

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 16.04.03.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.01.05 Bulletin 05/01.

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

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : SICAT Société à responsabilité limitée — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS — FR et UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG — FR.

72) Inventeur(s) : PHAM HUU CUONG, NGUYEN PATRICK, PHAM CHARLOTTE et LEDOUX MARC JACQUES.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : PECHINEY.

54) MATERIAU CERAMIQUE A BASE DE CARBURE DE SILICIUM POUR UTILISATION DANS DES MILIEUX AGRESSIFS.

57) L'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau à base de carbure de silicium, comprenant

(a) la préparation d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant au moins un précurseur du β -SiC et au moins une résine carbonée, et pouvant contenir des inclusions à base de α -SiC;

(b) la mise en forme dudit mélange précurseur;

(c) la polymérisation de ladite résine,

(d) un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la carburation du précurseur du β -SiC et l'élimination des constituants organiques de la résine.

Ce matériau permet la fabrication de briques, plaques, pièces de forme réfractaires pour usage dans un environnement agressif.

FR 2 857 009 - A1



Matériau céramique à base de carbure de silicium pour utilisation dans des milieux agressifs

5

Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne les matériaux céramiques pour utilisation dans des milieux agressifs, tels qu'ils se présentent notamment en génie chimique et électrométallurgique, et plus particulièrement les briques réfractaires utilisées dans des fours de fusion ou des cuves d'électrolyse.

Etat de la technique

15

Le carbure de silicium de structure α , qui cristallise dans un système hexagonal, lié à d'autres stabilisant inorganiques, est un des matériaux les plus utilisés dans les industries diverses comme céramique de revêtement grâce à ses propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles, et grâce à sa bonne résistance chimique vis-à-vis des agents corrosifs, essentiellement des alcalins.

Ce matériau peut être obtenu sous diverses formes macroscopiques telles que brique, cylindre ou monolithe, choisies en fonction de l'application visée. La mise en forme du carbure de silicium fait intervenir en général d'un côté des poudres ou des agrégats à base de carbure de silicium, et de l'autre côté des liants inorganiques, tels que l'oxyde d'aluminium en solution solide dans du Si_3N_4 qui correspond à la formule $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. La mise en forme est réalisée ensuite par un procédé permettant de lier d'une manière intime les composés constituant le composite final, tel que le frittage à chaud.

Ce matériau composite présente une combinaison intéressante de propriétés physiques et chimiques, tels qu'une forte résistance mécanique (notamment résistance à la rupture et dureté), une forte résistance thermique (notamment un faible coefficient de dilatation et une forte stabilité thermique), grâce à laquelle le matériau peut être utilisé à l'air libre à des températures dépassant 1000°C , et une conductivité thermique et

électrique relativement élevée. Ce matériau résiste également aux solutions faiblement alcalines.

Il souffre aussi de certains inconvénients. Son coût relativement élevé est lié à l'utilisation de températures élevées lors de la synthèse. En ce qui concerne sa résistance
5 en milieu corrosif, on observe une fragilisation vis-à-vis de certains agents chimiques fortement corrosifs initialement présents dans le milieu d'utilisation, ou formés dans le milieu d'utilisation. On observe en effet que lors de certaines applications de ce matériau, la présence de produits corrosifs, tels que les acides ou des composés fluorés ou les produits fortement basiques, entraîne une destruction progressive des composés
10 constituants le liant. Cela conduit à terme à la dissolution totale dudit liant, et par conséquence à la destruction de la forme macroscopique du matériau ; ainsi la pièce en α -SiC, par exemple une brique réfractaire, se transforme en poudre et/ou agrégats, avec perte de sa forme et de ses caractéristiques mécaniques initiales.

15 Deux voies ont été explorées dans l'art antérieur pour protéger les composites à base de SiC contre la corrosion : le recouvrement des pièces en céramique à base de SiC avec une couche protectrice plus résistante à la corrosion, et l'utilisation de liants plus résistants à la corrosion..

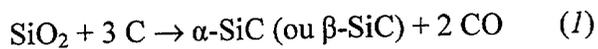
20 La première voie est représentée par la demande de brevet FR 2 806 406 A1 (Commissariat à l'Energie Atomique). Elle décrit un procédé de dépôt d'une couche sur la surface de composites à base de SiC, tels que le SiC fritté sans pression, le SiC infiltré Si, le SiC recristallisé poreux, afin de les protéger contre la corrosion et d'augmenter leur résistance chimique lors de l'usage à une température jusqu'à 1600°C.
25 Le procédé mis en œuvre consiste à préparer un mélange en dispersant dans un liant organique liquide les différents constituants de la couche de dépôt, i.e. métal ou siliciure, Si, SiC et/ou du carbone, puis à recouvrir la surface de la pièce à protéger par ledit mélange. L'ensemble est ensuite chauffé à une température comprise entre 1200 et 1850°C. Le recouvrement de la surface de la pièce en SiC à traiter est réalisé par fusion
30 dudit mélange sur la surface de ladite pièce à traiter. Le dépôt ainsi formé a une épaisseur moyenne allant de 1 à 50 μm . La nature et la résistance du dépôt varie en fonction de la nature dudit métal et de la composition de la couche appliquée.

Néanmoins, les exemples donnés ne concernent que des compositions de la couche de dépôt et l'observation de ce dernier par microscopie électronique sans qu'il y ait plus d'informations sur la résistance accrue du dit composite vis-à-vis de l'oxydation ou des milieux agressifs qui constituent le but final recherché.

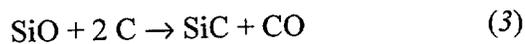
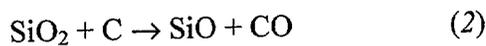
- 5 Un inconvénient spécifique de cette voie est la possible apparition de microfissures entre la couche protectrice et le composite lors de la fabrication ou l'utilisation de pièces ainsi revêtues, due à des différences entre les coefficients d'expansion thermique .

10 La deuxième voie est basée sur l'idée que c'est la nature chimique des liants utilisés dans les matériaux céramiques à base de SiC qui détermine leur résistance à l'attaque par des agents chimiques agressifs tels que les dérivés fluorés ou des acides concentrés ou des alcalins. Selon l'état de la technique, on utilise surtout des liants à base d'oxydes frittables.

- 15 Dans les procédés connus, on utilise le carbure de silicium de structure α sous forme de poudre issue directement des synthèses par carboréduction traditionnelle selon la réaction (1):



- 20 La réaction (1) peut être décomposée en deux réactions élémentaires qui sont les suivantes:



- 25 Cependant, le SiO s'échappe très rapidement du milieu réactionnel avant que la réaction (3) ne soit complète et de ce fait, entraîne une perte non négligeable du silicium de départ en laissant une grande quantité de carbone non réagit dans le matériau final. Le brevet US 4,368,181 (Hiroshige Suzuki) propose d'améliorer ce procédé en faisant réagir des fines particules de carbone, i.e. diamètre moyen de l'ordre de 60 μm , et de silice, i.e. diamètre moyen de l'ordre de 150 μm , dans un dispositif permettant le recyclage continu afin de diminuer la perte en silicium par perte de SiO et d'augmenter
30 le rendement en SiC. Cependant, le SiC ainsi formé par ce procédé est toujours sous forme de poudre très fine et nécessite une autre étape de préformage avec des liants avant utilisation. Ces liants sont susceptibles d'être corrodés par des solutions fortement

acides ou basiques avec comme conséquence la destruction de la structure macroscopique du matériau.

Par ailleurs, on connaît du brevet EP 511 919 un procédé de fabrication de supports de catalyseur en SiC poreux sous forme de bâtonnets ou granules extrudés à partir d'un mélange de poudre de silicium et de résine organique par polymérisation suivie d'une carburation.

10 Problème posé

La présente invention cherche à surmonter ces inconvénients des procédés selon l'art antérieur. Elle vise à proposer un nouveau matériau céramique à base de carbure de silicium, qui présente une meilleure résistance aux attaques de milieux corrosifs, notamment aux milieux fluorés, aux acides concentrés ou aux milieux alcalins, tout en conservant les propriétés physiques exceptionnelles connues du SiC. Le procédé de fabrication de ce matériau doit être simple, fiable, reproductible et facile à mettre en œuvre avec seulement un petit nombre d'étapes, et utilisant des matières premières peu coûteuses.

20

Description des figures

La figure 1 montre des images de microscopie électronique à balayage du composite après carburation sous vide dynamique à 1300°C pendant 2 heures. Le mouillage des grains de α -SiC par la matrice β -SiC est visible sur l'image de microscopie présentée sur la Figure 1B.

La figure 2 montre des images optiques d'un composite selon l'état de la technique constitué d'agrégats à base de α -SiC avec des liants à base d' Al_2O_3 et de Si_3N_4 avant (A) et après (B) une trempe dans une solution d'HF à 37% pendant 10 heures. La dissolution des liants par le HF a entraîné la destruction totale de la structure macroscopique du matériau de départ.

30

Les images (C, D) correspondent à un composite constitué par des agrégats d' α -SiC dans une matrice de β -SiC selon la présente invention ayant subi le même traitement que celui des images (A) et (B). On apprécie la forte résistance du matériau selon l'invention vis-à-vis des attaques par les solutions fortement corrosives.

5

Objet de l'invention

La présente invention a comme objet un procédé de fabrication d'un matériau à base de carbure de silicium, comprenant

- (a) la préparation d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant au moins un précurseur du β -SiC et au moins une résine carbonée ;
- (b) la mise en forme dudit mélange précurseur ;
- (c) la polymérisation de ladite résine,
- (d) un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la carburation du précurseur du β -SiC et l'élimination des constituants organiques de la résine.

Un autre objet sont des briques ou plaques réfractaires à base de β -SiC.

Un autre objet est un matériau céramique composite à base de β -SiC.

20

Description de l'invention

Le problème est résolu selon la présente invention par le remplacement des liants à base d'oxydes utilisés dans le procédés connus par une matrice constituée par du carbure de silicium de structure β (qui cristallise dans un système cubique à face centrée).

Le procédé selon l'invention comprend

- (a) la préparation d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant au moins un précurseur du β -SiC, qui peut se présenter notamment sous forme de poudre, grains, ou fibres de taille diverses, avec au moins une résine carbonée, de préférence thermodurcissable,
- (b) la mise en forme dudit mélange précurseur, notamment en plaques ou briques ;

30

- (c) la polymérisation de la résine,
- (d) le traitement thermique à une température entre 1100 et 1500°C pour éliminer les constituants organiques de la résine et former la pièce finale.

5 On appelle « précurseur du β -SiC » un composé qui forme dans les conditions du traitement thermique (étape (d)) avec les constituants de la résine du β -SiC. Comme précurseur du β -SiC, on préfère le silicium, et plus particulièrement sous forme de poudre. Cette poudre de silicium peut être une poudre du commerce, de granulométrie et de pureté connues. Pour des raisons d'homogénéité, la granulométrie de la poudre de
10 silicium est préférablement comprise entre 0,1 et 20 μm , de préférence entre 2 et 20 μm et plus spécialement entre 5 et 20 μm .

On appelle « résiné carbonée » toute résine contenant des atomes de carbone. Il n'est ni nécessaire ni utile qu'elle contienne des atomes de silicium. Dans une réalisation
15 préférée de l'invention, le silicium est apporté uniquement par le précurseur du β -SiC. La résine est avantageusement sélectionnée parmi les résines thermodurcissables contenant du carbone, et notamment parmi les résines phénoliques, acryliques, ou furfuryliques. Une résine de type phénolique est préférée.

20 Dans le mélange précurseur, on ajuste les quantités respectives de résine et de précurseur du β -SiC de façon à transformer le précurseur du β -SiC quantitativement en β -SiC. A cette fin, on calcule la quantité de carbone contenue dans la résine. Une partie du carbone peut également être apportée par ajout direct d'une poudre de carbone dans le mélange de résine carbonée et du précurseur du β -SiC. Cette poudre de carbone peut
25 être une poudre du commerce, par exemple du noir de carbone, de granulométrie et de pureté connues. Pour des raisons d'homogénéité du mélange, une granulométrie inférieure à 50 μm est préférée. Le choix de la composition du mélange résulte d'un compromis entre la viscosité, le coût des matières premières et la porosité finale désirée. Pour assurer la transformation totale du précurseur du β -SiC en β -SiC et permettre ainsi
30 l'obtention d'un matériau final exempt de Si non engagé dans la structure du SiC, un léger excès de carbone est préféré dans le mélange précurseur. Cet excès de carbone peut ensuite être brûlé sous air. Néanmoins, l'excès de carbone ne doit pas être trop

élevé afin de ne pas générer une porosité trop importante à l'intérieur du matériau après combustion du carbone résiduel induisant ainsi une fragilisation dans la tenue mécanique du composite final. Dans une variante de la présente invention, on procède à une deuxième infiltration du composite ainsi synthétisé par le mélange résine/Si, afin de
5 diminuer la porosité au cœur du composite. Cela est utile pour certaines applications qui nécessitent impérativement de minimiser la porosité.

Le mélange précurseur peut être mis en forme par tout procédé connu tel que moulage, pressage, extrusion pour obtenir des formes tridimensionnelles telles que des
10 briques, plaques, ou carreaux. La méthode choisie sera adaptée à la viscosité du mélange précurseur, elle-même fonction de la viscosité de la résine et de la composition du mélange précurseur. A titre d'exemple, il est possible d'obtenir par exemple des plaques d'une épaisseur de 1 mm et d'une longueur et largeur de un à plusieurs décimètres. On peut également fabriquer des briques d'une dimension de quelques
15 centimètres à quelques décimètres ou plus. On peut également obtenir des pièces de formes plus complexes, notamment par moulage.

Ledit mélange précurseur est ensuite chauffé sous air à une température comprise entre 100 °C et 300°C, préférentiellement comprise entre 150 °C et 300 °C, plus
20 préférentiellement comprise entre 150°C et 250 °C, et encore plus préférentiellement comprise entre 150 °C et 210 °C. La durée de ce traitement, au cours duquel s'effectuent la polymérisation de la résine et le durcissement de la pièce, est typiquement comprise entre 0,5 heures et 10 heures au palier de température, de préférence entre 1 h et 5 h, et encore plus préférentiellement entre 2 et 3 heures. Lors de
25 cette étape, le matériau dégage des composés organiques volatiles qui créent une porosité résiduelle variable en fonction du taux de carbone présent dans la composition du mélange précurseur et des conditions appliquées lors de la polymérisation. Il est préférable de minimiser cette porosité, surtout pour la fabrication de plaques épaisses (épaisseur typiquement d'au moins 2 mm) et de briques. On obtient ainsi une pièce
30 intermédiaire qui a une certaine tenue mécanique et qui peut de ce fait être manipulée aisément.

Ladite pièce intermédiaire ainsi obtenue est soumise à un chauffage sous atmosphère inerte (par exemple hélium or argon) ou sous vide dynamique entre 1100°C et 1500°C pendant une durée allant de 1 à 10 heures, de préférence entre 1 et 5 heures et plus spécialement entre 1 et 3 heures afin de réaliser la carbonisation de la résine puis la réaction de carburation de la matrice. La plage optimale de température est de préférence située entre 1200°C et 1500°C, plus spécialement entre 1250°C et 1450°C. La plage la plus préférée se situe entre 1250 °C et 1400 °C. Le SiC formé à partir du carbone provenant de la résine et du précurseur du β -SiC est du β -SiC.

10 Lorsque le traitement de carburation est effectué sous gaz inerte, la présence de traces d'oxygène est préférable, surtout lorsque la résine présente un excès de carbone. Dans ce cas, la carburation peut être réalisée par exemple sous une atmosphère contenant des traces d'oxygène. Dans certains cas, l'oxygène provenant des impuretés de l'argon commercial peut suffire. Dans le cas où le produit après carburation présente un taux de carbone résiduel important, celui-ci peut être facilement éliminé par 15 chauffage de la pièces sous air à une température comprise entre 600 °C et 900 °C, de préférence entre 700 °C et 825 °C, pendant une durée avantageusement comprise entre 10 minutes et 5 heures.

20 La demanderesse a constaté que la vitesse de polymérisation influe sur la porosité résiduelle dans le matériau final, car une polymérisation trop rapide favorise la formation de bulles de gaz. Or, la présence de bulles de gaz dans la résine peut favoriser la formation de microfissures dans le composite céramique, susceptibles de fragiliser la pièce matériau durant son utilisation. Ce problème peut se poser notamment lors de 25 fabrication de plaques d'une épaisseur d'au moins 1 mm, et de briques. Il est donc utile de réaliser la polymérisation d'une manière assez lente, c'est-à-dire à une température modérée.

Pour la première étape d'infiltration, le procédé selon l'invention fait intervenir une 30 résine carbonée, mais ne nécessite pas l'utilisation d'une résine organique à base de silicium, telles que le polycarboxysilane ou le polymethylsilane, qui sont utilisées dans des procédés connus de fabrication de céramiques incorporant des fibres de SiC ; voir

EP 1 063 210 A1 (Ishikawajima-Harima Heavy Industries, Ltd.) ; ces résines organiques à base de silicium sont relativement chères, et on observe une perte notable de carbone après pyrolyse.

5 Le procédé selon l'invention permet la fabrication de briques ou plaques réfractaires à base de β -SiC sans liant, lesdites briques ou plaques réfractaires étant caractérisées par une densité d'au moins $1,0 \text{ g/cm}^3$, préférentiellement d'au moins $1,2 \text{ g/cm}^3$ et encore plus préférentiellement d'au moins $1,5 \text{ g/cm}^3$. Dans un mode de réalisation avantageux, on fabrique des plaques d'une épaisseur d'au moins 1 mm, préférentiellement d'au
10 moins 3 mm, et de façon encore plus préférée d'au moins 5 mm. La plus petite section desdites plaques est avantageusement d'au moins 15 mm^2 , et préférentiellement d'au moins 50 mm^2 , avec un rapport de longueur ou largeur sur épaisseur d'au moins 10 et préférentiellement d'au moins 15. Dans un autre mode de réalisation avantageux, on fabrique des briques. La plus petite dimension desdites briques est avantageusement
15 d'au moins 10 mm, et de façon préférée d'au moins 50 mm ou même 100 mm. La plus petite section desdites briques est avantageusement d'au moins 20 cm^2 , préférentiellement d'au moins 75 cm^2 et encore plus avantageusement d'au moins 150 cm^2 , avec un rapport de longueur ou largeur sur épaisseur d'au moins 3.

Dans les deux cas, il convient de limiter l'excès de carbone et de polymériser lentement
20 pour éviter la formation de grandes bulles susceptibles de fragiliser le matériau lors de sa carburation.

Dans un mode d'exécution particulier de la présente invention, on ajoute au mélange précurseur des inclusions dont au moins une partie est constituée de α -SiC. Dans ce cas,
25 l'étape (a) indiquée ci-dessus est remplacée par l'étape (aa) :

(aa) la préparation d'un mélange précurseur comprenant des inclusions, dont au moins une partie est constituée de α -SiC, et un précurseur du β -SiC, qui peuvent se présenter sous forme de poudre, de grains, de fibres ou d'inclusions de taille
30 diverses, avec une résine carbonée, de préférence thermodurcissable.

Typiquement, on utilise comme inclusions du α -SiC de granulométrie variable allant de 0,1 à plusieurs dizaines de micromètres ; avantageusement, la taille des grains ne dépasse pas 100 μm . Ce carbure de silicium peut consister en l'un des quelconques carbure de silicium connus à ce jour. Une partie du α -SiC peut être remplacée par de
5 l'alumine, de la silice, du TiN, du Si_3N_4 ou d'autres solides inorganiques qui ne se décomposent pas et ne subliment pas aux température de synthèse du composite final. Avantageusement, au moins 50 % en poids des inclusions sont constitués de α -SiC.

Le solide constituant les inclusions ne se limite pas à une forme macroscopique
10 précise mais peut être utilisé sous différentes formes telles que poudre, grains, fibres. A titre d'exemple, pour améliorer les propriétés mécaniques du composite final, on préfère comme inclusions les fibres à base de α -SiC. Ces fibres peuvent avoir une longueur qui dépasse 100 μm .

15 Ces inclusions, dont au moins une partie doit être constituée de α -SiC, sont mélangées avec une résine carbonée, de préférence thermodurcissable, contenant une quantité donnée d'un précurseur du β -SiC, de préférence sous forme de poudre de granulométrie allant de 0,1 à plusieurs micromètres.

On obtient ainsi un matériau composite de type α -SiC / β -SiC, comprenant des
20 particules de α -SiC dans une matrice de β -SiC, qui n'a pas besoin de contenir d'autres liants ou additifs.

Dans un autre mode d'exécution particulier de la présente invention, un deuxième
25 traitement d'infiltration peut être effectué selon la même procédure décrite : trempage dudit matériau dans un moule contenant la résine, polymérisation puis finalement, traitement de carburation. Ladite résine doit contenir une quantité suffisante du précurseur de β -SiC, par exemple sous forme de poudre de silicium. Ce deuxième traitement permet d'améliorer la résistance mécanique et/ou de supprimer les problèmes inhérents à la présence d'une porosité non désirable une meilleure résistance aux
30 attaques de milieux corrosifs, notamment aux milieux fluorés, aux acides concentrés ou aux milieux alcalins.

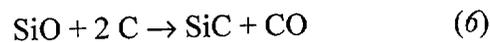
Il est à noter également que la matrice à base de β -SiC permet d'augmenter d'une manière significative la résistance à l'oxydation du composite via la formation lors de réaction avec l'oxygène une couche de silice superficielle qui joue le rôle de barrière de diffusion freinant ainsi les phénomènes d'oxydation du composite en profondeur.

5

Le traitement thermique est également simplifié car le composite peut être formé d'une manière indifférente soit sous vide dynamique soit sous atmosphère inerte, i.e. argon, hélium sans qu'il y ait besoin d'un contrôle précis de la pureté de la dite atmosphère, i.e. trace d'oxygène ou de vapeur d'eau présentes comme impuretés dans le gaz utilisé. De plus, la réaction de carburation procède par nucléation à l'intérieur même de la matrice carbone/silicium et de ce fait, est complètement indépendante de la dimension du composite à fabriquer.

Dans une variante préférée du procédé selon la présente invention le carbone et le silicium sont intimement mélangés de la manière suivante: la poudre de silicium (taille de grains moyenne d'environ 10 μm), est mélangée à une résine phénolique qui, après polymérisation, fournit la source de carbone nécessaire à la réaction de formation du β -SiC. Les inclusions sont mélangées ensuite avec la résine puis le tout est coulé dans un moule ayant la forme du composite final désiré. Après polymérisation le solide formé est transféré dans un four permettant de réaliser la carburation finale de la matrice. Durant la montée en température, l'oxygène de structure ou piégé dans la matrice réagit avec le silicium et le carbone pour former du SiO (équation (4)) et du CO (équation (5)) à l'intérieur même de la matrice solide. La carburation procède ensuite par réaction entre SiO et le carbone (6) ou CO avec Si (7) selon les équations suivantes:

25



30

Le fait que tous les constituants se trouvent intimement mélangés augmente d'une manière considérable le rendement final en SiC avec très peu de perte de silicium dans la phase gaz. La méthode de synthèse permet également de fabriquer du SiC avec une forme macroscopique prédéfinie et non sous forme d'une poudre fine comme c'était le cas avec les résultats de l'art antérieur.

Le procédé selon la présente invention permet de réaliser des matériaux ou composites avec une matrice à base de β -SiC pouvant contenir à l'intérieur des inclusions à base de carbure de silicium ou autres matériaux résistants à des utilisations en milieux agressifs, fortement acides ou basiques, et sous des fortes contraintes de températures.

Les avantages qui découlent de la présente invention sont nombreux par rapport aux procédés de l'art antérieur, et comprennent notamment les suivants :

(i) Le matériau selon l'invention peut être fabriqué avec un coût de revient relativement bas par rapport aux procédés connus, compte tenu des coûts des matières premières (résine constituant la source de carbone, poudre de silicium) et grâce à une économie non négligeable en énergie car le procédé selon l'invention peut être réalisé à des températures relativement basses, i.e. $\leq 1400^{\circ}\text{C}$, par rapport à celles utilisées dans l'art antérieur. Le nombre limité de matières premières permet également une réduction sensible du coût.

(ii) La mise en forme du mélange peut être effectuée de manière préférée avant la polymérisation par extrusion ou par moulage. Elle est facile compte tenu de la nature du matériau de départ, à savoir une matrice visqueuse à base de résine et de poudre de silicium, pouvant contenir de la poudre de α -SiC dispersée. Ceci permet de préformer le matériau dans des formes relativement complexes qui ne sont pas toujours faciles à obtenir avec les procédés connus. Alternativement, on peut mettre en forme la pièce par usinage après polymérisation de la résine, de préférence avant le traitement thermique (étape (d)).

(iii) La forte affinité chimique et physique entre les différents constituants du composite permet un meilleur mouillage des grains ou inclusions de α -SiC par la matrice à base de β -SiC. Cela est dû à leurs natures chimiques et physiques proches

malgré leur différente structure cristallographique, i.e. α -SiC (hexagonal) et β -SiC (cubique). Ces similarités proviennent essentiellement de la spécificité de la liaison chimique Si-C qui régit la plupart des propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la forte résistance aux agents corrosifs. Elles permettent également la réalisation de liaisons fortes entre les deux phases (matrice de β -SiC et inclusions) évitant les problèmes de rejet ou de décollement lors de l'utilisation sous contrainte. De plus, si des inclusions en α -SiC sont utilisées, celui-ci présente un coefficient de dilatation thermique très proche de celui de la matrice en β -SiC, permettant d'éviter la formation de contraintes résiduelles susceptibles d'apparaître au sein du composite lors du traitement thermique ou lors du refroidissement ; cela évite la formation de fissures qui pourraient être dommageables pour la pièce finie lors de son utilisation.

(iv) Dû à l'absence de liants présentant une plus faible résistance auxdits milieux corrosifs, le matériau ou composite selon l'invention présente une résistance extrêmement élevée aux milieux corrosifs, notamment aux milieux fluorés, aux acides concentrés ou aux milieux alcalins. Les pièces fabriquées en ce nouveau matériau ou composite selon l'invention permettent donc une meilleure économie d'utilisation. Plus particulièrement, dans un milieu agressif donné, la durée de vie des pièces selon l'invention est plus importante que celle des pièces à base de SiC connues. Cela améliore aussi la sécurité d'emploi des pièces en SiC, notamment leur étanchéité, et ouvre d'autres applications impossibles à envisager avec les matériaux à base de SiC selon l'état de la technique dont les liants ne sont pas chimiquement inertes.

(v) En faisant varier la nature chimique et physique des inclusions, le procédé selon la présente invention permet également de préparer d'autres types de composite ne contenant pas seulement que du carbure de silicium mais d'autres matériaux tels que l'alumine, la silice ou tous autres composés, pourvus qu'ils puissent être dispersés dans la résine et qu'ils ne soient pas altérés lors de la synthèse. L'ajout de ces inclusions autres que du α -SiC, dans une proportion variable, permet de modifier à volonté les propriétés mécaniques et thermiques du composite final, i.e. amélioration du transfert thermique, de la résistance à l'oxydation ou du colmatage de pores.

(vi) En faisant varier la proportion des inclusions, et notamment le pourcentage massique de α -SiC, on peut faire varier la résistance thermique et mécanique du matériau, en fonction de l'application visée.

Le matériau céramique ainsi obtenu a de très nombreuses applications. Il peut être utilisé, en particulier sous forme de plaques ou briques réfractaires, comme matériau de revêtement dans diverses applications relevant du génie thermique, du génie chimique et/ou du génie électrométallurgique devant répondre à fortes contraintes mécaniques et thermiques, et / ou en présence de liquides ou gaz corrosifs. Il peut être notamment utilisé dans des éléments constituant des échangeurs thermiques, des brûleurs, des fours, des réacteurs, ou des résistances de chauffage, notamment en milieu oxydant à moyenne ou haute température, ou dans les installations en contact avec des agents chimiques corrosifs. Il peut être utilisé également comme constituant dans certaines pièces utilisées dans les domaines de la technologie aéronautique ou spatiale et de transport terrestre. Il peut également être utilisé comme matériau entrant dans la fabrication des ustensiles utilisés comme support de creuset pour des applications hautes températures telles que la synthèse des barreaux de silicium monocristallin. Le matériau selon l'invention peut être utilisé comme revêtement intérieur de fours, tels que des fours de fusion d'aluminium, et comme garnissage de cuves d'électrolyse en sel fondu, par exemple pour la production d'aluminium par électrolyse à partir d'un mélange d'alumine et de cryolithe. Il peut également être utilisé comme composant d'un bouclier thermique dans un vaisseau spatial. Le matériau selon l'invention peut être utilisé aussi comme support de catalyseur, en particulier dans les industries chimiques ou pétrochimiques.

Des plaques en β -SiC selon l'invention, notamment celles qui ne renferment pas d'inclusions en α -SiC ou autres, peuvent être utilisés comme substrats pour composants électroniques. Le procédé selon l'invention permet également la fabrication de pièces de forme complexe, notamment par moulage, et de tubes.

Les exemples qui suivent illustrent différents modes d'exécution de l'invention et montrent ses avantages ; ils ne limitent pas la présente invention.

Exemples

Exemple 1:

On mélange dans un malaxeur 1500 g de poudre de silicium (granulométrie centrée sur 7 μm), 560 g noir de carbone (granulométrie centrée sur 20 nm) et 1000 g de résine phénolique.

La pâte ainsi obtenue est ensuite comprimée entre deux surfaces planes pour obtenir une plaque d'épaisseur de 3 mm. Cette plaque est durcie par chauffage à 200 °C pendant 3 heures. Lors de cette étape, on observe une perte de poids correspondant à environ 10 % du poids initial de mélange. La pièce obtenue est facilement manipulable et présente un aspect de surface lisse.

Ladite pièce est ensuite soumise à un chauffage progressif sous balayage d'argon à pression atmosphérique jusqu'à 1360 °C, puis elle est maintenue pendant une heure à cette température. On laisse enfin la pièce refroidir jusqu'à la température ambiante. Lors de cette étape, on observe une perte de poids correspondant à environ 13,5 % de la pièce durcie. L'aspect du matériau est noir car il contient encore environ 7 % de carbone libre. Celui-ci est ensuite éliminé par chauffage sous air à 700 °C pendant 3 h. La plaque présente alors une couleur grise caractéristique du β -SiC pur. La densité de cette plaque était de 1,2 g/cm³. Elle ne montrait pas de fissures.

Par un procédé très similaire, on a fabriqué des briques réfractaires en β -SiC avec une plus petite dimension supérieure ou égale à 15 cm, sans fissures.

Exemple 2 :

Cet exemple correspond à un mode d'exécution particulier de la présente invention. Il illustre d'une manière détaillée la synthèse et mise en forme d'un matériau composite α -SiC / β -SiC.

4,5 g de poudre de silicium (diamètre moyen des particules : environ 7 μm) sont mélangés avec 5,5 g d'une résine phénolique constituant la source de carbone nécessaire à la carburation pour former du β -SiC destiné à jouer le rôle de liant dans le composite final. On ajoute à ce mélange comme source d'inclusions 7 g de α -SiC sous forme de poudre.

L'ensemble est polymérisé sous air à 150°C pendant 2 h. La perte de poids au cours de cette polymérisation représente 20 % du poids du mélange initial avant introduction des inclusions de α -SiC. Le solide ainsi obtenu est soumis à un traitement thermique sous vide dynamique à 1300°C avec une pente de montée en température de 5 °C min⁻¹. Lors de la montée en température, la résine polymérisée se carbonise et conduit, à haute température, à un squelette carboné en contact intime avec les grains de silicium, ce qui facilite la synthèse du SiC. Le composite est maintenu à cette température pendant 2 h afin de transformer le mélange de carbone provenant de la résine carbonisée et le silicium en β -SiC. Le composite obtenu est refroidi ensuite avec l'inertie thermique naturelle du four jusqu'à la température ambiante.

Le produit ainsi obtenu est constitué d'agrégats de α -SiC dispersés de manière homogène dans une matrice à base de β -SiC ayant des propriétés physico-chimiques proches ou similaires de celles des composites à base d'agrégats de α -SiC dispersés dans une matrice d'alumine et de Si₃N₄. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage du composite après polymérisation et après carburation sont présentées sur la Figure 1. L'image à basse résolution (fig. 1A) montre clairement une dispersion homogène des grains de α -SiC à travers la matrice constituée de β -SiC généré par la réaction à 1300°C entre le carbone de la résine et le silicium.

On observe également la présence d'une porosité résiduelle dans le composite final. Cette porosité résiduelle a probablement pour origine des contractions ayant lieu au cœur de la résine lors de l'étape de polymérisation. Cette porosité résiduelle peut être éliminée en ajustant la pente de chauffe lors de l'étape de polymérisation ou en utilisant une résine différente. Le mouillage entre les deux phases peut être mieux visualisé par l'image de microscopie à plus fort agrandissement présentée sur la Figure 1B. Ce mouillage est expliqué par les propriétés physico-chimiques très proches des deux matériaux qui inhibent les problèmes de rejets lors du traitement thermique comme c'était le cas avec d'autres liants n'ayant pas le même coefficient de dilatation thermique que le carbure de silicium à protéger.

30

Cette manière de préparer les composites selon l'invention permet de faire varier dans une large gamme le pourcentage massique d' α -SiC de départ, afin d'adapter les

propriétés du composite, telles que sa résistance thermique et mécanique, aux applications visées.

Exemple 3 :

5 Cet exemple permet de mieux apprécier la résistance extrême du matériau composite (voir exemple 2) selon un mode de réalisation particulier de l'invention par rapport à un composite produit selon l'art antérieur. On a utilisé à cette fin comme milieu corrosif une solution de HF. Il est connu que les vapeurs ou liquides contenant de l'acide fluorhydrique sont extrêmement corrosifs pour les liants à base d'oxydes
10 céramiques, causant de sévères problèmes de destruction de la matrice. Les résultats sont présentés dans la Figure 2.

Conformément à ce qui était attendu le composite selon l'état de la technique α -SiC / liants à base d'oxydes et / ou nitrures (Figure 2A) est complètement détruit après le
15 traitement dans la solution d'HF entraînant la destruction complète de la matrice et seule de la poudre de α -SiC de départ est récupérée (Figure 2B). Le composite α -SiC / β -SiC selon l'invention demeure stable, et aucune modification apparente n'a été détectée après le traitement dans l'HF (Figures 2C et D). Cela illustre l'inertie chimique de la matrice à base de β -SiC vis-à-vis de la solution de HF.

20 Par des essais analogues, la demanderesse a constaté que le composite selon l'invention résiste également à des traitements en milieux basiques tels que la soude concentrée à chaud. Le composite selon l'état de la technique à base de α -SiC / liants à base d'oxydes et / ou nitrures est détruit après un traitement similaire, car la soude concentrée de la dissout les liants.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un matériau à base de carbure de silicium, comprenant
- 5 (a) la préparation d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant au moins un précurseur du β -SiC et au moins une résine carbonée ;
- (b) la mise en forme dudit mélange précurseur ;
- (c) la polymérisation de ladite résine,
- 10 (d) un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la carburation du précurseur du β -SiC et l'élimination des constituants organiques de la résine.
2. Procédé de fabrication d'un matériau à base de carbure de silicium, comprenant
- 15 (aa) la préparation d'un mélange dit « mélange précurseur » comprenant des inclusions, dont au moins une partie est constituée de α -SiC, au moins un précurseur du β -SiC et au moins une résine carbonée ;
- (b) la mise en forme dudit mélange précurseur ;
- (c) la polymérisation de ladite résine,
- 20 (d) un traitement thermique à une température suffisante pour permettre la carburation du précurseur du β -SiC et l'élimination des constituants organiques de la résine.
3. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, dans lequel le traitement thermique (étape (d)) est effectué à une température comprise entre 1100°C et 1500°C, préférentiellement entre 1200 °C et 1500 °C, plus préférentiellement entre 1250 °C et 1450 °C, et de façon encore plus préférentiellement entre 1250 °C et 1400 °C.
- 25
4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le précurseur du β -SiC est du silicium.
- 30
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le silicium est utilisé sous forme d'une poudre ayant un diamètre moyen compris entre 0,1 μm et 20 μm ,

préférentiellement entre 2 et 20 μm , et encore plus préférentiellement entre 5 et 20 μm .

- 5 6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la résine est une résine thermodurcissable.
7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la résine est sélectionnée parmi les résines phénoliques, acryliques ou furfuryliques.
- 10 8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la température de polymérisation de la résine (étape (c)) se situe entre 150 et 300°C, de préférence entre 150 et 250°C et plus préférentiellement entre 150 et 210°C.
- 15 9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que lesdits inclusions et / ou précurseurs se présentent sous forme de poudre, de grains ou fibres.
- 20 10. Procédé selon une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce qu'une partie desdites inclusions sont de l'alumine, de la silice, du TiN, du Si_3N_4 ou un mélange de ces composés.
- 25 11. Matériau composite à base de SiC, caractérisé en ce qu'il contient des inclusions, dont au moins une partie en α -SiC, dans une matrice de β -SiC.
12. Matériau selon la revendication 11, caractérisé qu'une partie desdites inclusions sont de l'alumine, de la silice, du TiN, du Si_3N_4 ou un mélange de ces composés.
- 30 13. Matériau selon une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'au moins 50 % desdites inclusions sont de l' α -SiC.

14. Matériau susceptible d'être obtenu par une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une densité d'au moins 1 g/cm^3 , préférentiellement d'au moins $1,2 \text{ g/cm}^3$ et encore plus préférentiellement supérieure à $1,5 \text{ g/cm}^3$.
- 5 15. Brique ou plaque réfractaire susceptible d'être obtenue par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10.
16. Utilisation d'un matériau ou d'une brique ou plaque selon une quelconque des revendications 11 à 15 comme revêtement de four de fusion d'aluminium.
- 10 17. Utilisation d'un matériau ou d'une brique ou plaque selon une quelconque des revendications 11 à 15 comme revêtement de cuve d'électrolyse pour la production d'aluminium.
- 15 18. Utilisation d'un matériau ou d'une brique ou plaque selon une quelconque des revendications 11 à 15 comme support de catalyseur dans les industries chimiques ou pétrochimiques.
- 20 19. Utilisation d'un matériau ou d'une plaque susceptible d'être obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 11 à 15 comme substrat dans des dispositifs électroniques.



Figure 1 (a)

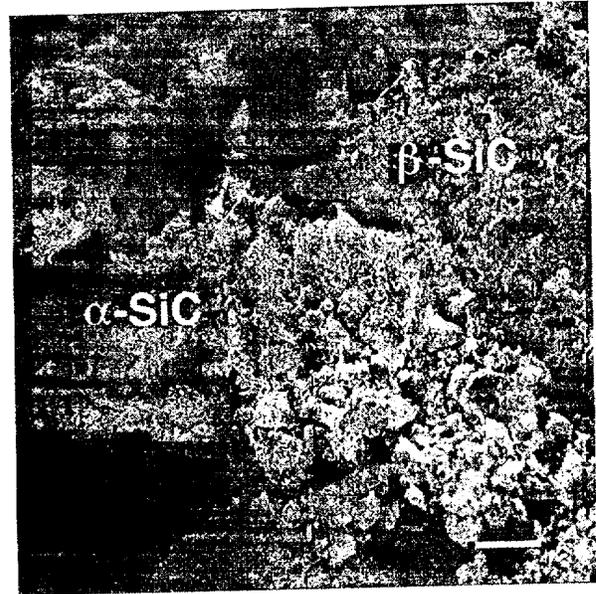


Figure 1 (b)

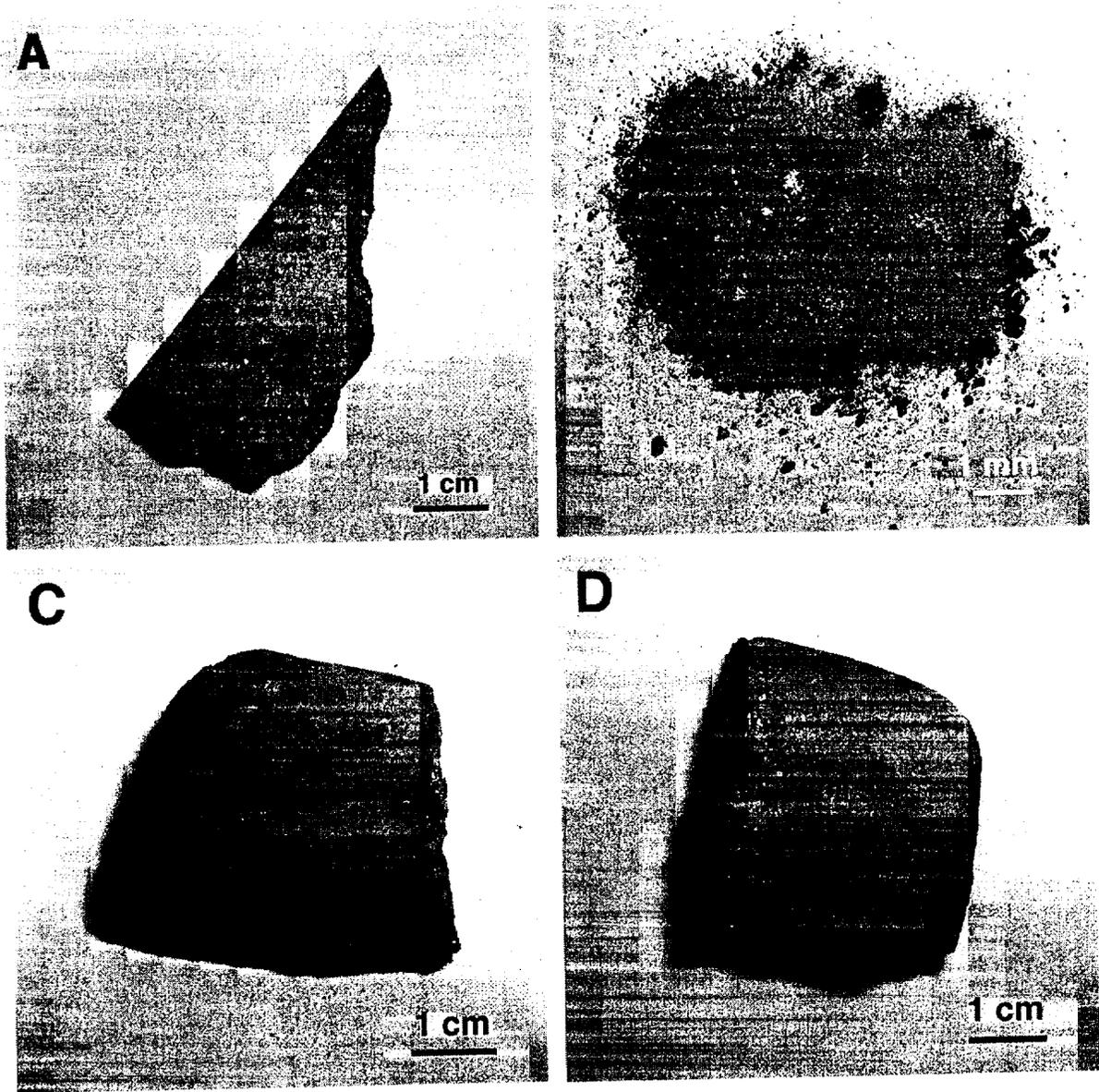


Figure 2