

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 07034**

(54) Procédé et dispositif pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux par décomposition d'une substance hydrocarbonée à haute température et sous haute pression.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 01 B 31/00; C 04 B 35/52.

(22) Date de dépôt..... 28 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.

(71) Déposant : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et OFFICE NATIONAL  
D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES, résidant  
en France.

(72) Invention de : Jean Jamet, Jacqueline Louise Antoinette Omnes, Jean-Jacques Poupeau et  
Claude Le Pennec.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Société Brevatome,  
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention qui résulte des travaux de Messieurs Jean JAMET, Jean-Jacques POUPEAU, Claude LEPENNEC et Madame Jacqueline OMNES, de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, et du Commissariat à l'Energie Atomique, se rapporte à la fabrication de matériaux carbonés compacts par densification de substrats poreux, celle-ci se faisant par décomposition de produits hydrocarbonés, notamment des brais, à haute température et sous haute pression.

On entend par "densification" une opération consistant à apporter du carbone à un substrat poreux et c'est dans ce sens que le mot sera utilisé dans la suite de cette description.

La plus récente technique d'élaboration de matériaux carbonés compacts, comme les composites carbone-carbone par exemple, met en oeuvre de préférence les brais sous haute pression. Ces derniers, essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène, présentent un point de ramollissement vers 70-100°C. Au delà, ils se liquéfient et restent stables jusque vers 350-400°C : à partir de cette température, ils commencent à se décomposer avec dégagement d'hydrogène et d'hydrocarbures saturés volatils, tandis qu'une mésophase se forme dans la masse liquide.

Celle-ci se présente sous forme de petites sphères, s'apparentant à des cristaux liquides, qui grossissent et finissent, par coalescence, à envahir toute la phase liquide. Une fois la réaction terminée, la substance à densifier subit un traitement de graphitisation vers 2600°C et on recommence le cycle jusqu'à ce qu'on obtienne la densité désirée.

Afin d'augmenter les rendements en carbone, on a réalisé cette transformation dans des capsules serties et sous haute pression.

Les capsules employées jusqu'à ce jour étant très peu perméables, les gaz produits au cours de la

réaction peuvent provoquer une nucléation au sein de la matière, cette nucléation se déplaçant vers les parois et donnant à terme une certaine porosité au produit obtenu. De plus, le nombre de cycles nécessaires pour obtenir le produit final de densité donnée peut être plus ou moins grand.

La présente invention a justement pour objet un procédé et un dispositif rendant cette densification plus rapide et plus économique en augmentant le rendement des réactions de densification et en diminuant le nombre de cycles nécessaires pour aboutir à un produit final de densité donnée.

Selon la caractéristique essentielle du procédé objet de l'invention, ce procédé, du genre de ceux qui consistent à décomposer une substance hydrocarbonée, notamment un brai, en présence du substrat à densifier, sous haute pression et à haute température, est caractérisé en ce que l'on effectue ladite décomposition dans un réacteur permettant l'élimination de l'hydrogène dégagé pendant la réaction au fur et à mesure de sa production ; d'autre part, les parois dudit réacteur ont la souplesse nécessaire pour que le volume intérieur de celui-ci s'adapte à chaque instant, sous l'effet de la pression appliquée, au volume de la phase liquide qu'il contient.

L'élimination de l'hydrogène au fur et à mesure de sa production favorise aussi bien la décomposition de la substance hydrocarbonée que celle des hydrocarbures volatils. On améliore ainsi le rendement des réactions de décomposition en réduisant le volume poreux provoqué par la formation de nucléations gazeuses au sein de la matière : on diminue donc les coûts de fabrication en réduisant le nombre de cycles nécessaires tout en obtenant un produit plus homogène.

L'élimination de l'hydrogène peut se faire de deux manières : soit en le piégeant à l'aide d'une subs-

5 tance dans laquelle ce gaz présente une grande solubilité, soit en le faisant diffuser à travers les parois du réacteur, si le matériau constituant celles-ci présente une perméabilité suffisante, soit encore en combinant ces deux phénomènes.

10 Quant à la souplesse des parois du réacteur, elle permet d'améliorer encore le rendement des réactions en permettant de travailler sous très haute pression sans risque de rupture pour le réacteur puisque la pression extérieure est constamment équilibrée par celle de la masse liquide incompressible qu'il contient.

15 La présente invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé. Selon le mode de réalisation préféré, ce dispositif se caractérise en ce qu'il comporte une capsule anéroïde dont les parois, réalisées dans un matériau perméable à l'hydrogène, sont minces et ondulées.

20 En effet, pour obtenir une bonne perméabilité du réacteur vis-à-vis de l'hydrogène, il faut non seulement choisir un matériau perméable à ce gaz, mais de plus on a tout intérêt à augmenter autant que possible le rapport surface/épaisseur des parois de celui-ci, d'où la forme choisie. De plus, cette forme rend la capsule assez souple pour qu'elle puisse se déformer au cours du traitement sous l'effet de la pression appliquée sans risque de se fissurer. Enfin, de telles structures ont l'avantage d'être disponibles dans le commerce dans une très large gamme de dimensions et de matériaux, ce qui diminue le coût de fabrication de telles capsules.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement et la mise en oeuvre du procédé sera mieux comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple purement illustratif et non limitatif, en référence aux  
35 dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente une vue en coupe de la capsule anéroïde utilisée ;

- la figure 2 représente une vue en coupe du dispositif de mise sous vide de la capsule de la figure 1 ;

- la figure 3 représente, en échelle logarithmique, les courbes donnant le débit massique d'hydrogène (en grammes/seconde) en fonction du temps (en heures) pour deux types de capsules ;

- la figure 4 présente les courbes donnant l'augmentation de densité du substrat après chaque cycle pour trois types différents de capsule.

La figure 1 représente une capsule anéroïde 1 aux parois minces et ondulées 2. Cette forme permet d'augmenter considérablement le rapport surface/épaisseur des parois de la capsule, rendant celle-ci plus perméable à l'hydrogène à condition bien entendu, que le matériau constitutif de la capsule permette la diffusion de ce gaz. On obtient une bonne perméabilité en choisissant comme matériau constitutif de la capsule un métal tel que le nickel ou l'acier inoxydable. Si l'aspect économique n'est pas important, on peut utiliser d'autres matériaux comme le palladium ou un alliage tel que le palladium-argent par exemple.

Sur la figure 1, on voit en outre le dispositif de fermeture 3 constitué par un couvercle 4 soudé à la capsule 1, l'étanchéité étant assurée au moyen de la bille 5 que l'on applique sur le cône 6 au moyen de la vis 7, celle-ci présentant un méplat 8 permettant de faire le vide. Cette dernière opération est également facilitée par le trou central 7A qui traverse la vis 7.

La mise en oeuvre du procédé se fait de la façon suivante : on place d'abord le produit à densifier 9, par exemple une armature en fibres de carbone, dans la capsule 1 non obturée. On dispose ensuite celle-ci

dans une enceinte où l'on fait le vide, puis on remplit la capsule avec le brai 10, préalablement liquéfié, la pression résiduelle dans l'enceinte étant de l'ordre de 5 à 10 mm Hg. En effet, pour que le brai pénètre bien le substrat, il est nécessaire d'effectuer cette opération sous vide et de laisser le brai liquide en contact avec le substrat pendant un temps suffisant. On laisse ensuite refroidir et on ramène à la pression atmosphérique.

Le procédé, utilisé essentiellement pour densifier des composites carbone-carbone, peut naturellement s'appliquer à d'autres substances et le substrat carboné de départ peut être soit une armature en fibres de carbone, soit un produit carboné quelconque dont on désirerait augmenter la densité.

On soude ensuite le couvercle 4 sur la capsule 1 et on fait le vide au moyen du système représenté sur la figure 2. Un capuchon 11 est placé à la partie supérieure de la capsule 1, l'étanchéité étant assurée grâce au joint 12 maintenu par les vis 13. D'autre part, la vis 7 est serrée à l'aide d'une clé télescopique 14, celle-ci étant manoeuvrée par le système de commande 15 : l'étanchéité entre ce dernier et le capuchon 11 est assurée au moyen des joints 16. Un conduit 17 relié à une pompe à vide, non représentée, traverse le système 15.

Lorsque le vide est réalisé dans la capsule 1 et dans l'espace intérieur 18 du capuchon 11, le système de commande 15 est mis en action et on serre la vis 7 pour bloquer la bille 5 sur le cône 6. Il reste un léger espace vide à la partie supérieure de la capsule, la pression résiduelle étant également de l'ordre de 5 à 10 mm Hg.

Ce dispositif de mise sous vide est ensuite retiré et on place la capsule dans une enceinte à haute pression que l'on chauffe à 200°C ; un palier doit être respecté à cette température afin de s'assurer que le brai est bien fondu.

Ensuite la température est montée progressivement jusque vers 600-700°C tandis que la capsule est soumise à une forte pression d'argon (de l'ordre de 700 à 1000 bars). Sous l'effet de cette pression, la capsule s'écrase, ce qui supprime l'espace vide créé précédemment. L'intérieur de la capsule est alors entièrement rempli par la phase liquide. On peut donc travailler à des pressions très élevées (jusqu'à 2000 bars, par exemple, si l'installation le permet) sans risque de rupture pour la capsule puisque la pression extérieure sera toujours équilibrée par celle du liquide qu'elle contient. Un balayage d'argon est nécessaire pour extraire l'hydrogène de l'enceinte, afin que la pression partielle de celui-ci à l'extérieur de la capsule soit toujours la plus faible possible. L'analyse continue des gaz sortant de l'enceinte à haute pression permet de connaître à tout instant le débit d'hydrogène.

Celui-ci est représenté, en échelle logarithmique et en grammes/seconde, en fonction du temps en heures et de la montée en température sur la figure 3 pour deux types de capsule de même volume permettant une comparaison entre :

- une capsule droite, à parois lisses en acier inoxydable (courbe 21) du type de celles utilisées dans l'art antérieur, et
- une capsule anéroïde à parois minces et ondulées en nickel (courbe 22) conforme à la présente invention. Sur cette figure, on a également représenté l'évolution de la température en fonction du temps (courbe 23).

L'expérience décrite ici a été réalisée sous une pression de 700 bars. Quant au brai utilisé, il s'agit d'un brai de houille présentant un point de ramollissement (KS ou Ring-Ball) à 90°C, et contenant 30% de carbone libre (phase  $\alpha$ ) ; en effet, ce dernier favo-

rise la réaction de densification. D'autre part, ce brai a un rendement en carbone de 40% et un rapport atomique carbone/hydrogène égal à 1,89.

5 Cependant, les brais de houille contiennent du soufre, ce qui entraîne deux sortes d'inconvénients : tout d'abord, on risque de détériorer les capsules, et d'autre part, vers 1300°C le soufre part subitement, ce qui provoque un retrait brutal de la matrice et nécessite donc certaines précautions lors du traitement de  
10 graphitisation.

On peut également utiliser des brais de pétrole, qui contiennent très peu de soufre, mais on a tout intérêt à y ajouter un produit tel que l'acénaphthylène par exemple : il s'agit d'un hydrocarbure aromatique, de  
15 formule chimique  $C_{12}H_8$ , qui mélangé au brai de pétrole dans la proportion de 30%, donne un eutectique qui fond à 50°C (au lieu de 200°C comme précédemment) et qui, de plus, a un taux de cendres à peu près nul.

Il est bien entendu qu'on peut utiliser d'autres substances que les brais, à condition que le rapport atomique C/H soit compris entre 1,4 et 1,9. Des produits purs tels que l'acénaphthylène ou le phénanthrène (composé aromatique de formule  $C_{14}H_{10}$ ) peuvent également convenir, mais ils sont malheureusement très coûteux.  
20

25 A la lecture de la figure 2, on voit que la capsule anéroïde nickel augmente notablement le rendement de la réaction par rapport à la capsule inox droite : avec la première, la diffusion d'hydrogène commence beaucoup plus tôt, dès que la température atteint une  
30 valeur voisine de 400°C à laquelle le brai commence à se décomposer, tandis qu'avec la seconde, il ne se passe rien en-dessous de 500°C. De plus, à un instant donné, le débit d'hydrogène est environ 100 fois plus fort avec la capsule anéroïde nickel qu'avec la capsule inox droite.  
35



Au bout d'environ 5 heures le débit d'hydrogène diminue fortement ou cesse, et on arrête l'expérience ; le substrat est alors extrait de la capsule et on le soumet à un traitement thermique à 2600°C pour faire cristalliser le carbone dans le système du graphite.

On recommence ensuite les opérations en répétant le cycle autant de fois que cela est nécessaire pour obtenir la densité finale désirée.

La figure 4 indique la densité du produit obtenu après chaque cycle de densification pour un même substrat de densité initiale 1,12 avec trois types de capsule :

- capsule inox droite (courbe 31) selon l'art antérieur ;
- capsule anéroïde inox (courbe 32) ;
- capsule anéroïde nickel (courbe 33).

On voit que, pour un même produit de départ, la capsule anéroïde nickel permet d'obtenir une densité finale de 1,90 au bout de trois cycles alors qu'il en faut quatre avec la capsule inox droite.

D'autre part, la comparaison des courbes 31 et 32 montre, pour un même matériau constitutif de la capsule, l'amélioration apportée par la structure à parois minces et ondulées, par rapport à la structure à parois lisses.

La comparaison des courbes 32 et 33 montre que, pour une même structure de la capsule, le nickel est plus efficace que l'acier inoxydable.

Les courbes 41 et 43 donnent le gain de densité pour chaque cycle avec la capsule inox droite et la capsule anéroïde nickel respectivement.

Ces courbes montrent qu'après le premier cycle, l'augmentation de densité est bien plus importante

avec la capsule anéroïde nickel (courbe 43) qu'avec la capsule inox droite (courbe 41). Au cours des cycles suivants, le gain en densité diminue et finit par s'annuler lorsque le substrat atteint sa densité maximale.

5           On voit donc que l'invention permet bien d'atteindre le but visé qui est l'obtention rapide et économique de matériaux carbonés compacts. De plus, l'élimination des gaz produits permet d'atténuer considérablement une éventuelle nucléation gazeuse au sein de la  
10 matière, source de porosité qui peut avoir une influence néfaste pour les propriétés mécaniques.

Il va de soi que la présente invention ne se limite pas à l'exemple décrit ci-dessus, et que d'autres modes de réalisation et de mise en oeuvre sont possi-  
15 bles.

L'élimination de l'hydrogène peut également se faire par piégeage à l'aide d'une éponge de titane ou avec du noir de palladium, deux matériaux dans lesquels l'hydrogène a une grande solubilité.

20           D'autres formes de réacteur sont également possibles et on peut envisager des capsules aplaties et circulaires, ayant toujours des parois ondulées, du genre de celles utilisées dans les baromètres anéroïdes.

Les applications sont nombreuses et variées, notamment pour la fabrication de matériaux carbonés compacts de n'importe quelle forme et dimension : ceux-ci et plus spécialement les composites carbone-carbone sont pratiquement les seuls utilisables dans les domaines où une grande résistance mécanique et une grande résistance  
25 à l'abrasion à haute température sont nécessaires. On peut encore citer comme exemple la fabrication d'électrodes, de freins pour automobiles ou avions, éventuellement de prothèses médicales puisque le carbone est  
30 compatible avec les tissus vivants.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux (9) du genre de ceux qui consistent à décomposer une substance hydrocarbonée (10), notamment du brai, en présence dudit substrat sous haute pression et à haute température, caractérisé en ce que l'on effectue ladite décomposition à l'intérieur d'un réacteur fermé permettant l'élimination de l'hydrogène dégagé pendant la réaction au fur et à mesure de sa production, les parois dudit réacteur ayant la souplesse nécessaire pour que le volume intérieur de celui-ci s'adapte à chaque instant, sous l'effet de la pression appliquée, au volume de la phase liquide qu'il contient.

2. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que la substance hydrocarbonée à décomposer est un brai contenant du carbone libre et ayant un rapport atomique C/H compris entre 1,4 et 1,9.

3. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que la substance hydrocarbonée à décomposer est un hydrocarbure aromatique choisi dans le groupe comprenant l'acénaphtylène et le phénanthrène.

4. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un cycle comprenant les étapes suivantes :

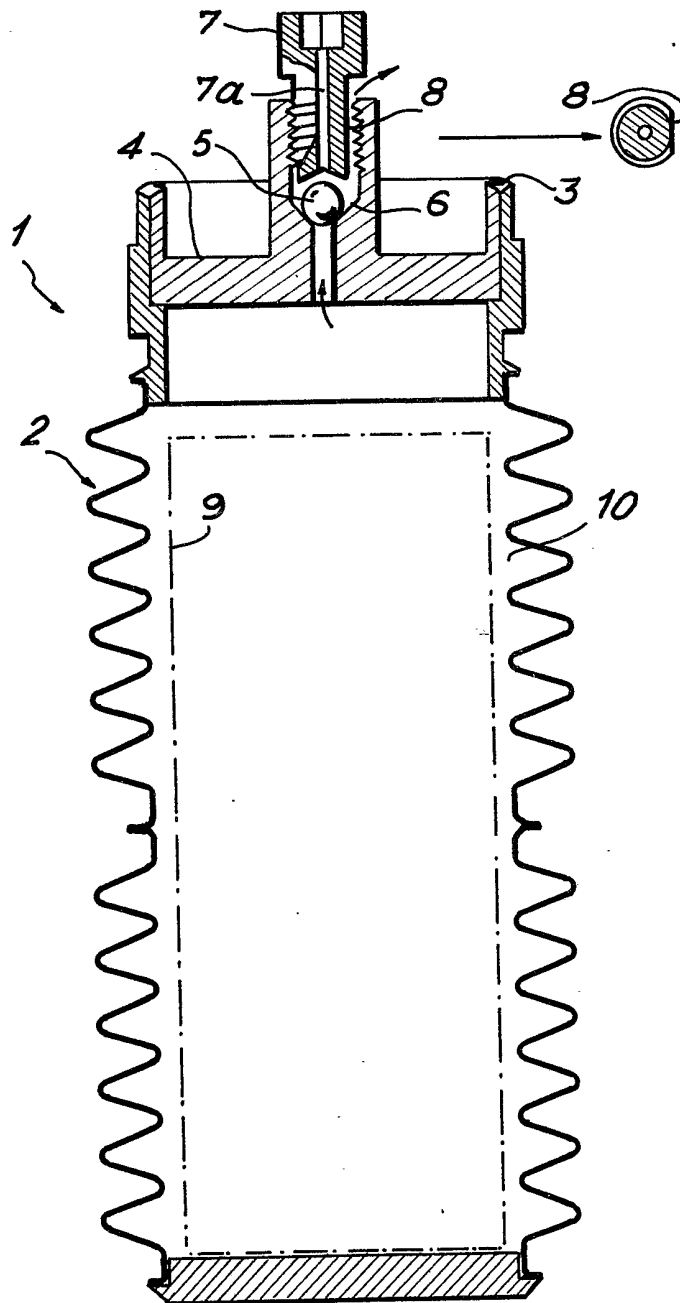
- on place le substrat poreux dans une capsule (1) servant de réacteur,
- la capsule étant placée dans une enceinte où l'on a fait le vide, on fait couler la substance hydrocarbonée (10) à décomposer, préalablement liquéfiée, dans la capsule (1),
- on laisse refroidir, on ramène à la pression atmosphérique et on sort la capsule (1) de l'enceinte,

- on ferme la capsule (1) par un couvercle (4) que l'on soude,
  - on fait le vide dans ladite capsule (1) et on place celle-ci dans une enceinte à haute pression où l'on porte la température à 200°C environ,
  - on monte ensuite la pression à l'intérieur de ladite enceinte à haute pression jusqu'à une valeur de l'ordre de 700 à 1000 bars, tandis que la température est portée jusque vers 600-700°C,
  - on analyse les gaz issus de l'enceinte à haute pression et on arrête la réaction quand il ne se dégage pratiquement plus d'hydrogène, puis le substrat est soumis à un traitement de graphitisation à une température de l'ordre de 2600°C.
5. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux (9) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat carboné poreux (9) de départ est une armature en fibres de carbone.
6. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élimination de l'hydrogène se fait par piégeage de celui-ci.
7. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise comme piège à hydrogène une éponge de titane ou du noir de palladium.
8. Procédé pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux (9) selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élimination de l'hydrogène se fait par diffusion de celui-ci à travers les parois du réacteur.
9. Dispositif pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux (9) pour la mise en oeuvre du procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué par une capsule (1) anéroïde dont les parois (2), réalisées dans un matériau perméable à l'hydrogène, sont minces et ondulées.

10. Dispositif pour la densification accélérée d'un substrat carboné poreux (9) selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite capsule anéroïde (1) est constituée, au moins pour sa partie ondulée, par  
5 un matériau tel que l'acier inoxydable, le nickel, le palladium ou l'argent-palladium.

1 / 3

FIG. 1



2 / 3

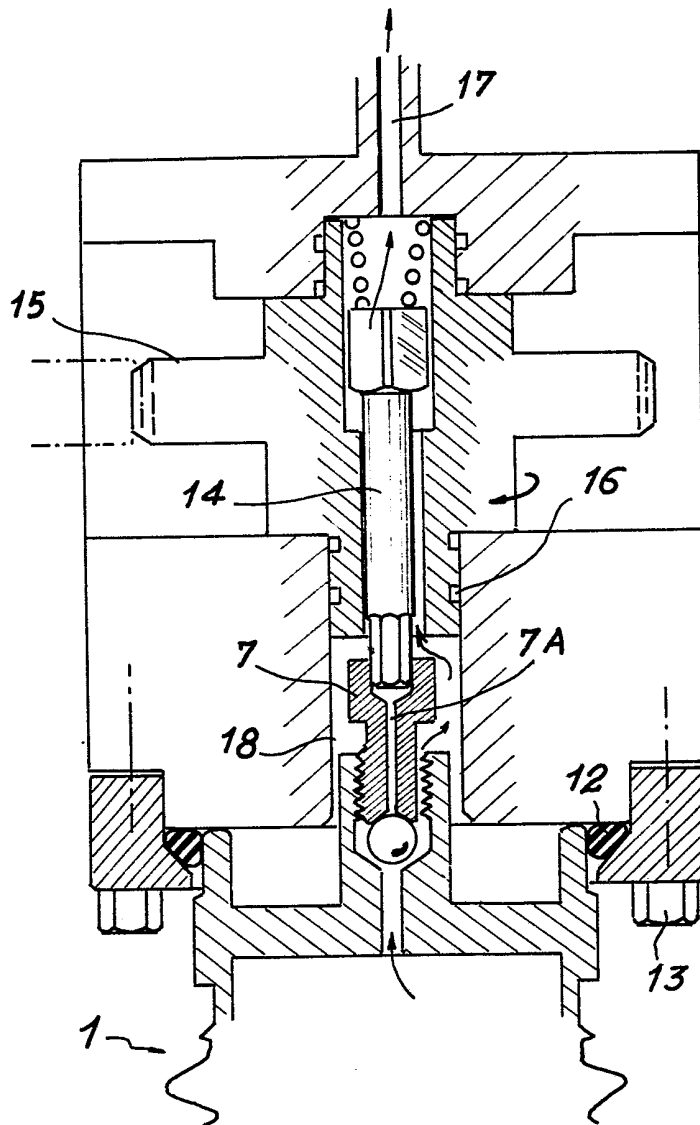


FIG. 2

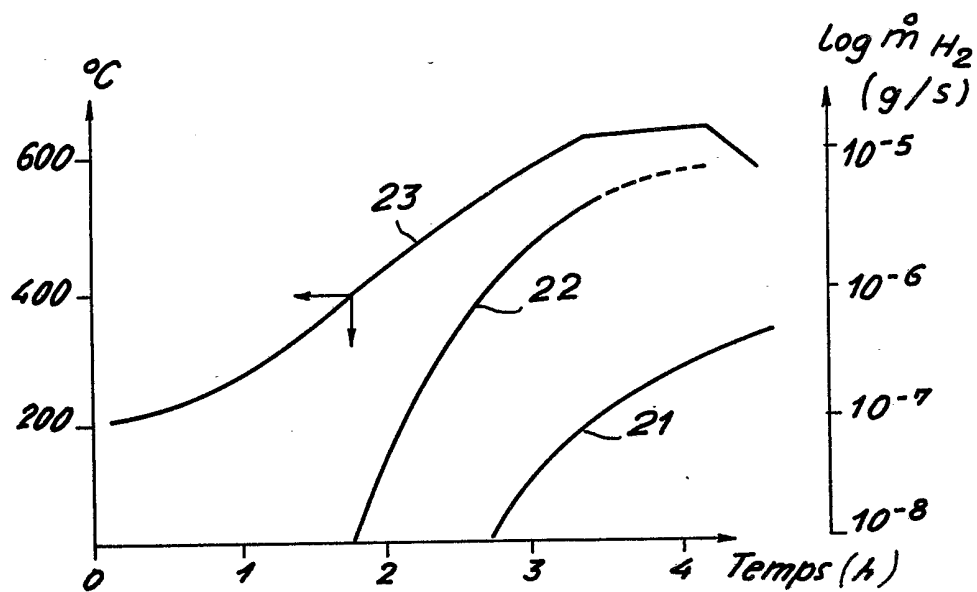


FIG. 3

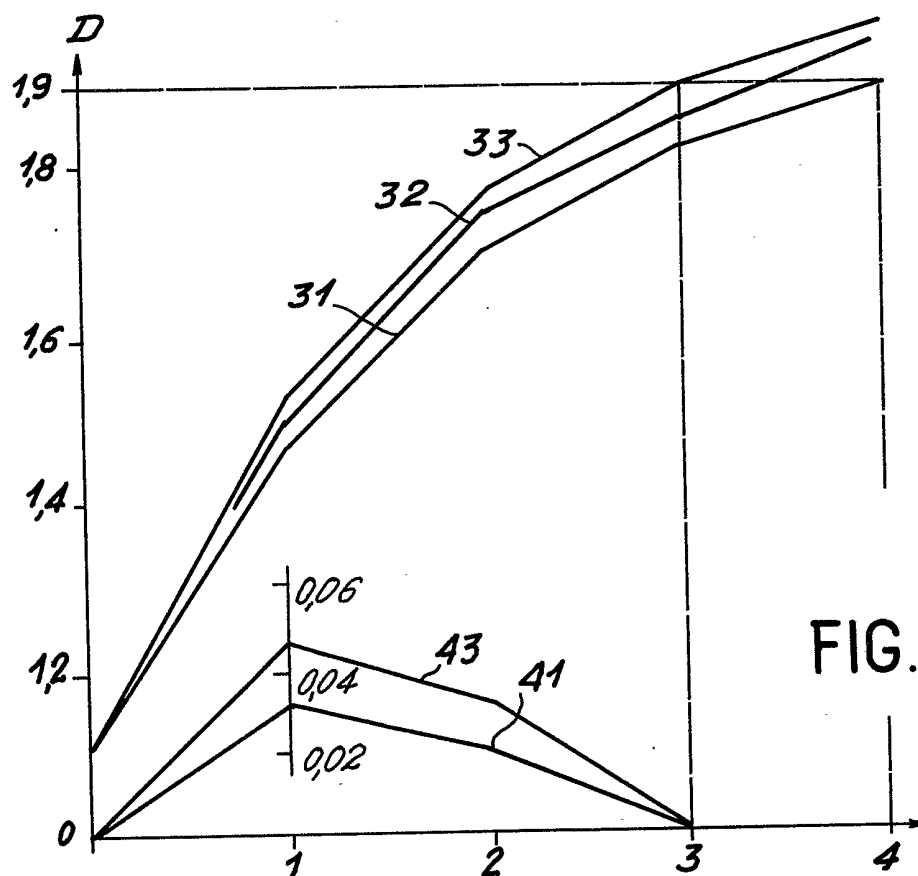


FIG. 4