

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **88403094.1**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 24/00**
C 04 B 20/10

⑳ Date de dépôt: **07.12.88**

③① Priorité: **11.12.87 FR 8717340**

④③ Date de publication de la demande:
05.07.89 Bulletin 89/27

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **Pradom Limited**
70 Finnsbury Pavement
London EC2A 1SX (GB)

⑦② Inventeur: **Berger, Michel**
104 La Lande Sainte Hélène
F-33 480 Castelnau de Medoc (FR)

⑦④ Mandataire: **Combe, André et al**
CABINET BEAU DE LOMENIE 55, rue d'Amsterdam
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé de revêtement de fibres et ses applications à la réalisation de matériaux composites.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de revêtement d'éléments de renforcement se présentant de préférence sous forme de fibre, caractérisé en ce que ledit matériau est traité, entre deux électrodes, par le champ obtenu au moyen d'un courant électrique continu de tension comprise entre 50 et 150 000 V et/ou au moyen d'un courant électrique alternatif de fréquence comprise entre 50 et 1 000 Hz et de tension comprise entre 10 000 et 30 000 V et que l'on met en contact ledit élément avec une poudre d'un matériau conducteur ou semi-conducteur.

Description

Procédé de revêtement de fibres et ses applications à la réalisation de matériaux composites.

La présente invention concerne un procédé de revêtement de fibres et ses applications à la réalisation de matériaux composites.

On sait réaliser des matériaux composites constitués par un élément de renforcement (fibre par exemple) et une matrice dans laquelle ledit élément de renforcement est noyé. On sait également que les propriétés des matériaux composites obtenus dépendent fortement non seulement de la nature et des propriétés des matériaux qui les composent mais également des possibilités d'accrochage (propriétés interfaciales) entre la matrice et l'élément de renforcement. Un certain nombre de recherches se sont donc orientées vers la modification des propriétés superficielles de l'élément de renforcement pour rendre celui-ci compatible (ou plus accrocheur) avec la matrice.

Dans le cadre de ces recherches on a déjà décrit un procédé dans lequel les éléments de renforcement (fibres) étaient soumis, par passage entre deux électrodes, à des champs électrostatiques produits par utilisation de courants électriques continus et/ou alternatifs sous haute tension. On a indiqué que le champ électrostatique produit à partir d'un courant continu provoquait essentiellement un gonflement des éléments de renforcement et que le champ électrostatique, produit à partir d'un courant alternatif, provoquait un mordantage de la surface des éléments de renforcement et éventuellement une oxydation partielle de ladite surface. On rappelle que les courants électriques utilisés - les mêmes que ceux employés dans la présente invention - ont pour les courants continus une tension de 50 000 et 150 000 V et pour les courants alternatifs une fréquence comprise entre 50 et 1 000 Hz (de préférence entre 200 et 500 Hz) et une tension comprise entre 10 000 et 30 000 V. Ces propriétés des champs électrostatiques entraînent une modification de l'accrochage entre l'élément de renforcement et la matrice et, par conséquent, une modification (généralement une amélioration) des propriétés du matériau composite obtenu.

Il a été trouvé maintenant que ce même traitement d'éléments de renforcement par des champs électrostatiques produits par utilisation de courants électriques continus et/ou alternatifs permettait de revêtir lesdits éléments de renforcement à l'aide d'une poudre de matériau conducteur ou semi-conducteur.

On obtient ainsi un élément de renforcement constitué de l'élément de renforcement initial dont la surface a été revêtue d'une couche mince très adhérente du matériau en poudre conducteur ou semi-conducteur.

Ce nouvel élément de renforcement possède bien évidemment des propriétés de surface différentes de celles du matériau de renforcement initial et peut donc être utilisé soit pour améliorer les propriétés de matériaux composites comportant ledit élément de renforcement initial, soit pour réaliser des matériaux composites par combinaison nouvelle de

ce nouvel élément de renforcement avec certaines matrices.

Les éléments de renforcement que l'on peut revêtir sont très nombreux, par exemple des éléments en verre, en polyamide aromatique, en bore, en carbone, en carbure de silicium, en lin, en chanvre et plus généralement en tout matériau d'origine végétale (matériaux cellulosiques par exemple). Le procédé de revêtement est spécialement intéressant dans le cas de matériaux d'origine végétale (matériaux cellulosiques, lin, chanvre, jute, etc). Bien évidemment, les conditions opératoires du procédé permettant d'obtenir un revêtement convenable de ces divers produits vont dépendre desdits produits ; on indiquera ci-après lesdites conditions.

Ces éléments de renforcement peuvent avoir des formes très diverses, mais le plus souvent ils se présentent sous forme de fibres plus ou moins orientées, de bourre ou de pulpe.

Le produit utilisé pour réaliser le revêtement est constitué par une poudre d'un matériau conducteur ou semi-conducteur ou un mélange de poudres de ces matériaux ; parmi les poudres utilisables, on citera, par exemple, le carbone, le graphite, l'oxyde de magnésium, l'oxyde d'argent, l'oxyde ou le bromure de cuivre, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane... toutes ces poudres semblent caractérisées par un potentiel électrique relativement élevé par rapport à d'autres poudres présentant un potentiel électrique faible ou nul. On peut définir les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs utilisables comme les matériaux dont la résistivité, en volume, est inférieure à 10^{10} ohm/cm^3 .

Le procédé utilisé consiste à pulvériser les poudres sur les éléments de renforcement pendant que ceux-ci sont soumis au champ électrostatique produit par deux électrodes comme indiqué ci-dessus. Dans certains cas, il est possible de pulvériser les poudres dans un milieu contenant l'élément de renforcement que l'on soumet simplement au champ électrostatique produit par un courant continu ; mais, le plus souvent, il est préférable d'opérer, comme précédemment décrit, en soumettant tout d'abord l'élément de renforcement à un champ produit par un courant continu (ce qui provoque un gonflement considérable de l'élément de renforcement) puis en soumettant l'élément gonflé au champ produit par un courant alternatif et d'injecter alors la poudre dans le milieu contenant l'élément soumis audit champ. Selon les fibres, il est parfois souhaitable de réaliser ces opérations à une température supérieure à la température ambiante (par exemple, de 25 à 60°C) de façon à faciliter et accélérer d'éventuels phénomènes d'oxydation superficielle provoqués, sur l'élément, par le champ.

Comme il a été indiqué ci-dessus, le procédé doit être adapté notamment aux éléments de renforcement utilisés ; les paramètres que l'on fait varier sont, outre éventuellement le potentiel appliqué aux électrodes, l'écartement desdites électrodes et la

durée du traitement. Ainsi, pour des éléments de renforcement en carbone, on soumettra lesdits éléments au champ produit par un courant continu d'environ 100 000 V appliqué sur des électrodes distantes de 10 mm, la durée d'application étant d'environ 10 min. Si on utilise des éléments de renforcement en amide aromatique, le potentiel de 100 000 V pourra être appliqué à des électrodes écartées de 7 mm et la durée d'application sera d'environ 5 min. Si le champ provient d'un courant alternatif, l'écart entre les électrodes sera d'autant plus grand que les éléments de renforcement seront plus conducteurs ; comme exemple ponctuel, le traitement d'éléments de renforcement en verre se fera avantageusement en appliquant un potentiel de 15 à 30 000 V entre deux électrodes distantes d'environ 20 mm ; la durée d'application étant environ 3 à 5 min.

Il est clair pour le spécialiste que les éléments de renforcement soumis à ces champs électriques recevront une certaine charge électrique qui contribuera à assurer la bonne adhérence, sur ces éléments, des poudres en matériau conducteur ou semiconducteur.

Enfin, on remarquera que le phénomène de mordançage subi par les éléments de renforcement soumis à un champ électrique produit par un courant alternatif est définitif alors que le phénomène de gonflement subi par les éléments de renforcement soumis à un champ électrique produit par un courant continu est transitoire et d'une durée variable selon la nature desdits éléments allant par exemple de 2 à 3 min pour le verre à environ 30 min pour les polyamides aromatiques.

Comme indiqué précédemment, les éléments de renforcement revêtus selon l'invention peuvent être utilisés dans des matrices très différentes. On peut employer pratiquement n'importe quelle matrice organique connue et classiquement utilisée pour la réalisation de matériaux composites. Comme matrice utilisable, on peut citer les résines époxy, les résines organiques-inorganiques, les thermoplastiques, les céramiques et les produits à prise hydraulique ou les résines organiques pauvres.

Il a été trouvé en effet que les éléments de renforcement revêtus pouvaient, de ce fait, acquérir une compatibilité intéressante vis-à-vis soit des matériaux à prise hydraulique, soit vis-à-vis de matériaux constitués d'une résine inorganique pauvre (colle ou liant à base de silice) chargée en oxyde métallique convenable (alumine par exemple). C'est ainsi, par exemple, que l'on a pu réaliser des matériaux nouveaux comportant un élément de renforcement qui est une fibre de jute revêtue de carbone et une matrice constituée par du plâtre ou du ciment.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention :

Exemple 1

Des fibres de jute orientées de façon polydirectionnelle sont chauffées à 40°C environ et déposées entre deux électrodes alimentées par un courant continu de 100 000 V. Après une durée de l'ordre de 2 à 3 min, on pulvérise dans l'espace entre

lesdites électrodes une fine poudre de graphite et le courant est maintenu pendant environ 2 min.

On constate que les fibres de jute ont été revêtues d'une mince couche (de l'ordre de 2 à 4 µm) de graphite.

Exemple 2

Des fibres de verre se présentant sous forme de torons ont été placées entre deux électrodes alimentées par un courant continu de 100 000 V ; au bout d'environ 2 min, on a constaté un gonflement considérable du toron (le volume apparent de celui-ci a été multiplié par 4 environ).

Les mêmes électrodes ont été alors alimentées par un courant alternatif de 25 000 V pendant une durée de 3 min ; puis on injecte entre lesdites électrodes du graphite en poudre, et un courant continu de 50 000 V est appliqué pendant 2 min.

On recueille des fibres de verre gonflées revêtues d'une couche d'environ 3 µm de graphite.

Exemple 3

Des fibres cellulosiques se présentant sous forme d'une bourre légère sont placées entre deux électrodes alimentées par un courant alternatif de 20 000 V ; on introduit dans l'espace entre ces électrodes une poudre très fine d'oxyde de cuivre et le courant est maintenu pendant 3 min.

On recueille des fibres cellulosiques revêtues d'une couche mince (environ 3 µm) très adhérente, d'oxyde de cuivre.

Exemple 4

On a utilisé les fibres revêtues de graphite obtenues dans l'exemple 1 et on a introduit ces fibres revêtues entre deux électrodes alimentées par un courant électrique alternatif de 30 000 V. Au bout de 5 min de traitement, on a pu constater que les fibres revêtues avaient subi superficiellement un mordançage.

Cet essai prouve que les fibres revêtues selon l'invention sont susceptibles de subir, comme les fibres décrites dans les brevets antérieurs, des phénomènes de gonflement, de mordançage et éventuellement d'oxydation superficielle lorsqu'elles sont disposées entre des électrodes alimentées par un champ haute tension produit par un courant continu et/ou alternatif.

Exemple 5

Les fibres obtenues selon l'exemple 1 ont été disposées dans un moule ayant la forme de l'objet fini souhaité (plaque par exemple) ; on a coulé dans ce moule une quantité suffisante pour remplir le moule d'un mélange constituant par du ciment, de l'eau (eau de gâchage) et un liant.

On laisse la prise hydraulique du ciment s'effectuer et on démoule une plaque présentant des propriétés au moins égales à celles des plaques de fibrociment connues. On a réalisé la même expérience en remplaçant le ciment par du plâtre et l'on a obtenu une plaque de plâtre très résistante ; pour obtenir une plaque de plâtre très résistante selon la présente invention de couleur blanche on utilisera, par exemple, un élément de renforcement constitué

par des fibres de jute revêtues d'oxyde de titane.

Revendications

1. Procédé de revêtement d'éléments de renforcement se présentant de préférence sous forme de fibre, caractérisé en ce que ledit matériau est traité, entre deux électrodes, par le champ obtenu au moyen d'un courant électrique continu de tension comprise entre 50 et 150 000 V et/ou au moyen d'un courant électrique alternatif de fréquence comprise entre 50 et 1 000 Hz et de tension comprise entre 10 000 et 30 000 V et que l'on met en contact ledit élément avec une poudre d'un matériau conducteur ou semiconducteur.

2. Eléments de renforcement utilisables pour

la réalisation de matériaux composites, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par un élément de renforcement connu qui a été revêtu d'un matériau conducteur ou semi-conducteur.

3. Eléments selon la revendication 2, caractérisés en ce que le matériau conducteur ou semi-conducteur est du carbone, du graphite ou un oxyde métallique.

4. Matériaux composites, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par la dispersion, dans une matrice connue des éléments de renforcement selon l'une des revendications 2 et 3.

5. Matériaux composites nouveaux, caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des éléments de renforcement, selon l'une des revendications 2 et 3, dispersés dans une matrice constituée par un composé à prise hydraulique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 180 696 (USS ENGINEERS AND CONSULTANTS INC.) * Revendications 1,6 *	2,4,5	C 23 C 24/00 C 04 B 20/10
Y	---	1	
Y	US-A-4 060 648 (TAYLOR-BROWN et al.) * Colonne 2, lignes 16-31 *	1	
A	EP-A-0 130 575 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO) * Résumé *	3	
A	FR-A-2 156 767 (I.C.I.) * Revendication 9 * -----	3	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 23 C C 04 B D 06 M
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 17-03-1989	Examineur PATTERSON A.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			