

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 26064

(54)

Procédé d'élaboration d'une céramique dense en carbure de silicium.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 35/56, 35/64 // F 02 C 7/00.

(22)

Date de dépôt..... 19 octobre 1979.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE, résidant en
France.

(72)

Invention de : Daniel Broussaud.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Christian Lheureux, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé d'élaboration d'une céramique dense en carbure de silicium.

On connaît un procédé d'élaboration d'une céramique dense en carbure de silicium, décrit dans l'article technique intitulé "The influence of boron and carbon additions on the microstructure of sintered alpha silicon carbide" de W. Bocker et H. Hausner, extrait de la revue des Etats Unis d'Amérique "Powder metallurgy international" volume 10, n° 2, 1978, pages 87 à 89. Le matériau de départ utilisé dans ce procédé est une poudre de carbure de silicium du type alpha. Ce matériau additionné d'essence est d'abord soumis à un traitement à l'acide fluorhydrique, suivi de plusieurs lavages, en vue d'éliminer la silice et l'oxygène résiduel présents dans la poudre. La poudre ainsi obtenue est moulue dans un broyeur à billes d'acier puis traitée à l'acide chlorhydrique pour éliminer le fer laissé par le broyage. Elle subit ensuite un traitement thermique à 700°C pour enlever le carbone libre résiduel, puis un second traitement à l'acide fluorhydrique. Après un traitement thermique à 1200°C sous argon, on ajoute à la poudre successivement du bore amorphe et un produit carboné formé de polyphénylène dissous dans du benzène. Après élimination du benzène par ventilation d'air, on réalise un échantillon par pressage de la poudre imprégnée d'acide oléique dans une matrice d'acier, à une pression de 100 N/mm². L'échantillon est enfin fritté sous argon à une température de l'ordre de 2100°C.

Le procédé décrit ci-dessus présente l'inconvénient d'être compliqué. Il comporte en effet deux traitements chimiques à l'acide fluorhydrique, de longue durée. De plus, ces traitements chimiques ne permettent pas d'éliminer totalement l'oxygène résiduel de la poudre, ce qui diminue la densité de la céramique obtenue.

La présente invention a pour but de pallier ces inconvénients et de mettre en oeuvre un procédé plus simple et plus efficace pour élaborer une céramique dense de carbure de silicium.

La présente invention a pour objet un procédé d'élaboration d'une céramique dense en carbure de silicium consistant - à préparer un mélange contenant une poudre de carbure de silicium en phase alpha, une poudre de bore et un produit carboné

- 2 -

- et à fritter un échantillon de ce mélange sous atmosphère neutre à une température de l'ordre de 2100 degrés C. , caractérisé en ce que la préparation du mélange comporte un traitement thermique sous vide d'une poudre de carbure de silicium en phase alpha contenant de l'oxygène et de la silice, ce traitement étant effectué à une température comprise entre 1200 et 1400 degrés C, de manière à éliminer l'oxygène et la silice de cette poudre.

5
10 Selon une disposition particulière de l'invention, le bore contenu dans le mélange est ajouté à la poudre avant le traitement thermique.

Selon une autre disposition particulière de l'invention, le produit carboné faisant partie du mélange est une laque phénolique dissoute dans un solvant, cette laque étant ajoutée à la poudre après le traitement thermique.

15 Un mode de mise en oeuvre de l'objet de la présente invention est décrit ci-dessous à titre d'exemple.

On utilise au départ une poudre commerciale de carbure de silicium, de variété structurale alpha, obtenue par le procédé ACHESON. Cette poudre peut avoir par exemple une surface spécifique de $7 \text{ m}^2/\text{g}$, la
20 taille moyenne des grains étant de deux microns environ. Elle contient des impuretés comportant principalement de l'oxygène jusqu'à 4000 p.p.m; et des métaux divers combinés au carbone ou à l'oxygène jusqu'à 3000 p.p.m.

On ajoute à cette poudre un pour cent en poids de bore cristallisé pulvérent dispersé dans un liquide organique volatil tel que l'essence ou le cyclohexane.

La suspension ainsi obtenue est moulue dans un broyeur à billes d'acier. A titre indicatif, pour une suspension contenant 40 g de mélange de carbure de silicium-bore dans 140 cm^3 de cyclohexane,
30 le broyeur comporte 1,6 kg de billes en rotation à une vitesse de $190 \text{ t}/\text{mm}$ pendant 4 heures.

Après broyage les produits en suspension sont filtrés et séchés en étuve.

La poudre séchée ainsi obtenue contient une quantité assez
35 importante de fer provenant des billes et du corps du broyeur. Cette poudre subit donc un traitement à l'acide chlorhydrique dilué à chaud

- 3 -

jusqu'à élimination totale du fer, puis un lavage à l'eau désionisée.

La suspension résultant du lavage est décantée puis séchée en étuve après élimination de l'eau en excès. Dans les conditions particulières précisées ci-dessus, la poudre ainsi séchée présente
5 une surface spécifique de $13 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cette poudre est alors placée dans un creuset en carbone au centre d'un four à résistance de graphite. Le four est muni d'une pompe à vide qui permet d'abaisser la pression dans le four jusqu'à 5.10^{-6} Torr environ. On élève ensuite progressivement la température
10 du four de façon à atteindre une température maximale comprise entre 1200 et 1400°C au bout d'une heure.

Au cours de la montée en température on observe un dégagement gazeux provenant de la poudre, ce dégagement provoquant une remontée temporaire de la pression dans le four.

15 La température maximale est maintenue pendant une heure environ, puis on coupe l'alimentation électrique du four.

Après ce traitement thermique, le produit recueilli dans le creuset possède une surface spécifique qui n'est plus que de $4 \text{ m}^2/\text{g}$.

On réalise ensuite une suspension de cette poudre dans de l'eau
20 ou de l'alcool et on ajoute à cette suspension une laque phénolique dont l'extrait sec donne 60% de résidu carboné à la pyrolyse.

La suspension contenant la laque est placée dans une jarre en matière plastique, cette jarre contenant des billes d'acier revêtues de polytétrafluoréthylène, puis homogénéisée pendant une heure par
25 rotation de cette jarre.

La suspension est alors séchée dans un évaporateur rotatif, et la poudre ainsi obtenue est tamisée.

On met ensuite en forme un échantillon de la pièce de céramique à réaliser.

30 Cette mise en forme est réalisée par exemple par une méthode bien connue qui consiste à presser la poudre dans une matrice en acier à une pression de l'ordre de 2000 bars. La mise en forme peut aussi être réalisée par pressage isostatique dans un doigtier en caoutchouc ou par coulage, dans un moule en plâtre, d'une suspension
35 de la poudre dans de l'eau additionnée d'un matériau défloculant.

Cet échantillon est enfin fritté sous atmosphère d'argon à

- 4 -

une température de l'ordre de 2100°C pendant 30 minutes environ.

La pièce de céramique de carbure de silicium obtenue après frittage a une densité voisine de 95% de la densité théorique du carbure de silicium. Elle présente des propriétés chimiques et
5 mécaniques compatibles avec l'utilisation de ce matériau pour la fabrication des composants de turbines à gaz et de moteurs Diesel. Son module de rupture en flexion trois points est supérieur à 400 M Pa à 1400°C.

Par rapport au procédé selon l'art antérieur décrit dans l'article
10 précité, il apparaît que le procédé selon l'invention présente l'avantage de réaliser l'élimination de l'oxygène et de la silice présents dans la poudre initiale par un traitement thermique sous vide beaucoup plus simple et efficace que le traitement chimique à l'acide fluorhydrique utilisé dans l'art antérieur.

15 De plus l'addition de bore est réalisée avant le broyage, ce qui permet d'utiliser une poudre de bore à grains plus gros donc moins chère et de faire l'économie d'une opération de mélange.

Il convient de remarquer aussi que l'addition de carbone est réalisée sous forme d'une laque phénolique beaucoup moins chère que
20 le polyphénylène utilisé dans l'art antérieur. Cette laque est soluble dans des solvants tels que l'eau ou l'alcool qui ne dégagent pas de vapeurs nocives comme le benzène.

Enfin il n'est pas nécessaire, dans le procédé selon l'invention, d'incorporer un liant organique dans la poudre au moment de la mise
25 en forme de l'échantillon.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée au mode de mise en oeuvre décrit qui n'a été donné qu'à titre d'exemple. En particulier, on peut, sans sortir du cadre de l'invention, remplacer certains moyens techniques par des moyens équivalents.

- 5 -

REVENDEICATIONS

- 1/ Procédé d'élaboration d'une céramique dense en carbure de silicium consistant
- à préparer un mélange contenant une poudre de carbure de silicium
- 5 en phase alpha, une poudre de bore et un produit carboné
- et à fritter un échantillon de ce mélange sous atmosphère neutre à une température de l'ordre de 2100 degrés C. ,
- caractérisé en ce que la préparation du mélange comporte un traitement thermique sous vide d'une poudre de carbure de silicium en phase
- 10 alpha contenant de l'oxygène et de la silice, ce traitement étant effectué à une température comprise entre 1200 et 1400 degrés C, de manière à éliminer l'oxygène et la silice de cette poudre.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bore contenu dans le mélange est ajouté à ladite poudre avant le traitement
- 15 thermique.
- 3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la poudre de carbure de silicium additionné de bore est, avant le traitement thermique, mélangée à un liquide organique volatil, moulue dans un broyeur à billes d'acier et séchée en étuve.
- 20 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la poudre moulue et séchée subit, avant le traitement thermique, un traitement à l'acide chlorhydrique, suivi d'un lavage à l'eau.
- 5/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le produit carboné faisant partie du mélange est une laque phénolique, cette
- 25 laque dissoute dans un solvant étant ajoutée à la poudre après le traitement thermique.
- 6/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange est, avant le frittage, malaxé dans un broyeur à billes revêtues de polytétrafluorethylène, puis séché et tamisé.
- 30 7/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant est de l'eau.
- 8/ Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le solvant est l'éthanol.