

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.02.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 28.08.92 Bulletin 92/35.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Mocaer Didier, Pailler René, Naslain  
Roger, Richard Christophe, Pillot Jean-Paul et  
Dunogues Jacques.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Dubruc Philippe.

⑤4 Fibres inorganiques à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène.

⑤7 Fibres inorganiques essentiellement à base de sili-  
cium, de carbone, d'azote et d'oxygène caractérisées en  
ce que leur composition élémentaire exprimée en rapports  
atomiques est la suivante:

. le rapport atomique  $r_1$  correspondant au nombre d'ato-  
mes d'azote sur le nombre d'atomes de silicium est com-  
pris entre 0,01 et 0,6,

. le rapport atomique  $r_2$  correspondant au nombre d'ato-  
mes de carbone sur le nombre d'atomes de silicium est  
compris entre 0,01 et 2,

. le rapport atomique  $r_3$  correspondant au nombre d'ato-  
mes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium est  
compris entre 0,01 et 0,15.

Utilisation des fibres en tant qu'agents de renforcement  
dans les matériaux composites à matrice verre, métal ou  
céramique.

FR 2 673 201 - A1



FIBRES INORGANIQUES A BASE DE SILICIUM,  
DE CARBONE, D'AZOTE ET D'OXYGENE

5

La présente invention concerne de nouvelles fibres inorganiques essentiellement à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène.

10

Elle concerne également un procédé d'obtention de telles fibres.

Elle a trait enfin, à titre d'application, à l'utilisation de ces fibres dans la fabrication de matériaux composites dont la matrice est constituée de verre, de métal ou de céramique.

15

Les fibres inorganiques sont des matériaux bien connus et sont en général utilisés en tant que matériaux de renforcement.

20

On connaît ainsi de nombreuses fibres inorganiques essentiellement à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène. Cependant, ces fibres présentent l'inconvénient de perdre leurs propriétés mécaniques lorsqu'elles ont été traitées à des températures élevées, en général à des températures supérieures à 1200°C.

Le but de l'invention est donc de proposer de nouvelles fibres inorganiques présentant un maintien de leurs propriétés mécaniques après un traitement à des températures élevées.

25

Ce but et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet des fibres inorganiques essentiellement à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène caractérisées en ce que leur composition élémentaire exprimée en rapports atomiques est la suivante: le rapport atomique  $r_1$  correspondant au nombre d'atomes d'azote sur le nombre d'atomes de silicium est compris entre 0,01 et 0,6, le rapport atomique  $r_2$  correspondant au nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes de silicium est compris entre 0,01 et 2, le rapport atomique  $r_3$  correspondant au nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium est compris entre 0,01 et 0,15.

30

35

Les fibres selon l'invention correspondent, de préférence, à  $r_1$  compris entre 0,1 et 0,6,  $r_2$  compris entre 0,5 et 1,5 et  $r_3$  compris entre 0,01 et 0,1.

De manière encore plus préférentielle,  $r_1$  est compris entre 0,4 et 0,55,  $r_2$  est compris entre 0,7 et 1,3 et  $r_3$  est compris entre

0,03 et 0,07.

Ainsi, c'est de par la composition même des fibres selon  
5 l'invention que le but indiqué ci-dessus est obtenu.

Les fibres selon l'invention sont notamment obtenues par un  
procédé, qui va maintenant être décrit, constituant le deuxième objet  
de la présente invention.

Ce procédé d'obtention de fibres inorganiques essentiellement  
10 à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène est caractérisé en  
ce qu'il consiste en cinq étapes :

1. Synthèse de copolymères constitués de 10 à 90 % molaire de  
motifs de formule :



20

et de 75 à 25 % molaire de motifs de formule :



formules dans lesquelles  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents,  
30 représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné substitué  
ou non, saturé ou insaturé ;

2. Thermolyse des copolymères obtenus en 1. à des  
températures comprises entre 250 et 500°C sous atmosphère inerte ;

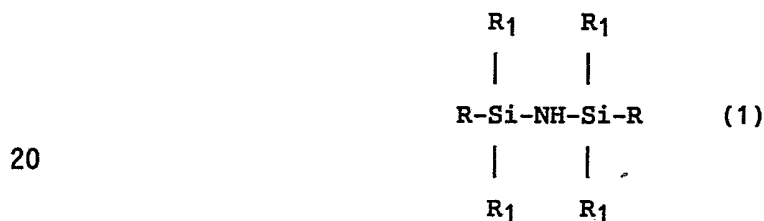
3. Filage des polymères obtenus en 2. ;

35

4. Réticulation des fibres obtenues en 3. par traitement sous rayons  $\gamma$  ou sous rayonnements électroniques sous vide poussé ou, de préférence, sous une atmosphère neutre à une température inférieure au point de ramollissement du polymère filé, de préférence, à la température ambiante ;

5. Traitement thermique des fibres obtenues en 4. sous atmosphère non oxydante, à condition que lorsque la température atteinte est supérieure à environ 1300°C, de préférence supérieure ou égale à 1400°C, on opère sous atmosphère nitrurante.

Les copolymères constitués des motifs de formules (A) et (B) sont notamment obtenus par le procédé décrit dans le brevet EP-A-0296028 et correspond plus spécifiquement à la copolymérisation de 10 à 90 % molaire d'un disilazane de formule :



et de 90% à 10% molaire d'un silane de formule :



formules dans lesquelles  $R_1$  et  $R_2$  ont la définition donnée ci-dessus, R représente un atome d'halogène, de préférence le chlore.

De préférence les copolymères synthétisés lors de l'étape 1. sont constitués de 25 à 75% molaire de motifs de formule (A) et de 75 à 25% molaire de motifs de formule (B).

Selon un mode préféré du procédé de l'invention,  $R_1$  et  $R_2$  représentent le radical méthyle.

Par atmosphère inerte dans l'étape 2., on entend selon l'invention, une atmosphère inerte vis-à-vis des réactifs présents telle que notamment l'argon ou l'azote.

La mise en forme des polymères consiste selon l'invention en un filage, et ceci par tout moyen connu en soi, et notamment par une

filière classique après fusion ou dissolution dans un solvant du polymère.

5 Par vide poussé lors de l'étape 4. selon l'invention, on entend le vide dont la pression est d'au plus égale à  $1,33.10^{-2}$  Pascal.

10 Par atmosphère neutre dans l'étape 4., on entend selon l'invention une atmosphère dans laquelle aucun gaz présent n'est susceptible de réagir avec les réactifs et les rayons traitants, telle que notamment l'argon.

15 La dose nécessaire de rayons pour réticuler les fibres, c'est-à-dire pour que les fibres gardent leur intégrité physique lors du traitement thermique de l'étape 5., dépend des conditions opératoires. Pour fixer les idées, la dose nécessaire de rayons est supérieure ou égale à 300 mégarad (Mrad.).

Par atmosphère non oxydante, on entend selon l'invention toute atmosphère dépourvue d'oxygène et d'eau. On opère, de préférence, sous atmosphère d'azote ou d'argon.

20 Par atmosphère nitrurante, on entend selon l'invention toute atmosphère contenant des atomes d'azote, telle que notamment l'azote ou l'ammoniac.

25 Suivant les températures atteintes lors du traitement thermique de l'étape 5. du procédé selon l'invention, la microstructure des fibres varie.

Ainsi, lorsque la température atteinte du traitement thermique est inférieure à environ  $1500^{\circ}\text{C}$  les fibres selon l'invention sont constituées d'une phase amorphe.

30 Lorsque la température atteinte du traitement thermique est supérieure à environ  $1500^{\circ}\text{C}$ , les fibres selon l'invention sont constituées d'une phase amorphe et de particules cristallines ultrafines de  $\beta\text{-SiC}$  dont le diamètre moyen ne dépasse pas 5 nm et, plus spécifiquement, ne dépasse pas 3 nm.

35 Il est connu que les particules cristallines du type  $\beta\text{-SiC}$  sont un des facteurs qui engendre la dégradation des fibres à des températures élevées (perte des propriétés mécaniques). Cependant, dans le cas de la présente invention, l'apparition de ces particules cristallines est tardive (à environ  $1500^{\circ}\text{C}$ ) et celles-ci présentent un

diamètre moyen ne dépassant pas 5 nm.

5 La pression de l'étape 5. du procédé est, en général, la pression atmosphérique.

Il peut être, cependant, avantageux d'opérer à des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

10 De façon tout à fait inattendue, la Demanderesse a pu constater que la composition générale élémentaire des fibres selon l'invention relative aux éléments essentiels mentionnés ci-dessus ne dépend pas de la température maximale atteinte lors du traitement thermique de l'étape 5. dans les conditions opératoires indiquées ci-dessus. Cette composition dépend principalement du copolymère obtenu lors de l'étape 1. du procédé selon l'invention.

15 En fonction des conditions opératoires du procédé permettant d'obtenir les fibres selon l'invention, les fibres peuvent présenter des impuretés en faible quantité et de l'hydrogène. Les fibres peuvent présenter, outre du silicium, du carbone, de l'azote et de l'oxygène, de l'hydrogène dont le rapport atomique  $r_4$  du nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de silicium est au plus de 0,4, et de préférence au plus de 0,1.

20 Les fibres selon l'invention trouvent une application importante dans les matériaux composites à matrice verre, métal ou céramique, dans lesquels elles sont utilisées en tant qu'agents de renforcement.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter sa portée.

30 Dans ces exemples, on a mesuré le module élastique  $E$  en gigapascal (GPa) selon une méthode analogue à la norme ASTM.D 3379-75 sur filaments unitaires à température ambiante.

La contrainte à la rupture  $t_r$  dénommée également résistance à la traction est mesurée en mégapascal (MPa) selon une méthode analogue à la norme ASTM.D 3379-75 sur un filament unique de 10mm de longueur.

35 La valeur de  $t_r$  indiquée est celle obtenue en faisant la moyenne arithmétique sur 20 éprouvettes, prélevées de façon aléatoire, à température ambiante.

$\bar{M}_w$  est la masse molaire moyenne en poids.

THF est le tétrahydrofurane.

EXEMPLE 1 :

5 Dans un ballon de 500 ml muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome isobare, d'une entrée de gaz inerte (argon ou azote) et d'un réfrigérant, on introduit le toluène et le sodium.

Le mélange est chauffé au reflux.

Lorsque la dispersion du sodium fondu est suffisamment fine, on introduit goutte à goutte le mélange diméthyldichlorosilane (50% molaire) et  $(\text{Me}_2\text{ClSi})_2\text{NH}$  (50% molaire).

10 Au bout de quelques heures de reflux, on laisse refroidir sous atmosphère inerte et on filtre sur fritté en boîte à gants sous atmosphère inerte. On obtient ainsi une solution limpide et incolore. Le solide bleu restant est repris au toluène puis filtré (opération effectuée deux fois). Les deux filtrats ainsi obtenus sont ajoutés au premier, l'ensemble est concentré sous pression réduite. Après distillation et séchage, on obtient un copolymère soluble dans la plupart du solvant.

20 La thermolyse du polysilazane ainsi obtenu est effectuée par chauffage progressif du ballon à l'aide d'un bain de sable fluidisé jusqu'à une température de 400°C. Un polycarbosilazane est obtenu ( $\bar{M}_w = 15200$ ).

25 Ce polycarbosilazane est ensuite filé par voie fondue de telle façon qu'un monofilament continu de 25  $\mu\text{m}$  de diamètre est produit.

Ce monofilament est coupé tous les 50 mm.

30 Ces monofilaments de 50 mm de polycarbosilazane sont introduits en boîte sèche, sous argon, dans des containers en aluminium. Ces containers sont fermés de façon étanche dans la boîte à gants et sont alors introduits dans une chambre irradiée par une source de  $^{60}\text{Co}$  avec une dose de 350 Mrad. à la température ambiante.

35 Après irradiation, les monofilaments sont soumis à un traitement thermique jusqu'à  $t = 850^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon (vitesse de montée en température :  $50^\circ\text{C}/\text{heure}$ , plateau de 15 minutes à  $850^\circ\text{C}$ ).

Les monofilaments ainsi traités ne sont plus sensibles à l'air et à l'humidité.

Le rendement est de 80% en poids.

**EXEMPLE 2**

Les monofilaments obtenus à l'exemple 1 sont soumis à des traitements thermiques sous atmosphère d'azote jusqu'à différentes températures :  $t_1 = 1000^\circ\text{C}$ ,  $t_2 = 1200^\circ\text{C}$  ;  $t_3 = 1400^\circ\text{C}$  et  $t_4 = 1600^\circ\text{C}$  (vitesse de montée en température :  $60^\circ\text{C}/\text{minute}$ , plateau de 15 minutes à respectivement  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$  ou  $t_4$ ).

Les résultats des exemples 1 et 2 sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2 suivants :

|                | $t_0$   | $t_1$   | $t_3$   | $t_4$                              |
|----------------|---------|---------|---------|------------------------------------|
| $r_1$          | 0,46    | 0,46    | 0,46    | 0,48                               |
| $r_2$          | 0,93    | 0,93    | 0,93    | 0,98                               |
| $r_3$          | 0,05    | 0,05    | 0,05    | 0,05                               |
| microstructure | amorphe | amorphe | amorphe | amorphe<br>$\beta\text{SiC (3nm)}$ |

Tableau 1

25

Tableau 1 : composition élémentaire et microstructure des monofilaments obtenus dans les exemples 1 et 2.

|                | $t_1$ | $t_2$ | $t_3$ | $t_4$ |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| E<br>(GPa)     | 185   | 215   | 215   | 220   |
| $t_r$<br>(MPa) | 2400  | 2500  | 2250  | 2200  |

35

Tableau 2

EXEMPLE COMPARATIF 3 :

5 Les monofilaments obtenus à l'exemple 1 sont soumis à des  
traitements thermiques sous atmosphère d'argon jusqu'à  $t_3 = 1400^\circ\text{C}$ .

La contrainte à la rupture des monofilaments ainsi obtenus  
est égale à 1900 MPa.

On constate également à la surface de ces monofilaments le  
début d'une décomposition.

10

15

20

25

30

35

REVENDICATIONS

- 5 1) Fibres inorganiques essentiellement à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène caractérisées en ce que leur composition élémentaire exprimée en rapports atomiques est la suivante :
- . le rapport atomique  $r_1$  correspondant au nombre d'atomes d'azote sur le nombre d'atomes de silicium est compris entre 0,01 et 0,6,
- 10 . le rapport atomique  $r_2$  correspondant au nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes de silicium est compris entre 0,01 et 2,
- . le rapport atomique  $r_3$  correspondant au nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de silicium est compris entre 0,01 et 0,15.
- 2) Fibres selon la revendication 1 caractérisées en ce que :
- 15  $r_1$  est compris entre 0,1 et 0,6,
- $r_2$  est compris entre 0,5 et 1,5 et
- $r_3$  est compris entre 0,01 et 0,1.
- 3) Fibres selon la revendication 2 caractérisées en ce que :
- $r_1$  est compris entre 0,4 et 0,55,
- 20  $r_2$  est compris entre 0,7 et 1,3 et
- $r_3$  est compris entre 0,03 et 0,07.
- 4) Fibres selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles sont constituées d'une phase amorphe.
- 5) Fibres selon la revendication 4 caractérisées en ce qu'elles
- 25 présentent des particules cristallines ultrafines de  $\beta$ -SiC dont le diamètre moyen ne dépasse pas 5 nm.
- 6) Fibres selon la revendication 5 caractérisées en ce que les particules cristallines ultrafines de  $\beta$ -SiC ont un diamètre moyen ne dépassant pas 3 nm.
- 30 7) Procédé d'obtention de fibres inorganiques essentiellement à base de silicium, de carbone, d'azote et d'oxygène est caractérisé en ce qu'il consiste en cinq étapes :
1. Synthèse de copolymères constitués de 10 à 90 % molaire de motifs de formule :



et de 75 à 25 % molaire de motifs de formule :



10

formules dans lesquelles  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné substitué ou non, saturé ou insaturé ;

- 15 2. Thermolyse des copolymères obtenus en 1. à des températures comprises entre 250 et 500°C sous atmosphère inerte ;
3. Filage des polymères obtenus en 2. ;
4. Réticulation des fibres obtenues en 3. par traitement sous rayons  $\gamma$  ou sous rayonnements électroniques sous vide poussé ou, de préférence, sous une atmosphère neutre à une température
- 20 inférieure au point de ramollissement du polymère filé, de préférence, à la température ambiante ;
5. Traitement thermique des fibres obtenues en 4. sous atmosphère non oxydante, à condition que lorsque la température atteinte est supérieure à environ 1300°C, de préférence supérieure ou égale à
- 25 1400°C, on opère sous atmosphère nitrurante.
- 8) Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que la synthèse de l'étape 1. correspond à la synthèse de copolymères constitués de 25 à 75% molaire de motifs de formule (A) et de 75 à 25% molaire de motifs de formule (B).
- 30 9) Procédé selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisé en ce que l'atmosphère inerte de l'étape 2. est l'azote ou l'argon.
- 10) Procédé selon l'une des revendications 7 à 9 caractérisé en ce que l'atmosphère neutre de l'étape 4. est l'argon.
- 11) Procédé selon l'une des revendications 7 à 10 caractérisé en ce que la pression de l'étape 5. est égale à la pression atmosphérique, de préférence, elle est supérieure à la pression atmosphérique.
- 35 12) Utilisation des fibres selon l'une des revendications 1 à 6 en tant qu'agents de renforcement dans les matériaux composites à matrice verre, métal ou céramique.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9102253  
FA 458679

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                 | Revendications concernées de la demande examinée |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                                 |                                                  |
| X<br>Y<br>A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | EP-A-0 295 807 (DOW CORNING CORPORATION)<br>* exemple 5; tableau 3 *                                                                                                                                            | 1<br>4-6<br>2,3,12                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | ---<br>ADVANCED CERAMIC MATERIALS<br>vol. 2, no. 2, Avril 1987, WESTERVILLE, US<br>pages 121 - 128;<br>J. LIPOWITZ ET. AL: 'Composition and structure<br>of ceramic fibers prepared from polymer<br>precursors' | 4-6                                              |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | ---<br>FR-A-2 611 208 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.)<br>* page 20, ligne 15 - ligne 34; revendications<br>6,10,14-16 *                                                                                          | 7-11                                             |
| A,D                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | ---<br>EP-A-0 296 028 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION<br>S.A.)<br>* revendications 1-4 *                                                                                                                      | 7                                                |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                 | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl.5)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                 | C04B                                             |
| Date d'achèvement de la recherche<br>15 NOVEMBRE 1991                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                 | Examineur<br>HAUCK H. N.                         |
| <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br/>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général<br/>O : divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>.....<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |                                                                                                                                                                                                                 |                                                  |