

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 650 266

②① N° d'enregistrement national : **90 09439**

⑤① Int Cl⁵ : C 03 C 3/068, 3/083.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24 juillet 1990.

③① Priorité : US, 27 juillet 1989, n° 385.447.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 5 du 1^{er} février 1991.

⑥① Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : CORNING INCORPORATED. — US.

⑦② Inventeur(s) : Bruce Gardiner Aitken.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet de Boisse.

⑤④ Verres d'oxynitrures contenant des terres rares.

⑤⑦ L'invention concerne des verres d'oxynitrures contenant des terres rares.

Les verres sont constitués essentiellement, en pourcentages en poids des oxydes, d'environ 35 à 72 % de Ln_2O_3 , où Ln_2O_3 consiste en au moins un oxyde de métal des terres rares choisi dans la série des lanthanides, 5 à 37 % de Al_2O_3 , 20 à 56 % de SiO_2 et 4 à 7,5 % de N. Une proportion pouvant aller jusqu'à la moitié de Ln_2O_3 , sur une base atomique, peut être remplacée par SrO et/ou BaO. On peut former un verre transparent qui contient environ 40 à 60 %, sur une base molaire, de $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$ et/ou BaO et dans lequel le rapport atomique Sr et/ou Ba : Sr et/ou Ba + Ln est supérieur à 0,4.

FR 2 650 266 - A1

Des verres et vitrocérames d'oxynitrures, c'est-à-dire des verres et vitrocérames dans lesquels l'azote remplace une partie de l'oxygène de la composition de base, sont connus dans la technologie. Il a été remarqué
5 que la nitruration des verres et des vitrocérames augmente la densité, la viscosité, la dureté et la constante diélectrique des matériaux de base.

Le brevet des E.U.A. N° 4 097 295 (Chyung et coll.) fait connaître une vaste classe de verres d'oxynitrures à
10 base de SiO_2 qui, du fait qu'ils sont thermiquement cristallisables, constituent des matériaux précurseurs pour la production d'articles vitrocéramiques. Ainsi, SiO_2 et l'azote, ce dernier étant supposé présent sous forme de l'ion nitrure N^{3-} , constituent au moins 50 % en poids des
15 compositions et sont présents en des proportions d'environ 40 à 85 % de SiO_2 et 2,5 à 17 % de N. Le reste des compositions consiste en des formateurs et/ou modificateurs de réseau (définis comme M_xO_y) qui permettent de former des articles de verre en opérant par
20 des techniques classiques de fabrication du verre. Le breveté a explicitement mentionné la possibilité d'utilisation des oxydes de métaux alcalins, des oxydes des éléments du Groupe IIA et du Groupe IIB du Tableau Périodique, de B_2O_3 et de Al_2O_3 . Au moins 15 %
25 d'ingrédients M_xO_y sont présents, M_xO_y étant constitué de 10 à 40 % de Al_2O_3 et 5 à 25 % d'au moins un oxyde choisi parmi les oxydes de métaux alcalins, les oxydes des éléments du Groupe IIA et du Groupe IIB du Tableau Périodique, et B_2O_3 .

30 Il est bien connu dans la technologie du verre que les verres de silicates contenant un oxyde de métal des terres rares appartenant à la série des lanthanides présentent de hautes valeurs de dureté et de module d'élasticité. Bien que le brevet N° 4 097 295 ne fasse
35 nulle mention de ces verres, certains chercheurs ont étudié plus récemment la possibilité de nitrurer de tels verres pour obtenir des matériaux offrant des valeurs

extrêmement élevées de dureté et de résistance mécanique. Ainsi, Makishima, Mitomo, Tanaka et Tsutsumi ont publié les deux articles suivants qui exposent leur préparation d'un verre de silicate au lanthane contenant environ 18
5 atomes pour cent d'azote, ce qui correspond à une composition de verre globale approximative de $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$: "Preparation of La-Si-O-N Oxynitride Glass of High Nitrogen Content", Yogyo Kyokaishi, 88 [11] 701-702 (1980), et "Microhardness and Transparency of an
10 La-Si-O-N Oxynitride Glass", Communications of the American Ceramic Society, C-55-56 mars 1983. Ce verre présentait en effet des valeurs extrêmes de dureté, à savoir une dureté Vickers de 12,0 GPa. Néanmoins, le verre nécessitait de très hautes températures de fusion, c'est-
15 à-dire au voisinage de 1700°C, et il était fondu par charges de deux grammes seulement. De telles températures de fusion, associées à l'instabilité inhérente du verre, rendent difficile le développement à grande échelle qui est nécessaire pour produire des volumes de verre
20 industriellement utiles en faisant usage de techniques et d'un matériel relativement familiers dans la technologie de fabrication du verre.

Par conséquent, le principal objectif de la présente invention était de découvrir des compositions de verre
25 nitruré ayant une bonne stabilité et contenant au moins un oxyde de métal des terres rares, qui possèdent une grande dureté et qui puissent être fondues et façonnées à une température et avec un matériel convenant pour produire de grands volumes de corps vitreux avec une relative
30 facilité.

La Demanderesse a découvert que l'objectif ci-dessus, ainsi que d'autres qui seront décrits ci-après, peuvent être atteints avec des verres nitrurés dont les compositions s'inscrivent dans des domaines rigoureusement
35 délimités dans le cadre du système oxyde de métal des terres rares- Al_2O_3 - SiO_2 . Telle qu'on l'emploie ici, la formule Ln_2O_3 désigne un oxyde de métal des terres rares

choisi dans la série des lanthanides, à savoir La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 et Lu_2O_3 . Plus particulièrement, les verres de l'invention sont
5 constitués essentiellement, comme exprimé en pourcentages en poids des oxydes, d'environ 35 à 72 % de Ln_2O_3 , 5 à 37 % de Al_2O_3 , 20 à 56 % de SiO_2 et 4 à 7,5 % de N. Bien que la conversion exacte d'intervalles exprimés en pourcentages pondéraux en intervalles exprimés en
10 pourcentages molaires ne soit pas mathématiquement possible, les intervalles suivants représentent des approximations exprimées en pourcentages molaires de Ln_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 et Si_3N_4 : 15 à 40 % de Ln_2O_3 , 9 à 50 % de Al_2O_3 , 13 à 60 % de SiO_2 et 10 à 22 % de Si_3N_4 . Les
15 compositions peuvent être fondues à des températures comprises entre 1500° et 1600°C et l'inclusion de Al_2O_3 confère une bonne stabilité aux verres.

Les verres de l'invention présentent de hautes températures de recuit, à savoir d'environ 900° à 950°C,
20 des coefficients de dilatation thermique linéaire (25°-300°C) compris entre environ 55 et 75 $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, des résistivités électriques à 350°C (Log ρ) d'environ 11 à 13, des constantes diélectriques mesurées à 25°C et 100 Hz d'environ 12 à 14, et des valeurs de dureté Knoop
25 d'environ 5884 à 6865 MPa (600-700 Kg/mm^2). La mouillabilité de la surface du verre s'avère diminuer avec l'augmentation du taux de remplacement de l'oxygène par l'azote. Néanmoins, les verres sont encore assez facilement mouillés par l'eau.

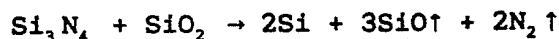
30 Les verres d'oxynitrures dont les compositions entrent dans le système quaternaire décrit ci-dessus sont généralement opaques et présentent une couleur grise/brune à noire. La perte d'azote lors de la fusion de charges d'oxynitrures a été reconnue dans l'art antérieur et a été
35 imputée aux deux mécanismes principaux exposés ci-dessous :

(1) la décomposition thermique de Si_3N_4 selon

l'équation .



(2) l'oxydation de Si_3N_4 selon l'équation



5 Si la perte d'azote est due au second mécanisme, il faut s'attendre à ce que les verres résultants soient déficients en Si, en raison de la volatilité de SiO. Des analyses chimiques des verres de l'invention n'ont cependant révélé que peu, sinon pas, de perte de Si. Cet
10 état de fait suggère que la perte observée d'azote peut être due à la décomposition de Si_3N_4 . Par suite, le Si métallique résultant de cette réaction est vraisemblablement responsable de l'opacité des verres.

Des analyses de verres de l'invention dont les
15 compositions entraient dans le système quaternaire décrit ci-dessus ont montré que la rétention d'azote est très élevée, s'établissant en moyenne à environ 90 % de la quantité fournie dans la charge, et que le taux de rétention ne semble pas varier sensiblement en fonction de
20 la composition globale sur toute l'étendue du système.

SrO et BaO ont été substitués en une proportion allant jusqu'à la moitié de l'oxyde de métal des terres rares sur base atomique. Ces substitutions ont conduit à observer que les verres contenant environ 40 à 60 %, sur
25 base molaire, de Ln_2O_3 + SrO et/ou BaO et dans lesquels le rapport atomique Sr et/ou Ba: Sr et/ou Ba + Ln > 0,4, sont transparents ; les verres contenant moins de Sr et/ou Ba sont opaques malgré la forte teneur en azote (équivalent à 10-17 moles pour cent de Si_3N_4). On a encore observé que
30 des compositions contenant environ 38 % et moins, sur base molaire, de Ln_2O_3 + SrO et/ou BaO produisent invariablement des verres opaques bruns à noirs. Le coefficient de dilatation thermique des verres s'élève à mesure que l'on augmente les taux de substitution par SrO
35 et/ou BaO, ce qui mène à des valeurs allant jusqu'à $70 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ environ.

Des analyses de ces verres ont montré une plus

mauvaise rétention d'azote, typiquement de l'ordre d'environ 75 % de la quantité fournie dans la charge. La rétention d'azote diminue à mesure que des quantités croissantes de métal des terres rares sont remplacées par Sr et/ou Ba. En ce qui concerne le mécanisme qui sous-tend la perte d'azote, si les pertes relativement importantes rencontrées dans ces verres contenant Sr et/ou Ba sont provoquées par la réaction de décomposition de Si_3N_4 , décrite ci-dessus, une quantité proportionnellement plus grande de Si métallique devrait être produite au cours de la fusion et, par suite, les verres devraient être au moins aussi opaques, sinon davantage, que les verres dont les compositions se tiennent exclusivement dans le système quaternaire. Le fait que les verres sont transparents, au lieu d'être opaques, montre que le mécanisme de la perte d'azote doit être plus complexe, et met peut-être en jeu les oxydes modificateurs.

Dans ce contexte, on a préparé d'autres verres en utilisant AlN au lieu de Si_3N_4 comme source d'azote dans la charge. (L'utilisation de AlN comme matière de charge a également eu pour effet une plus grande facilité de fusion des compositions à fortes teneurs en Al_2O_3). La pression de vapeur d'azote due à la décomposition à une température donnée est beaucoup plus faible pour AlN que pour Si_3N_4 . Par conséquent, en présence de SiO_2 , il se forme beaucoup moins de Si métallique par oxydation de AlN que par oxydation de Si_3N_4 . Par conséquent, on a émis l'hypothèse que des verres transparents pourraient être produits à partir des compositions entrant dans le système quaternaire simple où AlN constitue la source d'azote de la charge. Cependant, les verres résultants se sont montrés exactement aussi opaques que ceux préparés en utilisant Si_3N_4 comme source d'azote dans la charge, et la perte d'azote s'est révélée à peu près équivalente à celle des compositions contenant Si_3N_4 . Les phénomènes ci-dessus soulignent l'incertitude qui règne au sujet du mécanisme qui est à l'origine de la perte d'azote.

Des formes de réalisation préférées de l'invention sont décrites ci-dessous à titre d'exemple.

Le Tableau I présente un certain nombre de compositions approximatives, exprimées en pourcentages en poids des oxydes, qui illustrent la présente invention. Etant donné que l'on ne connaît pas précisément le ou les cations avec lesquels l'azote se combine, celui-ci est simplement exprimé en azote dans le tableau, et le facteur de correction oxygène-azote a été indiqué selon la pratique usuelle d'analyse du verre. Les ingrédients réels de la charge peuvent consister en n'importe quelles matières, qu'il s'agisse d'oxydes ou d'autres composés, qui, en étant fondues ensemble, sont transformées en les oxydes désirés dans les proportions correctes. Cependant, les matières de charge sont le plus avantageusement choisies parmi celles qui ne contiennent pas de composants facilement réductibles, tels que des carbonates, afin d'éviter l'oxydation des nitrures. Bien que l'on puisse utiliser d'autres composés contenant de l'azote, selon les constituants cationiques du verre désiré, la source d'azote est formée par Si_3N_4 et/ou AlN dans les compositions énumérées au Tableau I.

Les ingrédients de la charge sont mélangés, broyés au broyeur à billes ensemble pour faciliter l'obtention d'une fonte homogène et placés dans des creusets de molybdène. Du fait que le nitrure engendre une atmosphère fortement réductrice, on ne peut utiliser un creuset de platine. Toutefois, des creusets fabriqués à partir d'autres matériaux tels que le graphite et le nitrure de bore sont également utilisables. On introduit les creusets dans un four chauffé par induction fonctionnant entre environ 1500° et 1600°C et contenant une atmosphère d'azote en circulation, et les charges sont fondues pendant 2 à 5 heures environ. On raffine les fontes en maintenant les creusets à une température légèrement supérieure au liquidus du verre, puis on les refroidit dans le creuset en éteignant le four tout en maintenant

l'atmosphère d'azote, ou bien on les verse dans des moules en graphite préchauffés pour former des plaques de verre que l'on recuit dans une atmosphère d'azote. On découpe des éprouvettes dans les plaques pour les utiliser dans la mesure des propriétés physiques.

Il est évident que la description ci-dessus ne reflète qu'une expérimentation de laboratoire. En fait, les compositions énumérées au Tableau I peuvent être fondues et mises en forme dans des unités industrielles à plus grande échelle disposant de moyens pour l'utilisation d'une atmosphère inerte. (Bien qu'on préfère une atmosphère ambiante d'azote gazeux ou d'ammoniac gazeux, on peut utiliser d'autres gaz inertes tels que l'argon).

Le Tableau IA traduit les compositions du Tableau I en termes de pourcentages molaires des oxydes, l'azote étant fourni par Si_3N_4 et/ou AlN .

Tableau I

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
20	La_2O_3	59,4	59,7	59,9	63,3	59,7	67,2	67,8
	Al_2O_3	14,8	17,9	20,9	16,8	21,8	6,3	11,7
	SiO_2	29,3	25,9	22,7	23,0	21,6	29,4	23,3
	N	<u>5,4</u>	<u>5,4</u>	<u>5,3</u>	<u>4,5</u>	<u>4,7</u>	<u>4,4</u>	<u>4,3</u>
25		108,9	108,9	108,8	107,6	107,8	107,3	107,1
	O=N	<u>-8,9</u>	<u>-8,9</u>	<u>-8,8</u>	<u>-7,6</u>	<u>-7,8</u>	<u>-7,3</u>	<u>-7,1</u>
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
		<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	
30	La_2O_3	68,1	67,7	58,9	59,4	36,1	35,5	
	Al_2O_3	14,2	6,3	7,9	7,9	7,5	11,1	
	SiO_2	20,6	29,5	37,2	37,4	26,1	23,5	
	BaO	-	-	-	-	33,6	33,4	
	N	<u>4,3</u>	<u>5,4</u>	<u>6,1</u>	<u>7,2</u>	<u>5,2</u>	<u>5,3</u>	
35		107,2	108,9	110,1	111,9	108,7	108,8	
	O=N	<u>-7,2</u>	<u>-8,9</u>	<u>-10,1</u>	<u>-11,9</u>	<u>-8,7</u>	<u>-8,8</u>	
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Tableau IA

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
	La ₂ O ₃	29,2	30,6	31,9	33,5	31,1	34,3	37,3
5	Al ₂ O ₃	23,3	29,3	35,6	28,4	36,3	10,2	20,6
	SiO ₂	31,3	23,4	15,3	23,5	17,6	41,9	27,8
	Si ₃ N ₄	16,2	16,7	17,2	14,6	14,9	13,6	14,3
		<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	
10	La ₂ O ₃	38,8	36,5	27,4	29,1	16,9	17,1	
	Al ₂ O ₃	25,9	10,8	11,7	12,4	11,2	17,1	
	SiO ₂	20,6	35,0	43,9	37,2	23,4	16,2	
	Si ₃ N ₄	14,7	17,7	17,1	21,3	14,7	15,5	
	BaO	-	-	-	-	33,8	34,2	

- 15 Le Tableau II donne les résultats des déterminations de la température de recuit (T.R.), du coefficient de dilatation thermique linéaire (Dil.) exprimé en $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ sur l'intervalle de températures de 25° à 300°C, de la dureté Knoop (Knoop) exprimée en MPa (Kg/mm²), de la
- 20 constante diélectrique à 25°C et 100 Hz (K) et de la résistivité électrique à 350°C (Log ρ), tels que mesurés sur plusieurs des verres ci-dessus en opérant par des techniques classiques dans la technologie du verre.

Tableau II

25

		<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
	T.R.	920	902	950	930	921
	Dil.	62,6	58,9	-	71,3	73,4
	Knoop	6835(697)	6835(697)	6266(639)	-	6021(614)
30	K	13,8	12,9	15,2	13,6	13,2
	Log ρ	11,8	12,6	12,0	12,2	12,4

REVENDICATIONS

1. Verre caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement, en pourcentages en poids des oxydes, d'environ 35 à 72 % de Ln_2O_3 , où Ln_2O_3 consiste en au moins un oxyde de métal des terres rares choisi dans la série des lanthanides, 5 à 37 % de Al_2O_3 , 20 à 56 % de SiO_2 et 4 à 7,5 % de N.

2. Verre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une proportion pouvant aller jusqu'à la moitié dudit Ln_2O_3 , sur une base atomique, est remplacée par SrO et/ou BaO .

3. Verre selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il est transparent et contient environ 40 à 60 %, sur base molaire, de Ln_2O_3 + SrO et/ou BaO , le rapport atomique Sr et/ou $\text{Ba}:\text{Sr}$ et/ou $\text{Ba} + \text{Ln}$ dans le verre étant supérieur à 0,4.