

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 septembre 2008 (04.09.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/104656 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 35/573 (2006.01) **C04B 38/00** (2006.01)

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39
Quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050122

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
28 janvier 2008 (28.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0752927 29 janvier 2007 (29.01.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18
Avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BOUS-SANT-ROUX, Yves Marcel Léon** [FR/US]; 51 Solomon
Pierce Road, Lexington, Massachusetts 02420 (US). **POPA, Ana-Maria** [RO/FR]; 306 Route des Courses,
F-84300 Cavaillon (FR). **HARTLINE, Stephen D.**
[US/US]; 4 Old Salem Circle, Shrewsbury, Massachusetts
01545 (US). **MOSBY, Jostein** [NO/NO]; Venneslaveien
4, N-4619 Mosby (NO). **VELKEN, Sjur Vidar** [NO/NO];
Maltrostveien 3, N-4626 Kristiansand (NO).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(54) Title: METHOD FOR MAKING A SIC BASED CERAMIC POROUS BODY

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION D'UN CORPS POREUX CERAMIQUE A BASE DE SIC

(57) Abstract: The invention relates to a method for making a SiC-based porous refractory ceramic product by high-temperature baking and sintering from a fraction of fine SiC particles and a fraction of SiC particles of a larger size, said method being characterised in that, during a step preceding the high-temperature baking and sintering, the finest SiC particles are agglomerated while, during a second step, the granules thus obtained are added to the SiC powder including the particles with the largest size. The invention also relates to a porous SiC body re-crystallised essentially into a CC form, in particular a particle filter for automotive application, obtained by said method.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un produit céramique réfractaire poreux à base de SiC, par cuisson et frittage à haute température, à partir d'une fraction de particules fines de SiC et d'une fraction de particules de plus grande taille de SiC, ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans une étape préalable à la cuisson et au frittage à haute température, les plus fines particules de SiC sont agglomérées, puis dans une deuxième étape, les granules ainsi obtenus sont ajoutés à la poudre de SiC présentant des particules de plus grande taille. L'invention se rapporte également à un corps poreux en SiC recristallisé sous forme essentiellement CC, en particulier filtre à particules pour application automobile, obtenu par un tel procédé.



WO 2008/104656 A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UN CORPS POREUX CERAMIQUE A BASE DE SiC

La présente invention se rapporte au domaine des matériaux poreux à base de carbure de silicium, en particulier de carbure de silicium recristallisé. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un corps ou un élément constitué d'un tel matériau poreux et dont les caractéristiques de porosité, de taille de pores et de résistance mécanique sont améliorées. Un tel corps ou élément peut notamment être utilisé dans le domaine de la filtration ou des supports de cuisson ou des allumeurs céramiques par exemple.

Les matériaux céramiques ou réfractaires poreux à base de carbure de silicium ou SiC obtenus par frittage à haute température sont de plus en plus utilisés dans des applications où leur forte inertie chimique et leur réfractarité élevée leur permettent de résister à des sollicitations mécaniques importantes, en particulier thermomécaniques. Des exemples importants mais non limitatifs sont typiquement des applications comme le filtre à particules dans des lignes d'échappement de véhicules automobiles. Par exemple, l'augmentation de la porosité et en particulier de la taille moyenne des pores est ainsi en général recherchée pour les applications de traitement de filtration catalytique des gaz, le dépôt du revêtement catalytique au sein du matériau poreux étant rendu possible par le fait que le matériau

présente, après ledit dépôt, une porosité encore suffisante pour permettre la traversée des gaz sans perte de charge excessive.

Cependant, il a été observé, sur les corps poreux
5 constitués par de tels matériaux, des variations locales significatives de distribution de pores et de résistance mécanique. De tels défauts peuvent notamment apparaître en raison de variations locales de la température en certains points de l'élément lors de sa fabrication, ces variations
10 étant inhérentes à tout procédé de cuisson haute température et donc très difficilement contrôlables. Lorsque le matériau est fortement poreux, c'est-à-dire quand sa porosité ouverte est supérieure à 40%, voire 45% ou même 50%, ce phénomène est encore accentué et des zones de plus faible résistance
15 mécanique et/ou thermomécanique peuvent être à l'origine d'une détérioration rapide du matériau en service.

De façon identique pour un matériau destiné par exemple à être utilisé comme support de cuisson, il est important de maîtriser au mieux la porosité afin de diminuer la masse
20 thermique du support tout en préservant ses caractéristiques mécaniques et thermomécaniques.

En outre, de fortes variations de la distribution de tailles de pores dans le matériau constituant l'élément ont par ailleurs un effet néfaste dans les applications de
25 filtration de gaz ou de liquides car la perte de charge lors de la traversée de l'élément par le fluide est alors mal maîtrisée.

De même, une distribution de taille de pores non maîtrisée peut constituer un défaut critique qui limitera la durée de
30 vie d'un support de cuisson.

Afin de mieux maîtriser la microstructure et l'homogénéité d'un matériau poreux, le moyen le plus classique connu consiste à utiliser un porogène le plus souvent d'origine

organique, qui se décompose lors d'une étape de chauffage ou de la cuisson du matériau. Un tel procédé est par exemple décrit dans la demande EP 1 403 231. De façon connue, l'utilisation de porogène conduit cependant à dégager des gaz
5 toxiques et peut en outre provoquer des défauts dans le matériau tels que des micro-fissurations si l'élimination du porogène n'est pas parfaitement contrôlée. De tels défauts peuvent être très dommageables ensuite pour les propriétés et la résistance des corps poreux lors de leur utilisation, tout
10 particulièrement pour des filtres à particules dans une ligne d'échappement, soumis à des phases successives de filtration et de régénération ou pour un support de cuisson qui devra subir plusieurs cycles thermiques importants.

La dispersion de ces agents porogènes dans le mélange
15 préalable servant à la mise en forme du corps poreux est encore plus problématique lorsque la quantité de porogène ajoutée dépasse quelques pourcents poids du mélange total initial, c'est-à-dire en particulier lorsqu'un produit fortement poreux, au sens précédemment décrit, est recherché.
20 Dans le cas particulier des céramiques constituées essentiellement de SiC obtenu par recristallisation entre 1900 et 2300°C environ, il a en outre été observé que la présence de résidus liés à la décomposition du porogène tel que du carbone résiduel conduisait à une consolidation imparfaite du
25 matériau poreux lors de la cuisson.

D'un autre côté, il est aussi connu, pour accroître le diamètre moyen de pores du produit final, d'augmenter la taille des particules de SiC présentes dans le mélange de départ. L'utilisation de particules de grande taille, c'est-à-
30 dire typiquement dont le diamètre médian est supérieur à 20 microns, conduit cependant à une diminution du volume de pores et, dans des conditions de cuisson équivalente, à une chute assez rapide des propriétés mécaniques de l'élément après

cuisson. Par ailleurs il devient difficile, voire impossible, de déterminer une température de cuisson permettant de conserver à la fois un volume de pores, une distribution de tailles de pores et une résistance mécanique convenant à des applications telles que, par exemple, la filtration de gaz chauds dans une ligne d'échappement automobile.

Il existe donc un besoin pour un matériau poreux présentant d'une part un meilleur compromis en terme de diamètre de pores, de volume de porosité et de résistance mécanique, et d'autre part une variation plus faible de sa taille médiane de pores et de sa résistance mécanique, en fonction de la température de cuisson.

Le but de la présente invention est de fournir un tel matériau poreux présentant un compromis amélioré entre sa résistance mécanique et son degré de porosité. Plus particulièrement le but de l'invention est de proposer un nouveau procédé de fabrication d'un produit céramique ou réfractaire poreux à base de SiC, fritté à une température supérieure à 1600°C, permettant l'obtention d'un matériau présentant un compromis amélioré, par rapport aux procédés connus à ce jour, entre ses propriétés de porosité, en particulier sa porosité ouverte et/ou son diamètre médian de pores et ses propriétés de résistance mécanique.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un corps poreux à base de SiC fritté, comprenant les étapes suivantes :

- a) mélange d'une première poudre de particules de SiC, dont le diamètre médian est inférieur à 20 μm , dans un solvant tel que l'eau et en présence d'un liant,
- b) agglomération desdits particules pour constituer des granules dont la taille moyenne est comprise entre 5 et 500 μm ,

c) mélange des granules issus de l'étape b) avec une deuxième poudre de particules de SiC dont le diamètre médian est supérieur à 5 μm et au moins deux fois supérieur à celui de la première poudre, en présence d'un solvant tel que l'eau et
5 d'un liant, dans des proportions adaptées pour permettre la mise en forme du mélange,

d) mise en forme du mélange obtenu lors de l'étape c) pour obtenir un corps cru,

10 e) élimination du solvant et/ou des liants par traitement thermique et/ou par utilisation de micro-ondes,

f) cuisson du corps à une température de frittage comprise entre 1600°C et 2400°C, de préférence supérieure à 1700°C, voire supérieure à 1900°C, pour obtenir un corps poreux fritté.

15 Le procédé selon l'invention consiste donc à agglomérer dans une étape préalable les plus fines particules de SiC, puis à ajouter dans une seconde étape les granules ainsi obtenus à une poudre de SiC présentant des particules de plus grande taille, et permet avantageusement d'obtenir, après
20 cuisson et frittage à haute température, un produit céramique réfractaire poreux à base de SiC dont les caractéristiques de porosité et de résistance mécanique sont améliorées et peuvent être plus facilement contrôlées. Ainsi, le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un corps fritté poreux dont
25 une résistance mécanique relativement élevée est garantie, quelque soit la valeur désirée de sa porosité.

Avantageusement, le diamètre médian des particules de la première poudre de SiC est inférieur à 10 microns et de préférence inférieur à 5 μm , voire inférieur à 1 μm . Sans sortir
30 du cadre de l'invention, le diamètre médian des particules de la première poudre de SiC peut être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, voire de l'ordre de quelques nanomètres, par exemple de l'ordre de 1 à 100 nm.

Selon un mode possible de réalisation de la présente invention, ladite première poudre de SiC peut être constituée de plusieurs fractions différant par le diamètre médian des particules les constituant. Par exemple, une des fractions
5 constituant la première poudre peut être constituée de particules dont le diamètre médian est de l'ordre de 1 à 20 microns et une autre fraction constituée de particules de taille nanométrique, au sens précédemment décrit.

Le diamètre médian des particules constituant la deuxième
10 poudre de SiC peut être compris entre 5 et 50 μm , et de préférence compris entre 5 et 20 μm . En dessous de 5 μm , il n'a été observé de différence significative par rapport à des matériaux poreux obtenus selon les procédés classiques. Au dessus de 50 μm , la résistance mécanique du corps poreux chute
15 très fortement.

Par exemple, dans un procédé selon l'invention, le diamètre médian des particules de SiC de la deuxième poudre est au moins cinq fois supérieur au diamètre médian des particules de SiC de la première poudre et de préférence au
20 moins dix fois supérieur.

Typiquement, l'étape b) d'agglomération est effectuée dans des conditions permettant l'obtention de granules dont la taille moyenne est comprise entre 5 et 200 μm , de préférence entre 10 et 100 μm et de manière très préférée entre 10 et 50
25 μm . Lorsque la taille des granules est trop faible, aucun effet technique n'a été observé. Lorsque la taille moyenne des granules dépasse 200 μm , par exemple jusqu'à 500 μm , la résistance mécanique du produit poreux final devient significativement plus faible, la diminution de la résistance
30 mécanique à la rupture en flexion observée étant de l'ordre de 5 à 10 MPa.

En général, dans le mélange de l'étape c), la fraction de granules représente entre 95 et 5% poids du mélange sec et de préférence entre 90 et 10% poids du mélange sec.

Notamment afin d'augmenter les propriétés de conductivité électrique du corps poreux ou de renforcer la résistance mécanique du corps poreux, la poudre de SiC peut être du SiC dopé par de l'Aluminium.

Typiquement, le liant utilisé pour la fabrication des granules, en particulier lors des étapes a) et/ou c) est par exemple une résine thermodurcissable choisie parmi les résines époxyde, silicone, polyimide, polyester ou de préférence la résine phénolique, un PVA ou une résine acrylique de préférence choisies pour des raisons liées au respect de l'environnement. La nature du liant et sa quantité sont en général choisies en fonction de la granulométrie des poudres de particules fines de SiC de départ et de la taille souhaitée de granules de SiC obtenus après agglomération. Le liant doit permettre d'assurer une tenue mécanique suffisante pour que les granules ne soient pas dégradés avant le traitement thermique de déliantage (étape e)) et en particulier lors de la mise en forme (étape d)).

Le liant du type résine acrylique a par exemple l'avantage de conduire à une barbotine de SiC avant agglomération des granules de faible viscosité, à composition de granules et procédé d'agglomération identiques, et conduit par la suite à des granules très homogènes présentant notamment une meilleure cohésion sous l'effet des contraintes de mise en forme du mélange avec un solvant tel que l'eau lors de l'étape c) du présent procédé. Ceci présente un avantage particulier par exemple lorsque les granules comportent des germes constitués par les grains d'une troisième poudre de particules de SiC de diamètre supérieur à celui de la première poudre de SiC mais inférieur à celui de la deuxième poudre de SiC, telles que

définies précédemment. Le liant organique peut aussi selon l'invention être associé à un liant de type minéral ou organo-minéral comprenant typiquement un élément tel que l'aluminium et/ou le silicium. Dans certaines réalisations de l'invention, on pourra également n'utiliser qu'un liant de type minéral ou organo-minéral. En présence de tels liants et lorsque le traitement thermique est effectué sous atmosphère oxydante, le traitement thermique est alors adapté selon des techniques de routine pour limiter l'oxydation des plus fines particules de SiC.

Selon l'invention, il est également possible d'ajouter des dispersants ou des défloculants au liant dans les étapes a) et/ou c).

Ces dispersants ou défloculants ont pour fonction d'éviter l'agglomération des poudres dans la suspension, avant par exemple le traitement thermique permettant l'élimination du solvant. Selon l'invention il est possible d'utiliser tous les dispersants connus, du type ioniques purs, par exemple les polyphosphates métalliques ou du type à effet stérique seulement, par exemple les polyméthacrylates de sodium ou combinant les deux fonctions dès lors que leur quantité reste faible par rapport à la quantité de particules de SiC (c'est-à-dire typiquement moins de 1 % de la masse des particules). Sans sortir du cadre de l'invention, les granules peuvent aussi comporter des additifs de frittage tels que par exemple dans le groupe du Si et/ou de l'Aluminium et/ou du Bore et/ou une poudre de carbone et/ou d'autres poudres par exemple à base d'oxydes réfractaires ou de métaux alcalins ou de terres rares. Ces additifs peuvent contribuer à augmenter la cohésion des granules après traitement thermique et avant ajout dans le mélange de fabrication du corps poreux et contribuer à l'amélioration des caractéristiques mécaniques du corps poreux. Un additif de type AlN, avec ou sans traitement

thermique préalable des granules, est un additif préféré. Un additif de type fumée de silice, avec ou sans traitement thermique préalable des granules, est également un additif préféré.

5 Typiquement l'étape b) d'agglomération peut être mise en œuvre :

- de préférence par atomisation ou un autre procédé faisant intervenir une pulvérisation au travers d'au moins une buse d'une suspension colloïdale (ou barbotine) au sein d'un
- 10 contenant dans lequel est insufflé un jet d'air chaud ou de gaz inerte sous pression, de manière à obtenir des agrégats homogènes de grains de poudre céramique enrobés par des produits organiques,
- par granulation, l'agglomération des grains de poudre
- 15 céramique se réalisant par malaxage et séchage d'un mélange humide au sein d'un malaxeur.

En particulier dans le cas de l'atomisation, des paramètres tels que la taille, et notamment le diamètre de la buse d'entrée de la barbotine et du fluide de séchage, la

20 pression du jet du fluide de séchage et l'injection de la barbotine, la vitesse de la rotation des buses lorsque celles-ci sont mobiles, seront réglées selon les techniques de l'art bien connues dans le domaine pour ajuster la forme, la taille moyenne et la distribution de taille des granules recherchée.

25 De préférence, les granules utilisés au cours de l'étape c) sont sélectionnés afin que leur population présente une dispersion de taille relativement étroite autour d'une taille moyenne. Cette sélection est par exemple effectuée grâce à un procédé de sélection par criblage ou classification des

30 granules, après leur procédé de fabrication. Il a en effet été observé par le demandeur qu'une taille de granules pas ou peu dispersée autour d'une valeur moyenne conduisait au final à l'obtention d'un produit plus homogène en terme de

microstructure, offrant de meilleures caractéristiques de porosité et de résistance mécanique. Par exemple, l'écart type autour de la valeur médiane des diamètres de particules de la fraction, est de l'ordre au maximum de 15%.

5 Les granules sont de préférence poreux et de porosité comprise entre 5 et 95 %. Après séchage et/ou traitement thermique, les granules selon l'invention présentent avantageusement une teneur d'humidité résiduelle inférieure à 1%. Selon l'invention, dans le mélange de l'étape c), la
10 fraction de granules représente entre 95 et 5% poids et de préférence entre 90 et 10% poids du mélange sec. La masse de granules est typiquement comprise entre 5 et 100 % en poids du mélange (mesuré sur un échantillon sec) avant la mise en forme (étape d)).

15 Lors de l'étape c), des agents liants et/ou plastifiants peuvent être ajoutés. Ceux-ci sont par exemple choisis parmi la gamme des polysaccharides et dérivés de celluloses, les PVA, les PEG, voire des dérivés de lignones ou des agents de prise chimique tels que l'acide phosphorique ou le silicate de
20 soude dès lors que ceux-ci sont compatibles avec le procédé de cuisson. Le demandeur a observé que la rhéologie du mélange plastique ainsi obtenu pouvait être facilement contrôlée par des expérimentations de routine, y compris pour des ajouts d'eau conséquents. Bien que cela ne soit pas nécessaire selon
25 l'invention, il est possible d'ajouter au mélange des porogènes, mais dont la quantité est fortement réduite par rapport aux procédés de l'art antérieur.

La mise en forme du produit poreux (étape d)) est réalisée de préférence de manière à réaliser des pièces de forme
30 variées selon toute technique connue, par exemple par pressage, extrusion, vibration et/ou moulage, par coulage sous pression ou non par exemple en moule poreux plâtre ou résine. La taille des granules et de la fraction de particules de SiC

constituant la deuxième poudre est adaptée selon les techniques en vigueur à l'épaisseur de la pièce à réaliser de manière à assurer les propriétés de porosité, de résistance mécanique et d'aspect nécessaires pour l'application
5 recherchée. En outre, il a été observé que la réduction du taux de fines, agglomérées sous forme de granules selon l'invention, permettait d'éviter le bouchage des moules lors d'un coulage ou réduisait les effets de délamination dans le cas des mélanges de pressage.

10 L'élimination du solvant au cours de l'étape e) peut être obtenu par un traitement thermique ou alternativement par l'utilisation de micro-ondes, pendant un temps suffisant pour amener la teneur en eau non liée chimiquement à moins de 1 % en masse. Bien entendu, d'autres moyens équivalents connus
15 peuvent être envisagés sans sortir du cadre de la présente invention.

L'élimination du liant ou déliantage (étape e) est effectuée de préférence sous air et à une température de préférence inférieure à 700°C, de manière à assurer une tenue
20 mécanique suffisante avant le frittage et éviter une oxydation incontrôlée du SiC.

La cuisson est réalisée à haute température, c'est-à-dire à une température supérieure à 1600°C, de préférence supérieure à 2100°C mais inférieure à 2400°C. De préférence,
25 ladite cuisson est menée sous atmosphère non oxydante, par exemple d'Argon.

L'invention se rapporte en outre à un corps poreux en SiC recristallisé, sous forme essentiellement α , obtenu par un procédé tel que précédemment exposé et à son utilisation comme
30 structure d'un filtre à particules dans une ligne d'échappement d'un moteur diesel ou essence ou comme support de cuisson ou allumeur céramique.

Par comparaison avec un corps poreux de même forme et dont les caractéristiques de porosité sont comparables, mais obtenu selon un procédé antérieur dans lequel la porosité est obtenue exclusivement par des ajouts de porogène, le corps poreux
5 réalisé selon le présent procédé, incluant une étape de granulation pouvant être menée sans apport de porogène, présente les avantages suivants:

- une valeur caractéristique MOR×PO (module de rupture en flexion multiplié par le volume de porosité ouverte)
10 plus élevée traduisant un meilleur compromis entre les propriétés de porosité et les propriétés de résistance mécanique,
- un diamètre de pores médian et une résistance mécanique variant moins fortement en fonction de la température
15 finale de la cuisson.

Par comparaison maintenant avec un corps poreux de même forme, de porosité similaire obtenu par un procédé dans lequel la forte porosité est obtenue par l'introduction dans le
20 mélange initial d'une fraction de particules de plus grande taille, sans ajout de porogène, le corps poreux obtenu selon le présent procédé présente des caractéristiques de résistance mécanique significativement plus fortes. De façon décisive, on observe que la valeur du produit MOR×PO (module de rupture en
25 flexion multiplié par le volume de porosité ouverte), qui traduit un meilleur compromis entre résistance mécanique et porosité, est également beaucoup plus élevée pour le corps poreux selon l'invention.

Il a été aussi observé, dans le cas plus spécifique des
30 produits céramiques SiC obtenus par recristallisation, que l'usage de granules obtenus par agglomération des plus fines particules de SiC, associé à l'utilisation d'une fraction de particules de SiC de plus grosse taille, permettait

d'augmenter et de contrôler la porosité ouverte et le diamètre médian de pores, tout en maintenant la résistance mécanique du matériau.

5 Les avantages décrits précédemment sont illustrés par les exemples non limitatifs qui suivent, illustrant certains modes de réalisation de l'invention. Les exemples qui suivent permettent une comparaison avec les produits obtenus selon les procédés antérieurs.

10

Plus particulièrement, les exemples 1, 2, 3 et 2bis illustrent des exemples comparatifs. Les exemples 4 à 12 sont des exemples selon l'invention.

Dans tous les exemples, les granules ont été préparés à partir
15 d'un mélange de 50% en poids d'une poudre de carbure de silicium de diamètre médian de 0,5µm et 50% en poids d'eau, auquel a été ajouté 5% en masse de PVA.

Dans le cas particulier de l'exemple 11 les granules D ont été réalisés avec une poudre de carbure de silicium dopée à 1%
20 d'Al. Dans le cas particulier de l'exemple 12, 8% en poids, exprimé en pourcentage de la teneur massique totale en carbure de Silicium des granules, a été substituée par une poudre de carbure de Silicium de taille nanométrique présentant une surface spécifique de 60m²/g.

25 La température de l'air chaud de l'atomiseur utilisé pour l'étape de granulation a été réglée à 180°C tandis que la température des gaz au niveau de l'extraction était de 80°C. Le débit d'air était de 3000Nm³/h. Le diamètre de la buse de pulvérisation de la barbotine était de 1mm pour une pression
30 d'injection de 30 bars. Les granules produits sont de forme quasiment sphérique et présentent une taille moyenne de 100µm environ. Une classification par tamisage vibrant a permis de sélectionner trois fractions granulométriques différentes, de

diamètres moyens sensiblement égaux à 20 μ m (fractions A, D, E), 30 μ m (fraction B) et 45 μ m (fraction C).

5 Les mélanges ont été réalisés selon les compositions massiques précisées dans le tableau 2 ci-joint avec différentes tailles moyennes de granules, différents diamètres médians de poudres de SiC, avec un ajout de liant plastifiant de type methylcellulose, et selon les cas avec un ajout de porogène organique de type polyéthylène. Les mélanges ont malaxés
10 pendant 10 minutes en présence d'eau dans un malaxeur jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. La pâte est étirée pendant 30 minutes afin de rendre la pâte plastique et permettre la désaération du mélange.

Les ajouts d'eau, de porogène et de liant-plastifiant sont
15 exprimés dans le tableau 1 par rapport à la masse de mélange sec.

Dans le cadre des exemples 1 et 4, des barrettes ont été extrudées au moyen d'une filière de forme rectangulaire de dimensions intérieures sensiblement de 6mm et 8mm, de manière
20 à réaliser des pièces parallélépipédiques de 6mm×8mm×60mm.

Dans le cadre des autres exemples, des monolithes en forme de nid d'abeille ont été extrudés au moyen d'une filière de forme adaptée permettant d'obtenir les caractéristiques dimensionnelles de la structure après extrusion selon le
25 tableau 1 suivant :

Géométrie des canaux et du monolithe	carrée
Densité de canaux	180 cpsi (canaux par inch carré, 1 inch = 2,54 cm,) soit 27,9 canaux/cm ²
Epaisseur des parois interne	350 µm
Epaisseur de parois externe moyenne	600µm
Longueur	17,4 cm
Largeur	3,6cm

Tableau 1

Selon les techniques de l'art, par exemple décrites dans les brevets EP 1 403 231, EP 816 065, EP 1 142 619, EP 1 455 923 ou encore WO 2004/090294, ces produits extrudés ont été séchés à 110°C, déliantés à 600°C/air et cuits sous Argon à haute température selon un palier de 6h.

Des caractéristiques de porosité et de résistance mécanique ont été déterminées sur des barrettes ou des monolithes et sont exprimées dans le tableau 2 en fonction de la température maximale de cuisson.

La porosité ouverte est mesurée sur les barrettes et les monolithes extrudés en forme de nid d'abeille par immersion et vide selon la norme ISO5017. Le diamètre médian de pores est mesuré par porométrie au mercure.

La force à la rupture MOR est mesurée à température ambiante pour chaque exemple sur 10 éprouvettes correspondant à des éléments unitaires (monolithes) d'un même lot de fabrication de dimensions 17,4 cm de longueur et 36mm de largeur. Le montage en flexion 4 points est réalisé avec une distance de 150 mm entre les deux appuis inférieurs et une distance de 75 mm entre les deux poinçons supérieurs typiquement selon la norme ASTM C1161-02.c. Des caoutchoucs sont placés sur les

poinçons afin d'éviter une initiation de fissures par compression sur la face supérieure de l'éprouvette, ce qui pourrait perturber la qualité des mesures. La vitesse de descente du poinçon est constante de l'ordre de 10mm/min.

- 5 La force à la rupture sur barrettes est mesurée sur des échantillons extrudés de dimensions 6×8mm² et de longueur 60 mm en flexion 3 points selon la norme ISO5014. Les principales caractéristiques et résultats obtenus pour les filtres selon les exemples 1 à 12 sont regroupés dans le tableau 2.

10

La comparaison des exemples 4 et 1 montre une amélioration significative du compromis résistance/porosité, mesuré par le facteur (MOR×PO) ainsi qu'une variation moindre des caractéristiques de porosité, de diamètre médian de pores et

15 de résistance mécanique en fonction de la température de cuisson, lorsque qu'un procédé selon l'invention est mis en œuvre.

La comparaison des exemples 5 et 3 montre qu'un meilleur compromis porosité/résistance mécanique est obtenu lorsqu'un

20 procédé selon l'invention est utilisé, par rapport à un procédé antérieur incluant l'utilisation de fortes quantités de porogènes.

La composition de référence 2 ne permet pas d'obtenir un produit céramique de forte porosité, la porosité ouverte étant

25 inférieure à 40%.

Les exemples 5, 5bis, 6 et 7 montrent des variantes de l'invention en fonction de la taille de granules et de la composition granulométrique.

L'exemple 8 montre, de façon surprenante et par comparaison

30 avec l'exemple 2bis, que la résistance mécanique des corps poreux obtenu selon l'invention peut être sensiblement maintenue, même si la taille des particules de SiC constituant la deuxième poudre est augmentée. Les résultats des tests de

l'exemple 8, reportés dans le tableau ci-joint montrent en particulier qu'un diamètre moyen de pore très important peut être obtenu selon l'invention sans dégradation sensible des propriétés mécaniques du corps poreux.

- 5 Les exemples 9 et 10 montrent qu'une proportion élevée de granules selon l'invention permet d'obtenir un produit dont la porosité est très élevée tout en maintenant une résistance mécanique satisfaisante.

- 10 Les exemples 11 et 12 permettent d'obtenir des monolithes avec des propriétés sensiblement similaires à l'exemple 5bis, mais à une température de cuisson plus faible.

	référence	invention	référence	référence	invention	invention	invention	invention	référence	invention	invention	invention	invention	invention
	1	4	2	3	5	5 bis	6	7	2 bis	8	9	10	11	12
compositions massiques	mélange sans granules avec PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange sans granules avec PFA	mélange sans granules avec PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange sans granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA	mélange avec granules sans PFA
	barettes	barettes	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe	monolithe
									70	70				
poudre de SiC d ₅₀ =35µm														
poudre de SiC d ₅₀ =10µm	70	70	70	70	70	70	70	50			25	25	70	70
fines SiC d ₅₀ =0,5µm	30		30	30	10	10	10	20	30	10	10	10	10	10
fines de SiC, granules A (taille moyenne=20µm)		30				20								
fines de SiC, granules B (taille moyenne=30µm)											65			
fines de SiC, granules C (taille moyenne=45µm)					20			30		20		65		
fines de SiC, granules D avec SiC dopé Al (taille moyenne=20µm)							20						20	
fines de SiC, granules E avec ajout de poudre nano (taille moyenne =20µm)														
porogène de type polyéthylène D ₅₀ =25µm	+5			+5										
additif de mise en forme de type méthacellulose	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10	+10
ajout d'eau%	+22	+22	+22	+22	+20	+21	+25	+20	+28	+23	+24	+25	+23	+24
après cuisson 2000°C/Ar/6h														
PO % (PO=porosité)	46,5	49											46	45,5
D50 des pores µm	6,5	8,7											9	9,5
MOR (MPa)	20	24											30	29
MOR*PO (Mpa.%)	977	1205											1380	1320
après cuisson 2100°C/Ar/6h														
PO %	49	50,6	35	46	42	45	45	49	37	47	61	60		
D ₅₀ des pores µm	12,5	14,0	10,0	14,0	12,0	13,0	15,0	17,0	35,0	41,0	23,5	24,0		
MOR (MPa)	25	30	22	18	25	23	20	21	7	20	29	27		
MOR*PO (Mpa.%)	1225	1518	770	828	1050	1035	900	1029	259	940	1769	1620		
après cuisson 2200°C/Ar/6h														
PO %	51	51												
D ₅₀ des pores µm	19,0	23,1												
MOR (MPa)	34	35												
MOR*PO (Mpa.%)	1734	1785												
variation en fonction de la température de cuisson														
moyenne de PO %	48,8	50,2												
moyenne de D ₅₀ des pores µm	12,7	15,3												

Tableau 2

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un produit céramique réfractaire poreux à base de SiC, par cuisson et frittage à haute température, à partir d'une fraction de particules fines de SiC et d'une fraction de particules de plus grande taille de SiC, ledit procédé étant caractérisé en ce que, dans une étape préalable à la cuisson et au frittage à haute température, les plus fines particules de SiC sont agglomérées, puis dans une deuxième étape, les granules ainsi obtenus sont ajoutés à la poudre de SiC présentant des particules de plus grande taille.
2. Procédé de fabrication d'un corps poreux à base de SiC fritté selon la revendication 1, comprenant les étapes suivantes :
 - a) mélange d'une première poudre de particules de SiC, dont le diamètre médian est inférieur à 20 μm , dans un solvant tel que l'eau et en présence d'un liant,
 - b) agglomération desdits particules pour constituer des granules dont la taille moyenne est comprise entre 5 et 500 μm ,
 - c) mélange des granules issus de l'étape b) avec une deuxième poudre de particules de SiC dont le diamètre médian est supérieur à 5 μm et au moins deux fois supérieur à celui de la première poudre et en présence d'un solvant tel que l'eau et d'un liant, dans des proportions adaptées pour permettre la mise en forme du mélange,
 - d) mise en forme du mélange obtenu lors de l'étape c) pour obtenir un corps cru,
 - e) élimination du solvant et/ou des liants par traitement thermique et/ou par utilisation de micro-ondes,

f) cuisson du corps à une température de frittage comprise entre 1600°C et 2400°C pour obtenir un corps poreux fritté.

- 5 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le diamètre médian des particules de la première poudre de SiC est inférieur à 10 microns de préférence inférieur à 5 μm , et de manière très préférée inférieur à 1 μm .
- 10 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel le diamètre médian des particules de la deuxième poudre de SiC est compris entre 5 et 50 μm et de préférence compris entre 5 et 20 μm .
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, dans lequel le diamètre médian des particules de SiC de la deuxième poudre est au moins cinq fois supérieur au diamètre médian des particules de SiC de la première poudre et de préférence au moins dix fois supérieur.
- 20
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5, dans lequel l'étape b) d'agglomération est effectuée dans des conditions permettant l'obtention de granules dont la taille est comprise entre 5 et 200 μm , de préférence entre
- 25 10 et 100 μm et de manière très préférée entre 10 et 50 μm .
7. Procédé selon l'une des 2 à 6, dans lequel, dans le mélange de l'étape c), la fraction de granules représente
- 30 entre 95 et 5% poids du mélange sec et de préférence entre 90 et 10% poids du mélange sec.

8. Procédé selon l'une des 2 à 7, dans lequel ladite première poudre de SiC est constituée de plusieurs fractions différant par le diamètre médian des particules les constituant, une des fractions étant constituée de particules dont le diamètre médian est de l'ordre de 1 à 20 microns et une autre fraction étant constituée de particules de taille nanométrique.
9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, dans lequel le liant utilisé lors des étapes a) ou c) est choisi dans le groupe constitué par les résines thermodurcissables, en particulier les résines époxyde, silicone, polyimide, polyester ou de préférence une résine phénolique, les PVA éventuellement associés à des liants du type minéral ou organo-minéral ou une résine acrylique.
10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, dans lequel des dispersants ou des défloculants sont ajoutés au liant dans les étapes a) et/ou c).
11. Procédé selon l'une des revendications 2 à 10, dans lequel l'étape b) d'agglomération est mise en œuvre par atomisation ou par granulation.
12. Procédé selon l'une des revendications 2 à 11, dans lequel la mise en forme du corps cru lors de l'étape d) est obtenu par pressage, extrusion, vibration ou par moulage, coulage sous pression ou non par exemple en moule poreux plâtre ou résine.
13. Corps poreux en SiC recristallisé sous forme essentiellement α , en particulier filtre à particules pour

application automobile, obtenu par un procédé selon l'une des revendications précédentes.

- 5 14. Utilisation d'un corps poreux à base de SiC fritté obtenu selon la revendication 13 comme structure d'un filtre à particules dans une ligne d'échappement d'un moteur diesel ou essence.
- 10 15. Utilisation d'un corps poreux à base de SiC fritté obtenu selon la revendication 13 comme support de cuisson ou allumeur céramique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/050122

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/573 C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/179803 A1 (OHNO KAZUSHIGE [JP] ET AL) 17 August 2006 (2006-08-17) claims 1-23; examples 1-16	1-15
X	EP 1 666 433 A (NGK INSULATORS LTD [JP]; NGK ADREC CO LTD [JP]) 7 June 2006 (2006-06-07) claims 1-12; examples 1,2	1-15
X	WO 96/26910 A (SAINT GOBAIN NORTON IND CERAMI [US]; WILLKENS CRAIG A [US]; ARSENAULT) 6 September 1996 (1996-09-06) claims 1-22; examples 1,2	1-15
X	WO 93/25495 A (CARBORUNDUM CO [US]) 23 December 1993 (1993-12-23) claims 1-24; examples 1-4	1-15
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 août 2008

Date of mailing of the international search report

13/08/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Burtan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2008/050122

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/022779 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; ADLER JOERG [DE]; MARTIN HANS-PETER [DE]) 20 March 2003 (2003-03-20) claims 1-31 -----	1-15
X	EP 0 147 478 A1 (HOECHST CERAM TEC AG [DE]) 10 July 1985 (1985-07-10) claims 1-7; examples 1,2 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/050122

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006179803	A1	17-08-2006	EP 1759754 A1	07-03-2007
			WO 2006001503 A1	05-01-2006
EP 1666433	A	07-06-2006	CN 1849276 A	18-10-2006
			JP 2005082451 A	31-03-2005
			WO 2005026076 A1	24-03-2005
			US 2006281625 A1	14-12-2006
WO 9626910	A	06-09-1996	AU 5180496 A	18-09-1996
			BR 9605818 A	16-09-1997
			CA 2188290 A1	06-09-1996
			CN 1147806 A	16-04-1997
			CZ 9603211 A3	16-04-1997
			EP 0758310 A1	19-02-1997
			JP 2000513689 T	17-10-2000
WO 9325495	A	23-12-1993	US 5441799 A	15-08-1995
WO 03022779	A	20-03-2003	DE 10143685 A1	03-07-2003
EP 0147478	A1	10-07-1985	AT 26969 T	15-05-1987
			DE 3371331 D1	11-06-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050122

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C04B35/573 C04B38/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2006/179803 A1 (OHNO KAZUSHIGE [JP] ET AL) 17 août 2006 (2006-08-17) revendications 1-23; exemples 1-16	1-15
X	EP 1 666 433 A (NGK INSULATORS LTD [JP]; NGK ADREC CO LTD [JP]) 7 juin 2006 (2006-06-07) revendications 1-12; exemples 1,2	1-15
X	WO 96/26910 A (SAINT GOBAIN NORTON IND CERAMI [US]; WILLKENS CRAIG A [US]; ARSENAULT) 6 septembre 1996 (1996-09-06) revendications 1-22; exemples 1,2	1-15
X	WO 93/25495 A (CARBORUNDUM CO [US]) 23 décembre 1993 (1993-12-23) revendications 1-24; exemples 1-4	1-15
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 août 2008

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/08/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Burtan, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050122

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 03/022779 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; ADLER JOERG [DE]; MARTIN HANS-PETER [DE]) 20 mars 2003 (2003-03-20) revendications 1-31 -----	1-15
X	EP 0 147 478 A1 (HOECHST CERAM TEC AG [DE]) 10 juillet 1985 (1985-07-10) revendications 1-7; exemples 1,2 -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/050122

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006179803	A1	17-08-2006	EP 1759754 A1 WO 2006001503 A1	07-03-2007 05-01-2006
EP 1666433	A	07-06-2006	CN 1849276 A JP 2005082451 A WO 2005026076 A1 US 2006281625 A1	18-10-2006 31-03-2005 24-03-2005 14-12-2006
WO 9626910	A	06-09-1996	AU 5180496 A BR 9605818 A CA 2188290 A1 CN 1147806 A CZ 9603211 A3 EP 0758310 A1 JP 2000513689 T	18-09-1996 16-09-1997 06-09-1996 16-04-1997 16-04-1997 19-02-1997 17-10-2000
WO 9325495	A	23-12-1993	US 5441799 A	15-08-1995
WO 03022779	A	20-03-2003	DE 10143685 A1	03-07-2003
EP 0147478	A1	10-07-1985	AT 26969 T DE 3371331 D1	15-05-1987 11-06-1987