

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.11.92.

③0 Priorité : 08.11.91 DE 4136742.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 14.05.93 Bulletin 93/19.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUN DER WISSENSCHAFTEN E.V. —
DE.

⑦2 Inventeur(s) : Telle Rainer, Pohl Angelika, Petzow
Günter et Wollmer Helmut.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Nony & Cie.

⑤4 Particules en forme de plaquettes des composés du type AIB₂ et W₂B₅ et leur élaboration.

⑤7 Particules cristallines en forme de plaquettes produites
à partir de composés du type AIB₂ et W₂B₅, avec un rapport
entre l'épaisseur et le diamètre de 1: 3 à 1: 3000. Elles
peuvent être produites à partir de leurs éléments. Elles
peuvent être utilisées comme renforcements incorporés
dans des matrices métalliques et céramiques.



Particules en forme de plaquettes des composés
du type AlB_2 et W_2B_5 et leur élaboration

L'invention concerne des particules cristallines des
5 composés du type AlB_2 et W_2B_5 . Des composés de ce type sont
bien connus depuis un certain temps.

La présente invention permet de mettre à disposition
des composés du genre précité dont les particules présentent
une forme de plaquette et dont le rapport entre l'épaisseur et
10 le diamètre maximum est compris entre 1:3 et 1:3000.

On sait que les propriétés des matériaux métalliques
et céramiques peuvent être considérablement améliorées par
l'insertion de secondes phases. Il en est ainsi en particu-
lier pour la ténacité à la rupture. Les insertions peuvent
15 affecter la propagation des fissures. Les particules en forme
de plaquette selon l'invention peuvent être utilisées surtout
pour les applications précitées. En ce qui concerne les méca-
nismes bien connus pour l'amélioration des matériaux par des
insertions, il est fait référence à la demande de brevet dé-
20 posée simultanément, intitulée Matériaux renforcés, procédé pour leur
élaboration et leur mise en oeuvre, sous priorité de la demande de brevet
allemand P 41 36 744.8 du 8 Novembre 1991.

Parmi les composé du type AlB_2 , la préférence est
25 donnée en particulier aux solutions solides des borures de ti-
tane, de chrome, de zirconium, de vanadium, de niobium, de

tantale, de tungstène et/ou de molybdène. Il en est ainsi en particulier lorsque ces solutions solides contiennent au moins deux borures ou diborures du groupe de métaux transitoires précité. On accorde alors une préférence particulière aux solutions solides de CrB_2/WB_2 ainsi qu'aux solutions solides contenant du TiB_2 , et notamment du $\text{TiB}_2/\text{CrB}_2$; du TiB_2/VB_2 , du $\text{TiB}_2/\text{ZrB}_2$ et/ou du TiB_2/WB_2 . Des solutions solides ternaires telles que du $\text{TiB}_2/\text{CrB}_2/\text{WB}_2$ comptent, elles aussi, parmi les composés préférés du type AlB_2 . Les cristaux apparentés du type W_2B_5 comprennent notamment, outre le W_2B_5 lui-même, le Mo_2B_5 . Toutefois, dans le cas des cristaux du type W_2B_5 , les éléments tungstène et molybdène peuvent être remplacés en partie par d'autres éléments de transition, par exemple par du titane $(\text{W}, \text{Ti})_2\text{B}_5$, de préférence avec des teneurs en titane pouvant atteindre 10 % en poids, rapportées à la teneur totale en W et Ti. Pour le Mo_2B_5 aussi, la formation d'une solution solide est possible dans le cadre de l'invention, avec remplacement partiel du molybdène par des éléments de transition.

Les particules en plaquettes présentent de préférence une épaisseur de 0,1 à 20 μm et un diamètre (maximum) de 3 à 80 μm , en particulier en tenant compte d'un rapport entre l'épaisseur et ledit diamètre compris entre 1:4 et 1:800. De plus, on préfère également des particules en plaquettes avec un rapport entre l'épaisseur et le diamètre de 1:5 à 1:200, en particulier jusqu'à 1:100. Des résultats particulièrement positifs ont été obtenus avec des rapports compris entre 1:3 et 1:20. En valeurs absolues, les particules en plaquettes peuvent également présenter une épaisseur de 0,1 à 1 μm et un diamètre de 5 à 10 μm . Dans ce cas, les particules en plaquettes ont une largeur de 3 à 10 μm , d'une manière générale de préférence une largeur de plus de la moitié du diamètre maximum.

Les particules selon l'invention peuvent par exemple être produites en transformant les éléments de transition générant les borures sous la forme élémentaire ou sous la forme de leurs carbures, avec du bore ou du carbure de bore dans des rapports stoechiométriques. La préférence est alors accordée à une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide. Des faibles

excédents stoechiométriques en bore ou en carbone ne sont pas préjudiciables, et cela d'autant moins qu'ils offrent l'avantage d'éliminer des couches d'oxydes superficielles éventuelles. Dans le cas de l'utilisation de carbures, il est par ailleurs avantageux que le carbone produit lors de la réaction soit lié.

La réaction pour la production des composés en forme de plaquettes peut également être réalisée dans ou en présence d'une masse fondue de silicium, de cuivre ou de fer, la masse fondue servant de moyen de transport pour les atomes ou molécules correspondants le long de la surface des plaquettes. Cela permet également un tirage "flottant" des cristaux.

Dans le cas de l'utilisation de masse fondue de silicium, il s'est avéré comme étant avantageux d'ajouter au silicium des agents de dopage, de préférence de l'aluminium, du fer et/ou du manganèse. Le rapport entre le fer, y compris le manganèse, et l'aluminium est de préférence de 2:1 à 10:1, en particulier de 6:1, la quantité totale d'agent de dopage rapportée au silicium ne dépassant pas 5 % en volume et représentant de préférence moins de 1 % en volume.

Des résultats analogues peuvent être obtenus avec des additifs composés de W, Co et Al métalliques pour la quantité pesée de Si dans le rapport précité. Comme matériaux de départ, de bons résultats ont également été obtenus en utilisant à la place du TiB_2 et du W_2B_5 les mélanges stoechiométriques correspondants de W, Ti et B métalliques à grains fins, de préférence sous une forme amorphe.

La formation de particules en plaquettes est surtout favorisée par le blocage de la cristallogénèse dans l'une des directions cristallographiques. Cela peut être obtenu par exemple au moyen de substances inhibant la germination, de préférence du silicium, de l'aluminium, du manganèse, du fer, du cobalt et/ou du nickel. Ces inhibiteurs peuvent être mis en oeuvre par exemple dans des quantités inférieures à 1 % en volume, rapportées au volume des borures à inhiber.

La longueur des particules en plaquettes à croissance libre peut atteindre 2 ou 3 mm, par exemple pour une épaisseur de 1 à 10 μm .

Les particules en plaquettes selon l'invention ont
5 donné de bons résultats en particulier comme renforts incorporés dans des matrices métalliques ou céramiques. Elles peuvent donc être utilisées pour la fabrication d'outils de coupe céramiques, pour l'usinage de métaux, de matériaux de construction, de bois, de matières plastiques, pour la fabrication de
10 pièces résistant à l'usure exposées à l'abrasion, à l'érosion et à la corrosion, pour la fabrication de pièces soumises à des sollicitations aux chocs thermiques, par exemple des éléments composites à base de SiC, également pour des pièces de moteurs, pour la fabrication de pièces à haute résistance pour
15 des efforts statiques à hautes températures et/ou pour la fabrication de pièces assurant une haute conductibilité électrique et thermique, par exemple en tant qu'électrodes pour l'électrolyse par voie sèche. Comme additifs de renforcement incorporés dans les matrices, il est possible d'utiliser des
20 éléments et pièces présentant une haute résistance à l'usure, une haute résistance à chaud, une haute résistance aux chocs thermiques, une haute conductibilité électrique et thermique, également à des températures élevées. En résumé, les particules en plaquettes selon l'invention peuvent être utilisées
25 comme particules de renforcement incorporées dans des matrices pour la fabrication de composants de construction et d'éléments résistant à l'usure et à la chaleur.

Les exemples ci-après permettront de bien comprendre comment l'invention peut être mise en pratique.

30 Exemple 1

Production de plaquettes de solution solide de $\text{TiB}_2\text{-MB}_2$ à partir de Fe en fusion

De la poudre fine de fer pur, de préférence exempte de carbone, de la poudre fine de TiB_2 , de la poudre fine du
35 diborure du métal de transition à ajouter par alliage, de la poudre fine de titane ou de préférence d'hydruure de titane, de la poudre métallique fine de l'élément à ajouter par alliage ainsi que de la poudre fine de bore, de préférence amorphe,

sont homogénéisées. La proportion pesée de TiB_2 , de borure métallique $(Ti,M)B_2$ à partir de TiH_2 , de poudre métallique et de B doit alors représenter au total 10 à 40 % en poids, de préférence 25 % en poids de la proportion de fer. Dans un creuset en ZrO_2 ou en nitrure de bore, le mélange est porté sous argon à 1700°C et maintenu pendant 4 heures à cette température; avec un taux de refroidissement de 5 K/min, on refroidit ensuite jusqu'à 1400°C. Il se produit alors de préférence la cristallogénèse. Ensuite, le refroidissement peut être quelconque. En particulier, il est possible d'effectuer pendant 1 heure à 1800°C un durcissement par précipitation et de refroidir ensuite à volonté. On obtient des cristaux en forme de plaquettes de la solution solide $(Ti,M)B_2$ d'une épaisseur de 2 à 4 μm et d'un diamètre maximum de 20 à 40 μm . Les cristaux en forme de plaquettes peuvent être obtenus en éliminant la matrice de fer au moyen de solvants acides. Pour la réalisation de cet exemple, on choisit un métal du groupe des métaux de transition, de préférence du chrome, du tungstène, du vanadium et/ou du zirconium.

Exemple 2

Production de plaquettes de solution solide TiB_2-WB_2 à partir de Cu en fusion

15 % en poids de TiB_2 finement moulu, 45 % en poids de W_2B_5 finement moulu et 40 % en poids de Cu finement moulu sont intimement mélangés et portés dans un creuset en ZrO_2 ou en graphite à une température de 1800°C, avec un taux de chauffage de 60 K/min, puis maintenus à cette température pendant 1 heure. Après un refroidissement à une vitesse quelconque, on obtient des cristaux en forme de plaquettes d'une épaisseur de 0,2 à 1,0 μm et d'un diamètre de 3 à 6 μm .

Le rapport entre l'épaisseur et le diamètre peut être varié en maintenant le mélange pendant assez longtemps à 1800°C : Au bout de deux heures, l'épaisseur est de 0,5 à 1 μm et le diamètre de 5 à 10 μm .

La croissance en plaquettes peut être favorisée en ajoutant par alliage des éléments qui inhibent la croissance dans l'une des directions cristallographiques : 10 % en poids de TiB_2 finement moulu, 20 % en poids de W_2B_5 finement moulu,

65 % en poids de Cu finement moulu et 5 % en poids de Al finement moulu donnent au bout d'une heure, après durcissement par précipitation à 1800°C, des plaquettes de $(Ti,W)B_2$ ou de W_2B_5 de 8 μm de diamètre pour un facteur de forme de 4; après
5 1 heure à 2000°C, on obtient des longueurs de 10 à 20 μm de diamètre pour un facteur de forme de 15.

Exemple 3

Production de plaquettes de $(W,Ti)_2B_5$ du type W_2B_5 à partir de Si en fusion

10 70 % en poids de Si finement moulu, 2 % en poids de TiB_2 finement moulu et 28 % en poids de W_2B_5 finement moulu sont intimement mélangés et portés dans un creuset en nitrure de bore sous vide ou argon, à 3 à 0 K/min, à une température de 1800°C et durcis par précipitation pendant 1 à 4 heures.
15 Ensuite, le refroidissement se fait à un taux de 5 à 30 K/min, de préférence de 10 K/min, jusqu'à une température de 1350°C. Il se produit une forte croissance en plaquettes de $(W,Ti)_2B_5$. Les cristallites présentent une épaisseur inférieure à 5 μm , notamment de 0,5 à 2 μm , et une longueur allant jusqu'à 2 mm,
20 et elles peuvent être obtenues par l'élimination de la matrice de Si à l'aide de solvants tels que l'acide fluorhydrique.

REVENDICATIONS

1. - Particules cristallines des composés du type AlB_2 et W_2B_5 , caractérisées en ce que les particules présentent une forme de plaquette et un rapport entre l'épaisseur et le diamètre maximum de 1:3 à 1:3000.
2. - Particules selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles présentent une épaisseur de 0,1 à 20 μm , un diamètre de 3 à 80 μm et un rapport entre l'épaisseur et le diamètre compris entre 1:4 et 1:800.
3. - Particules selon l'une des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles présentent un rapport entre l'épaisseur et le diamètre de 1:5 à 1:200, de préférence jusqu'à 1:100.
4. - Particules selon la revendication 3, caractérisées en ce qu'elles présentent une épaisseur de 0,1 à 1 μm et un diamètre de 5 à 10 μm .
5. - Procédé d'élaboration de particules selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que
- a) les éléments formant du borure avec du bore ou du carbure de bore ou
- b) les éléments formant du borure sous la forme de carbures avec du bore ou du carbure de bore
- sont soumis dans le rapport stoechiométrique à une réaction en phase gazeuse ou en phase liquide.
6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la réaction se déroule en présence d'une masse fondue de silicium, de cuivre ou de fer.
7. - Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que la croissance est bloquée dans l'une des directions cristallographiques.
8. - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le blocage est obtenu par des inhibiteurs de germination, de préférence du silicium, de l'aluminium, du manganèse, du fer, du cobalt et/ou du nickel.

9. - Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que les inhibiteurs de germination sont utilisés dans des quantités inférieures à 1 % en volume, rapportées au volume des borures à inhiber.