

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 573 444**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 16825**

⑤1 Int Cl⁴ : C 30 B 29/60, 29/36.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 14 novembre 1985.

③0 Priorité : JP, 21 novembre 1984, n° 59-244554.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 21 du 23 mai 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : TOKAI CARBON CO., LTD.*
— JP.

⑦2 Inventeur(s) : Tohru Kida et Motohiro Yamamoto.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Armand Kohn.

⑤4 Procédé de fabrication de fibres monocristallines en carbure de silicium.

⑤7 Procédé pour la préparation de fibres monocristallines en
carbure de silicium. On mélange du noir de carbone ayant les
propriétés *a* à *c* suivantes, comme matière carbonée, avec une
matière constituant la source de silicium. On chauffe le mé-
lange résultant dans une atmosphère non oxydante à une
température de 1 300 à 1 800 °C.

(a) Surface spécifique d'adsorption d'azote : 150 à
500 m²/g;

(b) Absorption de phtalate de dibutyle : 120 à
200 ml/100 g;

(c) Intensité de teinte (%): égale ou inférieure à une valeur
calculée par la formule : $0,3496 \times$ (surface spécifique d'adsorp-
tion d'azote) — $0,2143 \times$ (absorption de phtalate de dibu-
tyle) + 101,87.

FR 2 573 444 - A1

La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de fibres monocristallines fines en carbure de silicium, désigné par SiC dans ce qui suit, et plus particulièrement à un procédé de préparation de fibres monocristallines en SiC ayant une grande homogénéité et d'excellentes caractéristiques de forme.

Les fibres monocristallines en SiC possèdent les meilleures propriétés en ce qui concerne la résistance mécanique spécifique, le module d'élasticité spécifique, la résistance à la chaleur et la stabilité chimique. Ainsi, elles ont été récemment reconnues comme un matériau utile de renforcement de composites avec un métal, une matière plastique, une céramique ou autre.

La préparation des fibres monocristallines en SiC fait intervenir divers facteurs tels que la source de silicium, les types de matière carbonée et de troisième composant, le taux de mélange, le procédé de mélange, l'atmosphère de réaction, la température de réaction, le catalyseur, etc. Par conséquent, la qualité et le rendement des fibres obtenues dépendent beaucoup de ces facteurs. La façon de combiner ces facteurs présente donc une importance décisive pour l'obtention de fibres monocristallines en SiC avec un rendement élevé. On a ainsi proposé dans le passé de nombreux procédés de préparation, avec des variations des facteurs indiqués ci-dessus.

Toutefois, dans ces procédés connus de préparation de fibres monocristallines en SiC, les recherches ont surtout porté sur la source de silicium et le troisième composant, tel qu'un catalyseur ou un agent favorisant la formation desdites fibres, alors qu'il n'y a pas eu d'études détaillées sur l'influence des propriétés de la matière carbonée sur les fibres obtenues. Par suite, la présente demanderesse a procédé à diverses études concentrées, parmi différentes matières carbonées, sur le noir de carbone, dont les caractéristiques des particules peuvent

être fixées ou réglées relativement facilement. Ces études ont montré que l'utilisation de noir de carbone dans des plages de caractéristiques sélectives données, comme matière carbonée, améliore sensiblement la qualité, le rendement, etc. des fibres monocristallines de SiC obtenues et la demanderesse a proposé un procédé dans la demande de brevet japonais n° 85906/1983 (Brevet Japonais ouvert n° 213 700/1984).

Suivant le procédé proposé, lorsqu'on utilise comme matière carbonée du noir de carbone ayant une surface spécifique d'adsorption d'azote d'au moins $40 \text{ m}^2/\text{g}$, une absorption de phtalate de dibutyle d'au moins $90 \text{ ml}/100 \text{ g}$, et une intensité de teinte inférieure ou égale à une valeur calculée selon la formule : $[0,3496 \times (\text{surface spécifique BET}) - 0,2143 \times (\text{absorption de phtalate de dibutyle}) + 101,87]$, on peut préparer des fibres monocristallines de SiC de haute qualité sensiblement exemptes de SiC en particules, avec un rendement élevé. Toutefois, pour que les fibres monocristallines de SiC possèdent des caractéristiques supérieures comme matière de renforcement d'un composite avec un métal ou une matière plastique, il faut que ces fibres aient les caractéristiques de forme suivantes :

(a) il doit y avoir peu de fibres déformées ou ramifiées et les cristaux doivent croître de façon rectiligne et longue;

(b) les fibres doivent avoir une excellente constance du diamètre et de la longueur et une homogénéité du rapport d'aspect.

Compte tenu de ce qui précède, la présente demanderesse a effectué d'autres études détaillées sur la relation entre les caractéristiques de particule du noir de carbone et les configurations des fibres monocristallines obtenues. Comme résultat, on a trouvé que, lorsqu'on utilise un noir de carbone ayant une surface spé-

cifique d'adsorption d'azote, une absorption de phtalate de dibutyle et une intensité de teinte dans les plages respectivement spécifiées, on peut obtenir de longues fibres monocristallines qui ont non seulement un rapport
 5 d'aspect plus élevé (rapport de la longueur au diamètre de la fibre) mais également une meilleure homogénéité de ce rapport et qui ont une croissance rectiligne avec peu de déformation telle que courbure ou ramification, et la présente invention a été établie sur la base de ces
 10 découvertes.

La présente invention a pour premier objet un procédé de préparation de fibres monocristallines de SiC, de haute qualité.

L'invention a pour deuxième objet un procédé de
 15 préparation de fibres monocristallines de SiC ayant non seulement un rapport d'aspect élevé mais également une excellente homogénéité de ce rapport.

L'invention a pour troisième objet un procédé de
 20 préparation de longues fibres monocristallines de SiC, constituées de cristaux à croissance rectiligne comportant peu de configurations recourbées ou ramifiées.

Suivant la présente invention, on emploie comme matière carbonée un noir de carbone ayant les caractéristiques (a) à (c) ci-après.

25 (a) surface spécifique d'adsorption d'azote:

----- 150 à 500 m²/g

(b) absorption de phtalate de dibutyle

----- 120 à 200 ml/100 g

(c) intensité de teinte (%)

30 ----- égale ou inférieure à une valeur calculée selon la formule $[0,3496 \times (\text{surface spécifique d'adsorption d'azote}) - 0,2143 \times (\text{absorption de phtalate de dibutyle}) + 101,87]$.

Ces propriétés (a) à (c), dont les méthodes de
 35 mesure sont décrites plus loin, sont des indices habituel-

lement employés pour l'évaluation des caractéristiques de particule du noir de carbone.

Ici, la valeur de (a) est un paramètre définissant également la dimension de particule du noir de carbone. Plus la valeur de (a) est grande, plus la dimension de particule est petite.

Lorsque (a) est inférieur à $150 \text{ m}^2/\text{g}$, on rencontre une difficulté dans le développement régulier et rapide d'une réaction de formation de fibre monocristalline, car la surface spécifique intervenant dans la réaction de formation de la fibre de SiC est relativement petite. Par contre, lorsque la surface spécifique dépasse $500 \text{ m}^2/\text{g}$ dans (a), on n'observe pas d'amélioration sensible dans la régularité de la réaction de formation des fibres monocristal-
15 lines.

La valeur de (b) est un repère qui donne une idée de la structure (structure d'agrégat en chaîne) du noir de carbone. Plus la valeur de (b) est grande, plus la croissance de la structure devient grande.

Lorsque (b) est inférieur à $120 \text{ ml}/100 \text{ g}$, la croissance de la structure d'agrégat en chaîne des particules de noir de carbone est si faible qu'il ne peut pas se former d'espaces suffisants pour permettre à la réaction de formation des fibres monocristallines de SiC dans les surfaces des particules de noir de carbone de progresser régulièrement. Par suite, la réaction de formation des fibres monocristallines est empêchée, ce qui aboutit à un rendement réduit et à une difficulté d'obtention de fibres constituées de cristaux à croissance rectiligne et longue.
25
30 Par contre, même l'emploi de noir de carbone ayant une structure avec une valeur de (b) supérieure à $200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ne peut pas procurer d'effet sensible d'amélioration non seulement des caractéristiques des fibres obtenues, en ce qui concerne leur configuration, mais également du rendement, qui sont donc limités.
35

La valeur de (c) est essentiellement un indice indiquant le degré de teinte noire du noir de carbone, mais en même temps un indice représentant génériquement la structure morphologique des particules de noir de
5 carbone, notamment une dimension de particule et sa répartition, une dimension de structure et sa répartition, etc.

Une valeur de (c) inférieure à la valeur calculée par la formule mentionnée plus haut suggère que le
10 noir de carbone possède une intensité de teinte relativement faible par rapport aux niveaux de surface spécifique d'adsorption d'azote et d'adsorption de phtalate de dibutyle, et cela signifie que la répartition de dimension de particule et la répartition de structure sont re-
15 lativement larges.

Comme le montre ce qui précède, le noir de carbone à utiliser dans la présente invention, qui répond aux conditions (a) à (c), est caractérisé par une grande surface spécifique, une structure de bonne croissance et des
20 largeurs de répartition suffisamment grandes de ces valeurs.

Comme exemples du noir de carbone, on peut citer: le noir de four, préparé facilement par un réglage adéquat de diverses conditions, telles que le type d'hydrocarbure
25 utilisé comme matière première dans la préparation, le rapport de mélange de l'hydrocarbure et de l'air, la température dans la réaction de pyrolyse, et le temps de séjour des gaz dans la zone de réaction ; le noir de carbone obtenu comme sous-produit dans la préparation d'un gaz de
30 synthèse comprenant de l'hydrogène et du gaz de carbone par oxydation partielle d'hydrocarbure en présence de vapeur ; et le noir de carbone conducteur obtenu par traitement thermique du noir de carbone, formé en sous-produit dans la préparation d'un gaz de synthèse, pour effectuer
35 une modification.

Le sable siliceux, le silex, la cendre d'enveloppe de riz et le gel de silice peuvent être utilisés comme source de silicium qui est soumise en même temps que le noir de carbone à la réaction.

5 La proportion de mélange du noir de carbone à 100 parties en poids de matière de source de silicium est fixée dans une plage de 110 à 400 parties en poids, et de préférence 110 à 200 parties en poids, du point de vue du rendement en fibres monocristallines de SiC, de l'incinération du carbone résiduel, etc. Lorsque la proportion du noir de carbone est inférieure à 110 parties en poids, il se forme des parties surchargées de SiO₂, dans lesquelles SiO₂ risque de ne pas réagir. Par contre, lorsque la proportion dépasse 400 parties en poids, la quantité de fibres monocristallines de SiC formées par unité de volume est faible, avec une quantité accrue du noir de carbone n'ayant pas réagi.

Suivant la présente invention, on ajoute de préférence un troisième composant, tel qu'un catalyseur ou un adjuvant, à la source de silicium et au noir de carbone constituant la matière carbonée. Les catalyseurs qui peuvent être utilisés comprennent au moins un composé choisi dans le groupe constitué de composés de fer, nickel et cobalt, comme FeCl₂.4H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, et CoCl₂.6H₂O. Les adjuvants comprennent le chlorure de sodium (NaCl) qui peut intervenir comme matière de formation d'espaces.

La quantité de catalyseur qui peut être ajoutée est de 0,5 à 5% en poids, rapportée au SiO₂ constituant la source de silicium. La quantité de NaCl qui peut être ajoutée est de 1 à 100% en poids, rapportée au SiO₂ constituant la source de silicium. La croissance des fibres monocristallines de SiC est efficacement favorisée par le catalyseur et la matière de formation d'espaces.

Dans la préparation des fibres de SiC suivant la présente invention, on charge le noir de carbone comme

matière carbonée, la matière constituant la source de silicium, et de préférence le troisième composant, dans un réacteur en graphite par exemple.

On fixe un couvercle en graphite au réacteur
5 qui est ensuite placé dans un four électrique maintenu en atmosphère non oxydante à une température de 1300 à 1800°C, et de préférence 1500 à 1700°C, pendant au moins 20 minutes, pour effectuer la formation des fibres monocristallines de SiC.

10 Le noir de carbone comme matière carbonée qui subsiste dans le produit sans avoir réagi est éliminé par incinération dans l'air à une température de 550°C au moins, ou par un traitement de séparation au moyen d'un solvant. On obtient ainsi des fibres monocristallines de
15 SiC ayant une couleur blanche légèrement verdâtre. On utilise comme solvant un liquide hydrophobe, tel que le kérosène, ayant une forte affinité pour les noirs de carbone.

Les fibres de SiC sont formées par une réaction
20 entre le composant de silicium et le composant de carbone, pendant le chauffage des matières premières de manière à les transformer en fins monocristaux fibreux de SiC. Dans cette réaction, l'utilisation de noir de carbone ayant une surface spécifique d'adsorption d'azote, une absorption de
25 phtalate de dibutyle et une intensité de teinte comprises dans les plages respectives spécifiées dans la présente invention peut permettre à la formation et à la croissance des cristaux fibreux sur les surfaces du noir de carbone de progresser de façon très régulière et homogène. Par
30 suite, on peut obtenir de longues fibres monocristallines de SiC de haute qualité, composées de cristaux à croissance rectiligne comportant peu de parties recourbées et de ramifications.

On décrit maintenant les méthodes de mesure adop-
35 tées dans la présente invention.

(1) Surface spécifique d'adsorption d'azote :

La mesure est effectuée conformément à la méthode
ASTMD3037-78 "Méthodes Normalisées d'Essai du Noir de Car-
ne - Surface Spécifique par Adsorption d'Azote" Méthode B.

5 (2) Absorption de phtalate de dibutyle :

La mesure est effectuée conformément à
JIS K6221 (1975) "Méthodes d'Essai des Noirs de Carbone
pour l'Industrie du Caoutchouc", 6.1.2., Absorption d'
Huile, Méthode A (correspondant à ASTM D2414-82).

10 Plus précisément, on place une quantité déter-
minée de noir de carbone séché, dans une chambre de mélan-
ge d'un instrument de mesure d'absorption, dans lequel un
contact de seuil intervient pour arrêter automatiquement
l'écoulement goutte-à-goutte de phtalate de dibutyle d'une
15 burette lorsque le couple d'un rotor prévu dans la chambre
de mélange atteint une valeur donnée. L'absorption d'huile
est calculée à partir de la lecture (V) de la burette, par
la formule suivante :

$$20 \quad OA = \frac{V}{W_0} \times 100$$

dans laquelle OA est l'absorption d'huile (ml/100g) et W_0
est le poids (g) de noir de carbone séché.

(3) Intensité de teinte :

25 La mesure est effectuée conformément à ASTM
D3265-80 "Méthode Normalisée d'Essai du Noir de Carbone -
Intensité de Teinte".

EXEMPLES

30 On utilise comme source de silicium une poudre
de dioxyde de silicium (teneur en SiO_2 : 99,5%, toutes les
particules traversant un tamis de 0,104 mm de vide de mail-
le) contenant 3,7% en poids de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ préalablement
ajouté comme catalyseur. On mélange intimement la poudre
avec 100 parties en poids, en rapport de mélange, de cha-
35 cun de noirs de carbone ayant des propriétés mutuellement

différentes en ce qui concerne la surface spécifique d'adsorption d'azote, l'absorption de phtalate de dibutyle et l'intensité de teinte. On mélange 100% en poids, sur la base de la matière source de silicium, de NaCl comme matière de formation d'espaces, avec chaque mélange obtenu, de manière à procurer une série de matières premières mélangées. On charge doucement 50,0 g des matières premières mélangées, dans chaque composition, dans un réacteur en graphite de haute pureté ayant un diamètre intérieur de 70 mm et une hauteur de 150 mm. On fixe un couvercle en graphite au réacteur qui est ensuite placé dans un four électrique de type Acheson. Un garnissage de grains de coke est formé autour du réacteur. On élève ensuite la température du four, par passage d'un courant électrique à travers le four, et on maintient la température à 1550°C pendant une heure tout en conservant une atmosphère non oxydante à l'intérieur du four. La réaction de formation de fibres monocristallines est ainsi terminée. On retire chaque produit de réaction du réacteur et on le soumet à un traitement thermique dans l'air à une température de 700°C, pour brûler complètement le noir de carbone restant qui n'a pas réagi, afin de l'éliminer. Chaque produit est constitué de fibres monocristallines en β -SiC ayant une couleur blanche légèrement verdâtre et un aspect d'algue. On détermine toutefois des différences dans les propriétés et l'uniformité des fibres monocristallines obtenues, selon les produits, en fonction des propriétés des noirs de carbone utilisés comme matières carbonées.

Ces résultats sont indiqués dans le tableau à la page 11.

Comme il apparaît sur ce tableau, les fibres de SiC obtenues dans les exemples suivant la présente invention (Essais n° 1 à 6), dans lesquels on a utilisé comme matière carbonée des noirs de carbone ayant une surface spécifique d'adsorption d'azote, une absorption de phtalate

de dibutyle et une intensité de teinte (%) telles que
spécifié dans la présente invention, ont un rapport d'as-
pect élevé et une grande homogénéité, comparativement à
celle qui sont obtenues dans les exemples de comparaison
5 (Essais n°7 à 11). En outre, les produits préparés confor-
mément à la présente invention ne comportent que peu de
fibres monocristallines de configuration irrégulière, tel-
les que des fibres recourbées ou ramifiées, et ils ont
une excellente configuration.

10 Le procédé de la présente invention permet donc
d'obtenir des fibres monocristallines de SiC de haute qua-
lité.

Il est entendu que des modifications de détail
peuvent être apportées dans la forme et la mise en oeuvre
15 du procédé suivant l'invention, sans sortir du cadre de
celle-ci.

TABLEAU

Exemples	Noir de carbone (matière carbonée)					Propriétés des fibres SiC obtenues				
	Essai N°	Surface spécifique d'adsorption d'azote (m ² /g)	Absorption de phtalate de dibutyle (mL/100g)	Intensité de teinte	Valeur calculée d'intensité de teinte	Rapport d'aspect	Caractéristiques de forme *			
				(%)			déformation	Ramification	Nombre de défauts	Évaluation globale
	1	170	160	119	127	150-250	peu	peu	3	bon
	2	206	158	96	140	250-400	"	"	3	excellent
Invention	3	220	144	146	148	300-450	"	"	3	"
	4	226	146	119	150	350-450	"	"	2	"
	5	356	165	124	191	400-550	"	"	3	"
	6	488	174	102	183	300-500	"	"	2	"
Compar.	7	59	187	68	82	20-160	beau-coup	beau-coup	30	mauvais
	8	88	138	88	103	40-170	"	"	28	"
	9	97	128	106	108	60-200	"	"	11	"
	10	171	129	141	137	80-250	peu	"	8	"
	11	300	102	151	185	100-300	beau-coup	peu	13	"

Note : * Nombre de fibres de SiC de configuration irrégulière observées dans le champ de vision (235 μm x 160 μm) à travers un microscope de grossissement 500.

Revendications

1. Procédé de préparation de fibres monocristallines en carbure de silicium, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger une matière constituant la source de silicium avec, comme matière carbonée, du noir de carbone ayant
5 (a) une surface spécifique d'adsorption d'azote de 150 à 500 m²/g, (b) une absorption de phtalate de dibutyle de 120 à 200 ml/100 g, et une intensité de teinte (%) inférieure ou égale à une valeur calculée par la formule :
0,3496 x (surface spécifique d'adsorption d'azote) - 0,2143
10 x (absorption de phtalate de dibutyle) + 101,87 ; et à chauffer le mélange résultant dans une atmosphère non oxydante, à une température de 1300 à 1800°C.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport de mélange du noir de carbone est de
15 110 à 400 parties en poids pour 100 parties en poids de la dite matière constituant la source de silicium.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on ajoute, comme catalyseur audit mélange, au moins un composé d'un métal choisi dans le groupe com-
20 prenant le fer, le nickel et le cobalt.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on ajoute du chlorure de sodium audit mélange, comme matière pour la formation d'espaces.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications
25 1 à 4, caractérisé en ce que le noir de carbone est un noir de four, un noir de carbone obtenu en sous-produit dans la préparation de gaz de synthèse, ou un noir de carbone conducteur préparé par traitement thermique de noir de carbone obtenu en sous-produit dans la préparation de gaz de
30 synthèse pour effectuer une modification.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière constituant la source de silicium est du sable siliceux, du silex, de la cendre d'enveloppe de riz ou du gel de silice.