excellentes propriétés qui sont propres au nitrure d'aluminium.

On connaît les deux méthodes suivantes pour la fabrication de poudres de nitrure d'aluminium. Une première méthode, qui est appelée méthode de nitruration directe,
20 comprend la nitruration d'une poudre d'aluminium métal à des températures élevées dans une atmosphère d'azote ou de gaz ammoniac, et la pulvérisation du nitrure ainsi formé. La seconde méthode, qui est appelée méthode de réduction d'alumine, comprend la cuisson d'alumine avec du carbone en
25 poudre dans une atmosphère d'azote ou de gaz ammoniac, et la pulvérisation du nitrure ainsi formé.

Comme on part d'aluminium métallique dans la première méthode de nitruration directe, cela nécessite naturellement une opération de pulvérisation de l'aluminium pour accroître la vitesse de la nitruration, et de
30 plus, pour améliorer l'aptitude au frittage du nitrure obtenu, il faut pulvériser celui-ci en grains inférieurs à quelques microns. Il faut dire aussi que dans la méthode de nitruration directe, il est impossible d'éviter
35 l'inclusion de métaux ou de composés de métaux constituant des impuretés, qui proviennent des moyens de pulvérisation,

par exemple d'un broyeur à boulets. En outre, comme la méthode de nitruration directe donne une poudre de nitrure d'aluminium qui contient inévitablement de l'aluminium métal n'ayant pas réagi comme impureté, il est extrêmement difficile d'obtenir un nitrure d'aluminium contenant moins de quelques % en poids d'impuretés, comprenant celles qui proviennent des opérations de pulvérisation. Dans l'opération de pulvérisation de la méthode de nitruration directe, il est difficile d'obtenir une poudre de nitrure d'aluminium en particules suffisamment petites et régulières, et de plus, comme on ne peut éviter l'oxydation de la surface de la poudre au cours de la pulvérisation, la poudre obtenue par la méthode de nitruration directe contient ordinairement 2 à 5 % en poids d'oxygène ou même plus.

La seconde méthode, méthode de réduction d'alumine, est généralement considérée comme meilleure que la méthode de nitruration directe en ce qu'elle donne une poudre de nitrure d'aluminium en grains d'une dimension relativement régulière, mais pour obtenir des particules de moins de quelques microns, on ne peut cependant éviter une opération de pulvérisation, et de surcroît, la quantité d'alumine n'ayant pas réagi ne peut être réduite à un degré très élevé. Ainsi, de même que la méthode de nitruration directe, cette seconde méthode a aussi l'inconvénient de donner une poudre de nitrure d'aluminium peu pure. Les poudres de nitrures d'aluminium qui ont été obtenues par ces méthodes ne sont donc pas suffisamment pures, et elles prennent en général une coloration noire à grise. Les corps frittés qui ont été obtenus à partir de ces poudres sont donc ordinairement totalement dénués de transmission lumineuse.

La présente invention a pour objet une fine poudre de nitrure d'aluminium très pure, formée de très fines particules donc le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns et qui a une très faible teneur en impuretés tels que des composés métalliques, et aussi une très faible teneur en oxygène lié, poudre qui a également une excellente aptitude au frittage et qui donne des corps ou

objets frittés en nitrure d'aluminium qui sont très purs et très denses.

Cette invention a également pour objet un procédé industriel avantageux pour la production du nitrure d'aluminium très pur en question, procédé conforme à la méthode dite de réduction d'alumine, mais qui peut donner une fine poudre de nitrure d'aluminium en grains dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns sans avoir à soumettre le nitrure formé à une opération de pulvérisation.

D'autres objets de l'invention sont encore une composition de nitrure d'aluminium compacte comprenant le nitrure d'aluminium en question avec un auxiliaire de frittage, et un procédé pour sa fabrication, ainsi qu'un corps fritté en nitrure d'aluminium, très pur et très dense, à très faibles teneurs en composés de métaux constituant des impuretés ainsi qu'en oxygène lié, dont la densité est d'au moins 90 % environ de la densité théorique, et qui de plus a une capacité de transmission lumineuse.

Cette invention a également pour objet un procédé de production d'un corps fritté en nitrure d'aluminium très pur et très dense avec la fine poudre de nitrure d'aluminium ou la composition de nitrure d'aluminium ci-dessus.

Ces objets et avantages sont réalisés en premier lieu grâce à une fine poudre de nitrure d'aluminium en particules dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns et qui comprend au moins 94 % en poids de nitrure d'aluminium (AlN), au maximum 3 % en poids d'oxygène lié et au maximum 0,5 %, en métaux, de composés de métaux constituant des impuretés.

Cette fine poudre de nitrure d'aluminium en particules dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns est sous la forme de particules sphériques ou d'agglomérats secondaires de ces particules.

5 La figure 1 des dessins annexés représente la transmittance lumineuse d'un corps fritté selon l'invention en fonction de la longueur d'onde de la lumière.

La figure 2 est une photographie d'un exemple de corps fritté selon l'invention.

10 La figure 3 est une microphotographie électronique par balayage de la surface fracturée mécaniquement d'un exemple de corps fritté par pressage à chaud de l'invention.

La figure 4 est une microphotographie électronique par balayage de la surface fracturée mécaniquement
15 du corps fritté par pressage à chaud de la figure 3, mais qui a été prise après que la surface fracturée a été traitée avec une solution aqueuse d'acide phosphorique.

La figure 5 est une microphotographie électronique par balayage d'une surface fracturée mécaniquement
20 d'un exemple de corps fritté sans pression selon l'invention.

La figure 6 est une microphotographie électronique par balayage d'une surface fracturée mécaniquement d'un autre exemple de corps fritté sans pression.

25 La figure 7 est une microphotographie électronique par balayage de la surface fracturée mécaniquement du corps fritté sans pression de la figure 6, mais qui a été prise après que la surface fracturée a été traitée avec une solution aqueuse d'acide phosphorique.

30 Selon cette invention, on peut obtenir la fine poudre de nitrure d'aluminium par un procédé comprenant :

(1) le mélange intime d'une fine poudre d'alumine en particules dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns avec une fine poudre de carbone dont la teneur en cendres ne dépasse pas 0,2 % et dont le diamètre moyen des particules ne dépasse pas 1 micron, dans un milieu de dispersion liquide, le rapport pondéral de la poudre d'alumine à la poudre de carbone étant compris entre 1:0,36 et 1:1,

(2) la cuisson du mélange intime ainsi obtenu entre 1400 et 1700°C dans une atmosphère d'azote ou d'ammoniac, éventuellement après l'avoir séché, puis

(3) le chauffage de la fine poudre ainsi obtenue à une température de 600 à 900°C pour en éliminer le carbone n'ayant pas réagi, ce qui donne une fine poudre de nitrure d'aluminium en grains dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns et contenant au moins 94 % en poids de nitrure d'aluminium, au plus 3 % en poids d'oxygène lié et au plus 0,5 % en poids, en métaux, de composés de métaux comme impuretés.

Ce procédé permet d'éviter la pulvérisation du nitrure d'aluminium résultant de la cuisson, ce qui exclut toute contamination du nitrure par des impuretés pouvant provenir de l'opération de pulvérisation, ainsi que l'oxydation de la surface des grains de nitrure au cours de la pulvérisation, comme c'était le cas dans la technique antérieure. On voit ainsi le très gros avantage, inattendu, de supprimer l'opération de pulvérisation du nitrure d'aluminium. Mais pour supprimer cette pulvérisation et obtenir un nitrure d'aluminium ayant de bonnes propriétés, il est important d'appliquer une méthode de mélange dite méthode en milieu humide, dans laquelle le mélange de la poudre d'alumine avec la poudre de carbone (opération(1) ci-dessus) est effectué dans un milieu de dispersion liquide. Dans cette méthode de mélange, non seulement les matières peuvent être intimement mélangées, mais aussi, et d'une manière inattendue, la tendance des particules d'alumine et de carbone à s'agglomérer en gros grains peut être empêchée.

La cuisson du mélange intime obtenu donne ensuite un nitrure d'aluminium en particules fines et de dimension régulière. De plus, comme dans le présent procédé l'inclusion d'impuretés provenant de la pulvérisation etc... peut être totalement empêchée, ainsi que l'oxydation de la surface du nitrure d'aluminium, on peut ainsi obtenir une fine poudre de nitrure ayant une meilleure aptitude au frittage que dans les méthodes connues, ce qui permet de produire des corps frittés très purs et transmettant la lumière. Aucune limite particulière n'est imposée au choix du milieu de dispersion liquide servant à effectuer le mélange, tout liquide connu pour des mélanges en milieu humide pouvant être pris. En général, l'eau, des hydrocarbures, des alcools aliphatiques ou leurs mélanges sont avantageusement employés dans des opérations industrielles, les hydrocarbures comprenant par exemple la ligroïne, l'éther de pétrole, l'hexane, le benzène et le toluène, et les alcools aliphatiques comprenant par exemple le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol.

On effectue de préférence le mélange en milieu humide dans un appareil en un matériau qui ne risque pas d'introduire des impuretés dans le nitrure d'aluminium cuit. D'une manière générale, ce mélange peut se faire à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, l'opération n'étant pas influencée ni par la température ni par la pression. On peut employer des dispositifs de mélange connus dans la mesure où ils ne donnent pas d'impuretés pouvant rester dans le produit après sa cuisson, mais on utilise ordinairement un broyeur à éléments sphériques ou en forme de baguettes, éléments qui, ainsi que la paroi interne du broyeur, seront de préférence en nitrure d'aluminium même ou en alumine très pure, d'une pureté d'au moins 99,9 % en poids, afin d'éviter l'inclusion d'impuretés qui resteraient dans le nitrure d'aluminium cuit, et la surface de l'appareil de mélange qui est contact avec les matières de départ peut être en plastique ou revêtue d'un plastique. Il n'y a pas de restrictions particulières pour les plastiques pouvant être employés à cette fin, qui peuvent être par exemple du polyéthylène, du polypropylène, un polyamide,

un polyester ou un polyuréthane, mais comme divers stabilisants métalliques sont employés dans les matières plastiques, celles-ci doivent être vérifiées avant leur utilisation. De plus, pour supprimer l'opération de pulvérisation et obtenir une poudre fine très pure de nitrure d'aluminium en particules dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns, et ayant une bonne aptitude au frittage, il est important de prendre de l'alumine et du carbone ayant des caractéristiques spécifiées. Le diamètre moyen des particules de la fine poudre d'alumine ne doit pas dépasser 2 microns et cette poudre doit avoir une pureté d'au moins 99 % en poids, de préférence d'au moins 99,8 %, et la fine poudre de carbone doit avoir une teneur en cendres d'au plus 0,2 % en poids, de préférence d'au plus 0,1 %. Comme par ailleurs le diamètre moyen des particules de carbone influence celui des particules du nitrure d'aluminium que l'on veut obtenir, le carbone doit être à l'état de poudre très fine, c'est-à-dire dont le diamètre moyen des grains ne dépasse pas 1 micron. On peut employer du noir de carbone, éventuellement graphité, mais le noir de carbone simple est en général préférable.

Comme le rapport de l'alumine au carbone diffère avec les puretés, les dimensions des particules etc..., de l'alumine et du carbone, il sera de préférence déterminé par des essais préliminaires. En général, l'alumine et le carbone sont mélangés à l'état humide dans un rapport pondéral compris entre 1 :0,36 et 1:1, de préférence entre 1:0,4 et 1:1. Le mélange est ensuite séché si cela est nécessaire, puis il est cuit à une température de 1400 à 1700°C dans une atmosphère d'azote. Si la température de cuisson est inférieure à la limite ci-dessus, la réaction de nitruration réductrice ne se fait pas d'une manière satisfaisante pour une opération industrielle, tandis que si cette température dépasse la limite supérieure indiquée, le nitrure d'aluminium formé subit un frittage partiel par agglomération de ses particules, et il est donc difficile

d'obtenir un nitrure d'aluminium en grains ayant le diamètre voulu.

Dans la présente invention, les fines particules de nitrure d'aluminium résultant de la cuisson sont ensuite
5 chauffées à une température de 600 à 900°C dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour oxyder le carbone n'ayant pas réagi et l'éliminer.

Cette invention fournit ainsi une fine poudre de nitrure d'aluminium très pur contenant au moins 94 % de
10 nitrure d'aluminium, avec une teneur en oxygène lié qui ne dépasse pas 3 % en poids et une teneur en impuretés qui ne dépasse pas 0,5 % en poids, en métaux.

La fine poudre très pure de nitrure d'aluminium selon l'invention a une teneur en nitrure d'aluminium
15 d'au moins 94 %, et une teneur préférable en nitrure d'aluminium d'au moins 97 % en poids permet d'obtenir des corps frittés qui transmettent particulièrement bien la lumière.

La présente poudre fine de nitrure d'aluminium a une teneur en oxygène lié d'au plus 3 % en poids et une
20 teneur en impuretés d'au plus, 0,5 % en poids, en métaux, et l'on pense que l'oxygène lié se trouve à l'état lié à des métaux, y compris comme impuretés, ou sous la forme d'oxyde d'aluminium.

Les teneurs en oxygène lié et en impuretés
25 influencent beaucoup l'aptitude au frittage du nitrure d'aluminium et la transmission lumineuse des corps frittés formés. De préférence, la teneur en oxygène lié sera de 1,5 % en poids au maximum et la teneur en impuretés de 0,3 % en poids au maximum, en métaux.

30 Les composés de métaux constituant des impuretés peuvent provenir d'impuretés de l'alumine et du carbone servant à former le nitrure d'aluminium, ou encore des solvants, des appareils de mélange, des tuyauteries etc..., au cours de la fabrication, et ce sont des
35 composés du carbone, du silicium, du manganèse, du fer, du chrome, du nickel, du cobalt, du cuivre, du zinc et du titane.

Il est particulièrement préférable que la teneur en ces composés de métaux de la fine poudre de nitrure d'aluminium soit au maximum de 0,1 % en poids en métaux.

Parmi ces impuretés, l'alumine et le carbone qui n'ont pas réagi, ainsi que l'oxyde d'aluminium formé par oxydation de la surface du nitrure d'aluminium, n'aggravent pas beaucoup les propriétés du nitrure d'aluminium selon cette invention. Par exemple, l'inclusion d'impuretés cationiques telles qu'alumine, carbone et silice, dans une proportion d'environ 0,3 à 0,5 % en poids, ne diminue pas l'aptitude au frittage du nitrure d'aluminium à la pression atmosphérique. Par ailleurs, comme les impuretés constituées par le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre et le titane diminuent la transmission lumineuse d'un corps fritté en nitrure d'aluminium, l'inclusion de ces éléments doit être réduite au minimum, et pour obtenir du nitrure d'aluminium fritté transmettant suffisamment bien la lumière, il est préférable que la fine poudre de nitrure d'aluminium contienne moins de 0,1 % en poids au total de fer, chrome, nickel, cobalt, cuivre et titane.

La fine poudre de nitrure d'aluminium selon cette invention est en particules dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns, car au-dessus de cette limite, son aptitude au frittage tend à diminuer beaucoup. Il est donc préférable que le diamètre moyen des particules ne dépasse pas 2 microns, et qu'il y ait au moins 70 % en volume des particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns.

Le nitrure d'aluminium selon cette invention est très pur, comme on l'a déjà dit, et sa teneur en oxygène lié est de préférence d'au maximum 1,5 % en poids. On a d'abord pensé qu'une fine poudre de nitrure d'aluminium avec une teneur en oxygène lié inférieure à 2 % en poids n'avait pas une aptitude au frittage suffisante, et que pour avoir une bonne aptitude au frittage, la teneur en oxygène lié devait être d'au moins 2 % en poids. Eu égard à cet état de la technique, il est bien inattendu que la fine poudre de

nitruure d'aluminium très dense ait une excellente aptitude au frittage.

Conformément à cette invention, on peut obtenir un corps fritté en nitruure d'aluminium, très pur et très dense, avec la fine poudre très pure. On peut
5 produire un tel corps fritté en moulant la poudre puis en frittant l'article moulé entre 1700 et 2100°C dans une atmosphère inerte, ce qui donne un corps fritté en nitruure d'aluminium ayant une masse volumique d'au moins
10 2,9 g/cm³ et contenant au moins 94 % en poids de nitruure d'aluminium, au plus 1,5 % en poids d'oxygène lié et au plus 0,5 % en poids de composés de métaux comme impuretés.

On peut également, selon cette invention, produire le corps fritté en nitruure d'aluminium très dense et
15 très pur en effectuant le frittage ci-dessus en présence d'un auxiliaire de frittage. On peut réaliser un tel procédé en moulant une fine poudre de nitruure d'aluminium contenant au moins 90 % en poids de nitruure, au maximum 4,5 % en poids d'oxygène lié, 0,02 à 5 % en poids en oxydes à la valence la plus
20 élevée, d'un ou de plusieurs métaux choisis parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium ou leurs composés, et au maximum 0,5 % en poids, en métaux, de composés métalliques comme impuretés, autres que les composés des métaux ci-dessus, puis
25 en frittant l'article moulé à une température de 1600 à 2100°C dans une atmosphère inerte, ce qui donne un corps fritté en nitruure d'aluminium avec au moins 90 % en poids de nitruure, une teneur en oxygène lié d'au maximum 3,5 % en poids et une masse volumique d'au moins 3,0g/cm³, et
30 contenant 0,02 à 5 % en poids, en oxydes à la valence atomique la plus élevée, d'un ou de plusieurs métaux choisis parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium ou leurs composés, et au maximum 0,5 % en poids, en métaux, de composés métalliques comme
35 impuretés, autres que les composés des métaux ci-dessus.

Dans les deux procédés ci-dessus de production du corps fritté en nitruure d'aluminium selon l'invention, très pur et très dense, on effectue le frittage

en chauffant l'article moulé à une température élevée dans une atmosphère inerte, et dans ces deux procédés, le frittage peut être un frittage par compression à chaud ou bien un frittage sans pression. Dans le frittage par compression à
5 chaud, la résistance du moule constitue une limite de pression, et on opère ordinairement sous des pressions qui ne dépassent pas 350 kg/cm^2 . Dans l'industrie, on opère sous des pressions d'au moins 20 kg/cm^2 et de préférence de 50 à 300 kg/cm^2 . Le frittage sans pression se fait sans application
10 d'aucune pression mécanique sur l'article moulé, et pour un frittage sans pression, on prépare l'article moulé brut sous une pression d'au moins 200 kg/cm^2 , de préférence de 500 à 2000 kg/cm^2 . Le frittage est effectué dans une atmosphère inerte, en particulier une atmosphère non oxydante, par exemple dans une atmosphère d'azote.

15 La température du frittage est de 1700 à 2100°C , de préférence de 1800 à 2000°C , dans le premier procédé sans auxiliaire de frittage, et dans le second procédé avec un auxiliaire de frittage, le frittage peut être effectué à des températures plus basses, en particulier de 1600 à
20 2100°C , de préférence de 1650 à 2000°C .

Ainsi, cette invention apporte un corps fritté en nitrure d'aluminium très pur et très dense, ayant une teneur en impuretés d'au maximum 0,5 % en poids, en métaux, et une masse volumique d'au moins $3,0 \text{ g/cm}^3$, soit
25 environ 92 % de la masse volumique théorique.

Ainsi, le corps fritté en nitrure d'aluminium très pur et très dense selon l'invention est d'abord une fine poudre de nitrure d'aluminium ayant une masse volumique d'au moins $2,9 \text{ g/cm}^3$, de préférence d'au moins $3,0 \text{ g/cm}^3$.
30 (ce qui correspond à environ 92 % de la masse volumique théorique), et de préférence d'au moins $3,16 \text{ g/cm}^3$ (ce qui correspond à environ 97 % de la théorie), et contenant au moins 94 % en poids, de préférence au moins 97 %, de nitrure d'aluminium, au maximum 1,5 % en poids, de préférence au maximum 0,75 %, d'oxygène lié, et au maximum
35 0,5 % en poids, de préférence 0,3 %, en métaux, de composés de métaux comme impuretés. En second lieu, à partir d'une matière contenant un auxiliaire de frittage, on peut obtenir

une poudre de nitrure d'aluminium ayant une masse volumique d'au moins $3,0 \text{ g/cm}^3$, de préférence d'au moins $3,16 \text{ g/cm}^3$, et contenant au moins 90 % en poids, de préférence au moins 93 %, de nitrure d'aluminium, au maximum 3,5 % en poids, de préférence au maximum 2,5 %, d'oxygène lié, 0,02 à 5 % en poids, de préférence 0,05 à 3 %, en oxydes à la valence atomique la plus élevée, d'un ou de plusieurs métaux choisis parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium provenant de l'auxiliaire de frittage, ou leurs composés, et au maximum 0,5 % en poids, de préférence au maximum 0,3 %, en métaux, de composés métalliques comme impuretés, autres que les composés des métaux ci-dessus.

Dans le présent corps fritté, les impuretés peuvent être des composés d'éléments tels que le carbone, le silicium, le manganèse, le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre et le zinc, provenant de la fine poudre de nitrure d'aluminium.

Sous sa forme particulièrement préférée, le présent corps fritté contient au maximum 0,1 % en poids au total, en métaux, d'impuretés, si les impuretés sont le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre le zinc et le titane.

Le corps fritté selon cette invention est caractérisé par le fait que l'état de sa surface fracturée mécaniquement diffère tout à fait de celui d'une surface fracturée d'un corps fritté ordinairement connu.

Sa surface fracturée est en effet formée de fins grains cristallins étroitement assemblés qui sont séparés par des contours nets polygonaux, et au moins 70 % de ces grains fins ont un diamètre moyen, à la surface fracturée définie par les contours nets, \bar{D} (μm), de $0,5 \bar{D}$ à $1,5 \bar{D}$. On ne connaissait pas jusqu'à présent de corps fritté en nitrure d'aluminium donnant une surface fracturée où au moins 70 % des grains cristallins ont une dimension de $0,5 \bar{D}$ à $1,5 \bar{D}$, c'est-à-dire dont les particules ont une dimension relativement régulière à la surface fracturée.

Par exemple, les particules du corps fritté qui donne la microphotographie de la figure 3 ont un diamètre moyen (\bar{D}) de 6,9 microns, et la proportion des particules ayant un diamètre moyen de $0,5 \bar{D}$ à $1,5 \bar{D}$, c'est-à-dire de 3,5 à 10,4 microns, est de 83 %. Une autre caractéristique de l'aspect du présent corps fritté à sa surface fracturée mécaniquement est que la surface des cristaux apparaissant à la surface fracturée des particules individuelles forme une surface relativement unie et plane, ce qui montre qu'un tel corps fritté comprend à peine une phase étrangère (se présentant ordinairement sous la forme d'une dépression circulaire à la surface fracturée) qui se forme par suite de l'inclusion d'impuretés ou d'une phase gazeuse.

On observe encore une autre caractéristique d'un corps fritté selon l'invention sur une surface fracturée mécaniquement et qui a ensuite été traitée avec une solution aqueuse d'acide phosphorique pour examiner la texture du corps ou voir s'il y a une phase secondaire. Or, et cela est spécifique d'un tel corps fritté, même après que celui-ci a été traité dans les conditions les plus caractéristiques, c'est-à-dire avec une solution aqueuse à 35 % d'acide phosphorique à la température de $62,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes, il a toujours des grains cristallins à contours angulaires polygonaux, et si le traitement est plus rigoureux et qu'un corps fritté par pressage à chaud soit traité avec une solution aqueuse à 50 % d'acide phosphorique à la même température que ci-dessus pendant 30 minutes, il présente toujours la même surface fracturée traitée. Par ailleurs, un corps fritté qui a été obtenu par frittage sans pression, après avoir été soumis à ces conditions de traitement, présente une partie disparue à la surface des limites de grains, ce qui semble être le résultat d'une dissolution, et plus spécifiquement, la plupart des grains ont un contour angulaire, mais certains d'entre eux ont cependant un contour un peu déformé, qui n'est pas observé avant le traitement.

Ce comportement des corps frittés selon cette invention qui résistent au traitement avec une solution aqueuse d'acide phosphorique est très caractéristique eu égard au fait que si l'on traite un corps fritté connu
5 en nitrure d'aluminium avec une solution aqueuse d'acide phosphorique, il s'élimine facilement par dissolution une phase secondaire principalement constituée par un oxyde, et ainsi les grains ont un contour presque rond, très différent de leur contour avant le traitement. De plus,
10 si l'on considère le fait que l'on ne dispose jusqu'ici que de peu d'indications sur le frittage sans pression avec succès de nitrure d'aluminium, il est vraiment étonnant que les corps frittés selon cette invention qui ont été obtenus par frittage sans pression aient une excellente
15 résistance à une solution aqueuse d'acide phosphorique, comme il a été dit plus.

Un spectre de diffraction de rayons X du corps fritté selon cette invention présente six lignes de diffraction nettes qui sont attribuées à des cristaux
20 hexagonaux de nitrure d'aluminium, à un angle de diffraction (2θ) de 30° à 70° , c'est-à-dire aux angles de diffraction de $33,3^\circ \pm 0,5^\circ$, $36,2^\circ \pm 0,5^\circ$, $38,1^\circ \pm 0,5^\circ$, $49,8^\circ \pm 0,5^\circ$, $59,6^\circ \pm 0,5^\circ$ et $66,3^\circ \pm 0,5^\circ$. Ces angles de diffraction correspondent aux intervalles interplanaires
25 de Bragg (d , Å) de $2,69 \pm 0,04$ Å, $2,48 \pm 0,03$ Å, $2,36 \pm 0,03$ Å, $1,83 \pm 0,02$ Å, $1,55 \pm 0,01$ Å et $1,41 \pm 0,01$ Å, respectivement.

Il a été signalé que les corps frittés connus en nitrure d'aluminium présentent des lignes de diffraction attribuées par exemple à des cristaux de
30 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, en plus de celles qui sont attribuées aux cristaux hexagonaux du nitrure d'aluminium, à cause des fortes proportions d'adjuvants

de frittage tels que CaCO_3 ou Y_2O_3 qui sont ajoutés pour améliorer l'aptitude au frittage, et aussi de la haute teneur en oxygène du nitrure d'aluminium dont on part. Or, même si l'on ajoute de tel adjuvants de frittage dans l'opération de frittage, la présente invention permet d'obtenir un corps fritté en nitrure d'aluminium très pur et très dense, et qui ne donne pratiquement pas de lignes de diffraction des cristaux ci-dessus provenant des auxiliaires de frittage.

10 La fine poudre de nitrure d'aluminium, ou son mélange intime avec un auxiliaire de frittage que l'on emploie dans cette seconde méthode de frittage avec l'auxiliaire de frittage, peuvent être obtenus selon l'invention par un premier procédé comprenant le mélange intime
15 de la poudre de nitrure à haute pureté avec un ou plusieurs composés de métaux choisis parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium dans des proportions du composé de métal de 0,02 à 5 % en poids, en oxyde de métal à la plus haute valence atomique, par rapport au poids total de la composition; et
20 par un second procédé qui comprend :

(1) le mélange intime d'une fine poudre d'alumine en particules dont le diamètre moyen ne dépasse pas 2 microns avec une fine poudre de carbone ayant une teneur en cendres d'au maximum 0,2 % en poids et dont le
5 diamètre moyen des particules ne dépasse pas 1 micron, et avec un composé d'un métal choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium, dans un milieu liquide, le rapport pondéral de la poudre d'alumine à la poudre de carbone étant compris entre 1:0,36 et 1:1
10 et la proportion du composé de métal étant de 0,02 à 5 % en poids, en oxyde de métal, à la plus haute valence atomique,

(2) après avoir éventuellement séché le mélange intime obtenu, sa cuisson à une température de 1400 à
15 1700°C dans une atmosphère d'azote ou d'ammoniac, puis

(3) le chauffage de la fine poudre obtenue entre 600 et 900°C dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour en éliminer le carbone n'ayant pas réagi.

On peut effectuer le premier procédé en mélangeant la fine poudre du nitrure d'aluminium selon l'invention avec l'auxiliaire de frittage dans un dispositif de mélange d'un type dont on a donné des exemples ci-dessus pour mélanger l'alumine avec le carbone. On peut effectuer le second procédé en mélangeant l'alumine avec le carbone
25 et l'auxiliaire de frittage dans le même dispositif de mélange (opération 1), puis en procédant aux opérations (2) et (3) de la même manière que dans le procédé précédent pour obtenir la fine poudre de nitrure d'aluminium selon l'invention. Ce second procédé est très efficace du fait que
30 dans beaucoup de cas la dissipation de l'auxiliaire de frittage, d'une manière inattendue, est faible, malgré la haute température de cuisson de 1400 à 1700°C.

L'auxiliaire de frittage qui est employé dans le procédé ci-dessus est constitué par un ou plusieurs composés de métaux choisis parmi les métaux alcalino-terreux,
35 les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium, métaux dont on sait déjà que les oxydes sont des auxiliaires de frittage efficaces pour le nitrure d'aluminium. Mais les recherches

de la présente Demanderesse ont montré que ces composés de métaux agissent non seulement comme auxiliaires de frittage, mais aussi qu'ils améliorent la transmittance lumineuse des corps frittés en nitrure d'aluminium, associée avec la haute pureté
5 de la fine poudre de nitrure selon l'invention.

Les métaux alcalino-terreux peuvent comprendre le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium et le baryum, parmi lesquels le calcium, le strontium et le baryum améliorent particulièrement bien la transmittance lumineuse.

10 Des exemples de métaux du groupe du lanthane comprennent le lanthane lui-même, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, parmi lesquels le lan-
15 thane, le néodyme et le cérium sont particulièrement préférables.

L'auxiliaire de frittage, qui améliore aussi la transmittance, est ajouté dans une proportion de 0,02 à 5 % en poids, de préférence de 0,03 à 3 %.

20 Ainsi, cette invention apporte également une composition intime d'une fine poudre de nitrure d'aluminium comprenant au moins 90 % en poids, de préférence au moins 93 %, de nitrure d'aluminium, au maximum 4,5 % en poids, de préférence au maximum 3 %, d'oxygène lié, 0,02 à 5 %
25 en poids, de préférence 0,03 à 3 %, en oxydes à la plus haute valence atomique, d'un ou de plusieurs éléments choisis parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux du groupe du lanthane et l'yttrium ou leurs composés, et au maximum 0,5 % en poids, de préférence au maximum 0,3 %, de composés
30 de métaux comme impuretés, autres que les composés des métaux précédents.

Dans cette composition, les impuretés peuvent être des composés d'éléments tels que le carbone, le silicium, le manganèse, le fer, le chrome, le nickel, le cobalt,
35 le cuivre ou le zinc, provenant des impuretés qui se trouvent dans la fine poudre de nitrure d'aluminium selon l'invention.

Si les métaux des composés constituant les impuretés sont le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc ou le titane, la teneur en ces impuretés sera de préférence d'au maximum 0,1 % en poids au total.

5 Comme il a été dit en détail plus haut, la présente invention apporte une fine poudre de nitrure d'aluminium très pure dont le diamètre moyen des particules ne dépasse pas 2 microns, et un corps fritté en nitrure d'aluminium, très pur et très dense.

10 Les corps frittés en nitrure d'aluminium selon cette invention peuvent être utilisés par exemple comme matériaux céramiques à haute conductivité thermique dans des plaques d'accumulation de chaleur, comme matériaux échangeurs de chaleur, substrats de systèmes stéréophoniques
15 ou d'amplificateurs vidéo et substrats d'IC. Grâce à leur excellente transmittance, ils peuvent être employés comme matériaux de fenêtres de capteurs pour l'ultraviolet ou l'infrarouge et tubes de lampes à émission de lumière, ainsi que comme matériaux de fenêtres pour radars grâce à
20 leur propriété de transmission d'ondes électromagnétiques, et comme matériaux spéciaux de fenêtres qui nécessitent une transmittance lumineuse à des températures élevées.

La fine poudre de nitrure d'aluminium selon l'invention est avantageusement utilisée comme matière première pour des matériaux du type Sialon, et s'il s'agit
25 d'alpha-Sialon, de bêta-Sialon ou de polytypes d'AlN, elle donne des composés Sialon très purs avec d'excellentes propriétés, qui ne peuvent être obtenus avec les poudres connues de nitrure d'aluminium. De plus, employée comme
30 matière première pour bêta-Sialon, spinelle Al_2O_3 -AlN ou verres d'oxynitrure de silicium, elle donne des produits ayant une meilleure transmittance lumineuse.

Comme la présente poudre de nitrure d'aluminium est uniforme et se disperse bien, elle peut être efficace-
35 ment employée aussi comme additif dans diverses céramiques comme le carbure de silicium, ou encore comme poudre pour la fabrication de composites avec une matière polymère telle qu'un caoutchouc de silicone.

Les exemples qui suivent illustrent plus particulièrement la présente invention, exemples dans lesquels on utilise les divers appareils et on applique les diverses méthodes d'analyses ci-après.

- 5 Analyse de cations.
 Spectroanalyseur d'émission IPC (ICP-AES
 fabriqué par Daini Seikosha Co., Ltd.)
- Analyse de carbone.
 Analyseur de carbone en métal (EMIA-3200
 de Horiba Seisakusho., Ltd.).
- 10 Analyse d'oxygène.
 Analyseur d'oxygène en métal (EMGA-1300,
 de Horiba Seisakusho Co., Ltd.).
- Analyse d'azote.
 Titration par neutralisation d'ammoniac formé
 par décomposition par fusion alcaline.
- 15 Appareil de diffraction de rayons X.
 Diffractomètre de rayons X (JRX-12VB, de
 Nippon Denshi Co., Ltd.).
- 20 Microscope électronique à balayage.
 JSM-T200, de Nippon Denshi Co., Ltd.
- Surface spécifique.
 Méthode BET (appareil de mesure rapide de
 surfaces spécifiques SA-100, de Shibata Chemical
 Machinery, Co., Ltd.).
- 25 Appareil de mesure de la dimension moyenne des particules
 et de la répartition de leurs dimensions.
 Analyseur de particules automatiques centri-
 fuge (CAPA-500; d'Horiba Seisakusho Co., Ltd.).
- 30 Appareil de mesure de conductibilité thermique
 Analyseur pour la mesure de constantes thermiques par
 laser (PS-7, de Rigaku Denki Co., Ltd.).
- Appareils de mesure de transmission de lumière.
 Spectrophotomètre Hitachi 200-10-UV-VIS
 (type 330) et spectrophotomètre pour infrarouge
 Hitachi 260-30, type 260-30)
- 35

Appareil d'essai de résistance à la flexion.

Machine d'essai Instron (modèle 1123).

On calcule la transmittance de lumière d'un corps fritté en nitrure d'aluminium d'après la relation suivante :

$$\frac{I}{I_0} = (1 - R)^2 e^{-\mu t} \quad \dots (1)$$

dans laquelle I_0 représente l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise, R la réflectivité, t l'épaisseur du corps fritté et μ le coefficient d'absorption, la valeur de R étant déterminée d'après l'indice de réfraction du corps fritté. En désignant par n l'indice de réfraction, R est donnée par la relation suivante dans le cas de la mesure dans l'air :

$$R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} \quad \dots (2)$$

Dans la relation (1) ci-dessus, μ est une mesure de la transmittance de lumière du corps fritté, et ses valeurs qui sont données dans les exemples suivants sont calculées d'après la relation (1).

Diamètre moyen (\bar{D}) à une surface fracturée mécaniquement.

On fracture par un moyen mécanique un échantillon d'un corps fritté en nitrure d'aluminium et on photographie la surface fracturée avec un microscope électronique à balayage au grossissement 2.000, puis on mesure les diamètres équivalents (\bar{d}) des grains cristallins individuels que l'on observe sur une photographie d'environ 7 cm x 10 cm. On peut déterminer le diamètre \bar{d} en mesurant la longueur maximale (d_{\max}) et la longueur minimale (d_{\min}) de chacun des grains cristallins qui chevauche son contour net à la surface de la photographie,

et en calculant les moyennes arithmétiques des longueurs maximales et minimales mesurées.

D'après n valeurs de d de n grains, on peut calculer le diamètre moyen des particules \bar{D} par la relation :

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

EXEMPLE 1 :

- 10 On mélange de façon homogène dans de l'éthanol comme milieu de dispersion, dans un broyeur à billes en nylon avec des billes revêtues de nylon, 20 g d'alumine à 99,99 % de pureté (le tableau 1 ci-après donne les analyses des impuretés), en particules d'un diamètre moyen
- 15 de 0,52 micron et la proportion de particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns étant de 95 % en poids, avec 10 g de noir de carbone ayant une teneur en cendres de 0,08 % en poids et un diamètre moyen de particules de
- 20 0,45 micron, puis on sèche le mélange et on le place dans un plateau en graphite très pur sur lequel on le chauffe à 1600°C pendant 6 heures dans un four électrique tout en faisant passer en permanence de l'azote dans le four au débit de 3 litres/minute. On chauffe ensuite le mélange

réactionnel obtenu à 750°C à l'air pendant 4 heures pour en éliminer par oxydation le carbone n'ayant pas réagi.

Une analyse par diffraction de rayons X de la poudre blanche ainsi obtenue montre qu'elle est constituée par de l'AlN à une seule phase, sans pic de diffraction d'alumine. Les particules de cette poudre ont un diamètre moyen de 1,31 micron et la proportion de particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns est de 90 % en volume. Une observation au microscope électronique à balayage montre que cette poudre est formée de particules régulières dont le diamètre moyen est de 0,7 micron. Sa surface spécifique est de 4,0 m²/g.

Les analyses de cette poudre sont données au tableau 2 ci-après.

Tableau 1 : Analyse de la poudre d'Al₂O₃
Teneur en Al₂O₃ : 99,99 %

	Eléments	Teneurs (ppm)
20	Mg	<5
	Cr	<10
	Si	30
	Zn	<5
	Fe	22
25	Cu	<5
	Ca	<20
	Ni	15
	Ti	<5

Tableau 2 : Analyse de la poudre d'AlN
Teneur en AlN 97,8 %

	Eléments	Teneurs
5	Mg	<5 (ppm)
	Cr	21 (%)
	Si	125 (%)
	Zn	9 (%)
	Fe	20 (%)
10	Cu	<5 (%)
	Mn	5 (%)
	Ni	27 (%)
	Ti	<5 (%)
	Co	<5 (%)
15	Al	64,8 (p.%)
	N	33,4 (%)
	O	1,1 (%)
	C	0,11 (%)

EXEMPLE 2 :

20 Dans une matrice en graphite revêtue de BN,
de 20 mm de diamètre, on met 1 g d'une poudre de nitrure
d'aluminium qui a été obtenue de la même manière que dans
l'exemple 1, et on la presse à 2000°C pendant 2 heures sous
une pression de 100 kg/cm² dans une atmosphère d'azote à
25 1 atmosphère, dans un four de chauffage par induction à
haute fréquence. Le corps fritté ainsi obtenu est légère-
ment jaunâtre, dense et semi-transparent, sa masse volu-
mique étant de 3,26 g/cm³. Une analyse par diffraction de
rayons X montre qu'il s'agit d'AlN à une seule phase. et
30 les analyses de ce corps fritté sont données au tableau 3.
Sa conductibilité thermique est de 75 W/m-K, et quand on
le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour
une lumière ayant une longueur d'onde de 6,um est de 16 %

(coefficient d'absorption $\mu = 34 \text{ cm}^{-1}$).

On découpe un disque de 40 mm de diamètre et environ 3 mm d'épaisseur, qui a été obtenu par pressage à chaud dans les mêmes conditions que ci-dessus, pour en former un barreau rectangulaire de 3,8 x 3 x 35 mm. En mesurant la résistance au pliage enttrois points de cet échantillon à la vitesse de 0,5 mm/minute et à une température de 1200°C, avec un écartement de 3 mm, on trouve en moyenne 41,5 kg/mm².

Tableau 3 : Analyses d'AlN fritté
Teneur en AlN : 98,1 %

	Eléments	Teneurs
	Mg	<5 (ppm)
	Cr	15 (%)
15	Si	110 (%)
	Zn	16 (%)
	Fe	18 (%)
	Cu	<5 (%)
	Mn	5 (%)
20	Ni	30 (%)
	Ti	<5 (%)
	Co	<5 (%)
	Al	65,0 (p.%)
	N	33,5 (%)
25	O	0,6 (%)
	C	0,13 (%)

EXEMPLE 3 :

On mélange 10 g d'une poudre de nitrure d'aluminium obtenue comme dans l'exemple 1 avec 0,2 % en poids, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans de l'éthanol comme milieu liquide, dans un mortier et avec un pilon en polyéthylène, puis on sèche le mélange et on le presse à chaud dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 pour former

un corps fritté de 20 mm de diamètre, dont la masse volumique est de $3,28 \text{ g/cm}^3$ et dont l'analyse par diffraction de rayons X montre qu'il s'agit d'AlN à une seule phase. Ce corps fritté a une teneur en AlN de 97,8 % en poids, une teneur en oxygène lié de 0,7 % en poids et une conductibilité thermique de 79 W/m-K , et quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière de longueur d'onde $6 \mu\text{m}$ est de 33 % (coefficient d'absorption $\mu = 19 \text{ cm}^{-1}$). La figure 1 des dessins annexés représente la transmittance de lumière de ce corps fritté en fonction de la longueur d'onde de la lumière, et la figure 2 est une photographie montrant l'aspect du corps fritté.

On fritte le mélange de la poudre d'AlN par le même procédé que dans l'exemple 2 et on mesure sa résistance au pliage en trois points, qui est en moyenne de $45,1 \text{ kg/mm}^2$ à 1200°C .

EXEMPLE 4 :

On mélange 10 g d'une poudre de nitrure d'aluminium obtenue comme dans l'exemple 1 avec chacun des divers additifs qui sont indiqués au tableau 4 ci-après, puis on presse les mélanges à chaud par la même méthode que dans l'exemple 3 pour en former des corps frittés. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 4.

(Voir tableau 4 page suivante)

Tableau 4

Essai No.	Additif	Addition (% en oxyde)	Corps fritté			
			AlN (%)	Oxygène (%)	Masse volumique (g/cm ³)	μ (cm ⁻¹)
1	CaO	1,0	97,5	0,7	3,27	23
2	Ba(NO ₃) ₂	0,08	98,3	0,5	3,25	22
3	Sr(NO ₃) ₂	0,5	98,1	0,6	3,26	23
4	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,5	98,1	0,5	3,26	20
5	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,5	98,3	0,5	3,26	25
6	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,5	98,1	0,7	3,26	27
7	CeO ₂	1,0	97,3	0,8	3,28	24
8	BeO	0,5	98,3	0,7	3,27	30

EXEMPLE 5 :

On presse uniaxialement environ 1 g d'une poudre de nitrure d'aluminium obtenue comme dans l'exemple 1 dans une matrice de 20 mm de diamètre, et on presse isotactiquement sous une pression de 1000 kg/cm^2 en vue d'obtenir un article moulé, qui a une masse volumique de $1,56 \text{ g/cm}^3$. On met cet article moulé dans un creuset en nitrure de bore dans lequel on le chauffe à 1900°C pendant 3 heures dans de l'azote sous 1 atmosphère, dans un four de chauffage par induction à haute fréquence avec un générateur de chaleur en graphite. Le corps fritté ainsi obtenu par frittage sans pression est blanc grisâtre et il a une masse volumique de $2,93 \text{ g/cm}^3$. Une analyse par diffraction de rayons X montre qu'il s'agit d'AlN à une seule phase, et des analyses indiquent que sa teneur en AlN est de 98,3 % en poids et la teneur en oxygène est de 0,4 % en poids. Sa conductibilité thermique est de 48 W/m-K .

EXEMPLE 6 :

On mélange de façon homogène 10 g d'une poudre de nitrure d'aluminium obtenue comme dans l'exemple 1 avec 3 % en poids, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans de l'éthanol comme milieu de dispersion, puis on sèche le mélange et on le moule et on le fritte de la même manière que dans l'exemple 5. Avant le frittage, l'article moulé a une masse volumique de $1,73 \text{ g/cm}^3$. Le corps fritté obtenu est jaunâtre et semi-transparent et sa masse volumique est de $3,23 \text{ g/cm}^3$. Sa teneur en AlN est de 96 % en poids, sa teneur en oxygène de 1,5 % en poids et sa conductibilité thermique de 64 W/m-k . Quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière de $6 \mu\text{m}$ de longueur d'onde est de 28 % ($\mu = 23 \text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE 7 :

On mélange 10 g d'une poudre de nitrure d'aluminium obtenue par la même méthode que dans l'exemple 1 avec chacun des divers additifs du tableau 5 ci-après, de la même manière que dans l'exemple 6, puis on soumet les mélanges à un frittage sans pression dans les mêmes conditions et dans le même appareil que dans l'exemple 5. Les résultats obtenus sont donnés au tableau 5.

Tableau 5

Essai No.	Additif	Addition (% en oxyde)	Température du frittage (°C)	Corps fritté			
				AlN (%)	Oxygène (%)	Masse vo- luminique (g/cm ³)	μ (cm ⁻¹)
1	CaCO ₃	4,0	1900	95,0	1,5	3,20	43
2	Ba(NO ₃) ₃	2,0	1850	96,3	0,8	3,19	68
3	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	1,0	2000	96,9	0,7	3,11	48
4	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	3,0	1900	95,5	1,0	3,26	40
5	CeO ₂	3,0	1900	95,6	1,0	3,24	45

EXEMPLE 8 :

On mélange de façon homogène 20 g de la même alumine avec 8 g du même carbone que dans l'exemple 1 dans de l'eau comme milieu de dispersion, dans un broyeur
5 en nylon et avec des billes en nylon, puis on sèche le mélange, on le met sur un plateau en graphite très pur et on le chauffe à 1550°C pendant 6 heures dans un four tout en faisant passer en permanence dans celui-ci un courant d'azote au débit de 3 litres/minute. On chauffe ensuite le
10 mélange réactionnel à 800°C à l'air pendant 4 heures pour en éliminer le carbone n'ayant pas réagi. La poudre ainsi obtenue a une teneur en AlN de 95,8 % en poids et une teneur en oxygène de 1 % en poids. Les teneurs en impuretés cationiques de cette poudre d'AlN sont à peu près les mêmes
15 que celles qui sont indiquées au tableau 2 de l'exemple 1. Les particules de la poudre ainsi obtenue ont un diamètre moyen de 1,22 micron et il y a 92 % en volume de particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns.

EXEMPLE 9 :

20 On presse à chaud 1 g d'une poudre d'AlN obtenue comme dans l'exemple 8, dans le même dispositif et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2. Le corps fritté obtenu est légèrement jaunâtre et semi-transparent et sa masse volumique est de 3,25 g/cm³, sa teneur
25 en AlN de 96,8 % en poids et sa teneur en oxygène de 1,3 % en poids. Sa conductibilité thermique est de 52 W/m-k. Quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière 6,um de longueur d'onde est de 11 % ($\mu = 41 \text{ cm}^{-1}$). La résistance au pliage du corps
30 fritté, déterminée dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2, est de 35,5 kg/mm² en moyenne à 1200°C.

EXEMPLE 10 :

On mélange 10 g d'une poudre d'AlN obtenue comme à l'exemple 8 avec 0,5 % en poids, en Y₂O₃, de
35 Y(NO₃)₃.6H₂O dans de l'éthanol comme milieu liquide, puis on sèche 1 g du mélange et on le presse à 1400°C sous 200 kg/cm²

pendant 2 heures sous vide, dans le même dispositif que dans l'exemple 2. Le corps fritté ainsi obtenu est semi-transparent et il a une masse volumique de $3,27 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 96,5 % en poids, une teneur en oxygène de 1,5 % en poids et une conductibilité thermique de 56 W/m-k .
5 Quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière ayant une longueur d'onde de $6 \mu\text{m}$ est de 20 % ($\mu = 29 \text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE 11 :

10 On mélange de façon homogène 10 g d'une poudre d'AlN obtenue comme dans l'exemple 8 avec 4 % en poids, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans de l'éthanol comme milieu de dispersion liquide, puis on sèche 1 g du mélange obtenu que l'on soumet à un frittage sans pression dans les mêmes condi-
15 tions et dans le même dispositif que dans l'exemple 5. Le corps fritté obtenu est jaunâtre et semi-transparent et il a une masse volumique de $3,20 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 94,2 % en poids, une teneur en oxygène de 2,5 % en poids et une conductibilité thermique de 42 W/m-k . Quand on le polit
20 à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière ayant une longueur d'onde de $6 \mu\text{m}$ est de 10 % ($\mu = 43 \text{ cm}^{-1}$).
EXEMPLE 12 :

On mélange de façon homogène dans de l'hexane, dans un broyeur et avec des billes en nylon, 20 g d'alumine
25 à 99,3 % de pureté, en particules dont le diamètre moyen est de 0,58 micron, avec 16 g de noir de carbone ayant une teneur en cendres de 0,15 % en poids et en particules dont le diamètre moyen est de 0,44 micron, puis on sèche le mélange, on le met sur un plateau en graphite très pur et on le chauffe
30 dans un four à 1650°C pendant 6 heures tout en faisant passer en permanence du gaz ammoniac dans le four au débit de 1 litre/minute, et on chauffe ensuite le mélange réactionnel obtenu à l'air à 750°C pendant 6 heures pour en éliminer
par oxydation le carbone qui n'a pas réagi. Le diamètre
35 moyen des particules de la poudre ainsi obtenue est de 1,42 micron et la proportion des particules dont le diamètre ne

dépasse pas 3 microns est de 84 % en volume.

Les résultats des analyses de cette poudre sont donnés au tableau 6.

Tableau 6 : Analyse de la poudre d'AlN

5 Teneur en AlN 96,9 % en poids

	Eléments	Teneurs
	Mg	48 (ppm)
	Cr	110 ("
10	Si	2500 ("
	Zn	20 ("
	Fe	370 ("
	Cu	<5 ("
	Mn	40 ("
15	Ni	120 ("
	Ti	25 ("
	Co	<5 ("
	Al	64,9 (p.%)
	N	33,1 ("
20	O	1,3 ("
	C	0,16 ("

EXEMPLE 13 :

On presse à chaud 1 g d'une poudre d'AlN obtenue par la même méthode que dans l'exemple 12, dans les
 25 mêmes conditions de frittage et dans le même dispositif que dans l'exemple 2. Le corps fritté ainsi obtenu est grisâtre et semi-transparent et il a une masse volumique de $3,26 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 97,9 % en poids, une teneur en oxygène de 0,8 % en poids et une conductibilité thermique de 50 W/m-k ,
 30 et quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, la transmittance pour une lumière ayant une longueur d'onde de $6 \mu\text{m}$ est de 6 % ($\mu = 53 \text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE 14 :

On mélange de façon homogène 10 g d'une poudre d'AlN obtenue comme à l'exemple 12 avec 0,2 % en poids, en BaO, de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ dans de l'éthanol comme milieu liquide, puis on sèche 1 g du mélange que l'on presse à chaud dans les mêmes conditions et dans le même dispositif que dans l'exemple 2. Le corps fritté obtenu est grisâtre en semi-transparent et il a une masse volumique de $3,25 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 97,9 % en poids, une teneur en oxygène de 0,9 % en poids et une conductibilité thermique de $55 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière ayant une longueur d'onde de $6 \mu\text{m}$ est de 8 % ($\mu = 48 \text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE 15 :

On mélange bien dans de l'éthanol, dans un broyeur et avec des billes revêtus d'une résine de polyuréthane, 130 g de la même alumine que dans l'exemple 1, à 99,99% en poids de pureté, avec 65 g du même noir de carbone ayant une teneur en cendres de 0,08 % en poids, et 1 g de carbonate de calcium en particules dont le diamètre moyen est de 3 microns, puis on sèche le mélange et on le fait réagir et on l'oxyde dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 pour former une poudre d'AlN. Les particules de la poudre obtenue ont un diamètre moyen de 1,44 micron et la proportion de particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns est de 86 % en volume. Les résultats des analyses de cette poudre sont donnés au tableau 7.

(Voir tableau 7 page suivante)

Tableau 7 : Analyse de la poudre d'AlN
Teneur en AlN 96,9 % en poids

	<u>Eléments</u>	<u>Teneurs</u>
	Ca	920 (ppm)
5	Mg	<5 (%)
	Cr	17 (%)
	Si	86 (%)
	Zn	12 (%)
	Fe	25 (%)
10	Cu	<5 (%)
	Mn	4 (%)
	Ni	27 (%)
	Ti	<5 (%)
	Co	<5 (%)
15	Al	65,0 (p. %)
	N	33,1 (%)
	O	1,5 (%)
	C	0,15 (%)

EXEMPLE 16 :

20 On presse à chaud 1 g d'une poudre d'AlN obtenue comme dans l'exemple 15, dans les mêmes conditions et dans le même dispositif qu'à l'exemple 2. Le corps fritté obtenu est compact et semi-transparent et il a une masse volumique de $3,26 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 98,1 %, une
25 teneur en oxygène de 0,7 % et une conductibilité thermique de 60 W/m-k. Quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière ayant une longueur d'onde de 6 μm et de 28 % ($\mu = 23 \text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE 17 :

30 On mélange bien 130 g de la même alumine que dans l'exemple 1, à 99,99 % en poids de pureté, avec

65 g du même noir de carbone ayant une teneur en cendres de 0,08 % en poids, et avec 0,52 g de Y_2O_3 en particules d'une diamètre moyen de 1 micron, dans de l'éthanol comme milieu dispersant, dans un broyeur et avec des billes revêtus d'une résine de polyuréthane. On sèche ensuite le mélange puis on le fait réagir et on l'oxyde dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, ce qui donne une poudre d'AlN en particules dont le diamètre moyen est de 1,50 micron et qui contient 83 % en volume de particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns. Les résultats de l'analyse de cette poudre sont donnés au tableau 8.

Tableau 8 : Analyse de la poudre d'AlN.
Teneur en AlN : 96,9 %

	<u>Elements</u>	<u>Teneurs</u>
15	Y	3360 (ppm)
	Mg	6 (%)
	Cr	11 (%)
	Si	123 (%)
20	Zn	16 (%)
	Fe	36 (%)
	Cu	16 (%)
	Mn	5 (%)
	Ni	7 (%)
25	Ti	10 (%)
	Co	<5 (%)
	Al	64,9 (p. %)
	N	33,1 (%)
	O	1,5 (%)
30	C	0,18 (%)

EXEMPLE 18 :

On presse à chaud dans les mêmes conditions et dans le même appareil que dans l'exemple 2 1 gramme d'une poudre d'AlN obtenue comme à l'exemple 17. Le corps fritté obtenu a une masse volumique de $3,28 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 98,1 % en poids, une teneur en oxygène de 0,8 % en poids et une conductivité thermique de 63 W/m-k , et quand on le polit à une épaisseur de 0,5 mm, sa transmittance pour une lumière ayant une longueur d'onde de $6 \mu\text{m}$ est de 30 % ($\mu = 21 \text{ cm}^{-1}$).

EXEMPLE COMPARATIF 1 :

On mélange à l'état sec, dans un broyeur et avec des billes revêtus d'une résine de polyuréthane, 100 g de la même alumine que dans l'exemple 1 à 99,99 % en poids de pureté avec 100 g du même noir de carbone ayant une teneur en cendres de 0,08 % en poids, puis on fait réagir le mélange et on l'oxyde dans les mêmes conditions que l'exemple 1, ce qui donne une poudre d'AlN blanche, en particules dont le diamètre moyen est de 1,8 micron, la proportion des particules dont le diamètre ne dépasse pas trois microns étant de 62 % en volume. Les résultats de l'analyse de cette poudre sont donnés au tableau 9.

En pressant cette poudre à chaud dans le même dispositif et dans les mêmes conditions de frittage que dans l'exemple 2, on obtient un corps fritté blanc grisâtre et non transparent, ayant une masse volumique de $3,12 \text{ g/cm}^3$ et une conductivité thermique de 28 W/m-k . La résistance au pliage en trois points de ce corps fritté de $20,3 \text{ kg/mm}^2$ en moyenne à 1200°C .

(Voir tableau 9 page suivante)

Tableau 9 : Analyse de la poudre d'AlN
Teneur en AlN 92 % en poids

	<u>Eléments</u>	<u>Teneurs</u>
	Mg	8 (ppm)
5	Cr	15 (")
	Si	110 (")
	Zn	10 (")
	Fe	40 (")
	Cu	15 (")
10	Mn	5 (")
	Ni	12 (")
	Ti	10 (")
	Co	<5 (")
	Al	64,4 (p.%)
15	N	31,4 (")
	O	3,8 (")
	C	0,16 (")

EXEMPLE COMPARATIF 2 :

On mélange dans de l'éthanol, dans un
 20 broyeur et avec des billes revêtus de nylon, 20 g d'alumine
 à 99,6 % en poids de pureté, en particules ayant un diamètre
 moyen de 3,6 microns, avec 10 g de noir de carbone ayant une
 teneur en cendre de 0,08 % en poids, puis on fait réagir le
 mélange et on l'oxyde dans le même dispositif et dans les
 25 mêmes conditions que dans l'exemple 1. La poudre ainsi obte-
 nue est blanche et elle a une teneur en AlN de 96,1 % en
 poids, une teneur en oxygène de 1,9 % en poids et un diamètre
 moyen des particules de 3,9 microns, la proportion des parti-
 cules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns étant de 33%
 30 en volume .

En pressant à chaud cette poudre dans le même dispositif et dans les mêmes conditions de frittage que dans l'exemple 2, on obtient un corps fritté grisâtre et non transparent ayant une masse volumique de $2,98 \text{ g/cm}^3$ et une résistance au pliage en 3 points, à 1200°C , de $24,9 \text{ kg/mm}^2$ en moyenne.

EXEMPLE COMPARATIF 3 :

On mélange 10 g d'une poudre d'AlN obtenue comme dans l'exemple comparatif 2 avec 0,2 % en poids, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans de l'éthanol, on sèche 1 g du mélange et on le presse à chaud dans le même dispositif et dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2. Le corps fritté ainsi obtenu est gris et non transparent et il a une masse volumique de $3,11 \text{ g/cm}^3$, une conductibilité thermique de 35 W/m-k , et une résistance au pliage en trois points à 1200°C de $25,6 \text{ kg/mm}^2$ en moyenne.

EXEMPLE COMPARATIF 4 :

On mélange bien dans de l'éthanol, dans un broyeur en nylon et avec des billes revêtues de nylon, 20 g d'alumine à 98,5 % en poids de pureté, en particules ayant un diamètre moyen de 1 micron, avec 16 g de noir de carbone ayant une teneur en cendres de 0,15 % en poids et en particules ayant un diamètre moyen de 0,44 micron, puis on fait réagir le mélange et on l'oxyde dans les mêmes conditions comme dans l'exemple 1 pour obtenir une poudre d'AlN. Cette poudre est d'un blanc grisâtre, et le diamètre moyen des particules est de 1,8 micron, la proportion des particules dont le diamètre ne dépasse pas 3 microns étant de 75 % en volume. Les résultats de l'analyse de cette poudre sont donnés au tableau 10.

En pressant à chaud 1 g de cette poudre dans le même dispositif et dans les mêmes conditions de frittage que dans l'exemple 2, on obtient un corps fritté d'un noir grisâtre, non transparent, ayant une masse volumique de $3,22 \text{ g/cm}^3$, une conductibilité thermique de 33 W/m-k et une résistance au pliage en 3 points à 1200°C de $17,4 \text{ kg/mm}^2$ en moyenne.

Tableau 10 : Analyse de la poudre d'AlN
Teneur en AlN 96,4 %

<u>Elements</u>	<u>Teneurs</u>
Mg	130 (ppm)
Cr	260 ("
Si	3600 ("
Zr	50 ("
Fe	2100 ("
Cu	10 ("
Mn	50 ("
Ni	310 ("
Ti	180 ("
Co	60 ("
Al	64,6 (p.%)
N	32,9 ("
O	1,8 ("
C	0,13 ("

EXEMPLE 19 :

A 10 g d'une poudre de nitrure d'aluminium qui a été obtenue comme à l'exemple 1 on ajoute 3 % en poids, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, on mélange et on fritte le mélange de la même manière que dans l'exemple 3. Le corps fritté ainsi obtenu a une masse volumique de $3,27 \text{ g/cm}^3$, une teneur en AlN de 97,5 % en poids et une teneur en oxygène de 1,2 % en poids.

On prépare un échantillon de 2 mm d'épaisseur de ce corps fritté et on mesure sa conductibilité thermique de la même manière que dans les exemples précédents, en recouvrant de charbon colloïdal par pulvérisation les deux surfaces de l'échantillon et en irradiant avec un laser à rubis. On trouve une conductibilité thermique de 72 W/m-k , déterminée par une méthode dite de contact dans laquelle on mesure l'élévation de température de la surface du dos de l'échantillon au moyen d'un thermocouple que l'on fait bien adhérer à cette surface avec une pâte d'argent. Quand on dépose par dépôt sous vide une mince pellicule d'or sur la surface du même échantillon qui a été irradiée au laser afin d'empêcher la pénétration du rayon laser, et que l'on mesure l'élévation de température de la surface du dos par une méthode dite sans contact dans laquelle on utilise un capteur indium-antimoine, on trouve une conductibilité thermique de 91 W/m-k .

On prépare par ailleurs un autre échantillon en polissant le corps fritté ci-dessus à une épaisseur de 0,5 mm, et on trouve que cet échantillon a une transmission linéaire, pour une lumière de $6 \mu\text{m}$ de longueur d'onde, de 35 % ($\mu = 18 \text{ cm}^{-1}$). En mesurant sa transmission lumineuse totale pour une lumière de $1 \mu\text{m}$ de longueur d'onde avec une sphère d'intégration de 60 mm de diamètre, on trouve 73 %.

Une microphotographie de la surface fracturée du corps fritté est montrée sur la figure 3.

On attaque la surface fracturée en la traitant avec une solution aqueuse à 50 % d'acide phosphorique pendant 30 minutes à la température de $62,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$. Une microphotographie de cette surface attaquée est montrée sur la figure 4.

EXEMPLE 20 :

A 10 g d'une poudre de nitrure d'aluminium qui a été obtenue comme dans l'exemple 1 on ajoute 2 % en poids, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, on mélange et on fritte le mélange de la même manière qu'à l'exemple 6. Les caractéristiques du corps fritté en nitrure d'aluminium ainsi obtenu sont données ci-après, et une microphotographie de la surface fracturée de ce corps fritté est montrée sur la figure 5.

15	Masse volumique	3,24 g/cm ³
	Teneur en AlN	97,0 % en poids
	Teneur en oxygène (O ₂)	1,3 % en poids
	Conductibilité thermique	73 W/m-k (méthode de contact)
		95 W/m-k (méthode sans contact)
20	Transmission lumineuse	33 % ($\mu = 19 \text{ cm}^{-1}$) (linéaire)
		68 % (totale).

EXEMPLE 21 :

On répète l'exemple 20 mais avec 0,5 %, en CaO, de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Le corps fritté en nitrure d'aluminium ainsi obtenu a les caractéristiques qui sont indiquées ci-après.

Une microphotographie de la surface fracturée de ce corps fritté est montrée sur la figure 6, et une microphotographie de la même surface fracturée, mais qui a été prise après un traitement de cette surface avec une solution aqueuse à 50 % d'acide phosphorique pendant 30 minutes à la température de $62,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$, est montrée sur la figure 7.

	Masse volumique	3,22 g/cm ³
	Teneur en AlN	97,3 % en poids
35	Teneur en oxygène (O ₂)	1,0 % en poids
	Conductibilité thermique	75 W/m-k (méthode de contact)
		98 W/m-k (méthode sans contact)
	Transmission lumineuse	31 % ($\mu = 21 \text{ cm}^{-1}$) (linéaire)
		65 % (totale).

REVENDEICATIONS

1.- Fine poudre de nitrure d'aluminium,
caractérisée en ce que le diamètre moyen des particules de
nitrure d'aluminium ne dépasse pas 2 microns, au moins 70 %
5 en volume de ces particules ayant un diamètre ne dépassant
pas 3 microns, et en ce qu'elle comprend au moins 93 % en
poids de nitrure d'aluminium, de 0,02 à 5 % en poid d'oxydes
à la plus haute valence atomique d'au moins un élément
métallique choisi dans le groupe constitué par les métaux
10 alcalino-terreux, les métaux de la famille du lanthane et
l'yttrium ou leurs composés, au maximum 3 % en poids
d'oxygène lié et au maximum 0,3 % en poids de l'élément
métallique de composés des métaux constituant des impuretés
choisis parmi le fer, le chrome, le nickel, le cobalt, le
15 cuivre, le zinc et le titane.

2.- Fine poudre selon la revendication 1,
caractérisée en ce que la teneur totale en métaux dans
lesdites impuretés est d'au plus 0,1 % en poids.

3.- Fine poudre selon la revendication 1, dans
20 laquelle les métaux alcalino-terreux sont le calcium, le
strontium et le baryum.

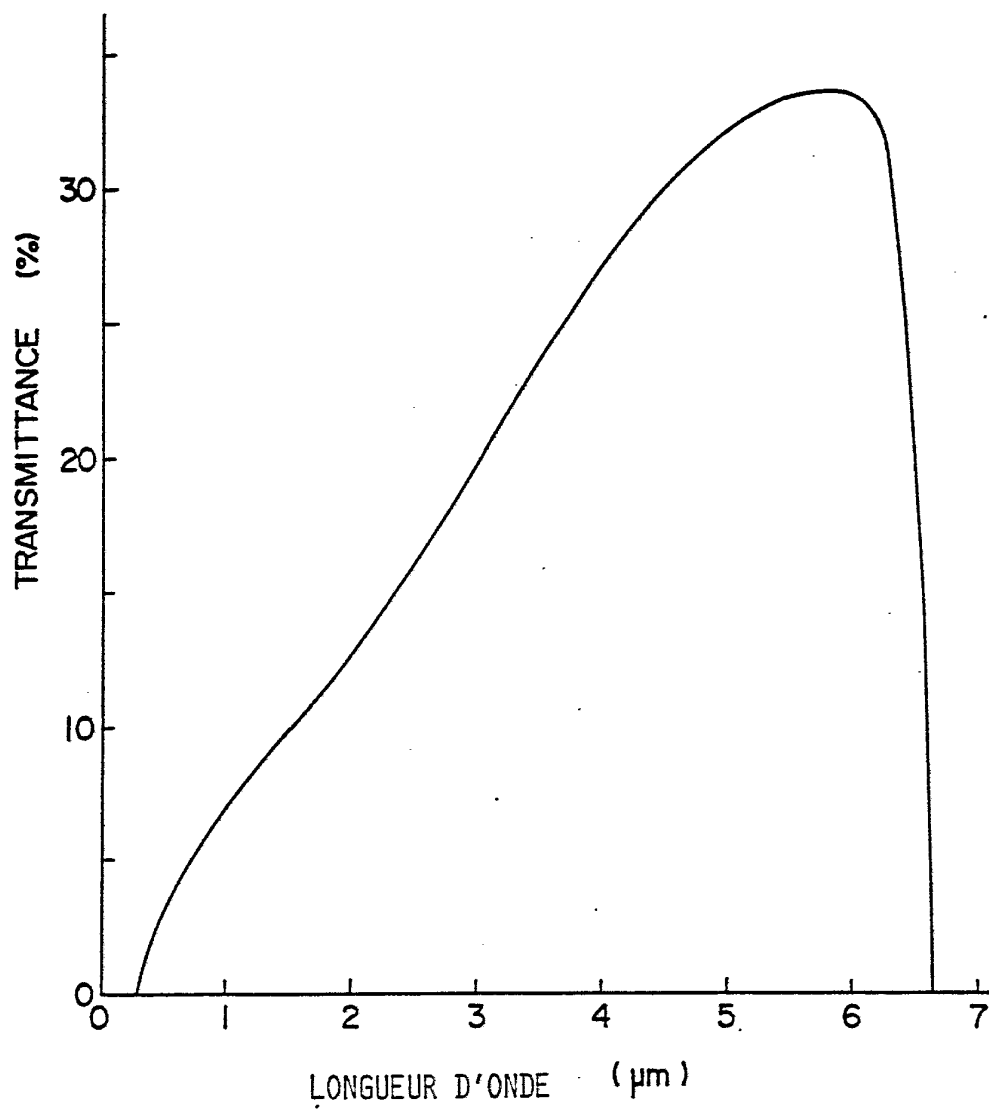
4.- Fine poudre selon la revendication 1, dans
laquelle les métaux de la famille du lanthane sont le
lanthane, le néodyme et le cérium.

25

30

35

1/4

Fig. 1

2/4

Fig. 2

on sintering of β -sialon ($\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_6$) from a powder mixture was studied to clarify factors affecting the densification. The SiO vapour on the compact and excess oxide with respect to on was the most important factor. High density β -sialon was compacted at 1800°C under 1 atm. N_2 . The sintering was carried out in a SiO vapour pressure to prevent thermal decomposition of sialon. The compact was sintered with a powder mixture of Si_3N_4 and SiO_2 . Care was taken to control the amount of excess oxide in the starting composition to obtain a small amount of intergranular X-phase. The maximum density of β -sialon was obtained from the compact with 10% excess Al_2O_3 . The strength of the sintered β -sialon was 110 N m^{-2} at 1200°C . The values are the best for β -sialons.

1 cm

 $\text{ss Al}_2\text{O}_3$
 N m^{-2} at
 rose so f

Fig. 3



3/4

Fig. 4*Fig. 5*

Fig. 6*Fig. 7*