



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 179 096 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.03.2005 Bulletin 2005/09

(21) Numéro de dépôt: **00985404.3**

(22) Date de dépôt: **05.12.2000**

(51) Int Cl.7: **D01F 9/16, D01F 9/32**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2000/003385

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2001/042543 (14.06.2001 Gazette 2001/24)

(54) **PROCEDE POUR L'OBTENTION DE TISSU EN FIBRES DE CARBONE PAR CARBONISATION EN CONTINU D'UN TISSU EN FIBRES CELLULOSIQUES**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES GEWEBES AUS KOHLENSTOFFFASERN DURCH KONTINUIERLICHE CARBONISIERUNG VON GEWEBEN AUS CELLULOSEFASERN

METHOD FOR OBTAINING A CARBON FIBER FABRIC BY CONTINUOUS CARBONIZATION OF A FABRIC CONSISTING OF CELLULOSIC FIBERS

(84) Etats contractants désignés:
AT DE FR GB IT

(30) Priorité: **06.12.1999 FR 9915330**

(43) Date de publication de la demande:
13.02.2002 Bulletin 2002/07

(73) Titulaire: **Snecma Moteurs**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **OLRY, Pierre**
F-33000 Bordeaux (FR)

- **KAZAKOV, Mark**
Moscou, 103287 (RU)
- **LOISON, Sylvie**
F-33165 Saint Médard en Jalles (FR)
- **MARAKHOVSKAYA, Marina**
Moscou (RU)

(74) Mandataire: **Joly, Jean-Jacques et al**
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cédex 07 (FR)

(56) Documents cités:
GB-A- 1 136 349 **GB-A- 1 301 101**
US-A- 3 692 577

EP 1 179 096 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

DescriptionDomaine de l'invention

5 **[0001]** L'invention concerne la fabrication de tissus en fibres de carbone à partir de tissus en fibres en matériau cellulosique précurseur du carbone.

[0002] L'invention vise plus particulièrement, mais non exclusivement, la fabrication de tissu en fibres de carbone par carbonisation d'un tissu en fibres de viscose, notamment en fibres de rayonne.

10 Arrière-plan de l'invention

[0003] Les fibres de carbone à précurseur cellulosique présentent généralement une structure poreuse formée de carbone turbostratique très désorganisé, cette structure étant en outre très désorientée par rapport à la direction axiale des fibres et à leur réseau de pores.

15 **[0004]** Ces caractéristiques confèrent aux fibres de carbone une faible conductivité thermique, ce qui les rend particulièrement aptes à la formation de revêtements de protection thermique, tels que des revêtements ablatifs pour des chambres de combustion et tuyères de propulseurs.

[0005] D'autres applications ont été envisagées pour les tissus en fibres de carbone à précurseur cellulosique, notamment la réalisation de résistances chauffantes, la réalisation d'électrodes de batteries ou de supports de catalyseurs, ou la formation de tissus activés utilisés comme matériaux adsorbants.

20 **[0006]** Des procédés d'obtention de tissus en fibres de carbone à précurseur cellulosique sont connus. On pourra se référer notamment aux brevets US 3 053 775, US 3 107 152, US 3 305 315 et US 3 663 173.

[0007] Un procédé couramment utilisé consiste à réaliser une carbonisation directe d'un tissu en fibres cellulosiques, notamment un tissu de viscose. Le tissu est mis sous forme d'un écheveau d'une longueur d'une à plusieurs centaines de mètres. Il est précarbonisé jusqu'à une température d'environ 400°C. La précarbonisation est réalisée dans un conteneur de préférence sous atmosphère neutre, par exemple avec balayage par de l'azote. Les effluents provenant de la décomposition de la cellulose sont aspirés et brûlés dans une torchère.

25 **[0008]** La montée en température est très lente, pour respecter la cinétique de décomposition de la cellulose, afin d'obtenir un rendement correct en carbone, et pour éviter un emballement de la réaction de décomposition, qui est exothermique, un tel emballement pouvant anéantir les propriétés mécaniques des fibres de carbone obtenues. A titre d'exemple, pour un écheveau de 100 mètres, la précarbonisation peut durer jusqu'à 15 jours, ce qui est extrêmement long.

[0009] La phase de pré-carbonisation est suivie par un traitement thermique à une température d'environ 1200°C pendant environ 1 à 2 min. Un traitement final à haute température, pouvant par exemple atteindre 2800°C, peut être effectué pour augmenter la conductibilité du carbone et fermer sa porosité.

35 **[0010]** Un procédé et une installation permettant d'obtenir un tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques, avec une durée de traitement thermique beaucoup moins longue, sont décrits dans les brevets RU 2 005 829, RU 2 045 472 et RU 2 047 674.

[0011] Le tissu précurseur, par exemple en fibres de viscose technique, est imprégné par un composé organosilicié ayant pour effet de conserver de bonnes propriétés mécaniques pour le tissu en fibres de carbone obtenu. Le composé organosilicié est choisi parmi les composés du groupe des polydiméthylphénylallylsilanes, polysiloxanes, polyméthylsiloxanes, polysilazanes, polyalumino-organosiloxanes.

[0012] Le tissu imprégné est soumis à un traitement thermique en continu sous air à une température comprise entre 100°C et 300°C, plus particulièrement entre 100°C et 150°C, pour provoquer une relaxation des contraintes qui existent dans les fibres cellulosiques et éliminer l'eau adsorbée par les fibres.

45 **[0013]** La carbonisation est ensuite réalisée sur le tissu défilant en continu dans une enceinte sous atmosphère inerte, en élevant la température progressivement jusqu'à 300°C à 600°C. Un traitement à haute température, au maximum jusqu'à 2800°C sous atmosphère inerte, est ensuite réalisé.

[0014] Lors de la carbonisation, les effluents gazeux de pyrolyse de la cellulose sont aspirés et brûlés en torchère, les moyens d'aspiration étant localisés au niveau de l'enceinte où se produit le maximum de dégradation de la cellulose.

50 **[0015]** Ce procédé permet d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes pour les fibres de carbone, mais conduit à des déformations du tissu obtenu, telles que désorganisation du tissage et embuvage.

[0016] De telles déformations ne sont pas acceptables, notamment lorsque le tissu doit être utilisé pour la réalisation de préformes de pièces en matériau composite, car elles entraînent une hétérogénéité de répartition des fibres dans la préforme, ce qui affecte la tenue des pièces en matériau composite renforcées par ces tissus.

Objet et résumé de l'invention

[0017] L'invention a pour but d'éviter ces inconvénients en proposant un procédé d'obtention de tissu en fibres de carbone, par carbonisation de tissu en fibres cellulosiques, grâce auquel un tissu en fibres de carbone obtenu ne présente pas de déformation sensible.

[0018] Ce but est atteint grâce à un procédé selon lequel on soumet un tissu défilant en continu dans une chambre de carbonisation à un traitement thermique comprenant :

- une phase initiale pour amener la température du tissu à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, la phase initiale comprenant une montée en température à une première vitesse moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,
- une phase intermédiaire pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, la phase intermédiaire comprenant une montée en température à une deuxième vitesse moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et
- une phase finale pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

[0019] Le choix de ce profil particulier de température lors de la carbonisation répond au souci de rechercher le meilleur compromis entre la qualité de la carbonisation, de laquelle dépend notamment la tenue mécanique des fibres, la qualité d'aspect du tissu, c'est-à-dire l'absence d'embuvage notable et le respect de la géométrie chaîne/trame, et le maintien des coûts de production à un niveau acceptable.

[0020] Lors de sa carbonisation, un fil en fibres cellulosiques subit un retrait important. Celui-ci peut atteindre 30 à 40 % lorsque le fil est libre de toute tension.

[0021] Dans le cas d'un tissu subissant un processus de carbonisation en continu, le retrait des fils de trame est pratiquement libre et atteint donc quasiment la valeur maximale.

[0022] Le retrait des fils de trame entre l'entrée et la sortie de la chambre impose une convergence (rapprochement progressif) des fils de chaîne. Une situation favorable à l'obtention d'un tissu en fibres de carbone sans embuvage excessif et sans déformation de géométrie serait celle où, le long du trajet dans la chambre, le retrait affecte sensiblement de la même façon les fils de trame et les fils de chaîne.

[0023] Toutefois, alors que chaque fil de trame est en isothermie, les fils de chaîne qui s'étendent parallèlement à la direction de défilement du tissu dans la chambre ne sont pas en isothermie. La température à laquelle un même fil de chaîne est exposée varie entre sa portion exposée à la température la plus basse, avant entrée dans la chambre et la portion exposée à la température la plus élevée, à l'autre extrémité de la chambre.

[0024] En outre, alors que le retrait des fils de trame est pratiquement libre, celui des fils de chaîne reste plus ou moins légèrement inférieur à la valeur maximale possible en raison de la tension exercée inévitablement sur les fils de chaîne par les moyens de support et d'entraînement du tissu en défilement continu.

[0025] Le profil de température selon le procédé de l'invention vise à répondre à un premier souci, qui est d'induire sur les fils de trame un retrait permettant de respecter la géométrie du tissu lors de son retrait pour éviter l'embuvage ou la désorganisation du tissu. C'est ainsi que, dans une phase initiale après entrée du tissu dans l'enceinte, l'élévation de température est relativement rapide, pour imposer un retrait précoce aux fils de trame.

[0026] Le profil de température vise aussi à répondre à un deuxième souci, qui est d'obtenir une bonne qualité mécanique de fils de carbone résultant de la carbonisation. C'est ainsi que, dans une phase intermédiaire, où se produit l'essentiel de la décomposition de la cellulose, l'élévation de température est plus lente pour respecter au mieux la cinétique de décomposition. Le choix d'une vitesse moyenne de montée en température comprise entre 2°C et 10°C permet de répondre à ce souci de façon satisfaisante, sans imposer une longueur de trajet excessive au tissu.

[0027] La phase finale de carbonisation, qui vise essentiellement à conférer au carbone la structure désirée, peut être conduite avec à nouveau une élévation de température plus rapide, l'essentiel du retrait en chaîne et en trame ayant été observé, afin de réduire la durée totale de la carbonisation, donc les coûts de production.

[0028] Selon une particularité du procédé, on fait défiler le tissu dans la chambre de carbonisation à travers des zones successives dans chacune desquelles règne une température contrôlée.

[0029] Selon une autre particularité du procédé, le temps de séjour du tissu dans la chambre est compris entre 20 min et 2 h. La carbonisation est donc extrêmement rapide.

[0030] Selon encore un autre particularité du procédé, on soumet le tissu, avant carbonisation, à un traitement de relaxation à une température comprise entre 100°C et 250°C, de préférence sous air et pendant une durée par exemple comprise entre 15 min et 3 h.

Brève description des dessins

[0031] D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description, faite ci-après à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue très schématique en coupe longitudinale d'une installation de carbonisation en continu pour l'obtention de tissus en fibres de carbone ;
- la figure 2 est une vue en coupe transversale selon le plan II-II de la figure 1 ;
- la figure 3 illustre une plage de profil thermique d'un tissu à l'intérieur d'une chambre de carbonisation selon un procédé conforme à l'invention ; et
- la figure 4 montre un tissu obtenu par mise en oeuvre d'un procédé autre que celui de l'invention.

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

[0032] Une installation de carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques est montrée très schématiquement sur la figure 1.

[0033] La carbonisation est effectuée sur un tissu T en fibres cellulosiques, par exemple en fibres de viscose technique, auquel a été ajouté un composé organosilicié qui agit, lors de la décomposition de la cellulose, pour que les fibres de carbone obtenues conservent de bonnes propriétés mécaniques.

[0034] A cet effet, le tissu de viscose T, à l'état sec et débarrassé de tout ensimage, est imprégné par passage dans un bain contenant ledit composé organosilicié en solution. Comme indiqué plus haut, le composé organosilicié peut être choisi parmi des polysiloxanes. De préférence, on utilise un polysiloxane choisi dans les familles définies dans les demandes de brevet WO 01/42541 et WO 01/42544, ces familles étant :

- celle des polyhydrosiloxanes, cycliques, linéaires ou ramifiés, substitués par des groupes méthyles et/ou phényles, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 250 et 10 000, avantageusement entre 2 500 et 5 000 ; et
- celle des oligomères et résines, réticulés, cycliques ou ramifiés, qui présentent une masse moléculaire en nombre comprise entre 500 et 10 000 et qui sont constitués de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q_4) et de motifs de formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$ dans laquelle :
 - . x, y et z sont des nombres entiers, tels que $x + y + z = 4$ et $1 \leq x \leq 3$
 $0 \leq y \leq 3$
 $0 \leq z \leq 3$;
 - . R représente l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $y \geq 2$;
 - . R' représente, indépendamment de R, l'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 10 atomes de carbone, des R' différents étant susceptibles d'intervenir dans un même motif, lorsque $z \geq 2$;

étant entendu que : - pour les oligomères qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 1 000, on a $z \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$; et
 - pour les résines qui présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 2 000, on a $y \neq 0$, dans ladite formule $\text{SiO}_x\text{R}_y(\text{OR}')_z$.

[0035] En particulier, le composé organosilicié peut être une résine siloxane, constituée de motifs de formule SiO_4 (dits motifs Q_4), de motifs de formule $\text{SiO}_3\text{-OH}$ (dits motifs Q_3) et de motifs de formule O-Si-R_3 (dits motifs M), avantageusement constituée de n_1 motifs Q_4 , n_2 motifs Q_3 et n_3 motifs M, avec $2 \leq n_1 \leq 70$, $3 \leq n_2 \leq 50$ et $3 \leq n_3 \leq 50$ et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 2 500 et 5 000.

[0036] Le composé organosilicié peut aussi être choisi parmi les oligomères d'un silicate organique partiellement hydrolysé, avantageusement choisi parmi les oligomères d'un silicate d'alkyle partiellement hydrolysé, et de préférence choisi parmi les oligomères du silicate d'éthyle partiellement hydrolysé.

[0037] L'imprégnation est réalisée en faisant défiler le tissu T dans un bac 10 contenant le composé organosilicié choisi, en solution dans un solvant tel qu'un solvant chloré (tétrachloréthylène par exemple) ou de l'acétone. L'imprégnation du tissu peut être réalisée par passage dans un bain (comme illustré) et/ou par projection de la solution de composé organosilicié sur les faces du tissu. En sortie du bac 10, le tissu imprégné est exprimé par passage entre des rouleaux 12 afin de laisser subsister une quantité contrôlée de composé.

[0038] Le tissu imprégné est ensuite admis dans un séchoir 14 afin d'éliminer le solvant. Le séchage est réalisé par exemple par courant d'air chaud à contre-courant du tissu défilant sur des embarrages 16.

[0039] Le tissu imprégné et séché est prêt à être carbonisé. Il peut être provisoirement stocké, par exemple par bambannage dans un conteneur ou être admis directement en continu au poste de carbonisation 18 proprement dit.

[0040] On notera que le tissu pourra avoir été aussi imprégné d'au moins un additif minéral, acide ou base de Lewis, par exemple choisi parmi les halogénures, sulfates et phosphates d'ammonium, de sodium, l'urée et leurs mélanges et consiste avantageusement en le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou le phosphate diammonique $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$.

[0041] La carbonisation comprend un traitement thermique modéré de séchage et de relaxation du tissu suivi du passage dans un four où la carbonisation est effectivement réalisée.

[0042] Le traitement de relaxation est effectué par admission du tissu dans une enceinte 20 à la pression atmosphérique et sous air ambiant. La température dans l'enceinte 20 est régulée à une valeur comprise entre 100°C et 250°C, par exemple environ 130°C. Le temps de séjour dans l'enceinte 20 est de préférence compris entre 15 min et 3 h. La longueur du trajet du tissu dans l'enceinte, avec passage sur des rouleaux de renvoi 22, est choisie pour obtenir le temps de séjour désiré en fonction de la vitesse de défilement du tissu. Le traitement thermique de relaxation permet un relâchement des contraintes internes des fibres cellulosiques, et une élimination de l'eau adsorbée par le tissu.

[0043] La carbonisation est ensuite réalisée par admission du tissu dans une enceinte 30 renfermant une chambre de carbonisation 40. L'admission du tissu de fibres cellulosiques dans la chambre 40, à une extrémité de celle-ci, et l'extraction du tissu de fibres de carbone hors de la chambre 40, à l'autre extrémité de celle-ci, sont réalisées à travers des boîtes d'étanchéité 50, 52. A son entrée dans la boîte 50, le tissu est revenu sensiblement à la température ambiante.

[0044] Dans l'exemple illustré, la chambre de carbonisation est une chambre allongée dans laquelle le tissu suit un trajet rectiligne horizontal. D'autres configurations de la chambre de carbonisation pourront être envisagées, par exemple une chambre avec plusieurs parties adjacentes consécutives horizontales ou verticales dans lesquelles le tissu est guidé par des rouleaux de renvoi.

[0045] La chambre 40 est délimitée par des parois horizontales inférieure 42a et supérieure 42b, et des parois latérales verticales 42c, 42d, par exemple en graphite. La chambre 40 est entourée par une enceinte 30. A l'intérieur de l'enceinte 30, des résistances électriques de chauffage 34 sont disposées, à proximité des faces externes des parois 42a, 42b.

[0046] L'intérieur de la chambre 40 est maintenu sous atmosphère neutre, par exemple sous azote injecté par des canalisations 36 respectivement à proximité de l'entrée et de la sortie de la chambre. Des produits de décomposition de la cellulose, lors de sa carbonisation, sont extraits de la chambre à travers une ou plusieurs cheminées 38. La ou les cheminées d'extraction sont placées à un niveau du four où se produit principalement la décomposition de la cellulose. Les produits extraits peuvent être brûlés en torchère (non représentée).

[0047] Les boîtes d'étanchéité 50, 52 évitent un accès à l'intérieur de la chambre 40 par l'air ambiant, ce qui aurait pour effet de perturber la circulation des gaz à l'intérieur de la chambre 40 et d'oxyder le tissu carbonisé. Les boîtes d'étanchéité 50, 52 évitent aussi une fuite polluante de produits de décomposition de la cellulose dans le bâtiment abritant l'enceinte 30. On utilise avantageusement, au moins pour la boîte d'étanchéité d'entrée 50, une combinaison d'étanchéité statique par boudin gonflable venant au contact du tissu avec un minimum de frottement, et d'étanchéité dynamique par barrière formée par injection de gaz neutre. Un mode de réalisation d'une telle boîte d'étanchéité est décrit dans la demande de brevet WO 01/42542.

[0048] En coupe transversale, la chambre de carbonisation 40 présente un profil rectangulaire allongé (figure 2). Entre l'entrée et la sortie de la chambre 40, le tissu traverse une succession de zones adjacentes séparées les unes des autres par des parois transversales 44a, 44b. Les parois 44a, par exemple en graphite, se raccordent aux parois supérieure et latérales de la chambre 4, tandis que les parois 44b, par exemple également en graphite, se raccordent aux parois inférieure et latérales de la chambre 40. Les extrémités se faisant face des parois 44a et 44b délimitent entre elles une fente 46 pour le passage du tissu.

[0049] Le partage de la chambre 40 en plusieurs zones consécutives 40₁, 40₂, 40₃, ... permet de définir différentes zones de température entre l'entrée et la sortie de la chambre 40. Dans chaque zone, la température est régulée à une valeur de consigne prédéterminée. A cet effet, les courants dans les résistances 34 sont régulés par un circuit de commande 46 à partir d'informations fournies par des sondes de température 48 disposées dans les différentes zones 40₁, 40₂, 40₃,

[0050] Selon l'invention, les températures dans les différentes zones de la chambre de carbonisation sont déterminées, ainsi que la vitesse de défilement du tissu, fonction de la longueur desdites zones, pour que le traitement thermique appliqué au tissu comprenne :

- une phase initiale au cours de laquelle la température du tissu est amenée à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, avec une montée en température du tissu à une première vitesse en moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,
- une phase intermédiaire au cours de laquelle la température du tissu est amenée jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, avec une montée en température du tissu à une deuxième vitesse en moyenne inférieure

à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et

- une phase finale au cours de laquelle la température du tissu est amenée à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse en moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

5

[0051] La plage correspondante de profil thermique du tissu est illustrée par la figure 3 en traits pleins. Sur cette figure 3, la courbe C en traits mixtes illustre un profil "typique".

10

[0052] La phase initiale vise à imposer un retrait précoce de la trame du tissu afin que celle-ci s'adapte à la géométrie des fils de chaîne. En effet, alors que les fils de trame s'échauffent progressivement après leur entrée dans la chambre de carbonisation, la portion de chaque fil de chaîne pénétrant dans la chambre est influencée par la partie située en aval exposée à une température plus élevée. Le fait d'imposer un échauffement rapide dès l'entrée dans la chambre 40 permet à la trame de "suivre" le retrait du tissu et d'éviter l'apparition de défauts géométriques dans le tissu.

15

[0053] C'est pourquoi une vitesse de montée en température relativement rapide est choisie. Elle est en moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min, de préférence entre 10°C/min et 40°C/min. La vitesse de montée en température pourra être plus élevée au début de la phase initiale qu'à la fin de celle-ci.

[0054] La température du tissu en fin de phase initiale est comprise entre 250°C et 350°C, de préférence entre 270°C et 300°C.

20

[0055] La phase intermédiaire est celle où se produit l'essentiel de la décomposition de la cellulose. Afin de conserver aux fibres une bonne tenue mécanique, cette décomposition doit être contrôlée, c'est-à-dire se produire avec une vitesse modérée de montée en température. En moyenne, cette vitesse est comprise entre 2°C/min et 10°C/min, de préférence entre 4°C/min et 6°C/min, étant noté qu'une trop faible vitesse deviendrait pénalisante au plan économique.

[0056] La température du tissu en fin de phase intermédiaire est comprise entre 400°C et 450°C. Cette température est celle à laquelle l'essentiel de la décomposition de la cellulose est réalisée.

25

[0057] La phase finale est celle où la carbonisation des fibres est achevée jusqu'à obtention de la structure de carbone souhaitée.

[0058] La température du tissu en fin de phase finale est comprise entre 500°C et 750°C, par exemple comprise entre 550°C et 650°C pour atteindre un stade de carbonisation suffisamment avancé.

30

[0059] Lors de la phase finale, la montée en température peut être plus rapide que dans la phase intermédiaire, puisque la décomposition de cellulose a été pour l'essentiel réalisée. En outre, les contraintes liées à des retraits différentiels entre chaîne et trame sont moindres puisque l'essentiel du retrait s'est produit tant en chaîne qu'en trame. La vitesse moyenne de montée en température est choisie entre 5°C/min et 40°C/min, par exemple entre 25°C/min et 30°C/min.

35

[0060] Un profil thermique souhaité pour le tissu dans la chambre de carbonisation 40 est susceptible d'être reproduit avec d'autant plus de précision que le nombre de zones dans la chambre 40 est élevé, avec contrôle individuel de la température dans chaque zone. En pratique, le nombre de zones est au minimum égal à 3, de préférence au minimum égal à 6.

40

[0061] En sortie de la boîte d'étanchéité 52, le tissu passe entre des rouleaux d'appel 54 avant d'être stocké par exemple sous forme d'une bobine 56. Les rouleaux d'appel sont associés à des moyens d'entraînement (non représentés) pour commander le défilement du tissu à la vitesse souhaitée. On notera qu'en raison du retrait des fils de chaîne lors de la carbonisation, la vitesse d'entrée du tissu dans la chambre 40 est supérieure à la vitesse de sortie.

[0062] Le temps de séjour du tissu dans la chambre 40 est compris entre 20 min et 2 h.

45

[0063] Un traitement thermique à température élevée peut être réalisé sur le tissu carbonisé issu de la chambre 40. Ce traitement thermique est effectué en continu par passage du tissu dans un four 60. Ce traitement thermique vise à réaliser une structuration des fibres de carbone. Il est effectué à une température supérieure à 1 000°C, pouvant aller jusqu'à 2 800°C, sous une atmosphère neutre, par exemple sous azote. Le temps de séjour du tissu dans le four 60 est de préférence compris entre 1 min et 10 min, par exemple environ 2 min. Le tissu est repris de la bobine 56 et est stocké, en sortie du four 60, sur une bobine 62, en étant appelé par des rouleaux 64.

50

[0064] Le tissu de carbone directement issu de la chambre 40 peut aussi être oxydé de façon ménagée par exposition à de la vapeur d'eau ou à du dioxyde de carbone, dans des conditions bien connues par ailleurs pour obtenir du tissu de carbone activé, sans traitement thermique à température élevée.

Exemple 1

55

[0065] On utilise une installation de carbonisation avec une chambre partagée en 8 zones 40₁ à 40₈ d'égales longueurs.

[0066] Différentes bandes d'un même tissu de rayonne technique constitué de fils de 3 600 dtex avec 11 fils/cm en chaîne et en trame ont été carbonisées dans cette installation après avoir subi une imprégnation par un composé organosilicié constitué par une résine polyhydrométhylsiloxane commercialisée par la société française Rhodia Sili-

EP 1 179 096 B1

cones sous la référence "RHODORSIL RTV 141 B", et un traitement de séchage et relaxation à 170°C pendant 90 min.

[0067] Différentes températures régulées dans les zones du four et différentes vitesses de défilement ont été choisies de sorte que les températures et les vitesses de montée en température du tissu dans les différentes zones de la chambre de carbonisation 40 se situent dans les plages indiquées dans le tableau ci-dessous. Les limites de température sont représentées par des courbes en tirets sur la figure 3. Les durées totales de carbonisation étaient comprises entre 30 min et 70 min.

Zone	40 ₁	40 ₂	40 ₃	40 ₄	40 ₅	40 ₆	40 ₇	40 ₈
Temp. (°C)	230 à 300	250 à 330	270 à 340	300 à 360	330 à 410	400 à 510	510 à 600	600 à 700
Vitesse moyenne de montée en temp. (°C/min)	20 à 60	2 à 10	2 à 10	2 à 10	2 à 10	5 à 25	5 à 25	5 à 25

[0068] Dans ce four, la ou les cheminées d'évacuation des produits de décomposition de la cellulose sont situées entre les zones 40₅ et 40₆.

[0069] Dans tous les cas, on observe une absence de plis sur le tissu en sortie de la chambre de carbonisation, grâce au profil thermique conforme à l'invention.

[0070] Après carbonisation, le tissu a subi un traitement en continu à 1200°C sous azote pendant 90 s.

[0071] Des essais de traction ont été effectués sur les différentes bandes de tissu de carbone obtenues. Des valeurs comprises entre 30 et 70 daN/cm en chaîne, et entre 30 et 50 daN/cm en trame ont été mesurées pour un poids de tissu au m² compris entre 310 et 330 g. Au niveau du filament en carbone, cela correspond à une résistance à rupture comprise entre 1000 et 1300 MPa et un module d'Young compris entre 30 et 50 GPa.

Exemple comparatif

[0072] Un tissu en fibres de rayonne tel que celui des exemples ci-dessus a été carbonisé en continu.

[0073] A titre de comparaison, un même tissu a été carbonisé dans des conditions semblables à l'exception du profil de carbonisation, la montée en température du tissu ayant été réalisée à une vitesse constante de 7°C/min de la température ambiante à 650°C.

[0074] La figure 4 montre l'aspect gaufré du tissu obtenu, dû à un décalage du retrait entre la chaîne et la trame.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'un tissu en fibres de carbone par carbonisation en continu d'un tissu en fibres cellulosiques, **caractérisé en ce que** l'on soumet un tissu défilant en continu dans une chambre de carbonisation à un traitement thermique comprenant :

- une phase initiale pour amener la température du tissu à une valeur comprise entre 250°C et 350°C, la phase initiale comprenant une montée en température à une première vitesse moyenne comprise entre 10°C/min et 60°C/min,
- une phase intermédiaire pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 350°C et 500°C, la phase intermédiaire comprenant une montée en température à une deuxième vitesse moyenne inférieure à la première et comprise entre 2°C/min et 10°C/min, et
- une phase finale pour élever la température du tissu jusqu'à une valeur comprise entre 500°C et 750°C, la phase finale comprenant une montée en température à une troisième vitesse moyenne supérieure à la deuxième et comprise entre 5°C/min et 40°C/min.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on fait défiler le tissu dans la chambre à travers des zones successives dans chacune desquelles règne une température contrôlée.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le temps de séjour du tissu

dans la chambre est compris entre 20 min et 2 h.

- 5
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'**avant carbonisation, on soumet le tissu à un traitement de relaxation à une température comprise entre 100°C et 250°C.
- 10
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le traitement de relaxation est effectué sous air.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 et 5, **caractérisé en ce que** le traitement de relaxation est effectué pendant une durée comprise entre 15 min et 3 h.
- 15
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on soumet le tissu carbonisé à un traitement thermique à haute température comprise entre 1 000°C et 2 800°C, après passage dans la chambre de carbonisation.
- 20
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** le traitement thermique à haute température est réalisé pendant une durée comprise entre 1 min et 10 min.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'on soumet le tissu carbonisé à un traitement d'activation.

Patentansprüche

- 25
1. Verfahren zur Herstellung eines Gewebes aus Kohlenstoffasern durch kontinuierliche Karbonisierung eines Gewebes aus Cellulosefasern, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein sich kontinuierlich fortbewegendes Gewebe in einer Karbonisierungskammer einer Wärmebehandlung unterzogen wird, die folgendes umfaßt:
- 30
- eine Anfangsphase, um die Temperatur des Gewebes auf einen Wert zwischen 250 °C und 350 °C zu bringen, wobei die Anfangsphase einen Temperaturanstieg mit einer ersten Durchschnittsgeschwindigkeit aufweist, die zwischen 10 °C/Minute und 60 °C/Minute liegt,
 - eine Zwischenphase, um die Temperatur des Gewebes bis auf einen Wert zu erhöhen, welcher zwischen 350 °C und 500 °C liegt, wobei die Zwischenphase einen Temperaturanstieg mit einer zweiten Durchschnittsgeschwindigkeit umfaßt, die geringer als die erste ist und zwischen 2 °C/Minute und 10 °C/Minute liegt, und
 - eine Endphase, um die Temperatur des Gewebes bis auf einen Wert zwischen 500 °C und 750 °C zu bringen, wobei die Endphase einen Temperaturanstieg mit einer dritten Durchschnittsgeschwindigkeit umfaßt, die höher als die zweite ist und zwischen 5 °C/Minute und 40 °C/Minute liegt.
- 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewebe in der Kammer durch aufeinanderfolgende Zonen geführt wird, in denen jeweils eine kontrollierte Temperatur herrscht.
- 40
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Verweilzeit des Gewebes in der Kammer zwischen 20 Minuten und 2 Stunden liegt.
- 45
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewebe vor der Karbonisierung einer Entspannungsbehandlung bei einer Temperatur zwischen 100 °C und 250 °C unterzogen wird.
- 50
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Entspannungsbehandlung unter Luft durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Entspannungsbehandlung während einer Dauer zwischen 15 Minuten und 3 Stunden durchgeführt wird.
- 55
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das karbonisierte Gewebe nach dem Transport in die Karbonisierungskammer einer Wärmebehandlung bei hoher Temperatur zwischen 1000 °C und 2800 °C unterzogen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wärmebehandlung bei hoher Temperatur während einer Dauer zwischen einer 1 Minute und 10 Minuten durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** das karbonisierte Gewebe einer Aktivierungsbehandlung unterzogen wird.

5 **Claims**

- 10 1. A method of obtaining a carbon fibre fabric by continuously carbonising a cellulose fibre fabric, the method being **characterised in that** the fabric travelling continuously through a carbonisation chamber is subjected to heat treatment comprising:
- an initial stage for bringing the temperature of the fabric to a value lying in the range 250°C to 350°C, the initial stage comprising temperature rise at a first mean speed lying in the range 10°C/min to 60°C/min;
 - an intermediate stage for raising the temperature of the fabric to a value lying in the range 350°C to 500°C, the intermediate stage comprising temperature rising at a second mean speed lower than the first and lying in the range 2°C/min to 10°C/min; and
 - a final stage for raising the temperature of the fabric to a value lying in the range 500°C to 750°C, the final stage comprising temperature rising at a third mean speed greater than the second and lying in the range 5°C/min to 40°C/min.
- 15 20 2. A method according to claim 1, **characterised in that** the fabric is caused to travel through the chamber via successive zones, each of which has a controlled temperature therein.
- 25 3. A method according to claim 1 or claim 2, **characterised in that** the transit time of the fabric through the chamber lies in the range 20 min to 2 h.
- 30 4. A method according to claim 1 or claim 2, **characterised in that**, prior to carbonisation, the fabric is subjected to relaxation treatment at a temperature lying in the range 100°C to 250°C.
- 35 5. A method according to claim 4, **characterised in that** the relaxation treatment is performed in air.
- 40 6. A method according to claim 4 or claim 5, **characterised in that** the relaxation treatment is performed for a duration lying in the range 15 min to 3 h.
- 45 7. A method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the carbonised fabric is subjected to high temperature heat treatment lying in the range 1000°C to 2800°C after it has passed through the carbonisation chamber.
- 50 8. A method according to claim 7, **characterised in that** the high temperature heat treatment is performed for a duration lying in the range 1 min to 10 min.
- 55 9. A method according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the carbonised fabric is subjected to activation treatment.

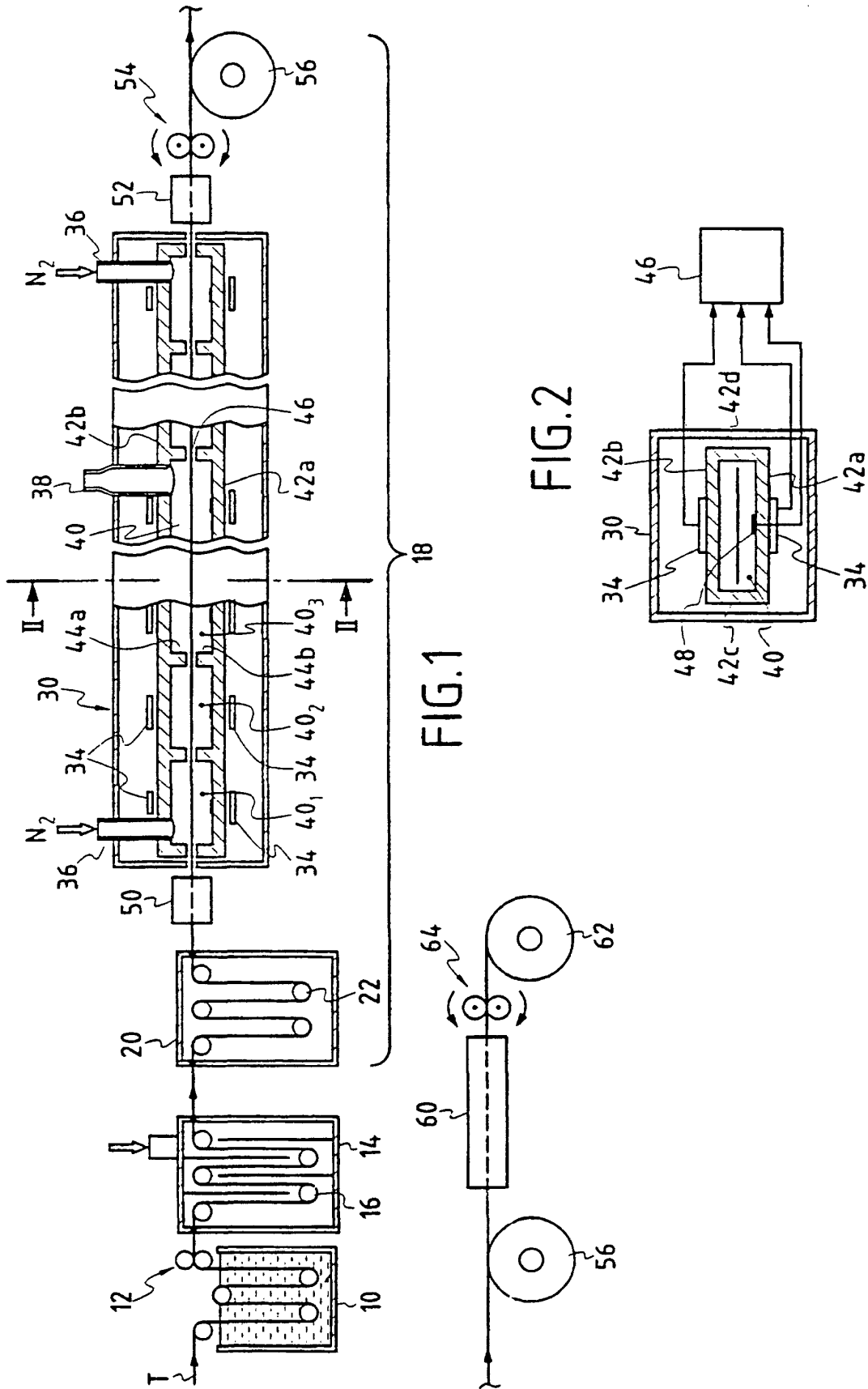


FIG.1

FIG.2

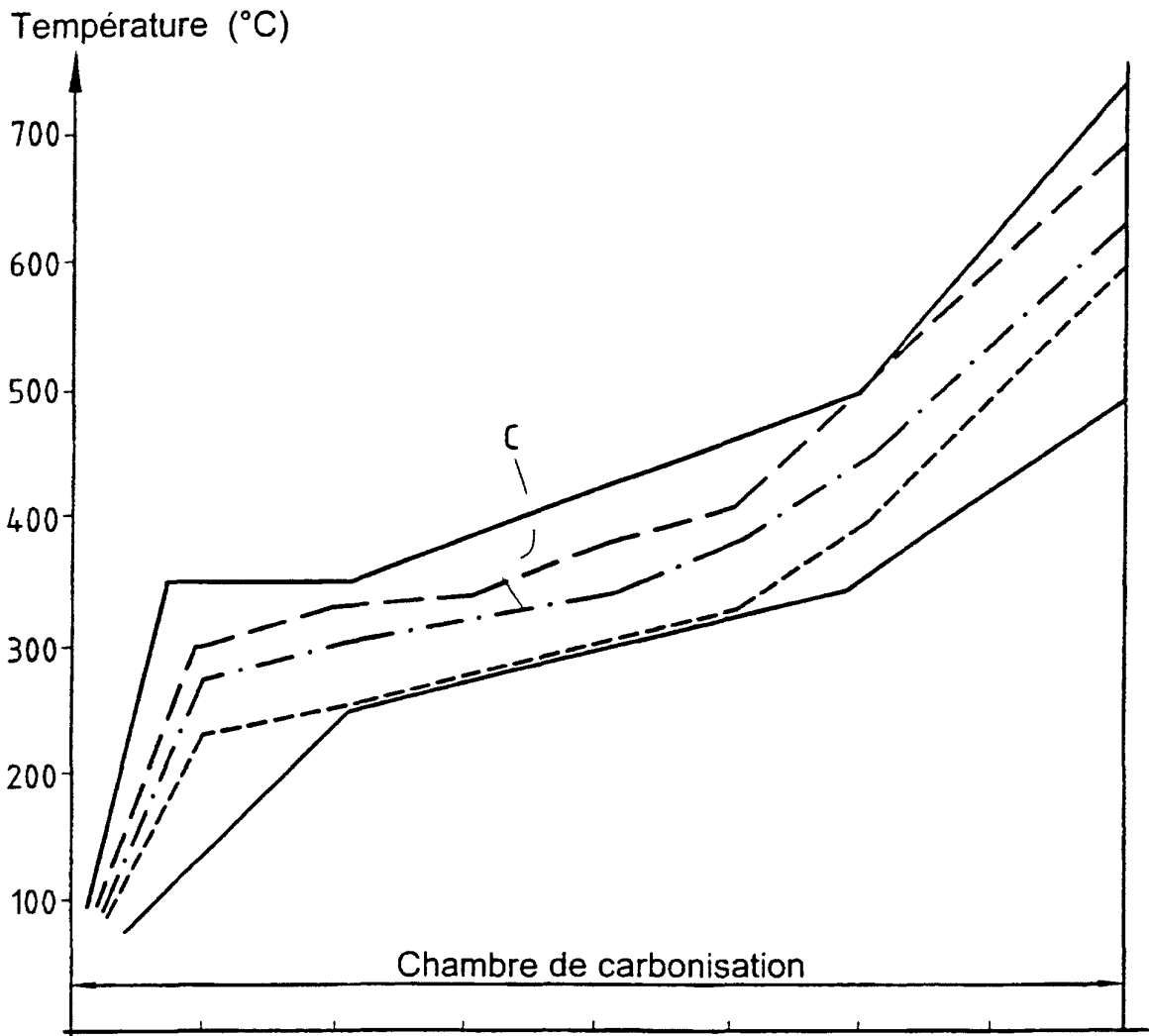


FIG.3

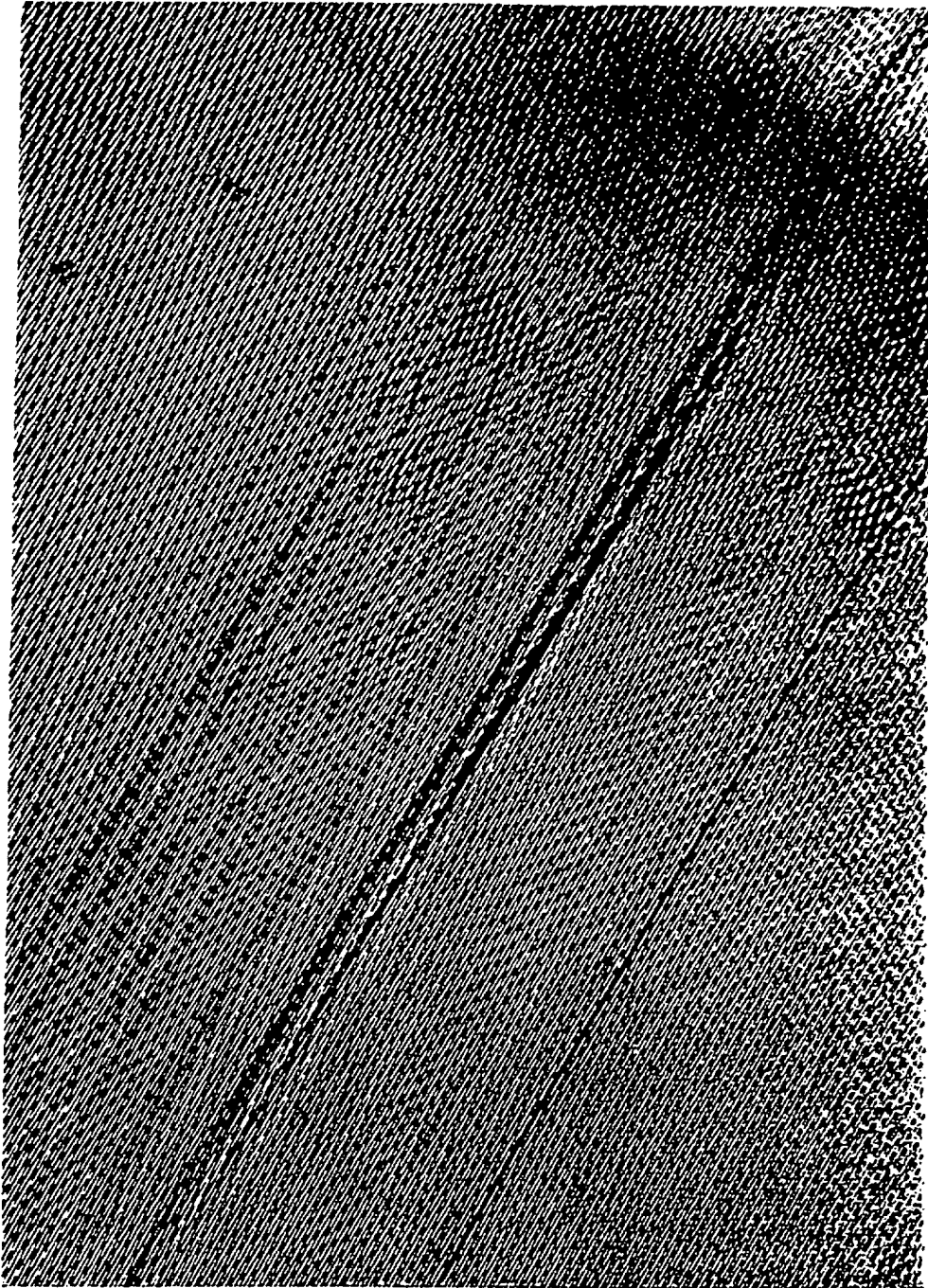


FIG.4