

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1001563A3

NUMERO DE DEPOT : 8800408

Classif. Internat.: C04B H01B

Date de délivrance : 05 Décembre 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Avril 1988 à 15h10
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INSTITUT NATIONAL INTERUNIVERSITAIRE DES
SILICATES, SOLS ET MATERIAUX (INISMa); CENTRE DE RECHERCHES DE L'INDUSTRIE BELGE DE LA
CERAMIQUE
avenue Gouverneur Cornez 4, 7000 MONS(BELGIQUE); avenue Gouverneur Cornez 4, 7000 MONS
(BELGIQUE)

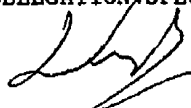
représenté(e)(s) par : KUBORN Jacques, OFFICE BIEBUYCK, Square Marie-Louise
40 Bte 19 - 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITES CERAMIQUE-CERAMIQUE, UTILES POUR APPLICATIONS ELECTRIQUES.

INVENTEUR(S) : Cambier Francis, rue de Bouleng 8, 7180 Ecaussines (BE); Chavepeyer Guy,
chaussée du Roelux 306, 7401 Soignies (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 05 Décembre 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

Composites céramique-céramique, utiles pour applications électriques

La présente invention concerne des composites céramique-céramique formés d'un composant conducteur de l'électricité et d'un composant isolant électrique.

05 "Conducteur de l'électricité" (ou plus brièvement ci-après "électroconducteur") et "isolant électrique" (ou plus brièvement ci-après "diélectrique") sont utilisés ici dans un sens purement technique, à savoir pour signifier que le composant considéré se comporte comme un conducteur, respectivement comme un diélectrique, dans l'application
10 particulière considérée, en particulier aux tensions électriques en jeu, sans se référer à un domaine particulier de résistivité.

Comme matériaux céramiques composites conducteur-diélectrique, on connaît à ce jour, d'une part des céramiques revêtues d'une couche conductrice par des procédés d'impression et/ou de métallisation, et
15 d'autre part les cermets, composites céramique-métal.

Ces matériaux présentent l'inconvénient d'une forte hétérogénéité des propriétés physico-chimiques - autres que l'hétérogénéité recherchée des propriétés d'électroconduction - avec une discontinuité franche à l'interface céramique-couche conductrice ou céramique-métal, qui
20 entraîne une fragilité dans cette zone, tandis que les propriétés globales de résistance du matériau (entre autres réfractarité et résistance aux milieux agressifs) sont bien sûr limitées à celles du composant le plus faible, en général la couche conductrice ou le métal.

Le but de l'invention est donc de fournir un matériau composite
25 formé d'une composant électroconducteur et d'un composant ou substrat diélectrique, du type céramique-céramique et présentant des caractéristiques physico-chimiques - autres que les propriétés d'électroconduction - aussi homogènes que possible, de façon à obtenir un matériau présentant une excellente résistance à des conditions
30 d'utilisation sévères.

Selon l'invention, ce but est atteint par un procédé de fabrication de matériaux céramiques constitués d'une matrice céramique essentiellement diélectrique, comportant au moins une zone électroconductrice, qui consiste à

35 - mettre une zone d'une matrice à base d'oxydes, destinée à former ladite zone électroconductrice, en contact avec un précurseur du

carbone,

- soumettre la matrice à un traitement thermique pour amener le précurseur du carbone à libérer du carbone, et faire réagir celui-ci avec au moins un oxyde de la matrice pour transformer, dans ladite zone, une couche du matériau de la matrice en une couche de carbure électroconducteur, stable.

05 Selon une autre caractéristique, le procédé consiste à mettre le précurseur du carbone en contact avec la matrice à l'état d'ébauche précuite, et à conduire le traitement thermique pour que l'étape de 10 carburation précède, ou soit concurrente, à une phase de densification du matériau de la matrice et du carbure formé.

Selon une autre caractéristique, le procédé consiste à appliquer le précurseur du carbone sur au moins une face de plusieurs ébauches précuites, et superposer ces ébauches et les soumettre au traitement de 15 carburation-densification, pour produire un matériau céramique composite comprenant plusieurs couches électroconductrices séparées par des couches de matrice isolante.

Selon une autre caractéristique, le traitement thermique est conçu pour favoriser la diffusion hors de la couche de carbure formée et vers 20 la matrice, des composants nuisant au caractère électroconducteur de ladite couche de carbure.

Selon une autre caractéristique, le matériau de la matrice est constitué d'un composant carburable essentiellement pur.

Selon une autre caractéristique, la matrice est constituée dudit 25 composant carburable en solution solide avec un ou plusieurs autres composants.

Selon d'autres caractéristiques, le précurseur du carbone est le carbone lui-même, ou une résine hydrocarbonée, libérant le carbone par pyrolyse.

30 Selon une autre caractéristique, le précurseur est mis en contact avec la matrice par dépôt suivant un dessin prédéfini, de manière à former la couche carburée électroconductrice suivant ledit dessin prédéfini.

Selon une autre caractéristique, le carbure électroconducteur est 35 un carbure de chrome, en particulier Cr_3C_2 , et la matrice est une solution solide d'oxyde de chrome et d'alumine.

Selon une autre caractéristique, on ajoute au précurseur du carbone une impureté connue pour rendre le carbure formé électroconducteur, lorsqu'il ne l'est pas par lui-même.

L'invention concerne encore un composite à base de matériau
05 céramique, constitué d'un composite céramique-céramique formé d'un composant céramique diélectrique servant de substrat, portant localement un composant céramique électroconducteur.

Selon une autre caractéristique du composite, le composant céramique électroconducteur est formé d'un carbure d'un élément dont l'oxyde est
10 présent dans le composant diélectrique.

Selon une autre caractéristique du composite, le composant électroconducteur constitue un mince couche en surface du composant diélectrique.

Enfin, selon encore une autre caractéristique du composite, il se
15 présente sous la forme d'un produit feuilleté à couches alternées de composant diélectrique et de composant électroconducteur.

D'autres aspects, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront de la description qui suit, et des dessins annexés, sur lesquels:

20 La figure unique est une vue schématique d'un bloc de matériau composite de l'invention, du type monocouche.

En se reportant au dessin, on y voit un bloc de matériau composite céramique-céramique de l'invention, constitué d'un substrat diélectrique 1 portant en surface une couche conductrice 2 (hachurée au dessin).

25 Bien que l'invention ne soit pas limitée à cette seule application, elle sera décrite ci-après en liaison avec un composite formé d'un substrat diélectrique d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et d'alumine (Al_2O_3), dans lequel est formé une couche électroconductrice de carbure de chrome (Cr_3C_2), composite qui a été particulièrement étudié par les inventeurs.

30 L'oxyde de chrome et l'alumine cristallisent tous deux dans le système hexagonal, selon le même groupe de recouvrement, et forment ainsi une solution solide continue sur toute l'étendue du diagramme température-composition; cette solution solide réfractaire présente d'autre part une très bonne résistance à la corrosion alcaline, et est
35 diélectrique, et il est apparu intéressant aux inventeurs d'étudier le composite particulier, formé d'un substrat d'oxyde de chrome-alumine,

dans lequel l'oxyde de chrome est localement transformé en carbure de chrome, par carburation, pour former une couche électroconductrice.

Selon ce mode de réalisation préféré de l'invention, il s'agit donc de réaliser une couche électroconductrice de carbure de chrome sur un
05 substrat diélectrique d'oxyde de chrome-alumine.

Un tel composite peut théoriquement être obtenu par différentes méthodes, par exemple

- carburation en surface du substrat fini, après densification de celui-ci;
- 10 - application de poudre de carbure de chrome sur le substrat à l'état d'ébauche, éventuellement précuite;
- application sur le substrat à l'état d'ébauche, éventuellement précuite, d'un composé susceptible de libérer du carbone dans les conditions de traitement, et traitement de réaction-densification.

15 Les inventeurs ont particulièrement suivi dans leurs essais la troisième méthode, à savoir traitement de carburation-densification d'un substrat revêtu ou imprégné localement d'un composé susceptible de libérer du carbone dans les conditions du traitement, en imposant la
20 condition supplémentaire que l'étape de carburation précède, ou soit au plus concurrente à l'étape de densification, mais ne lui soit pas postérieure, pour éviter des problèmes de limitations de la cinétique de la réaction, et d'épaisseur de la couche.

EXEMPLE

25 Dans cet exemple on a réalisé et testé un composite, utilisable comme élément chauffant, constitué d'un substrat en $(Cr, Al)_2O_3$, désigné par 1 au dessin, sur lequel se trouve une grille de Cr_3C_2 (désignée par 2 au dessin) en couche mince.

La technique utilisée est le "frittage réactif localisé", c'est-à
30 dire une réaction chimique dans une portion déterminée du volume du compact, suivie de la densification de l'ensemble.

Des plaquettes de $(Cr, Al)_2O_3$ précuites ont été imprégnées en surface (sur une épaisseur de $\pm 100 \mu m$) par une résine (résines furaniques FURCARB LP-340 et UP-440 de QO Chemicals). Elles ont ensuite
35 été cuites à $1550^\circ C$ pendant quatre heures en atmosphère non oxydante. Lors de la cuisson, la résine pyrolyse pour donner un carbone vitreux qui réagit à son tour. Dans les conditions expérimentales ci-dessus, le

matériau densifié.

Les échantillons composites obtenus après cuisson présentent une porosité ouverte nulle. L'analyse par diffraction RX a révélé la présence de Cr_3C_2 , seul carbure de chrome formé, à l'emplacement de la grille initiale en résine. L'épaisseur de la couche de carbure a été estimée à environ 100 μm par mesure au microscope optique. La résistance de la couche de Cr_3C_2 a été mesurée et vaut environ 20 ohms.

Des résultats obtenus au microscope électronique à balayage montrent une bonne liaison tridimensionnelle oxyde-carbure et permet d'augurer une bonne tenue mécanique à chaud.

L'estimation des performances électrothermiques du composite a été effectuée, et les résultats sont repris au tableau ci-après. La résistance de la couche conductrice à température ambiante est d'environ 10 - 20 ohms ce qui, en fonction des dimensions du réseau, correspond à une résistivité d'approximativement 10^{-2} ohm cm.

	U (V)	I (A)	P (W)	R (Ω)	T ($^{\circ}\text{C}$)
	4	0,33	1,2	12,1	20
	10	0,68	6,8	14,7	25
20	15	0,90	13,5	16,7	30
	20	1,14	22,8	17,5	45
	25	1,40	35,0	17,9	60
	33	3,25	107	10,1	200
	40	4,96	198	8,0	405
25	45	7,20	324	6,3	500
	50	9,90	495	5,0	640

Le composite a pu être maintenu sous tension et a chauffé à plus de 500 $^{\circ}\text{C}$ durant plusieurs heures. De tels essais répétés sur un même échantillon ont montré qu'il résistait bien à l'oxydation. La résistance électrique était conservée après le retour à la température ambiante. On peut remarquer que la résistance de la couche conductrice du composite diminue avec la température. Le comportement n'est donc pas métallique, mais se rapproche de celui des semi-conducteurs.

Le seul problème constaté a été l'oxydation des contacts électriques.

Dans cet exemple, on a donc réalisé un composite par recouvrement réactif d'un substrat en $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$ conduisant à la formation d'une

couche mince conductrice de Cr_3C_2 de 100 μm d'épaisseur, tandis que la résistivité du Cr_3C_2 calculée sur cette couche mince est de l'ordre de 10^{-2} ohm cm.

05 D'autre part, comme la température en surface a atteint et s'est maintenue à plus de 600°C dans l'air, la conductibilité observée ne peut être attribuée à un reste de carbone non consommé par la carburation de l'oxyde de chrome; en effet à une telle température, l'oxydation du carbone dans une couche aussi mince devrait être très rapide.

10 L'imprégnation peut être réalisée par exemple par application d'une résine fluide à la surface de l'ébauche, suivant le dessin choisi, suivie d'une aspiration à travers l'ébauche poreuse, pour accélérer le processus, et contrôler la profondeur de pénétration du précurseur.

Le précurseur du carbone, qui réduit directement l'oxyde, ou
15 produit localement, par pyrolyse, le carbone qui réduit ensuite l'oxyde, peut être par exemple, outre une couche de résine hydrocarbonée, une couche de poudre de graphite pressée, une couche de carbone appliquée par métallisation sous vide, ou tout composé analogue libérant du carbone réactif sous l'effet du traitement thermique.

20 Le carbure de chrome actuellement préféré par les inventeurs est Cr_3C_2 , qui est le plus stable, et sa formation préférentielle par rapport aux carbures plus riches en chrome (Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3) peut être renforcée par une surstoechiométrie en carbone, non préjudiciable à la qualité du composite.

25 Bien que l'on ait décrit dans l'exemple un produit composite monocouche, l'invention s'applique bien sûr sans difficulté à un produit multicouches, constitué d'une superposition de couches de substrat alternées avec des couches électroconductrices. Ceci peut être obtenu simplement en superposant des ébauches revêtues ou imprégnées du
30 précurseur de carbone.

De même, le procédé de l'invention s'applique à la carburation locale d'autres oxydes que la solution solide $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. Lorsque le carbure formé à partir de l'oxyde ou d'un oxyde du substrat n'est pas électroconducteur, mais peut être rendu électroconducteur par l'addition
35 d'impureté (comme SiC , WC , B_4C , etc.), l'impureté voulue peut par exemple être ajoutée à la couche de précurseur du carbone, pour que la couche de carbure formée soit électroconductrice.

D'autres variantes de produits composites apparaîtront encore à l'homme du métier, à la lecture de la description et des revendications, ainsi que d'autres applications que l'application comme élément chauffant, mentionnée à titre d'exemple.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de matériaux céramiques constitués d'une matrice céramique essentiellement diélectrique, comportant au moins une zone électroconductrice, caractérisé en ce qu'il consiste à

- 05 - mettre une zone d'une matrice à base d'oxydes, destinée à former ladite zone électroconductrice, en contact avec un précurseur du carbone,
- soumettre la matrice à un traitement thermique pour amener le
- 10 précurseur du carbone à libérer du carbone, et faire réagir celui-ci avec au moins un oxyde de la matrice pour transformer, dans ladite zone, une couche du matériau de la matrice en une couche de carbure électroconducteur, stable.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il
- 15 consiste à
- mettre le précurseur du carbone en contact avec la matrice à l'état d'ébauche précuite,
- conduire le traitement thermique pour que l'étape de carburation précède, ou soit concurrente, à une phase de densification du matériau
- 20 de la matrice et du carbure formé.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à
- appliquer le précurseur du carbone sur au moins une face de plusieurs ébauches précuites,
- 25 - superposer ces ébauches et les soumettre au traitement de carburation-densification, pour produire un matériau céramique composite comprenant plusieurs couches électroconductrices séparées par des couches de matrice isolante.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 30 caractérisé en ce que le traitement thermique comprend de favoriser la diffusion hors de la couche de carbure formée et vers la matrice, des composants nuisant au caractère électroconducteur de ladite couche de carbure.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 35 caractérisé en ce que le matériau de la matrice est constitué d'un composant carburable essentiellement pur.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice est constituée dudit composant carburable en solution solide avec un ou plusieurs autres composants.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, 05 caractérisé en ce que le précurseur du carbone est le carbone lui-même.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le précurseur du carbone est une résine hydrocarbonée, et la libération du carbone consiste en une pyrolyse de la résine.

10 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseur est mis en contact avec la matrice par dépôt suivant un dessin prédéfini, de manière à former la couche carburée électroconductrice suivant ledit dessin prédéfini.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, 15 caractérisé en ce que le carbure électroconducteur est un carbure de chrome, en particulier Cr_3C_2 , et la matrice est une solution solide d'oxyde de chrome et d'alumine.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter au précurseur du carbone une 20 impureté connue pour rendre le carbure formé électroconducteur, lorsqu'il ne l'est pas par lui-même.

12. Composite à base de matériau céramique, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un composite céramique-céramique formé d'un composant 25 céramique diélectrique servant de substrat, portant localement un composant céramique électroconducteur.

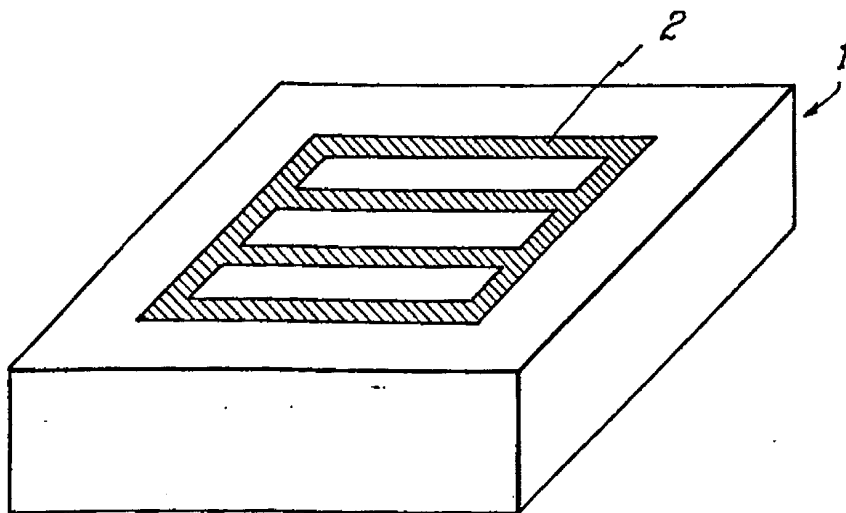
13. Composite selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composant céramique électroconducteur est formé d'un carbure d'un élément dont l'oxyde est présent dans le composant diélectrique.

14. Composite selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, 30 caractérisé en ce que le composant électroconducteur constitue un mince couche en surface du composant diélectrique.

15. Composite selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'un produit feuilleté à couches alternées de composant diélectrique et de composant 35 électroconducteur.

08800408

10





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800408
BO 923

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
Y	US-A-3 027 278 (F.G. REICK) * Colonne 5, lignes 7-16, 23-25; colonne 2, lignes 3-8; colonne 3, lignes 21-25 *	1, 8, 12, 14	C 04 B 41/87 H 01 B 1/00
Y	FR-A-2 266 930 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.) * Revendications 5, 6 *	1, 8, 12, 14	
X	EP-A-0 124 836 (K.K. TOSHIBA) * Résumé *	12	
A	EP-A-0 104 405 (IBM) * Résumé *	11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 04 B 41 C 23 C 16 C 23 C 14 H 01 B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19-12-1988		DAELEMANN P.C.A.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800408
BO 923

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/12/88
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 3027278		Aucun	
FR-A- 2266930	31-10-75	DE-A- 2502973	09-10-75
		GB-A- 1487260	28-09-77
		US-A- 4052738	04-10-77
		JP-A- 51001398	08-01-76
EP-A- 0124836	14-11-84	JP-A- 59203784	17-11-84
		US-A- 4614689	30-09-86
EP-A- 0104405	04-04-84	JP-A- 59056308	31-03-84
		US-A- 4451391	29-05-84
		CA-A- 1190043	09-07-85