

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 665 184

②1 N° d'enregistrement national :

90 09790

⑤1 Int Cl⁵ : C 22 C 29/00; C 04 B 35/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.07.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 31.01.92 Bulletin 92/05.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)
Établissement public doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *Rousset Abel et Devaux Xavier.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : *Cabinet Barré-Gatti-Laforgue.*

⑤4 Poudres composites alumine/métal, cermets réalisés à partir desdites poudres et procédés de fabrication.

⑤7 L'invention concerne des poudres nano-composites d'alumine et de métal constituées de grains de taille micro-nique. Chaque grain comprend une matrice compacte d'alumine α de surface spécifique inférieure à 5 m²/g, dans laquelle sont dispersés des cristallites de métaux de transition ou d'alliage de ces métaux, de taille inférieure à 50 nm. La poudre conforme à l'invention peut être réalisée à partir d'un précurseur constitué par un sel mixte carboxylique d'aluminium et du ou des métaux de transition visés. Les poudres conformes à l'invention permettent de fabriquer par frittage des cermets alumine/métal bénéficiant de propriétés mécaniques et thermo-mécaniques très améliorées.

FR 2 665 184 - A1



POUDRES COMPOSITES ALUMINE/MÉTAL, CERMETS RÉALISÉS À
PARTIR DESDITES POUDRES ET PROCÉDES DE FABRICATION.

5 L'invention concerne des poudres composites
de céramique/métal du type comprenant une matrice d'alumine et
au moins un métal de transition, en particulier fer, chrome,
molybdène, cobalt, nickel, niobium ; elle vise des poudres
10 dites "nano-composites" dans lesquelles les particules
métalliques sont à l'échelle du nanomètre. Elle s'étend aux
cermets obtenus par frittage desdites poudres et aux procédés
de fabrication de ces poudres et cermets.

Les poudres composites alumine/métal sont
utilisées pour réaliser des catalyseurs, ou pour fabriquer par
15 frittage des cermets ; ces derniers ont des applications
nombreuses dans des secteurs variés de l'industrie en raison
de leurs propriétés thermo-mécaniques et diélectriques (par
"cermet", on entend selon l'habitude un matériau composite
massif céramique/métal).

20 Les poudres composites alumine/métal connues
à l'heure actuelle sont essentiellement de deux types :

. les poudres microcristallisées à grande
porosité servant à la fabrication des catalyseurs supportés
(J. J. Chen, E. Ruckenstein, Journal of Catalysis 69, (1981),
25 254-273 ; A. Uneo, H. Suzuki, Y. Kotera, Journal of the
Chemical Society, Faraday Transaction 79, (1983), 127-136),

. les gels amorphes (L. Ganapathi et al,
Journ. Solid State Ch., vol. 66, 1987, pages 376-378 ;
J.T. Klomp et al, Ceramurgia int., vol. 4, 1978, pages 59-65 ;
30 D. Chakravorty, Sadhana, vol. 13, 1988, pages 13-18...).

Ces poudres sont constituées de matrices
d'alumine γ ou amorphe et d'une dispersion métallique ; leur
défaut essentiel est d'être thermiquement instables de sorte
qu'elles ne permettent pas de fabriquer par frittage des
35 cermets ayant de bonnes propriétés mécaniques ; lors du
frittage, les particules métalliques ont en effet tendance à
coalescer et à migrer vers les joints de grains pour conduire
à une dispersion hétérogène dans laquelle la phase métallique
se retrouve sous la forme de particules de grosses tailles
40 juxtaposées aux grains de céramique, avec apparition de

porosités entre ces phases : cette microstructure conditionne de mauvaises propriétés sur le plan mécanique et une instabilité thermique provenant des différences des coefficients de dilatation des phases (qui provoquent un éclatement de la structure lors de traitements thermiques).

Par ailleurs, certains documents antérieurs évoquent la possibilité de mélanger de l'alumine α avec un liant métallique (brevet DD 137 313 ; brevet US 4 397 963). Toutefois, dans les poudres ainsi obtenues, le métal est disposé à la périphérie des grains, et le frittage de ces poudres conduit à des microstructures de cermets similaires à celles déjà évoquées avec les défauts inhérents.

La présente invention se propose de fournir de nouvelles poudres composites alumine/métal et leur procédé de fabrication, afin de pallier les défauts des poudres existantes et de permettre la fabrication de cermets bénéficiant de propriétés mécaniques très améliorées et d'un bon comportement thermo-mécanique.

En particulier, l'invention se propose de permettre la fabrication de cermets alumine/métal qui soient aptes à supporter des chocs thermiques.

Un autre objectif est de permettre de fabriquer des poudres à partir de plusieurs métaux, dans lesquelles la dispersion métallique se présente sous la forme d'alliages afin de profiter des propriétés de ces derniers.

A cet effet, la poudre composite de céramique/métal visée par l'invention, qui peut être obtenue par le procédé défini plus loin, est constituée de grains de taille micronique comprenant de l'alumine et au moins un métal de transition et se caractérise en ce que :

- chaque grain comprend une matrice compacte, de surface spécifique inférieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$,

- ladite matrice est constituée d'alumine α (corindon) de structure hexagonale,

- le ou les métaux de transition sont dispersés dans chaque grain au coeur de la matrice d'alumine sous forme de cristallites de tailles inférieures à 50 nanomètres (désignées plus loin par "nanocristallites"),

- le rapport pondéral métal/alumine est

inférieur à 30 %.

Dans une telle poudre, l'on s'affranchit des problèmes de mouillabilité de l'alumine par les métaux de transition (problèmes qui, dans les poudres connues, sont à la source des phénomènes de coalescence et de ségrégation des métaux lors des traitements thermiques) grâce à une dispersion homogène des nanocristallites métalliques dans les matrices microniques non poreuses d'alumine α (cette phase étant thermiquement stable).

La poudre composite conforme à l'invention permet de réaliser des cermets comprenant une matrice céramique d'alumine α dans laquelle sont dispersées, de façon intragranulaire, des particules métalliques de tailles inférieures à 100 nanomètres.

Ces cermets sont obtenus par frittage des poudres, en particulier dans les conditions suivantes :

- addition minoritaire à la poudre d'un liant organique ayant une température de décomposition comprise entre 150° C et 300° C, décomposition s'accompagnant d'un dégagement de CO,

- compactage du mélange poudre/liant,
- chauffage du mélange compacté, sous atmosphère neutre ou sous pression réduite, à une température comprise entre 1 350° C et 1 550° C.

Les observations des cermets ainsi obtenus, effectuées au microscope électronique et par diffraction des rayons X, permettent de mettre en évidence la très faible coalescence des cristallites métalliques dont la taille augmente légèrement au cours du frittage mais qui restent prisonnières des matrices céramiques sous la forme de petites particules intragranulaires, avec un faible pourcentage de particules intergranulaires dont la taille demeure faible (inférieure à 100 nanomètres). De tels cermets ont une structure compacte à taux de densification supérieur à 98%, qui conduit à d'excellentes propriétés mécaniques, en particulier :

- . une résistance à la flexion comprise entre 500 et 900 mégapascals,

- . une résilience comprise entre 5 et 9

mégapascals par \sqrt{m} .

De plus, les essais ont montré que ces
 5 cermetts soumis à des cycles thermiques chauffage/trempe
 (chauffages à 600°C suivis de trempes à l'eau) ne subissaient
 aucun dommage bien au-delà de 30 cycles, alors que les cermetts
 connus éclatent au bout d'une dizaine de cycles et que
 l'alumine seule supporte à peine quelques cycles. Ces
 propriétés exceptionnelles de stabilité thermique proviennent
 10 de la structure même du cermet obtenu, dans laquelle
 l'alumine α est renforcée par la très fine dispersion
 intragranulaire ; en effet, la déformation plastique de la
 phase métallique permet d'absorber tout ou partie des
 déformations élastiques différentielles induites par un choc
 15 thermique. En outre, la ténacité de tels cermetts est plus
 élevée que celle de l'alumine pure, une partie de l'énergie de
 propagation des fissures étant absorbée par les particules
 métalliques.

La poudre composite de céramique/métal
 20 conforme à l'invention peut en particulier être fabriquée par
 le procédé défini ci-après qui consiste :

(a) à préparer une solution aqueuse d'un sel
 mixte carboxylique d'aluminium et d'un ou de métaux de
 transition, de formule $Al_{1-x} M_x (R)_n$ où M représente le ou les
 25 métaux de transition, R est un radical carboxylique, x est
 inférieur à 0,3 et n est un nombre entier,

(b) à précipiter ce sel mixte par un solvant
 organique miscible à l'eau, dans lequel ledit sel est stable
 et insoluble,

(c) à séparer le précipité obtenu de la phase
 30 liquide et à recueillir celui-ci sous forme d'une poudre
 micronique de sel mixte, dite précurseur,

(d) à soumettre ledit précurseur à un
 traitement thermique de décomposition en présence d'oxygène à
 35 une température comprise entre 300° C et 500° C dans des
 conditions appropriées pour le décomposer et produire un oxyde
 mixte amorphe d'aluminium et du ou des métaux de transition
 $[Al_2O_3]_{(1-x)} M_{2x}O_y$, où y est un nombre entier fonction de la
 valence du ou des métaux de transition,

(e) dans le cas de métaux ou d'alliage à

point de fusion inférieur à 1 600° C, à soumettre l'oxyde mixte à un traitement thermique de recuit en présence d'oxygène à une température comprise entre 1 000° C et 1 300° C afin d'obtenir une solution solide cristallisée d'alumine et d'oxyde du ou des métaux de transition,

(f) à réduire soit l'oxyde mixte amorphe issu de l'opération (d), soit dans le cas de métaux ou d'alliage à bas point de fusion, la solution solide cristallisée issue de l'opération (e), par un traitement thermique sous atmosphère réductrice exempte de vapeur d'eau à une température comprise entre 1 000° C et 1 300° C pendant une durée supérieure à 2 heures.

L'obtention des caractéristiques précitées de la poudre (nanocristallites métalliques dispersées dans des matrices microniques ; caractère compact de ces matrices ; type α de l'alumine obtenue) est essentiellement conditionnée par :

- . l'utilisation d'un précurseur mixte,
- . les conditions de précipitation de celui-ci,
- . les conditions de décomposition du précurseur,
- . les conditions de traitement thermique des résidus de décomposition.

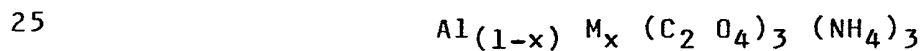
Les poudres obtenues par mise en oeuvre du procédé ci-dessus défini ont été analysées par diffraction des rayons X et observées par microscopie électronique. Dans la plupart des cas, le ou les métaux de transition sont dispersés dans la matrice d'alumine de chaque grain avec une distribution de tailles telle que 90 % en nombre des particules métalliques ont des tailles réparties sur un intervalle inférieur à 8 nanomètres, et le plus souvent comprises entre 1 et 7 nanomètres.

Le procédé de l'invention permet en particulier de réaliser des poudres composites constituées de grains comprenant une matrice d'alumine et au moins un métal du groupe suivant : fer, chrome, molybdène, cobalt, nickel, niobium. Il suffit de préparer la solution aqueuse de sel mixte carboxylique (a) à partir d'au moins un sel du métal

correspondant.

Le procédé de l'invention permet également de réaliser des poudres composites constituées de grains comprenant une matrice d'alumine et au moins deux métaux de transition, dispersés dans la matrice sous forme d'alliage métallique. La forme alliée des métaux des cristallites a pu être mise en évidence par rayons X, microscopie électronique et analyse par dispersion d'énergie X. Il suffit pour fabriquer de telles poudres de préparer la solution aqueuse de sel mixte carboxylique (a) à partir d'au moins deux sels de métaux aptes à former un alliage, notamment fer/chrome, nickel/cobalt, nickel/chrome.

Par ailleurs, selon un mode de mise en oeuvre préféré, (a) l'on prépare la solution de sel mixte en mélangeant en milieu aqueux de l'acide oxalique ou un sel d'acide oxalique, un sel d'aluminium et au moins un sel d'un métal de transition afin de produire le sel mixte carboxylique par réaction de complexation entre les radicaux oxaliques, les ions métalliques d'aluminium et les ions du ou des métaux de transition. L'on peut en particulier choisir l'oxalate d'ammonium, le chlorure ou le nitrate d'aluminium et le chlorure ou le nitrate du ou des métaux de transition, en vue de former le sel mixte carboxylique suivant :



Pour améliorer encore la pureté et la morphologie des poudres obtenues (régularité de forme et de taille des matrices), le procédé conforme à l'invention peut être mis en oeuvre dans les conditions suivantes :

(a) l'on prépare une solution aqueuse de sel mixte carboxylique ayant une concentration comprise entre 0,1 et 3 moles/l,

(b) . l'on amène le sel mixte carboxylique à précipiter en ajoutant la solution aqueuse dans un solvant alcoolique ou un mélange d'un solvant alcoolique et d'un autre solvant organique, ou un mélange de solvants alcooliques, en particulier mélange éthanol/éthylèneglycol ou méthanol/éthylèneglycol,

. l'on verse la solution aqueuse de sel mixte carboxylique dans le solvant de façon que le rapport

volumétrique entre ladite solution aqueuse et ledit solvant soit compris entre 5 et 20, le milieu étant agité pendant une durée au moins égale à 30 minutes à une température au plus égale à 30°C,

(c) l'on sépare le précipité par filtration ou centrifugation, on lave celui-ci à l'acétone ou à l'éthanol et on le sèche à une température inférieure à 80°C,

(d) l'on réalise le traitement de décomposition en chauffant lentement la poudre sous balayage d'air, à une vitesse de montée en température au plus égale à 2°C par minute, jusqu'à une température de palier préférentiellement comprise entre 370° et 450°C, et en maintenant ensuite la poudre à cette température de palier pendant au moins une heure.

Dans le cas des métaux ou alliages à bas point de fusion (inférieur à 1 600°C), le traitement de recuit qui suit réduit la porosité des oxydes mixtes d'alumine et, en conséquence, limite les phénomènes de coalescence lors de l'étape suivante de réduction (les atomes métalliques ont, en effet, dans ce cas, une plus forte tendance à la diffusion en raison du faible écart entre la température de réduction et la température de fusion : la compacité accrue des matrices d'alumine limite cette tendance).

Pour les métaux ou alliages suivants (à bas point de fusion) : fer, cobalt, nickel, fer/chrome, cobalt/nickel, nickel/chrome, (e) ce traitement de recuit de l'oxyde mixte est de préférence réalisé pendant une durée au moins égale à 30 minutes, (f) la réduction de la solution solide cristallisée étant ensuite opérée sous atmosphère d'hydrogène sec pendant une durée comprise entre 2 et 10 heures.

Dans le cas de métaux de transition à haut point de fusion tel que le chrome et le niobium, (f) la réduction de l'oxyde mixte amorphe issue de l'opération (d) est directement opérée sous atmosphère d'hydrogène sec pendant une durée comprise entre 10 et 20 heures. Cette durée permet une bonne cristallisation de l'alumine α et élimine toute porosité.

Dans le cas du molybdène, (f) la réduction de

l'oxyde mixte amorphe issu de l'opération (d) est directement opérée sous atmosphère d'hydrogène sec en chauffant l'oxyde d'abord à une température de palier comprise entre 400 et 500° C pendant une durée comprise entre 1 et 5 heures, ensuite à une température finale de palier comprise entre 1 000° et 1 200° C pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures. Cette réduction en deux étapes successives écarte tout risque de sublimation des oxydes de molybdène lorsqu'on atteint la température de 800°C.

L'invention, exposée ci-dessus dans sa forme générale, est illustrée par les exemples 1 à 9 qui suivent en référence aux dessins annexés ; sur ces dessins :

- les figures 1, 3, 5, 7 et 8 sont des diagrammes de répartition granulométrique des poudres composites obtenues respectivement aux exemples 1, 3, 5, 7 et 8 ; en abscisse est porté à échelle logarithmique le diamètre moyen de chaque classe granulométrique (en microns), et en ordonnée le pourcentage volumique des grains,

- les figures 2, 4, 6 et 9 sont des histogrammes de répartition de tailles des particules métalliques dispersées dans les poudres composites obtenues respectivement aux exemples 1, 3, 5 et 8 ; en abscisse est portée la taille des particules métalliques en nanomètres et en ordonnée leur pourcentage en nombre (à partir d'une population de 1000 individus mesurés sur des micrographies obtenues par microscope électronique en transmission),

- les figures 10, 12, 14, 16 et 17 sont des micrographies des poudres composites obtenues respectivement aux exemples 1, 3, 5, 7 et 8,

- les figures 11, 13, 15 et 18 sont des micrographies des cermets obtenus respectivement aux exemples 2, 4, 6 et 9 (à noter que pour faciliter l'observation, les cermets correspondant aux micrographies 13, 15 et 18 ont été métallisés à l'or).

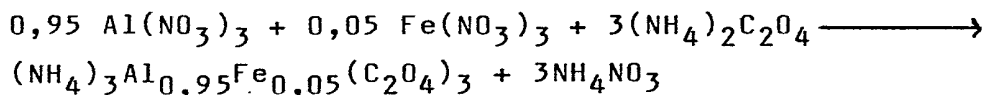
Exemple 1 : Préparation d'une poudre composite alumine-fer contenant 5,4 % en masse de fer.

a) Une solution A est préparée à partir de :

- 53,46 g de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- 3,03 g de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),

- 63,95 g d'oxalate d'ammonium $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$,
- 150 cm^3 d'eau distillée.

La solution A est agitée pendant 40 mn afin que la réaction de complexation suivante soit totale :



La concentration molaire en oxalate de cette solution est de 0,75 mole/l.

10 b) Une solution B contenant 750 cm^3 d'éthanol et 750 cm^3 d'éthylèneglycol est préparée sous agitation. La solution A est ajoutée dans la solution B sous agitation. Le rapport volumétrique entre la solution A et la solution B est égal à 7,5. L'oxalate mixte $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ précipite au
15 bout de quelques minutes. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante (20°C).

c) Le précipité est filtré, puis lavé à l'éthanol. Il est ensuite séché à l'étuve (70°C), puis désaggloméré par broyage et tamisé. Il est analysé par analyse chimique et
20 thermogravimétrie, et est constitué par l'oxalate mixte $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

d) Le précurseur ainsi obtenu est décomposé à l'air dans un four à 400°C, la vitesse de chauffage étant de 2°C/mn, le temps de palier d'une heure.

25 e) Le résidu de décomposition est porté ensuite à 1150°C pendant 2 heures à une vitesse de chauffage de 5°C/mn. L'analyse radiocristallographique révèle qu'à cette étape on obtient une solution solide d'alumine α et d'hématite. Le dosage chimique nous permet de conclure la présence de la
30 phase $\alpha \text{ Fe}_{0,1}\text{Al}_{1,9}\text{O}_3$.

f) L'oxyde mixte est réduit sous hydrogène sec à une température de 1050°C pendant 3 heures. L'analyse radiocristallographique montre que la poudre obtenue est composée d'alumine α (structure hexagonale) et de fer
35 métallique. L'analyse granulométrique (figure 1) indique que la taille moyenne des grains d'alumine est de 1,5 μm . La surface spécifique de la poudre composite, mesurée par la méthode B.E.T., est de 1,95 m^2/g . L'étude de la dispersion des particules métalliques est effectuée par microscopie
40 électronique en transmission. Un système d'analyse par

dispersion d'énergie X (EDAX) est couplé au microscope et permet de faire l'analyse chimique de zones de 10 nm de rayon. L'étude microscopique montre que les particules métalliques apparaissent avec un contraste sombre (figure 10). L'histogramme de répartition des tailles des particules de fer montre que la taille moyenne des particules métalliques est de 2,6 nm (figure 2). 90 % des particules métalliques ont des tailles comprises entre 1 et 5 nanomètres.

Exemple 2 : Préparation d'un cermet à partir de la poudre composite obtenue à l'exemple 1.

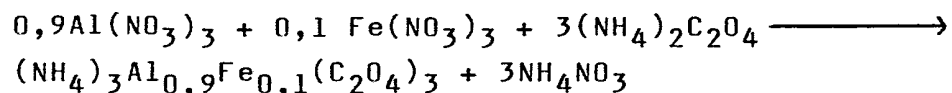
On mélange 3 g de la poudre composite alumine/fer, obtenue à l'exemple précédent, à 0,5 g d'acide polyvinylique. Ce mélange est pressé sous une charge de 43 MPa, sous vide, à une température de 1450°C pendant 15 minutes. Le taux de densification du cermet obtenu est de 99 %. La microstructure de ce cermet est étudiée par microscopie électronique en transmission (figure 11). Ces caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques du cermet sont résumées dans le tableau récapitulatif fourni à la fin de la description.

Exemple 3 : Préparation d'une poudre composite alumine-fer contenant 10,8 % en masse de fer.

a) Une solution C est préparée à partir de :

- 50,64 g de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- 6,06 g de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- 63,95 g d'oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- 150 cm³ d'eau distillée.

La solution C est agitée pendant 40 mn afin que la réaction de complexation suivante soit totale :



La concentration molaire en oxalate de cette solution est de 0,75 mole/l.

b) Une solution D contenant 1497 cm³ d'éthanol et 3 cm³ d'ammoniaque est préparée sous agitation. La solution C est ajoutée dans la solution D sous agitation. L'oxalate mixte $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ précipite au bout de quelques minutes. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante (20°C).

c-f) Les conditions de filtration, séchage, décomposition du précurseur oxalique, les traitements thermiques de recuit et de réduction sont similaires à ceux décrits à l'exemple 1. Les mêmes analyses sont effectuées sur la poudre composite. Les résultats sont les suivants :

- surface spécifique : $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$,
 - taille moyenne des grains de poudre (figure 3) : $1,45 \mu\text{m}$,
 - taille moyenne des particules de fer : $4,5 \text{ nm}$ (histogramme de la figure 4 et micrographie de la figure 12),
- 90 % des particules métalliques ont des tailles comprises entre 2 et 7 nanomètres.

Exemple 4 : Préparation d'un cermet à partir de la poudre obtenue à l'exemple 3.

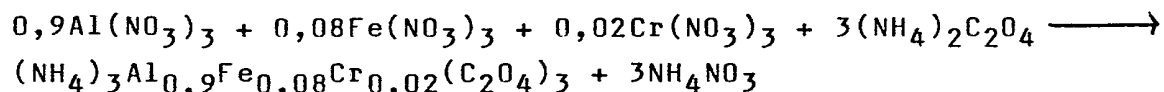
La poudre composite est densifiée dans les conditions décrites à l'exemple 2. Le taux de densification est de 99 %. La microstructure du cermet ainsi obtenu est présentée sur la micrographie de la figure 13. Les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques du cermet sont résumées dans le tableau récapitulatif en fin de description.

Exemple 5 : Préparation d'une poudre composite alumine-alliage fer-chrome contenant 10,8 % en masse d'alliage.

a) Une solution E est préparée à partir de :

- 50,64 g de nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- 4,85 g de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- 1,20 g de nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),
- 63,95 g d'oxalate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- 150 cm^3 d'eau distillée.

La solution E est agitée pendant 40 mn afin que la réaction de complexation suivante soit totale :



La concentration molaire en oxalate est égale à 0,75 mole/l.

b) Une solution F contenant 750 cm^3 de méthanol et 750 cm^3 d'éthylèneglycol est préparée sous agitation. La solution E est ajoutée dans la solution F sous agitation. L'oxalate mixte $(\text{NH}_4)_3\text{Al}_{0,9}\text{Fe}_{0,08}\text{Cr}_{0,02}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ précipite au bout de quelques minutes. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante (20°C).

c-e) Les conditions de filtration, séchage, décomposition du précurseur oxalique, le traitement thermique de recuit sont similaires à ceux décrits à l'exemple 1.

5 f) L'oxyde mixte α $Al_{1,8}Cr_{0,04}Fe_{0,16}O_3$ ainsi synthétisé est réduit pendant 10 heures sous hydrogène sec à 1050°C. Les mêmes analyses que précédemment sont effectuées sur la poudre composite. Les résultats sont les suivants :

- surface spécifique : 1,9 m²/g,
- 10 - taille moyenne des grains de poudre (figure 5) : 1,3 μ m,
- taille moyenne des particules d'alliage $Fe_{0,8}Cr_{0,2}$: 4,0 nm (histogramme de la figure 6 et micrographie de la figure 14),

Exemple 6 : Préparation d'un cermet à partir de la poudre obtenue à l'exemple 5.

15 La poudre composite est densifiée dans les conditions décrites à l'exemple 1. La microstructure du cermet ainsi obtenu est présentée sur la micrographie de la figure 15. Les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques du cermet sont résumées dans le tableau
20 récapitulatif en fin de description.

Exemple 7 : Préparation d'une poudre alumine-molybdène contenant 10,8 % en masse de molybdène.

a) Une solution G est préparée à partir de :

- 50,64 g de nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$),
- 25 - 2,40 g d'acide molybique ($(NH_4)_2Mo_4O_{13}$),
- 63,95 g d'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$),
- 150 cm³ d'eau distillée.

On obtient le précurseur $(NH_4)_{3,15}Al_{0,9}(MoO_3)_{0,1}(C_2O_4)_3$.

b) Une solution B (identique à celle préparée à l'exemple 1) contenant 750 cm³ d'éthanol et 750 cm³ d'éthylèneglycol est
30 préparée sous agitation. La solution G est ajoutée dans la solution B sous agitation. L'oxalate mixte $(NH_4)_{3,15}Al_{0,9}(MoO_3)_{0,1}(C_2O_4)_3$ précipite au bout de quelques minutes. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à
35 température ambiante (20°C).

c-d) Les conditions de filtration, séchage, décomposition du précurseur oxalique sont similaires à celles décrites à l'exemple 1.

f) L'oxyde mixte amorphe ainsi obtenu est directement traité
40 sous hydrogène sec, sans recuit compte tenu du haut point de

fusion du molybdène (1610°C). Le procédé de réduction s'opère de la façon suivante : vitesse de chauffage 5°C/mn, palier 450°C pendant 2 heures, palier 1150°C pendant 5 heures. Les mêmes analyses que précédemment sont effectuées sur la poudre composite. Les résultats sont les suivants :

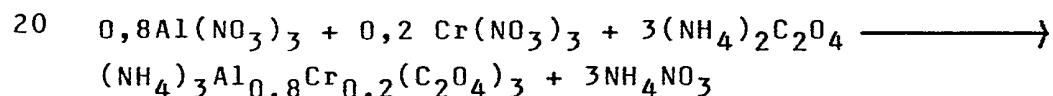
- surface spécifique : 2 m²/g,
- taille moyenne des grains de poudre (figure 7) : 1,3 μm,
- taille moyenne des particules de molybdène : 40 nm (micrographie de la figure 16).

Exemple 8 : Préparation d'une poudre alumine-chrome contenant 21 % en masse de chrome.

a) Une solution H est préparée à partir de :

- 45,02 g de nitrate d'aluminium (Al(NO₃)₃,9H₂O),
- 12,0 g de nitrate de chrome (Cr(NO₃)₃,9H₂O),
- 63,95 g d'oxalate d'ammonium ((NH₄)₂C₂O₄,H₂O),
- 150 cm³ d'eau distillée.

La solution H est agitée pendant 40 mn afin que la réaction de complexation suivante soit totale :



La concentration molaire en oxalate est de 0,75 mole/l.

b) Une solution B (identique à celle de l'exemple 1) contenant 750 cm³ d'éthanol et 750 cm³ d'éthylèneglycol est préparée sous agitation. La solution H est ajoutée dans la solution B sous agitation. L'oxalate mixte (NH₄)₃Al_{0,8}Cr_{0,2}(C₂O₄)₃ précipite au bout de quelques minutes. L'agitation est maintenue pendant 1 heure à température ambiante (20°C).

c-d) Les conditions de filtration, séchage, décomposition du précurseur oxalique sont similaires à celles décrites à l'exemple 1.

f) L'oxyde mixte amorphe Al_{1,6}Cr_{0,4}O₃ ainsi synthétisé est directement réduit pendant 20 heures sous hydrogène à 1050°C (température de fusion de chrome : 1875°C). Les mêmes analyses que précédemment sont effectuées sur la poudre composite. Les résultats sont les suivants :

- surface spécifique : 1,9 m²/g,
- taille moyenne des grains de poudre (figure 8) : 1,3 μm,
- taille moyenne des particules de chrome : 4,0 nm (diagramme de la figure 9 et micrographie de la figure 17).

Exemple 9 : Préparation d'un cermet à partir de la poudre obtenue à l'exemple 8.

La poudre composite est densifiée dans les conditions décrites à l'exemple 1. Le taux de densification est de 99 %. La microstructure du cermet ainsi obtenu est présentée sur la micrographie de la figure 18. Les caractéristiques microstructurales et les propriétés mécaniques du cermet sont résumées dans le tableau récapitulatif qui suit.

Ce tableau résume les propriétés structurales et mécaniques des cermets obtenus aux exemples 2, 4, 6 et 9 ci-dessus décrits :

Tableau récapitulatif

Exemple	C (%)	d (nm)	σ_f (MPa)	K_{Ic} (MPa/ \sqrt{m})	N
2	5,4	20	600	7,2	50
4	10,8	30	530	6,8	30
6	10,8	20	650	7,5	27
9	21,0	25	600	6,5	30

C : Pourcentage massique de phase métallique

d : Diamètre moyen des particules métalliques (RX, méthode de Scherrer)

σ_f : Résistance à la rupture en flexion trois points

K_{Ic} : Facteur d'intensité de contrainte critique (méthode "S.E.N.B."), ténacité

N : Nombre de chocs thermiques à rupture par trempe à l'eau

($\Delta_T = 600^\circ C$)

A titre de comparaison, sont données ci-après les caractéristiques d'une céramique d'alumine α Al_2O_3 frittée dans les mêmes conditions (taux de densification : 99 %) :

$\sigma_f = 450$ MPa $K_{Ic} = 4$ MPa/ \sqrt{m} N = 3 chocs

REVENDEICATIONS

1/ - Poudre composite de céramique/métal constituée de grains de taille micronique comprenant de l'alumine et au moins un métal de transition, caractérisée en ce que :

- chaque grain comprend une matrice compacte, de surface spécifique inférieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$,

- ladite matrice est constituée d'alumine α (corindon) de structure hexagonale,

- le ou les métaux de transition sont dispersés dans chaque grain au coeur de la matrice d'alumine sous forme de cristallites de tailles inférieures à 50 nanomètres,

- le rapport pondéral métal/alumine est inférieur à 30 %.

2/ - Poudre composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les métaux de transition sont dispersés dans la matrice d'alumine de chaque grain avec une distribution de tailles telle que 90 % en nombre des particules métalliques ont des tailles réparties sur un intervalle inférieur à 8 nanomètres.

3/ - Poudre composite selon la revendication 2, caractérisée en ce que le ou les métaux de transition sont dispersés dans la matrice d'alumine de chaque grain avec une distribution de tailles telle que 90 % en nombre des particules métalliques ont des tailles comprises entre 1 et 7 nanomètres.

4/ - Poudre composite selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, constituée de grains comprenant une matrice d'alumine et au moins un métal du groupe suivant : fer, chrome, molybdène, cobalt, nickel, niobium ou un alliage de ces métaux.

5/ - Poudre composite selon l'une des revendications 1, 2, 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle est constituée de grains comprenant une matrice d'alumine et au moins deux métaux de transition, dispersés dans la matrice sous forme d'alliage métallique.

6/ - Poudre composite selon la revendication 5, caractérisée en ce que les grains contiennent

des cristallites d'un des alliages suivants : fer-chrome, nickel-cobalt ou nickel-chrome.

5 7/ - Cermet obtenu par frittage d'une poudre composite de céramique/métal conforme à l'une des revendications 1 à 6, comprenant une matrice céramique d'alumine α dans laquelle sont dispersées, de façon intragranulaire, des particules métalliques de tailles inférieures à 100 nanomètres.

10 8/ - Cermet selon la revendication 7, caractérisé par les propriétés suivantes :

. une résistance à la flexion comprise entre 500 et 900 mégapascals,

15 . une résilience comprise entre 5 et 9 mégapascals par \sqrt{m} .

9/ - Procédé de fabrication d'une poudre composite de céramique/métal conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il consiste :

20 (a) à préparer une solution aqueuse d'un sel mixte carboxylique d'aluminium et d'un ou de métaux de transition, de formule $Al_{1-x} M_x (R)_n$ où M représente le ou les métaux de transition, R est un radical carboxylique, x est inférieur à 0,3 et n est un nombre entier,

25 (b) à précipiter ce sel mixte par un solvant organique miscible à l'eau, dans lequel ledit sel est stable et insoluble,

(c) à séparer le précipité obtenu de la phase liquide et à recueillir celui-ci sous forme d'une poudre micronique de sel mixte, dite précurseur,

30 (d) à soumettre ledit précurseur à un traitement thermique de décomposition en présence d'oxygène à une température comprise entre 300° C et 500° C dans des conditions appropriées pour le décomposer et produire un oxyde mixte amorphe d'aluminium et du ou des métaux de transition
35 $[Al_2O_3]_{(1-x)} M_{2x}O_y$, où y est un nombre entier fonction de la valence du ou des métaux de transition,

40 (e) dans le cas de métaux ou d'alliage à point de fusion inférieur à 1 600° C, à soumettre l'oxyde mixte à un traitement thermique de recuit en présence d'oxygène à une température comprise entre 1 000° C et

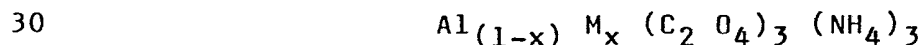
1 300° C afin d'obtenir une solution solide cristallisée d'alumine et d'oxyde du ou des métaux de transition,

5 (f) à réduire soit l'oxyde mixte amorphe issu de l'opération (d), soit dans le cas de métaux ou d'alliage à bas point de fusion, la solution solide cristallisée issue de l'opération (e), par un traitement thermique sous atmosphère réductrice exempte de vapeur d'eau à une température comprise entre 1 000° C et 1 300° C pendant une durée supérieure à
10 2 heures.

10/ - Procédé de fabrication selon la revendication 9, caractérisé en ce que (a) l'on prépare la solution aqueuse de sel mixte carboxylique à partir d'au moins un sel d'un métal du groupe suivant : fer, chrome, molybdène,
15 cobalt, nickel, niobium ou avec au moins deux sels de ces métaux aptes à former un alliage.

11/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que (a) l'on prépare la solution en mélangeant en milieu aqueux de l'acide oxalique
20 ou un sel d'acide oxalique, un sel d'aluminium et au moins un sel d'un métal de transition afin de produire le sel mixte carboxylique par réaction de complexation entre les radicaux oxaliques, les ions métalliques d'aluminium et les ions du ou des métaux de transition.

12/ - Procédé de fabrication selon la revendication 11, caractérisé en ce que (a) l'on choisit de l'oxalate d'ammonium, du chlorure ou du nitrate d'aluminium et du chlorure ou du nitrate du ou des métaux de transition, en
25 vue de former le sel mixte carboxylique suivant :



13/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9, 10, 11 ou 12, caractérisé en ce que (a) l'on prépare une solution aqueuse de sel mixte carboxylique ayant une concentration comprise entre 0,1 et 3 moles/l.

14/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que (b) l'on amène le sel mixte carboxylique à précipiter en ajoutant la solution aqueuse dans un solvant alcoolique ou un mélange d'un solvant alcoolique et d'un autre solvant organique, ou un mélange de
40 solvants alcooliques, en particulier mélange

éthanol/éthylèneglycol ou méthanol/éthylèneglycol.

5 15/ - Procédé selon la revendication 14 pour la fabrication d'une poudre composite alumine/fer, caractérisé en ce que (b) l'on choisit comme solvant de l'éthanol avec addition minoritaire d'une base.

10 16/ - Procédé de fabrication selon la revendication 13, caractérisé en ce que (b) l'on verse la solution aqueuse de sel mixte carboxylique dans le solvant de façon que le rapport volumétrique entre ladite solution aqueuse et ledit solvant soit compris entre 5 et 20, le milieu étant agité pendant une durée au moins égale à 30 minutes à une température au plus égale à 30° C.

15 17/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que (c) l'on sépare le précipité par filtration ou centrifugation, on lave celui-ci à l'acétone ou à l'éthanol et on le sèche à une température inférieure à 80° C.

20 18/ - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 9 à 17, caractérisé en ce que (d) le traitement de décomposition consiste à chauffer lentement la poudre sous balayage d'air, à une vitesse de montée en température au plus égale à 2° C par minute, jusqu'à une température de palier préférentiellement comprise entre 370° et 450° C, et à
25 maintenir ensuite pendant au moins une heure la poudre à cette température de palier.

30 19/ - Procédé selon l'une des revendications 9 à 18 pour la fabrication d'une poudre composite contenant un métal de transition à bas point de fusion : fer, cobalt ou nickel, ou un alliage à bas point de fusion : fer/chrome, cobalt/nickel ou nickel/chrome, caractérisé en ce que (e) l'on soumet l'oxyde mixte obtenu à l'issue de l'opération (d) à un traitement de recuit à l'air pendant au moins 30 minutes.

35 20/ - Procédé de fabrication selon la revendication 19, caractérisé en ce que (f) la réduction de la solution solide cristallisée est opérée sous atmosphère d'hydrogène sec pendant une durée comprise entre 2 et 10 heures.

40 21/ - Procédé selon l'une des

revendications 9 à 18 pour la fabrication d'une poudre composite contenant un métal de transition à haut point de fusion : chrome, niobium, caractérisé en ce que (f) la réduction de l'oxyde mixte amorphe issu de l'opération (d) est directement opérée sous atmosphère d'hydrogène sec pendant une durée comprise entre 10 et 20 heures.

22/ - Procédé selon l'une des revendications 9 à 18 pour la fabrication d'une poudre composite alumine/molybdène, caractérisé en ce que (f) la réduction de l'oxyde mixte amorphe issu de l'opération (d) est directement opérée sous atmosphère d'hydrogène sec en chauffant l'oxyde d'abord à une température de palier comprise entre 400 et 500° C pendant une durée comprise entre 1 et 5 heures, ensuite à une température finale de palier comprise entre 1 000° et 1 200° C pendant une durée comprise entre 5 et 20 heures.

23/ - Procédé de fabrication d'un cermet conforme à l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer une poudre composite de céramique/métal par mise en oeuvre du procédé conforme à l'une des revendications 9 à 22 et à réaliser un frittage de cette poudre dans les conditions suivantes :

- addition minoritaire d'un liant organique ayant une température de décomposition comprise entre 150° C et 300° C, ladite décomposition s'accompagnant d'un dégagement de CO,

- compactage du mélange poudre/liant,
- chauffage du mélange compacté, sous atmosphère neutre ou sous pression réduite, à une température comprise entre 1 350° C et 1 550° C.

1/10

Fig 1

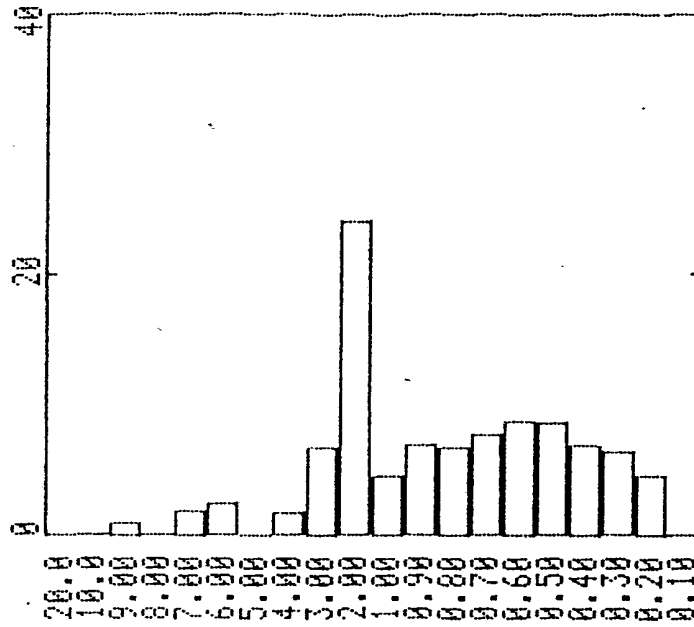
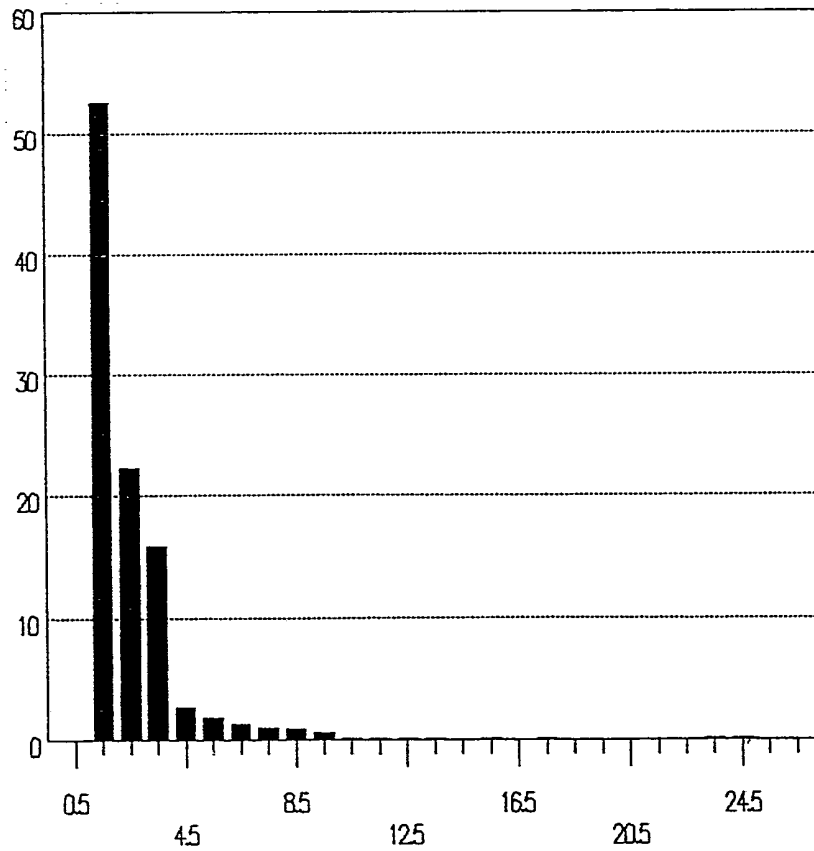


Fig 2



2/10

Fig 3

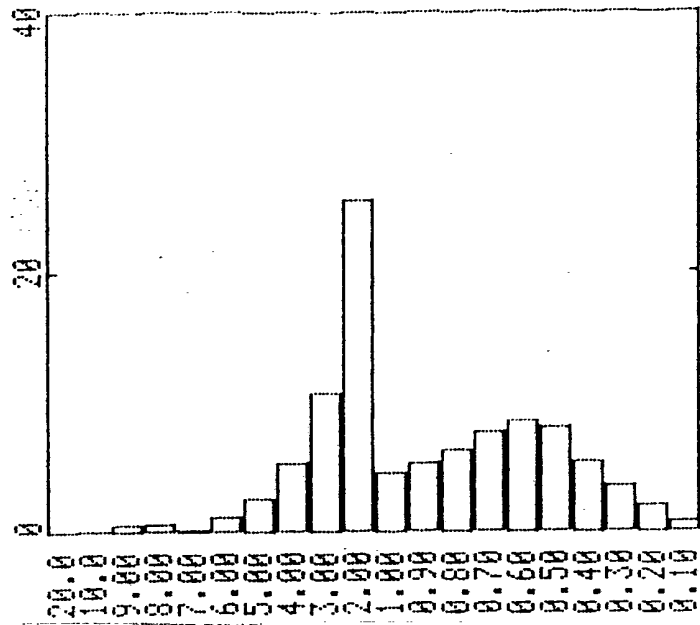
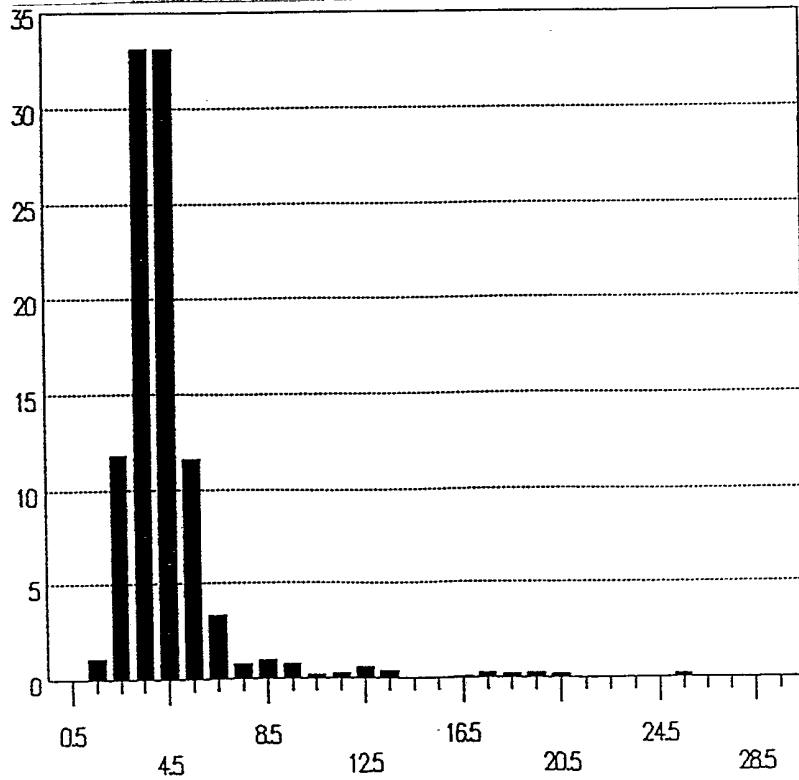


Fig 4



3/10

Fig 5

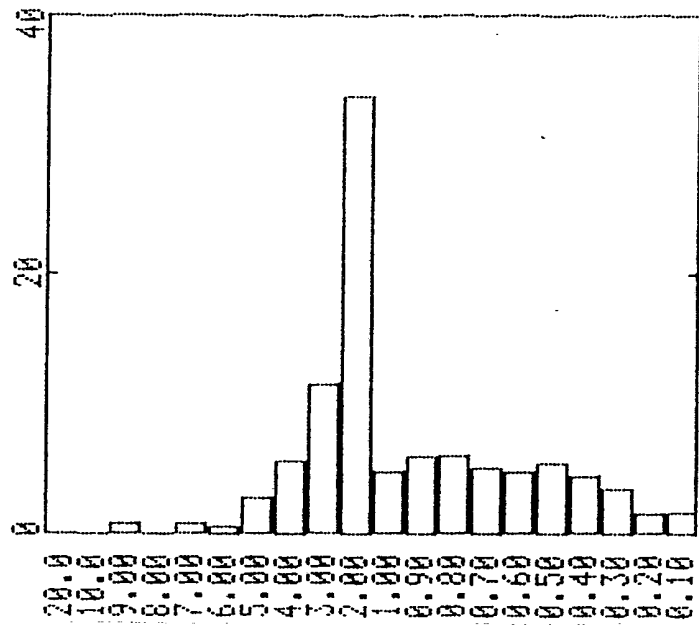
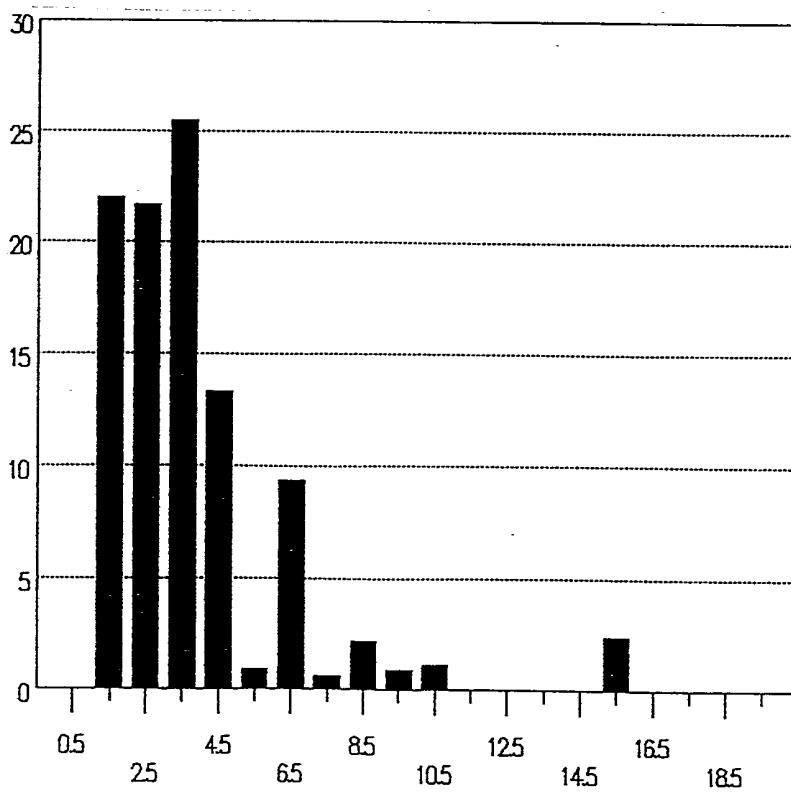
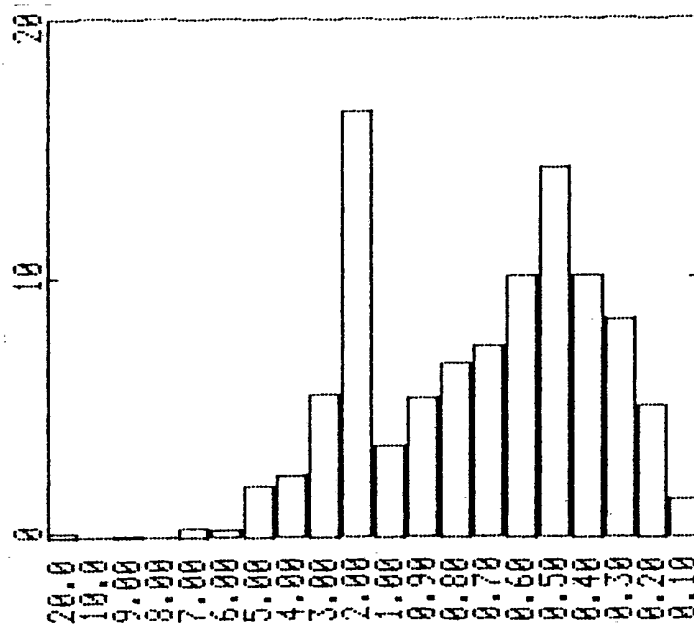


Fig 6



4/10

Fig 7



5/10

Fig 8

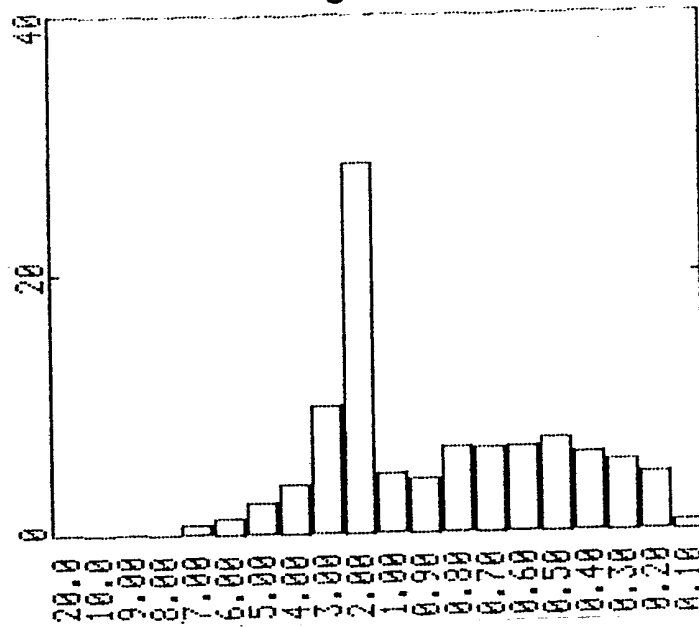
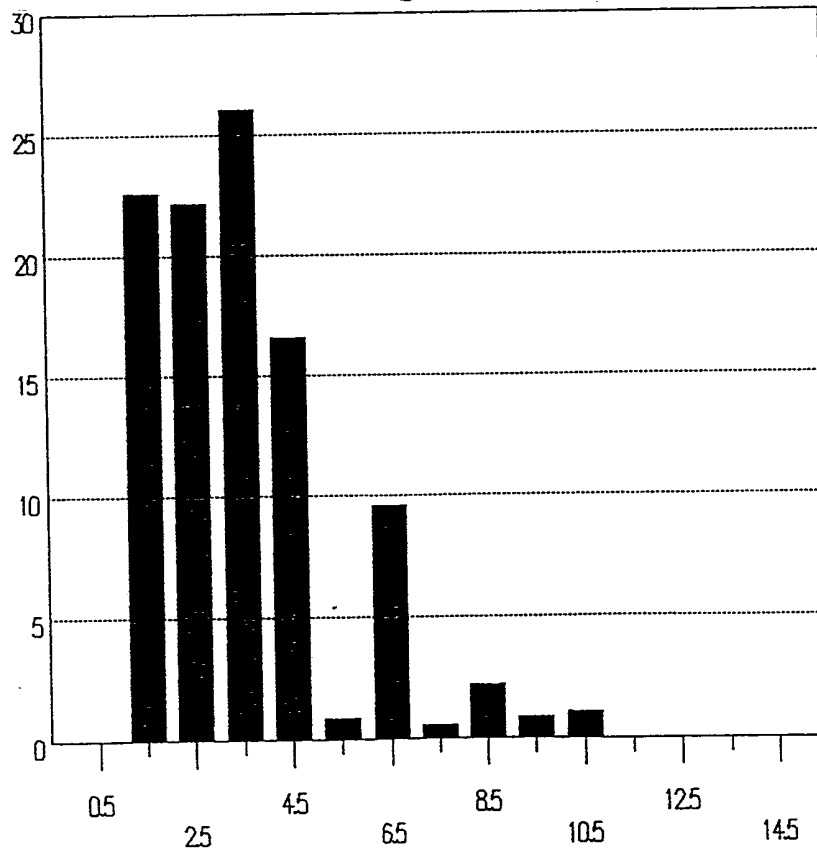


Fig 9



6/10

Fig 10

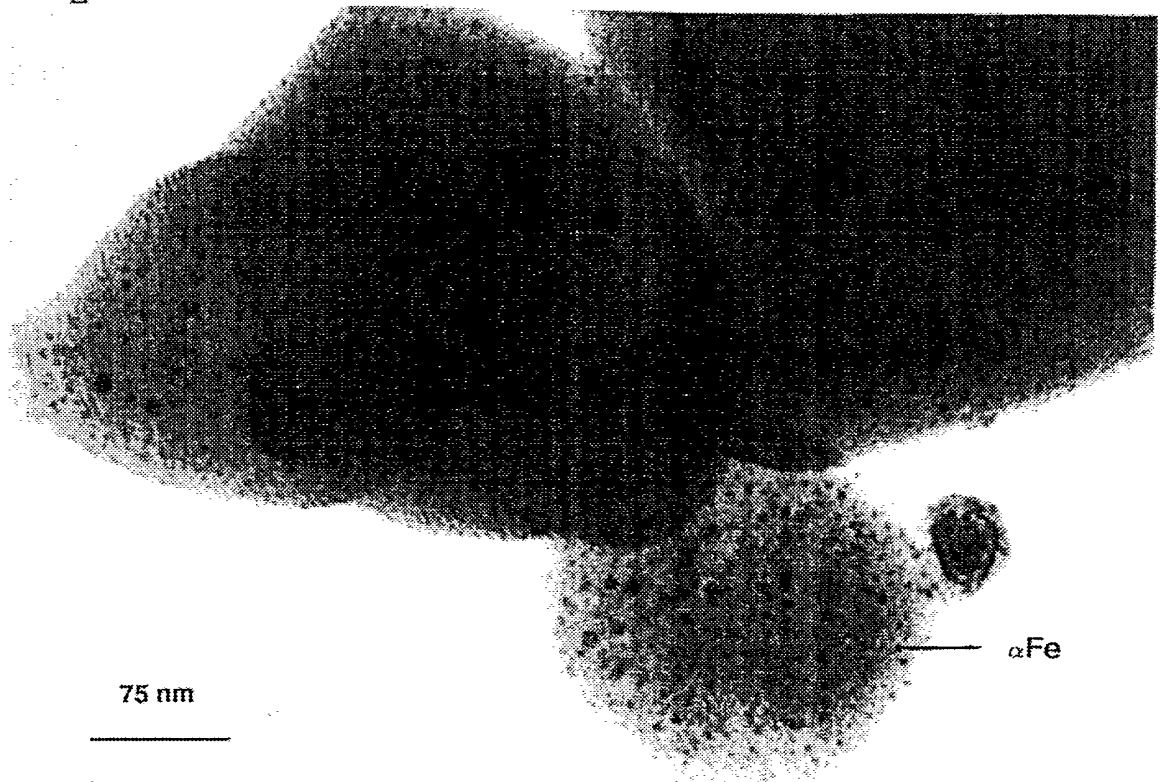


Fig 11



7/10

Fig 12

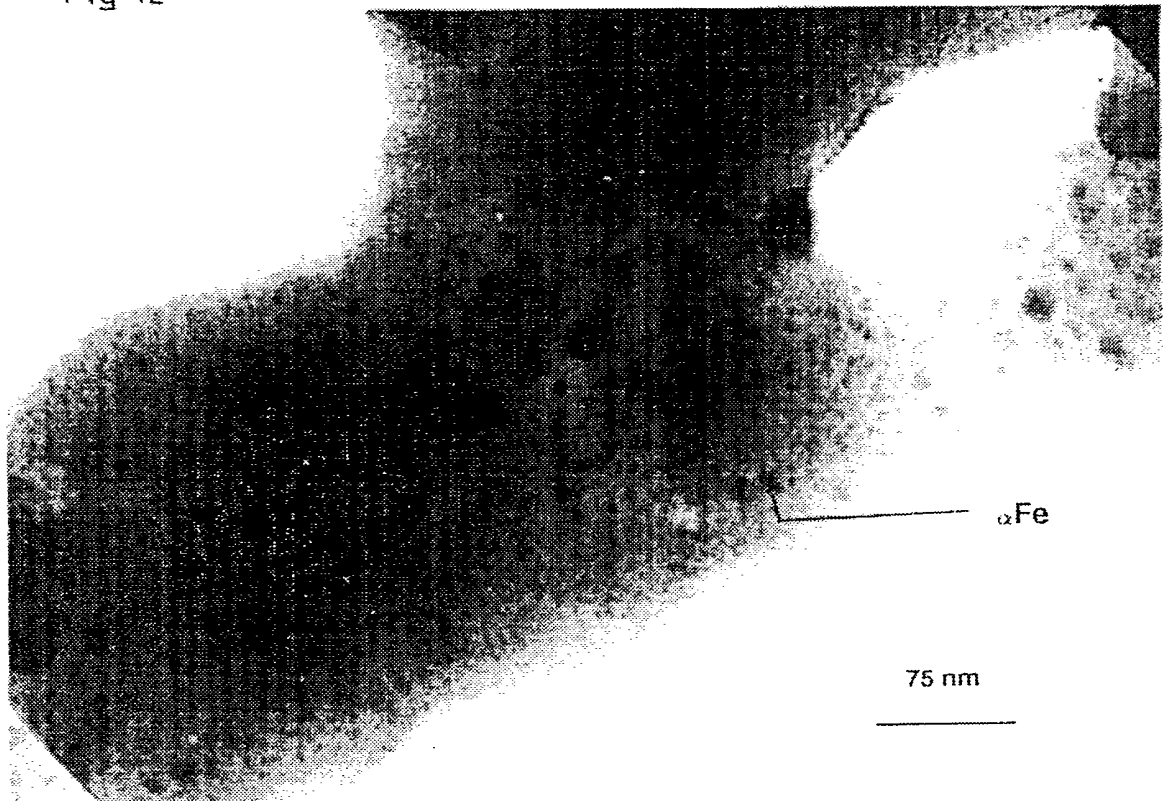
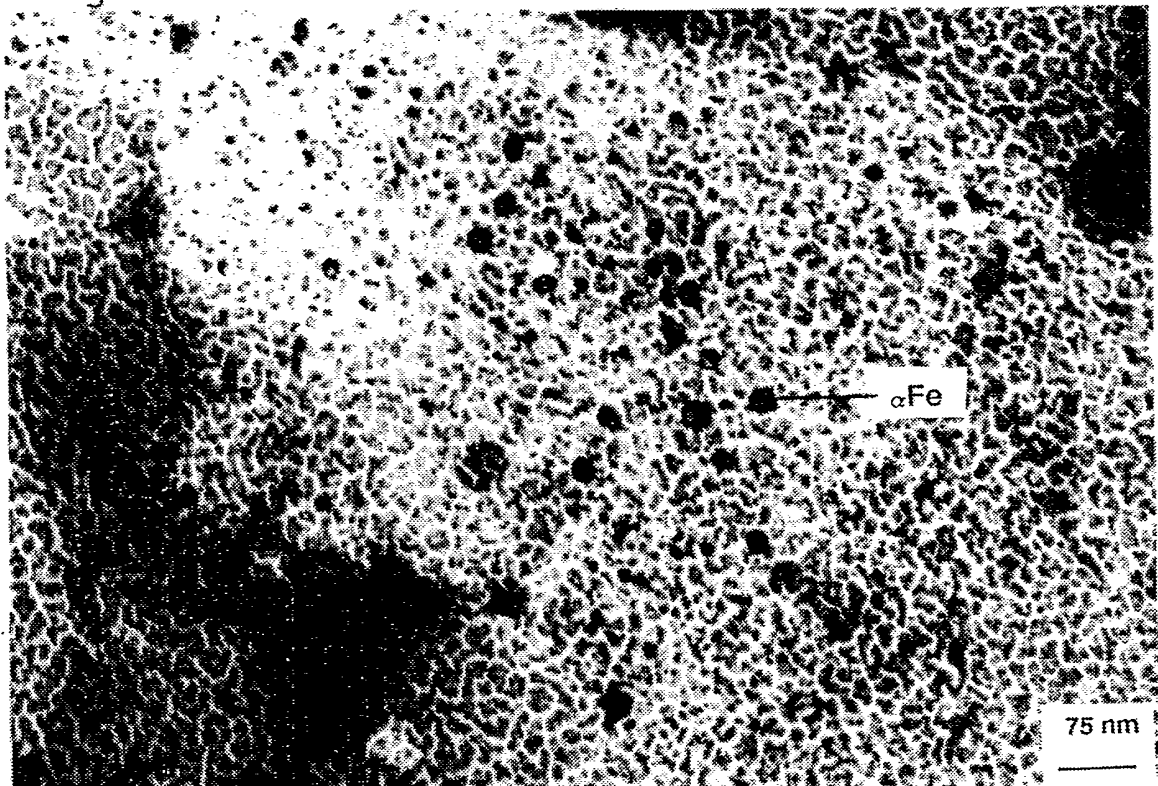


Fig 13



8/10

Fig 14

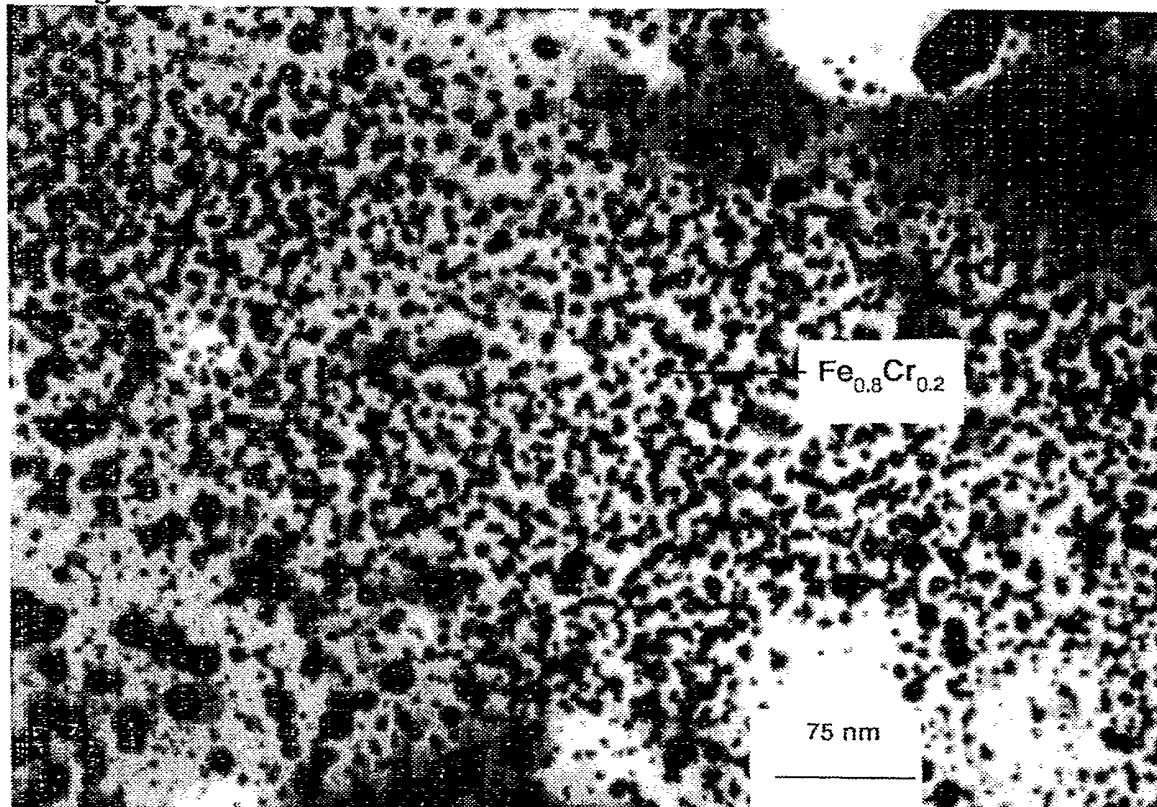
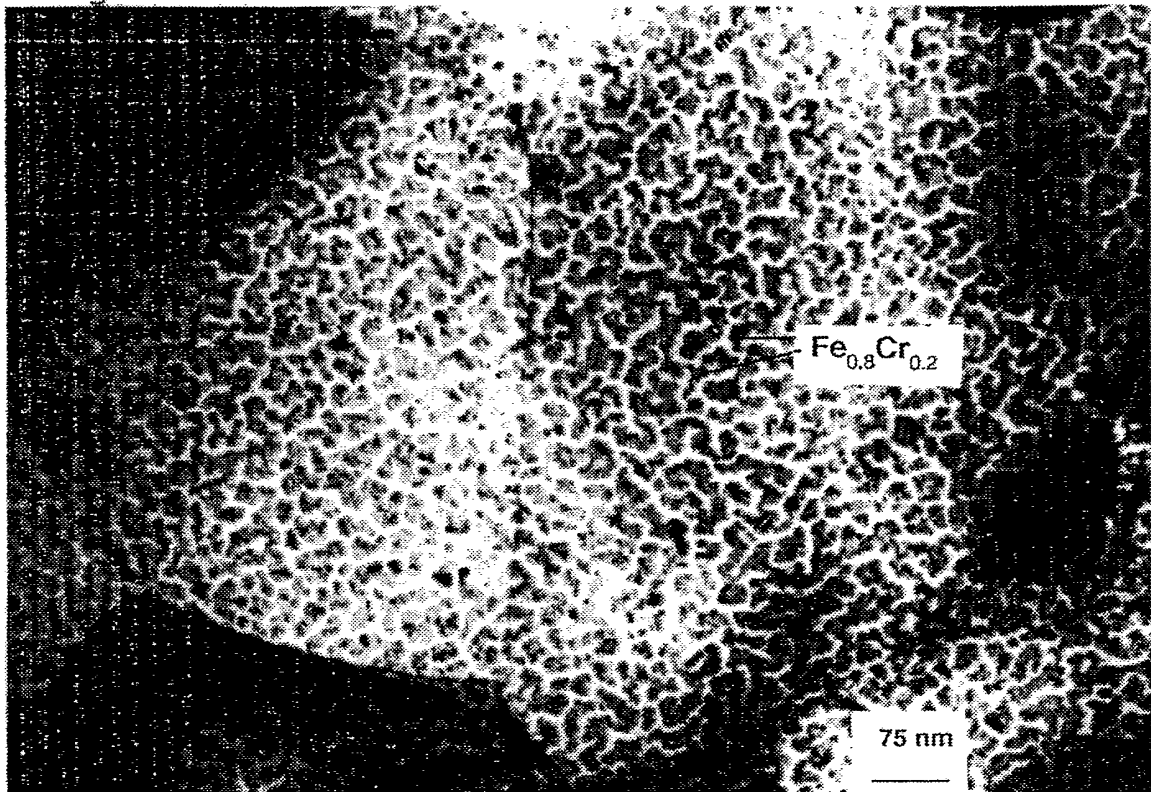
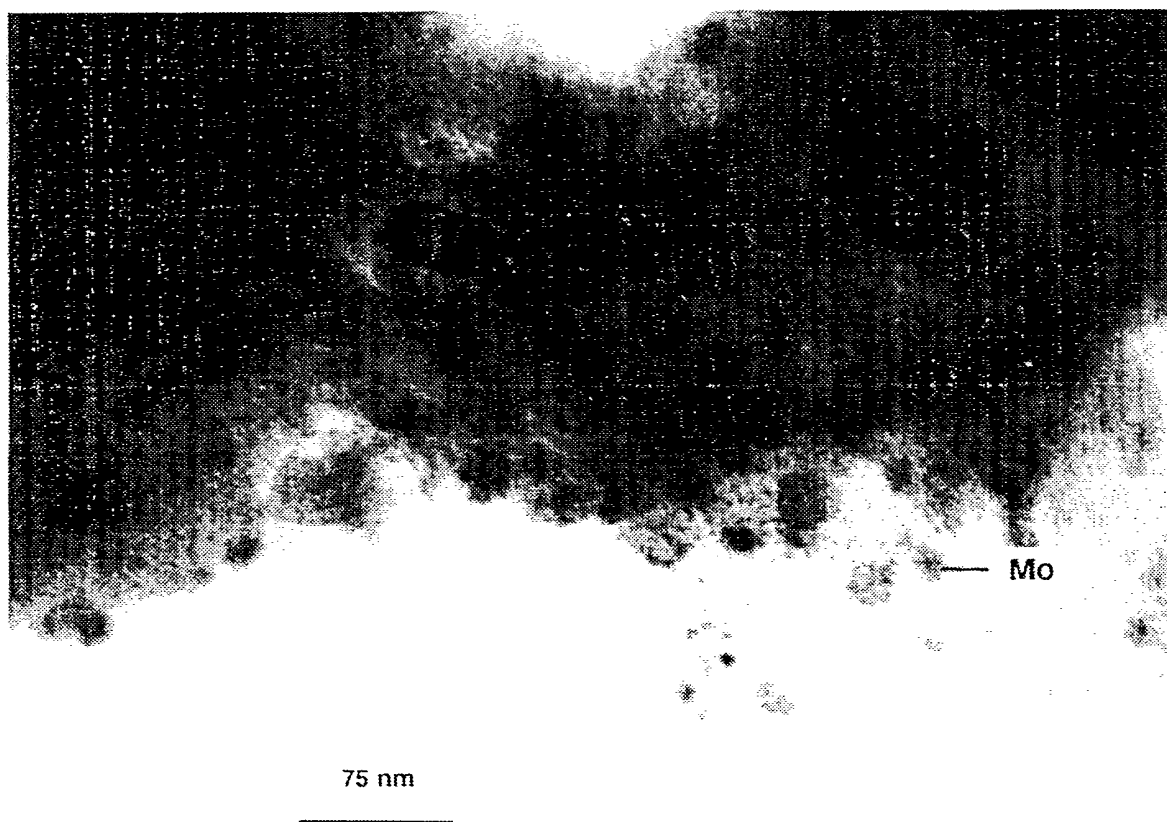


Fig 15



9/10

Fig 16



10/10

Fig 17

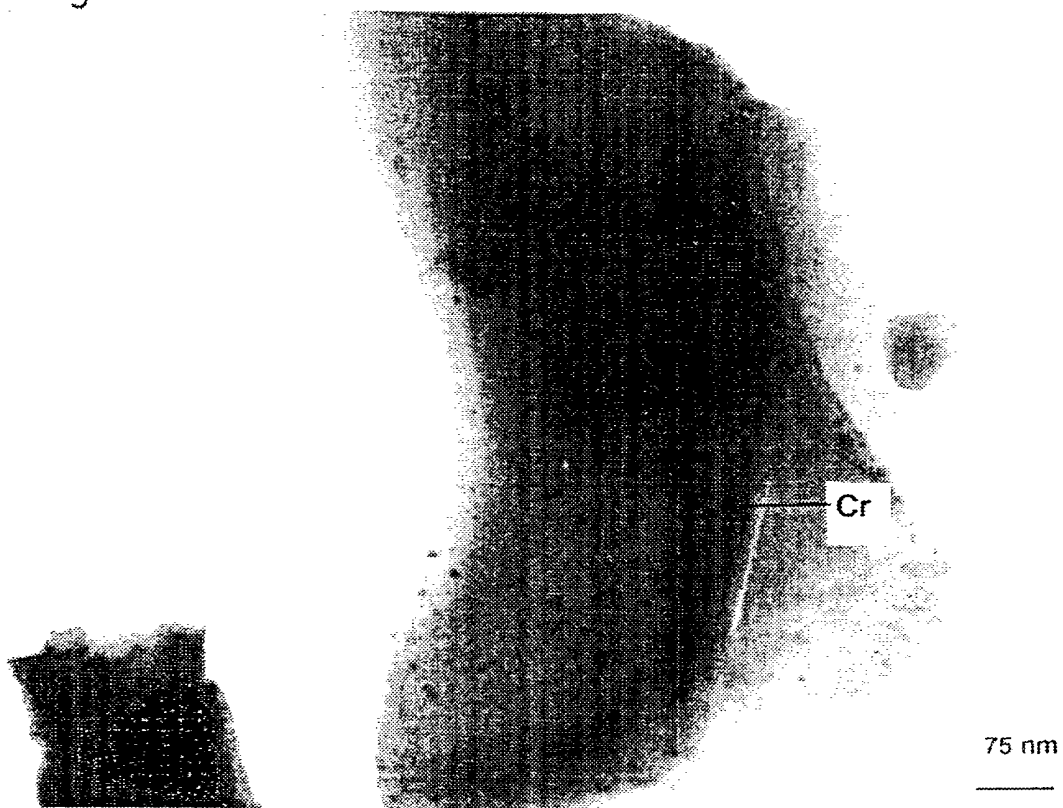
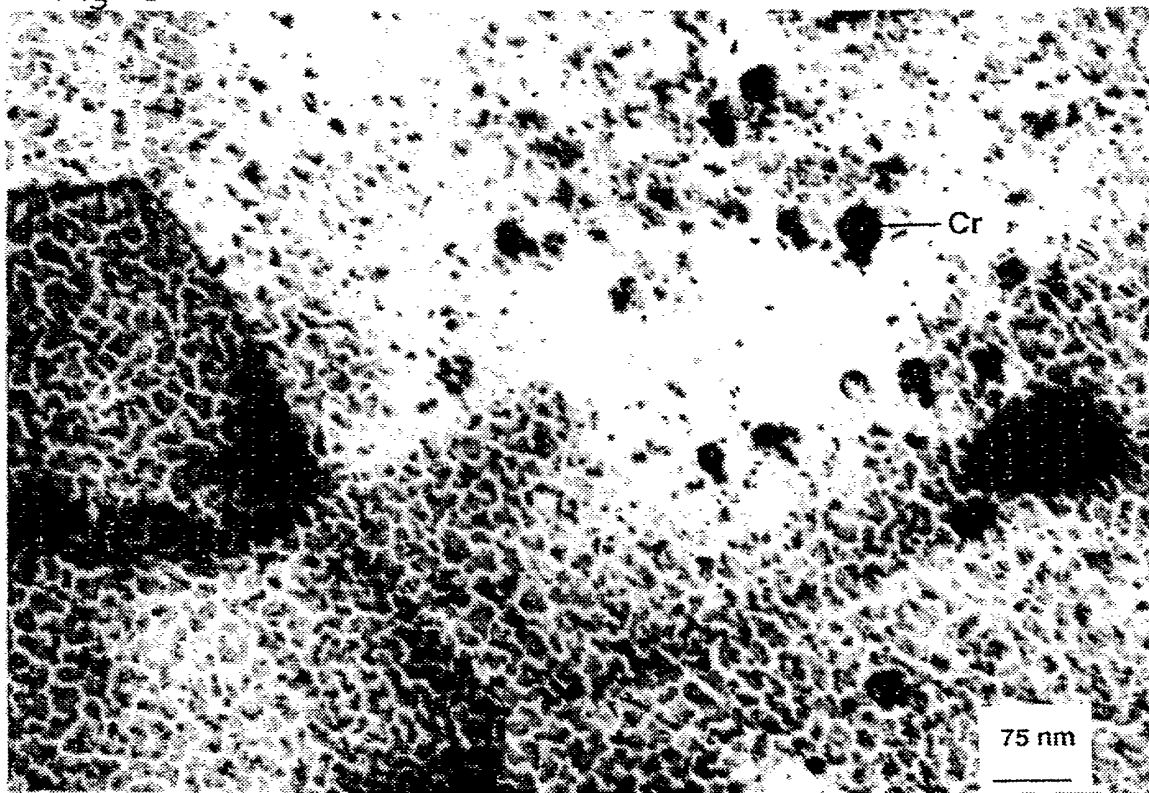


Fig 18



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9009790
FA 445361
Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,0	"PROCEEDINGS OF THE 21ST AUTOMOTIVE TECHNOLOGY COORDINATION MEETING" mars 1984, SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS, INC., WARRENDALE, PA, USA * page 223, colonne de gauche, ligne 1, alinéa 2 - page 224, colonne de droite, ligne 18, alinéa 2 *	1, 4	
A,0	---	7-9	
A	AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN. vol. 61, no. 9, septembre 1982, COLUMBUS US pages 974 - 981; C.S.MORGAN ET AL.: "THERMAL-SHOCK RESISTANT ALUMINA-METAL CERMET INSULATORS" * page 974, colonne de gauche, ligne 1, alinéa 4 - page 976, colonne de gauche, ligne 13, alinéa 2 *	7-8	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 12, mars 1988 Columbus, Ohio, USA A.YAMADA et al.: "MANUFACTURE OF ALUMINA VIA ALUMINUM OXALATE COMPLEX" page 159; colonne de droite; ref. no. 97188B * abrégé *	9-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	US-A-3876557 (J.L.BLAND) * revendications **Exemples*	9-13, 17, 20	C04B C22C C01F C01G
A	DE-A-2327180 (SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.)		
A	EP-A-28885 (THORN EMI LIMITED)		
	-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
08 AVRIL 1991		HARBON J. L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 02.82 (P0413)