

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3987123号
(P3987123)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl.

C O 4 B 35/80 (2006.01)

F I

C O 4 B 35/80

L

請求項の数 19 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平10-529696	(73) 特許権者	ソシエテ・ナショナル・デテュード・エ・ドゥ・コンストラクション・ドゥ・モトール・ダヴィアシオン・エス. エヌ. ウ. セ. エム. アー.
(86) (22) 出願日	平成9年12月24日(1997. 12. 24)		フランス、エフー75015パリ、ブール
(65) 公表番号	特表2001-507328(P2001-507328A)		バール・デュ・ジェネラル・マルシャル・
(43) 公表日	平成13年6月5日(2001. 6. 5)		バラン2番
(86) 国際出願番号	PCT/FR1997/002423	(74) 代理人	弁理士 青山 稔
(87) 国際公開番号	W01998/029355	(74) 代理人	弁理士 鮫島 睦
(87) 国際公開日	平成10年7月9日(1998. 7. 9)	(74) 代理人	弁理士 玄番 佐奈恵
審査請求日	平成16年7月7日(2004. 7. 7)		
(31) 優先権主張番号	96/16104		
(32) 優先日	平成8年12月27日(1996. 12. 27)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ホウ素コーティングで被覆された布帛予備成形体、それを組み込んだ複合材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維予備成形体の補強繊維が、繊維予備成形体を緻密化するマトリックスと繊維との間で相間層を構成するために窒化ホウ素コーティングで被覆されている繊維予備成形体であって、予め形成された前記繊維予備成形体に形成される前記窒化ホウ素コーティングが、気泡性粒状構造を呈することを特徴とする繊維予備成形体。

【請求項 2】

前記コーティングが $0.1 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲内にある平均厚さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の繊維予備成形体。

【請求項 3】

前記コーティングが $0.4 \mu\text{m} \sim 1.2 \mu\text{m}$ の範囲内にある平均厚さを有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の繊維予備成形体。

【請求項 4】

炭素繊維、炭化物、窒化物または酸化物タイプのセラミック繊維から選択される耐熱性繊維によって構成されることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の繊維予備成形体。

【請求項 5】

炭化ケイ素繊維によって構成されることを特徴とする、請求項 4 に記載の繊維予備成形体。

【請求項 6】

マトリックスで、緻密化された、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の繊維予備成形体を含む、複合材料。

【請求項 7】

S i C / S i C タイプである請求項 6 に記載の複合材料。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の繊維予備成形体を製造する方法であって、

- ・縮合ポリボラジンの無水溶液を調製すること；
- ・乾燥した不活性雰囲気下で、繊維予備成形体に、前記縮合ポリボラジンの無水溶液を含浸させること；
- ・乾燥した不活性雰囲気下で前記含浸した繊維予備成形体を熱分解することを含むことを特徴とする方法。

10

【請求項 9】

乾燥アルゴンまたは窒素下で、前記繊維予備成形体に、前記縮合ポリボラジンの無水溶液を含浸させることを特徴とする、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

乾燥アルゴンまたは窒素下で、前記含浸した繊維予備成形体を熱分解することを特徴とする、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記縮合ポリボラジンが、ボラジンの化学的誘導重合によって得られ、前記重合が不活性雰囲気において無水媒体中で、少なくとも 1 つの誘導物質の存在下で実施されることを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記誘導物質が、第一モノまたはジアミン、第二アミン、およびアンモニアから選択されることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記誘導物質が $R - NH_2$ (式中、 R は 1 ～ 12 の炭素原子を有する直鎖または枝分かれしたアルキル基である) の化学式を有する第一アミン、または $H_2N - CH_2 - (CH_2)_n - NH_2$ (式中、 $n = 1, 2, 3, 4$ または 5 である) の化学式を有するジアミンであることを特徴とする請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記含浸が、縮合ポリボラジンの無水テトラヒドロフラン (THF) 溶液または無水エチレングリコールジメチルエーテル (モノグリム) 溶液を用いて実施されることを特徴とする請求項 8 ～ 13 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 15】

前記縮合ポリボラジンが液体アンモニアに溶解したボラジンを重合することによって得られ、前記含浸が無水エチレングリコールジメチルエーテル (モノグリム) 中の前記縮合ポリボラジンを用いて実施されることを特徴とする請求項 8 ～ 14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】

前記含浸が、脱油された繊維予備成形体を実施されることを特徴とする請求項 8 ～ 15 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 17】

前記含浸の前に、繊維予備成形体の表面の酸素含有量を減少させるために後処理を施すことを特徴とする、請求項 8 ～ 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

請求項 6 または 7 に記載の複合材料を製造する方法であって：

- ・請求項 8 ～ 17 のいずれかに記載の方法で、窒化ホウ素コーティングで被覆された繊維予備成形体を製造すること；および
- ・窒化ホウ素コーティングで被覆された前記繊維予備成形体を、C V I により緻密化すること

50

を含むことを特徴とする方法。

【請求項 19】

窒化ホウ素コーティングの厚さが、 $0.4\ \mu\text{m} \sim 1.2\ \mu\text{m}$ 範囲内にあることを特徴とする、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は：

- ・窒化ホウ素コーティングで被覆された繊維予備成形体（またはプリフォーム）であって、（予備成形体が作製された後に当該予備成形体に形成される）当該コーティングが新規な構造を示すもの；

- ・補強布帛が前記繊維予備成形体によって構成される熱構造的な（または耐熱構造的な）
複合材料：ならびに

- ・前記繊維予備成形体および熱構造的な複合材料の両方を製造すること
に関する。

長年、出願人は、気相プロセスおよび化学気相浸透（C V I）の技術を利用することにより、複合材料、特に SiC マトリックスを有する複合材料を強化し緻密化してきた。その技術は非常に信頼性があり、非常に優れた品質の材料が作製されることを可能にし、かなり複雑な形状のパーツが作製されることを可能にする。しかしながら、コストおよび時間を削減するというコンテキストにおいて、この技術のある工程は液相プロセスを用いる工程に置き換えることができる。

化学気相浸透（C V I）技術において、処理される繊維予備成形体は、相間層でコートされるようにグラファイト・ツーリングの間に保持されて、オープンの中にまず配置される；当該相間層は熱分解炭素または窒化ホウ素の層に特に存し、ラメラ状（または層状）である微細構造を示す。前記ツーリングは、嵩張っていて高価であり、寿命が制限されており、オープンの装填容量を減少させる。次に、気相プロセスによる最初のマトリックス材料の析出の後に予備成形体は強化され、それゆえ、前記ツーリングを気相プロセスによる連続した緻密化のために取り除くことが可能である（F R - A - 2 714 076）。

前記グラファイト・ツーリングを完全に排除するために、出願人は繊維予備成形体を液相プロセスによって強化する方法を開発した。その方法において、前記予備成形体にはフェノールタイプの樹脂を予備含浸させる；その後、多数回の操作に再利用できる金属ツーリングによって支持されている間に、予備成形体は、（前記樹脂を硬化させ、熱分解する）
熱処理に付され、その後、予備成形体は十分に強化された状態となり、それらはツーリングを使用することなく C V I によって緻密化され得る。残念なことに、このようにして得られるセラミックマトリックスで緻密化された予備成形体は、（熱分解の間に）ポリマーを除去する間にその残留物が高性能の相間層を構成しない限りにおいて、満足な機械的特性を示さない。強化が液相プロセスによって実施される方法においては、従って、気相プロセスによって相間層を：

- ・樹脂を含浸する前かあるいは；
- ・強化された予備成形体（F R - A - 2 707 287）に
形成することが必要であることが判った。

炭素の存在に関連する酸化の問題を避けるために、一もしくは複数のセラミック材料で相間層および強化マトリックスを形成することが必要である。

このコンテキストにおいて、出願人は、特にあるバリエーションにおいて好都合である新しい製品をもたらす新規な方法を開発した。本発明の方法は、予備成形体の繊維表面に新規な構造のコーティングを形成することを可能にし、前記コーティングはある厚さ以上で、それ自身、相間層の機能および強化相の機能の両方を発揮する。前記フィルム形成コーティングは、（少量の体積収縮が熱分解の最後に観察され、前記形成されたコーティングが繊維から分離しないような）満足な、そして安定な方法で予備成形体の繊維をコートし、それは最終的な複合材料においてエネルギーが散逸する破壊（即ち、非脆性モードの破壊）を可能にする相間層を構成する。

本発明に基づく結果は、種々の方向で実施した研究の後に得られた。出願人は強化相の前

駆体（またはプリカーサー）、特にSiCの前駆体として、種々の化合物、例えばポリビニル水素シラン（polyvinylhydrogenosilane；またはポリビニルシラン）（PVS、およびより正確にはフラメル・テクノロジーズ（Framel Technologies）のPVS200）およびポリシラスチレン（polysilastyrene）（PSS、および特に日本曹達のPSS400）を個別に又は混合物において使用してテストし、BNの前駆体として、例えばポリボラジレン（polyborazilene）および縮合ポリボラジン（condensed polyborazine）をテストした。後者のタイプの前駆体によれば、驚くべき、そして最も有利な結果が得られた。（有効な強化相を構成できる）相間層および強化相として非常に高い性能を示す新規な構造のBNコーティングが得られた。特徴的に、前記BNコーティングは微孔性の粒状構造（気泡（または多孔質）構造）を示す。

10

従って、第1の要旨において、本発明は、補強繊維が窒化ホウ素のコーティングで被覆される繊維予備成形体を提供する。窒化ホウ素は、前記繊維と前記予備成形体を緻密化するマトリックスとの間で相間層を構成するためのものである。予め作製された繊維予備成形体に形成される前記窒化ホウ素コーティングは、特徴的に、微孔を有する粒状構造であり、微孔は前記構造の粒状体の間に位置する。

小さな粒状体または微粒子が集まったものである当該気泡または微孔性構造は繊維のBNコーティングに関して全く新規である。従来技術において、気相プロセスによって形成されるBNコーティングは緻密で、ラメラタイプの構造を一般に呈する。なるほどJ. Am. Ceram. Soc., 74 (10), October 1991, pp. 2482-2488は微孔性BNコーティングを気相プロセスを用いて得ることを報告しているが、このコーティングの構造は層状にされたラメラタイプのままであった。著者は得られた微孔性構造の多孔度を乱層構造の熱分解炭素のそれと比較した。その構造において、基本的な構造単位の積み重ねは不完全であり、それにより当該構造に、その微孔性のラメラ特性を与える。

20

本発明のBNコーティングの新規な微孔性の粒状構造は、特に、顕微鏡写真によって観察された（本明細書に添付した図面を参照のこと）。

例えば、本発明者らは、直径が40ナノメートル（nm）～50nmの範囲内にあるBN粒状体を、それらが集合して約20%の多孔度を有する微孔性コーティングを構成している様子とともに観察した。

本発明のタイプの気泡性粒状構造は、第1にそれが応力の下でクラックの伝播を制限すること、第2にそれが最終的な複合材料においてマトリックスと補強材との間の分断に有利に作用し、その結果、それらを応力下でエネルギーを散逸させるように破壊するのを可能にすることにおいて特に有利である。

30

従って、本発明の繊維予備成形体の繊維を被覆する窒化ホウ素は、特徴的に、規則正しく微孔性の粒状構造を呈する。前記構造の小孔はミクロン以下のサイズである。従って、それらは一般に、1ミクロンよりも小さい平均相当直径を示す。

前記窒化ホウ素は前記予備成形体の前記繊維の表面に、より大きい又はより小さい厚さになるまで析出し得る。一般に、本発明の繊維予備成形体において、その繊維は、0.1マイクロメートル（ μm ）～1.2 μm の範囲内にある平均厚さとなるまで前記微孔性のコーティング（BN）で被覆される。

有利には、強化相間層を構成するために、前記微孔性コーティング（BN）は0.4 μm に等しいか、またはそれよりも大きい平均厚さを有し、従って、一般に0.4 μm ～1.2 μm の範囲内にある平均厚さを有する。従って、強化相間層を構成する本発明のこのコーティングの質量は一般に、繊維が前記コーティングで被覆された繊維予備成形体の質量の約10%～15%に相当する。この点について、より大きい質量で使用することがいずれの場合にも除外されるものではないことを明記する；即ち、前記微孔性のBNコーティングは1.2 μm よりも大きい厚さを有してもよい。少なくとも、前記コーティングの厚さは一般に5 μm よりも小さいであろう。

40

繊維がより小さい厚さ e （ $e < 0.4 \mu\text{m}$ 、一般に $0.1 \mu\text{m} < e < 0.4 \mu\text{m}$ ）の微孔性構造のBNコーティングで被覆されている繊維予備成形体も、やはり本発明の第1の要旨の一部を形成する。それらは新規である。前記コーティングは良好な特性を有する相間

50

層を構成することができる。

新規な構造のBNコーティング（気泡性または微孔性粒状コーティング）で被覆された本発明の繊維予備成形体は、一般に炭素繊維、および炭化物、窒化物、または酸化物タイプのセラミックの繊維から選択される耐熱性繊維、特に炭化ケイ素繊維をベースとする。

一般に、本発明の繊維予備成形体は、糸（ヤーン）、繊維または繊維条（もしくは加工糸）を巻くこと、一次元のプライ（糸またはケーブルのシート）もしくは二次元のプライ（布またはフェルト）を積み重ね、場合によりニードリングによって一体化すること、繊維または糸を三次元に織ること等によって得られた。本発明の前記繊維予備成形体は従って種々の態様で存在する。それらは従来の技術の繊維予備成形体が存在する態様で存在し得る。

10

第2の要旨において、本発明は、新規なBNコーティングで被覆された本発明の繊維予備成形体を用いて得られる熱構造的な複合材料に関する。前記熱構造的な複合材料は、常套の方法で、前記予備成形体をマトリックスで緻密化することによって得られ、当該緻密化はCVIによって実施される。関連するマトリックスは、炭素マトリックスまたはセラミックマトリックスであってよい。

本発明の第2の要旨は、従って、微孔性の粒状BNで被覆された炭素繊維の補強材および炭素マトリックスを有する炭素/炭素（C/C）複合材料、ならびに微孔性の粒状BNで被覆された（炭素またはセラミックの）耐熱性繊維の補強材およびセラミックマトリックスを有するセラミックマトリックス複合材料（CMCs）を含み、特に、本発明はC/SiCタイプ（炭素繊維補強材および炭化ケイ素マトリックス）およびSiC/SiCまたは酸化物/SiCタイプ（炭化ケイ素または酸化物をベースとする補強繊維および炭化ケイ素のマトリックス）の複合材料を含む。本発明のこの第2の要旨のコンテキストにおいて、特に好ましい複合材料は後者のタイプのセラミックマトリックス複合材料であり、特にSiC/SiC複合材料であり、当該複合材料において予備成形体の補強繊維は微孔性の粒状窒化ホウ素コーティングで被覆されている（前記コーティングは有利には強化相間層を構成する十分な厚さを呈する）。

20

本発明の第3の要旨は、前記新規な構造の窒化ホウ素コーティングで被覆された繊維予備成形体を製造する方法である。当該方法は、液体方法であって：

- ・ 縮合ポリボラジンの無水溶液を調製すること；
- ・ 乾燥した不活性雰囲気下、有利には乾燥したアルゴンまたは窒素の下で、適当な表面状態を有する繊維予備成形体に前記縮合ポリボラジンの無水溶液を含浸させること；および
- ・ 前記含浸させた繊維予備成形体を、乾燥した不活性雰囲気下で、有利には乾燥アルゴンまたは窒素の下で熱分解することを含む。

30

前記含浸は、気泡性の粒状構造のBNコーティングの前駆体として縮合ポリボラジンの溶液を用い、特徴的な方法で実施される。極めて低粘性の無色の液体モノマーであって、沸点が僅か55であるボラジン（borazine）は、後の熱分解熱処理の開始時に（BNの前駆体ポリマーを形成することなく）蒸発するために、所定の最終複合材料の繊維補強材に含浸させるに際し直接的に使用することができない。従って、それを予め重合させなければならない。本発明のコンテキストにおいて、それは、重合され、縮合した形態で使用される。重合は、縮合したポリマー、即ちその構造が結合したボラジン環をベースとするポリマーを形成する条件で実施される。本明細書は、この縮合ポリボラジンについて、それを得る方法を記述するときに、より詳細に記載する：本発明の新規なBNコーティングの前駆体を含む含浸溶液の調製を説明するときに、ボラジンの化学的な誘導重合によって記載する。この点について、（加水分解によりホウ酸に変化してアンモニアを放出する）極めて加水分解されやすいボラジンは、完全に乾燥した雰囲気下でのみ扱うことができ、同じことはその縮合したポリマーにも当て嵌まることを明記する。これらの事実を承知している当業者は、重合および含浸の工程を湿気（または水分）が及ばないところで（乾燥雰囲気下で）実施する方法を知っているであろう。

40

縮合ポリボラジンの無水溶液による含浸は、繊維が良好な表面状態を呈する、即ち一般に

50

予め脱油された、予め形成した繊維予備成形体において実施される。当業者は、商業的に入手できる繊維が、織成を容易にするために油を付与された状態で販売されていることを知っている。一般に、この脱油は、常套の方法で熱処理することに存する。そのような予備的処理（脱油）は特に F R - A - 2 640 258において詳細に記述されている。有利には、それは繊維表面において酸素の量を減らす処理と関連している。含浸の前の繊維予備成形体のこの準備（または特に前記予備成形体を構成する繊維の準備）は、当業者には公知の工程である。

前記予備成形体には、その形状および寸法にふさわしい種々の方法で含浸され得る。特に、それはブライズつ又は全体を浸漬して含浸させることができる。

上述したように、使用される縮合ポリボラジンの溶液は無水溶液である。一般に、それは真溶液であるが、含浸をゾルで実施することは不可能ではない。溶剤としてテトラヒドロフラン（T H F）、またはテトラヒドロフラン（T H F）よりも高い沸点を有する他のエーテル、例えば、一般にモノグリムとして知られているエチレングリコールジメチルエーテル（または1, 2 - ジメトキシエタン）を用いることが特に推奨される。本発明の方法の有利な実施のコンテキストにおいて、無水テトラヒドロフラン（T H F）またはモノグリムが縮合ポリボラジンの溶剤として推奨される。

使用するのに必要な溶液の量は、結合した個々の繊維によってもたらされる毛管力によって、予備成形体に保持され得る量である：それは、コートされるべき予備成形体の空隙の体積（繊維で占められていない体積）に基づいて決定される。前記溶液における前記ポリボラジンの濃度は、当然に所定のコーティング厚さの関数である。本発明のこの技術的なポイントは、液相プロセスによる繊維予備成形体の強化方法を知っている当業者にとって特に難しいものではない。この点について、熱分解の後に選択された厚さ e_f の相間層を得るために糸に析出する縮合ポリボラジンの質量 m_{PBA} を算出すると以下の関係に至る：

$$m_{polyborazine} = R_{polymerization} n l \pi \rho_{borazine} \frac{V_i}{V_f} e_f (D + e_f)$$

式中：

$R_{polymerization}$ は重合率である：

$$R_{polymerization} = \frac{m_{polyborazine}}{m_{borazine}}$$

n は糸 1 本あたりの繊維の数である；

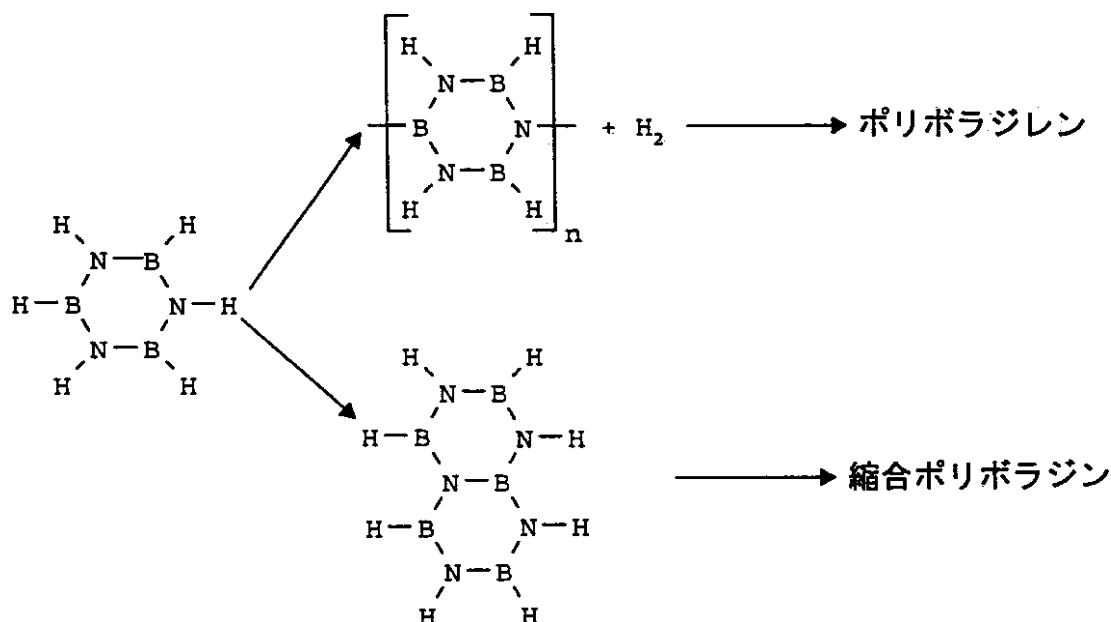
l は予備成形体を構成する糸の全長である；

$\rho_{borazine}$ はボラジンの密度である；

D は繊維の直径である；

V_i / V_f は、ポリボラジン中間体が重合された後にそれから得られる窒化ホウ素の体積 V_f に対する、使用されるボラジンの体積 V_i の割合である。

本発明の新規な B N コーティングの前駆体である縮合ポリボラジンは、上述したようにボラジンを重合することによって得られる。前記ボラジンの重合は以下に概説する 2 つの反応機構の 1 つまたはもう 1 つによって実施することができる：



10

ボラジンの重合の最初の研究は1961年にLaubengayerらによって為された (A.W.Laubengayer, P.C.MoawsおよびR.F.Porter, J.Amer.Chem.Soc., 1961, 83, 1337)。1990年から1994年にかけて、Sneddonらが真空中で70℃にて48時間の間、ボラジンを熱分解することによってポリボラジレンを得た (P.J.Fazen, H.S.Beck, A.T.Lynch, E.E.RemsenおよびL.G.Sneddon, Chem.Mater., 1990, 2, 96ならびにR.T.PaineおよびL.G.Sneddon, Chem.Tech., 1994, 29)。これらの著者は、反応は、上記2つの反応機構の最初のものと同じである機構、即ち、水素を放出する機構によって起こると述べていた。当該水素は定期的に除く必要があり、誰もがその危険性を知っている。上記の機構のうち最初の機構を用いて得られる (ポリピフェニルタイプの) ポリボラジレンは、米国特許US - A - 5 502 142にセラミックの前駆体として記載されている。

20

1995年に、2つの中間体：ボラザナフタレン (borazanaphthalen) およびジボラジン (diborazine) が単離され、 ^1H および ^{11}B NMRにより、ならびにマスペクトロメトリーおよびX線により確認された (P.J.Fazen, E.E.Remsen, J.S.Beck, P.J.Carroll, A.R.McGhieおよびL.G.Sneddon, Chem.Mater., 1995, 7, 1942)。

30

本発明者らは、明らかに確立された次の長所を得ている。即ち：

- ・前記重合が (従来の技術に従って) 化学的誘導物質なしで実施される場合には、それは上記2つの機構の両方によって起こり、中間体がポリピフェニルタイプである第1の機構は水素の放出を招き、長時間にわたる。

- ・前記重合が化学的誘導物質の存在下で実施される場合には、第2の反応機構だけが起こり、当該機構はナフタレンタイプ of 中間体 (ボラザナフタレン) を経由する。当該第2の手法においては環が開き、アミノボラン錯体を伴うが、この第2の手法はガス状の水素の放出を生じさせず、それは反応が2時間未満の間に実施されることを可能にする。

この第2の合成手法は、完全に新規である。従って、それは縮合ポリボラジン、即ち、ボラジンの環が結合したポリボラジンを生成する。上述したように、この構造はポリピフェニルタイプの構造とは異なっている。それはまた、ボラジンの環が -NH- タイプのブリッジ (または架橋) (米国特許US - A - 5 204 295およびドイツ国特許出願GB - A - 2 163 761に記載されたポリマー参照) または -N(CH₃)- タイプの架橋 (ヨーロッパ特許出願EP - A - 0 448 432に記載されたポリマー参照) によって相互に連結している他の構造とも異なる。

40

ポリボラジンを合成するこの第2の手法は、本発明の繊維予備成形体の新規なBNコーティングの前駆体である縮合ポリボラジン入手する好ましい手法を構成する。それは、反応中のガス (H₂) の放出と関連する制約を避けることを可能にし、重合をかなり加速する。

従って、本発明の方法の好ましいバリエーションにおいて、繊維予備成形体に含浸するた

50

めに溶液中で使用される縮合ポリボラジンは、ボラジンの化学的な誘導重合により得られる。この誘導重合は、不活性雰囲気下で、無水媒体において、第一モノおよびジアミン、第二アミン、およびアンモニアから有利に選択される少なくとも1つの誘導物質の存在下で実施される。

好ましいバリエーションのコンテキストにおいて、特に推奨される化学的な誘導物質は：

・ $R-NH_2$ (式中、 R は1～12の炭素原子を有する直鎖または枝分かれしたアルキル基である)の化学式を有する第一アミン、特に、次の化学式： $MeNH_2$ 、 $iPrNH_2$ および $nBuNH_2$ を有する第一アミン；または

・ $H_2N-CH_2-(CH_2)_n-NH_2$ (式中、 $n=1, 2, 3, 4$ または5である)の化学式を有するジアミン、特にエチレンジアミン($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$)；または、

・ アンモニア

10

である。このコンテキストにおいて、前記重合は有利には過剰のガス状のアンモニアの存在下で実施され、またはボラジンを液体アンモニアに溶解した後に実施される。

第二アミン($RR'NH$ 、例えば Et_2NH)を用いると、同一の収量を得るためには、反応はより多くのモル%の $RR'NH$ を必要とすることが判った。第三アミン(例えばジアザピシクロウンデセン(diazabicycloundecene)またはDBU)を用いると、重合は非常に遅くなる。

本発明のコンテキストにおいて開発されたボラジンの誘導(即ち、加速された)重合は、一般に-100～常温の範囲内にある温度で(それはまた、反応混合物の還流温度によって制限される、より高い温度でも実施できる)、有効な量の誘導物質を用いて実施される。有効な量は広い範囲(例えば、ボラジンに対して5モル%～300モル%)で変化し得る。

20

エチレンジアミンまたはアンモニアを前記重合の誘導物質として使用することが特に推奨される。特に液状のアンモニアを使用することが好ましい。液状のアンモニアは反応物を均質に混合するのに有利であり、非常に過剰にあると、発熱することなく重合の反応速度を加速する。

本発明の方法の特に好ましいバリエーションにおいて、繊維予備成形体に含浸するために使用される縮合ポリボラジンは、過剰量の液体アンモニア(ボラジン1モルにつき5モル～10モルのアンモニア)に溶解したボラジンを重合することによって得られ、それはエチレングリコールジメチルエーテル(モノグリム)中で前記含浸に使用される。前記ポリボラジンは、過剰量のアンモニアを除去した後に使用され、アンモニアの除去は場合により真空中で完了させることができる。

30

上記においては非置換のボラジンの(有利には誘導)重合によって得られる縮合ポリボラジンを説明している。それは、本発明のコンテキストから、新規なBNコーティングの前駆体である縮合ポリボラジンを、置換されたボラジン、特にN-アルキルおよび/またはB-アルキルボラジン(例えばN-トリメチルボラジンおよびN-トリイソプロピルボラジン)の重合によって得ることを除外するものではない。「アルキル」という用語は、一般に、直鎖または枝分かれしたアルキル($C_1 \sim C_8$)基を意味するものと理解される。従って、本明細書において、「ボラジン」という用語は、ボラジンおよび置換されたその誘導体を包含し、「ポリボラジン」という用語は、ボラジンの重合によって得られるポリマーおよびその誘導体の重合によって得られるポリマーの両方を包含する。

40

縮合ポリボラジンの無水溶液を含浸段階で特徴的な方法で使用する本発明の方法は、含浸された予備成形体を熱分解する新規でない工程を含む。この熱分解の工程は有利には乾燥室素またはアルゴン下で(一般に1000℃までの温度で)実施される。それは700～1800℃の範囲内で実施できる。

本発明の方法-液相プロセス-は、繊維予備成形体の表面に新規なコーティング(BN、元はポリボラジン)を形成し、このコーティングは、少量の体積収縮を示し、前記繊維予備成形体に良好に接着している(最終的な複合材料が応力下に置かれている間、コーティングの破片は全く分離しない)。更に、前記コーティングは繊維をマトリックスから分離する主因であり、所望のように、エネルギーが散逸する破断をもたらす、それは高性能の

50

強化相間層を構成する。

出願人は、SiCコーティング、PVSに由来するコーティングまたはPSSに由来するコーティングについては同様な結果を得ることができなかった。これらのコーティングは高性能の相間層を構成しない。

最後の要旨において、本発明はまた、微孔性の粒状構造を有する前記BNコーティングにより特徴的な方法でコートされた繊維予備成形体を補強材として組み込む複合材料の製造方法に関する。この製造方法は：

- ・本発明の第1の要旨を構成する繊維予備成形体（即ち、微孔性の粒状BNコーティングで被覆された繊維予備成形体）を製造すること；
- ・前記コーティングでコートされた前記繊維予備成形体をCVIによって緻密化すること

10

繊維予備成形体の製造は、有利には（上述したように）本発明の第2の要旨に従って、有利にはボラジンの化学的誘導（加速）重合によって得られる縮合ポリボラジンの無水溶液を用いて実施される。

前記緻密化は、公知の方法（CVI）を用いて実施される。繊維予備成形体が有利に強化された状態で得られる（好ましいバリエーションにおいて、強化された相間層を構成するために十分な厚さを有するように形成されたBNコーティングとともに得られる）限りにおいて、緻密化の間、ツーリングは必要でない。この有利なバリエーションにおいて、緻密化は強化された繊維予備成形体を用いて実施される。

クレームに記載の本発明は、3つの添付図面（顕微鏡写真）によって示される。これらは本発明の熱構造的な複合材料の異なる倍率の断面であり：

20

- ・3000倍の倍率で得られた顕微鏡写真である図1において、繊維Fが本発明のBNコーティング（強化相間層ゾーン I_{BN} ）で被覆され、マトリックスM（CVIにより得られたSiC）に埋め込まれていることが明らかに観察され；
- ・50,000倍の倍率で得られた顕微鏡写真である図2において、約0.5 μm の厚さを有する相間層ゾーン I_{BN} がより明らかに観察され；前記相間層 I_{BN} の微孔性の粒状の性状がこの写真において明らかに観察され；ならびに
- ・100,000倍の倍率で得られた顕微鏡写真である図3において、前記相間層 I_{BN} の詳細が観察され；その微孔性の粒状構造が明らかに認識できる。

以下の実施例は、本発明の各要旨を非制限的に示すものである。

30

実施例 1

10%のエチレンジアミンで誘導された重合による縮合ポリボラジンの調製

グローブ・ボックスに配置した100ミリリットル（ml）のフラスコに、4.0グラム（g）のボラジンを乾燥したアルゴンの下で投入した。

フラスコを回転させることにより攪拌しながら、ボラジンの量の10モル%に相当する量のエチレンジアミン $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ 、すなわち0.3gを注入した：高発熱反応により、フラスコを満たす重合体のエアゾールを伴って瞬間的なゲル形成が起き、また低沸点（沸点 = 55）を有するボラジンが蒸発によって部分的に除去された。

次いで、グローブ・ボックスの外で反応を継続させることができるように、上記のフラスコに上昇型冷却器を設け、その上に取り付けられたコックを通して不活性ガスのフローを導入した。不活性ガスは、有利には乾燥アルゴン（わずか5 ppm ~ 10 ppmの水を含む）であった。5分間の温度上昇の後、95で同一時間加熱した。これは、ゲルを固体のポリボラジン・フォームに変換させるのに十分であり、THFの存在下に置いた場合にごく微量の不溶分を残した。

40

ボラジンの蒸発という制御不能な部分があるために、最終収率は再現性を有さず、概して70% ~ 90%の範囲にあった。

縮合ポリボラジンの使用

含浸

日本カーボン社製のNicalon NLM 202型の炭化ケイ素繊維から成る糸を、加熱によって脱油した。そのいくらかについては、シリカが形成されることに起因するそ

50

の表面酸素含有量を減少させるように、脱油と関連させて熱処理を延長した。脱油後の処理によって、酸素含有量は16重量%から13重量%まで減少した。

その後、長さ85mmの12個のセグメントを形成するように、糸をグラファイトのフレームに巻きつけた。約120分で約20分間焼成した後、吸収した水を除去する目的で、巻きつけたフレームをグローブ・ボックスにて乾燥アルゴン下に置いた。

予備テストは、糸の各セグメントが、毛管現象により、自動ピペットによって付着した50マイクロリットル(μl)の溶液(溶媒:THF)を保持できることを示した。

50 μl を1個のセグメントに付着させたときに、セグメントの各ファイバー上で厚さ1.2 μm の熱分解生成物を得るために、最初の溶液について濃度を計算した。それは13.6%であった。上記の溶液は、3.3gの縮合ポリボラジンおよび20.7gの無水THFを含んでいた。これを、「母」溶液と言うものとする。

糸のセグメントに付着した各50 μl は、3.7mgの縮合ポリボラジンを含有していた。これは、各ファイバーに厚さ1.2 μm の窒化ホウ素をもたらした。

母溶液の連続希釈は、50 μl の希釈溶液を各セグメント上に付着させることによって、次の各厚さ:1.0 μm 、0.8 μm 、0.5 μm 、0.3 μm 、および0.1 μm の熱分解生成物を得ることを可能にした。

これらの特性は以下のとおりであった:

[PBA] = 11.1% $m_{\text{PBA}} = 50 \mu\text{l}$ あたり3.0mgのポリボラジン
1.0 μm の熱分解生成物

[PBA] = 8.8% $m_{\text{PBA}} = 50 \mu\text{l}$ あたり2.4mgのポリボラジン
0.8 μm の熱分解生成物

[PBA] = 5.4% $m_{\text{PBA}} = 50 \mu\text{l}$ あたり1.5mgのポリボラジン
0.5 μm の熱分解生成物

[PBA] = 3.2% $m_{\text{PBA}} = 50 \mu\text{l}$ あたり0.9mgのポリボラジン
0.3 μm の熱分解生成物

[PBA] = 11.1% $m_{\text{PBA}} = 50 \mu\text{l}$ あたり0.3mgのポリボラジン
0.1 μm の熱分解生成物

本方法が再現性を有することを実証するために、糸のセグメント2個に同一の溶液を含浸させた。

熱分解

溶媒を蒸発させた後、フレームをグローブ・ボックスから取り出して、乾燥アルゴンで満たされたデシケターにある熱分解オープンに入れた。

アルゴン雰囲気下にて、次の条件で含浸させた糸をフレーム上でグラファイト・オープンにおいて熱分解させた:0.5/分で750まで昇温し、次いで2/分で1000

まで昇温し、この温度で1時間休止し、そしてオープンの熱慣性(または余熱)の下で周囲温度にまで戻す。

緻密化

炭化ケイ素の化学蒸着(CVI)によって、糸をフレーム上で緻密化した(常套的な方法)。

特徴

糸を有する複合材料をフレームから除去した後に、その正射(または直交)断面および曲げた後の破損領域の顕微鏡写真によって当該材料の特徴が示された。

これらの観察結果は、糸を脱油後に後処理するかどうかに関係なく、また、関与するポリマーの量に関係なく、窒化ホウ素が繊維を均一に被覆することを示した。破断の外観の検査は、典型的なエネルギー散逸性破壊である、繊維の引き抜きによる進行的破壊(または損傷)を示した。

実施例2

過剰のアンモニア(液化アンモニア)で誘導された重合による縮合ポリボラジンの調製 - 60近くまで冷却し、乾燥アルゴンを連続的に供給した三ツ口フラスコにセプタム栓を介して、ボラジン1モルあたりアンモニア8モルの割合で試薬(または反応物)を入れ

10

20

30

40

50

た。本実施例では、グローブ・ボックス内で充填したシリンジにより 14.0 g のボラジンを 23.0 g のアンモニアに入れた。その後、試薬の混合物を、短時間の攪拌によって均質化された粘性液状体とした。温度を 0℃ まで上昇させた後（これは、冷却バス（cryogenic bath）から取り出してから約 2 時間を要した）、二つの試薬は共に液体状態にあった。これにより、これらの試薬を十分に混合することができた（アンモニア（沸点約 -33℃）が気体状態にある場合には、これは達成され得ない）。低温はまた、高い発熱反応によって放散された熱を吸収することを可能にし、その結果、ポリマーの一部が早期に析出することなく（ポリマーの進行的な架橋は、最終生成物を部分的に不溶なものとする）、反応性を適度にするのを可能にした。反応の終わりには、縮合ポリボラジンは、速やかに固化したフォームの形態となった。その質量は 17.3 g であり、すなわち使用したボラジンの質量よりも大きいものであった。これは、最終的な高分子の組成にアンモニアが寄与することを示している。従って、ボラジンモノマーに対する効率（このような条件（制御不能な過剰量）の下で計算され得る唯一の効率）は 100% より大きく、テスト相互間で 120% ~ 125% の範囲にある。この効率は、本方法が良好な再現性を有することを示す。

10

残留アンモニア雰囲気を真空下で抜き出した後に、約 20 時間を越えない時間をかけてモノグリムを入れ、非常に安定な乳白色のゾルを得た。

モノグリムは、高い極性およびその高い沸点（沸点：84℃）のために、THF（沸点：65℃）よりも優先的に選択された。高い極性は、得られたゾルが長期間に亘って安定であるのに好都合であり、また、高い沸点（沸点：84℃）は、予備含浸させた物品の粘着（または粘着性）時間（time of tackiness）のより良好なコントロールを容易にすることによって、使用時の融通性をより大きくする。

20

縮合ポリマーの使用

含浸

本目的は、140 mm x 50 mm の寸法を有する二方向性の Nicalon NLM 202 クロスの 6 つのプライから成るスタックを 4 個作製することにある：

- ・クロス（スタック）のうち 2 つを熱処理のみによって脱油し；
- ・一つは、熱分解後に厚さ 1.2 μm の相間層を生じさせるのに適当な質量の縮合ポリボラジンを含むゾルを用いて；および
- ・もう一つは、熱分解後に厚さ 0.4 μm の相間層を生じさせるのに適当な質量の縮合ポリボラジンを含むゾルを用いて；

30

含浸させ、

- ・クロス（スタック）のうちの 2 つを熱処理によって脱油し、その後、それらを構成している繊維の表面酸素含有量を減少させるためにそれらのクロスを後処理に付し；
- ・一つは、熱分解後に厚さ 1.2 μm の相間層を生じさせるのに適当な質量の縮合ポリボラジンを含むゾルを用いて；および
- ・もう一つは、熱分解後に厚さ 0.4 μm の相間層を生じさせるのに適当な質量の縮合ポリボラジンを含むゾルを用いて含浸させた。

処理手順は以下の通りであった。

- ・約 120℃ で 30 分間加熱したテフロン・コーティングされたクロス容器（cloth vessel）に各スタックを配置し、そしてこのアセンブリをグローブ・ボックスに移した；
- ・4 つの含浸ゾルの体積を、各スタックにおいて同一の空隙率を有するように選択し、すなわち 15 ml とした；
- ・厚さ 1.2 μm の相間層を生成させるための 2 つの各ゾルに含まれる縮合ポリボラジンの質量は 4.2 g（すなわち、[PBA]_m = 32%）であった；および
- ・厚さ 0.4 μm の相間層を生成させるための 2 つの各ゾルに含まれる縮合ポリボラジンの質量は 1.3 g（すなわち、[PBA]_m = 10%）であった。

40

ゾルを対応するスタックの上に注ぎ、乾燥して溶媒を蒸発させた。

熱分解

溶媒を蒸発させた後、オープンへの移動および熱分解を実施例 1 と同様に行なった。

50

緻密化

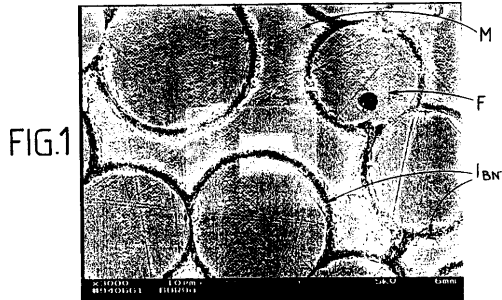
約 2 . 3 の密度が得られるまで、C V I で常套的に緻密化を行った。

特徴

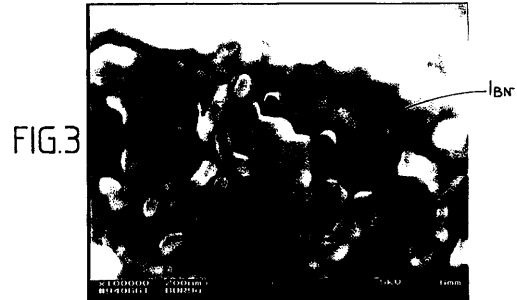
緻密化した複合材料の機械的特性をテストした。概して、1 5 0 M P a の引っ張り強度値と、0 . 1 5 % ~ 0 . 2 % の伸び値が得られた。

これは、性能が、熱分解性炭素 (P y r C) の相間層を有する、第一世代の S i c / S i C で得られていた性能に近い性能であることを意味する。

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 パルリエ, ミシェル
フランス、エフ 7 8 9 6 0 プアザン・ル・ブレットヌー、リュ・セルパンタン4 6 番
- (72)発明者 ロバル, マルセル
フランス、エフ 7 8 1 5 0 ロックアンクール、パルク・ドゥ・ロックアンクール4 番
- (72)発明者 ボルティエ, ミシェル
フランス、エフ 3 5 4 1 0 シャトージロン、リュ・デカリエール1 5 番
- (72)発明者 フラメリー, エリック
フランス、エフ 3 5 5 1 0 セゾン セビーニエ、ブルバール・デ・メテリー6 番
- (72)発明者 ジュアン, ジャン - マリー
フランス、エフ 6 9 1 0 0 ビルールバンヌ、リュ・ルイ・ブライユ1 2 番
- (72)発明者 カバリエ, ジャン - クロード
フランス、エフ 3 3 2 9 0 ル・パン・メドック、ルウェン、シュマン・モリエ2 9 3 番

審査官 三崎 仁

- (56)参考文献 米国特許第0 5 5 0 2 1 4 2 (U S , A)
特開平0 8 - 3 1 9 1 7 2 (J P , A)
特開平0 8 - 2 9 5 5 7 4 (J P , A)
特開平0 4 - 1 3 0 0 9 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C04B 35/80 - 35/84