

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 643 897**

②① N° d'enregistrement national :

**90 02305**

⑤① Int Cl<sup>5</sup> : C 04 B 35/54; D 01 F 9/12; B 32 B 18/00;  
B 64 C 3/28; F 16 D 69/02.

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23 février 1990.

③① Priorité : JP, 23 février 1989, n° 41.662/1989.

⑦① Demandeur(s) : MITSUBISHI PENCIL CO., LTD. — JP.

⑦② Inventeur(s) : Takamasa Kawakubo.

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 7 septembre 1990.

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

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Novapat France.

⑤④ Procédé pour la fabrication d'un matériau carboné, armé d'un composite de fibres de carbone.

⑤⑦ Un procédé pour la fabrication d'un matériau carboné, armé d'un composite de fibres de carbone est caractérisé en ce qu'on utilise des fibres de carbone ou les fibres de la matière première pour les fibres de carbone comme matériau de base, les surfaces des fibres du matériau de base, même la surface de la fibre unitaire, sont recouvertes de façon uniforme et complète de brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou de brai isotropique, et après moulage du matériau de base, le produit obtenu est soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement de graphitisation.

FR 2 643 897 - A1

D

La présente invention concerne un procédé pour préparer un matériau carboné armé d'un composite en fibres de carbone de haute performance (qu'on désigne ci-après par CACFC).

5 Comme le CACFC est léger, très résistant à la chaleur, a une résistance mécanique élevée à haute température et est excellent en matière de résistance à l'abrasion, on l'a utilisé comme matériau dans des pièces exposées aux températures élevées ou développant une  
10 sérieuse friction, par exemple dans les bords d'attaque des avions volant à haute vitesse, dans les tuyères ou les cônes de nez des fusées, dans les rotors de disques et les patins de friction dans les freins etc.

On a préparé jusqu'ici le CACFC en faisant  
15 principalement appel au procédé d'imprégnation en phase liquide et à la déposition en phase gazeuse sous vide par procédé chimique (qu'on désigne ci-après par "procédé CVD"). Dans le procédé d'imprégnation en phase liquide, les feuilles pré-imprégnées de l'étoffe tissée en fibres de  
20 carbone imprégnées d'une résine telle qu'une résine phénolique, une résine furane, une résine époxy, une résine urée, etc. comme matrice sont laminées, et moulées avec apport de chaleur et de pression, et après carbonisation, elles sont en outre graphitées par chauffage à une  
25 température proche de 3000°C. Cependant, ce procédé a l'inconvénient que la construction du produit obtenu devient branlante à cause de la génération de gaz à la suite de la décomposition thermique de la résine au cours de la carbonisation ainsi que de la graphitisation. Pour  
30 cette raison, dans le but d'obtenir un produit complet, l'étape dans laquelle le produit une fois soumis au traitement de graphitisation est imprégné de brai sous pression subit de nouveau les traitements de carbonisation et de graphitisation, est répétée de nombreuses fois  
35 jusqu'à obtention de la densité qu'on désire pour le produit. Une telle répétition nécessite beaucoup de main-d'oeuvre, d'énergie et de temps. En plus de ce qui précède, dans un tel procédé d'imprégnation en phase liquide, au

cours de la carbonisation du produit pré-imprégné en fibres de carbone imprégnées de résine, non seulement il y a génération de gaz sous l'effet de la décomposition thermique de la résine, mais encore il y a formation de fendillements et séparation des couches internes par suite des contraintes thermiques développées dans le produit à cause de la différence entre la contraction volumique de la résine accompagnant la carbonisation et le coefficient de dilatation thermique des fibres de carbone, ce qui abaisse la résistance au cisaillement ou endommagement grandement le produit de sorte que le rendement de la fabrication est considérablement réduit.

En outre, dans ce procédé d'imprégnation en phase liquide, on ne peut utiliser du brai à phase mésomorphe dont la masse moléculaire a été rendue si élevée qu'il ne se dissout pas dans un solvant.

Le procédé CVD est un procédé dans lequel un composé organique gazeux est amené en contact avec le matériau de base en fibres de carbone qu'on a chauffé à haute température sous pression diminuée de manière à déposer les atomes de carbone sur le matériau de base. Dans ce procédé, il y a des inconvénients tels que le manque d'uniformité du dépôt de carbone à cause de l'irrégularité de la conductivité thermique du matériau de base en fibres de carbone, ou bien dans un produit moulé de grande épaisseur, la construction est différente entre la partie interne et la partie en surface. En outre, tant dans le procédé d'imprégnation en phase liquide que dans le procédé CVD, l'une des causes provoquant le prix élevé du CACFC est le fait que les étapes nécessaires sont compliquées et prennent du temps dans les deux cas.

D'autre part, on pourrait penser que si, à titre de matrice, on emploie une poudre fine ou une phase mésomorphe de coke brut qu'on a soumis au préalable à un traitement thermique de manière à augmenter le rendement en carbone résiduel à la place de la matrice liquide, un nombre moins grand de composants se volatiliseront dans la carbonisation, permettant d'obtenir la cuisson dans un bref

laps de temps avec une réduction de la contraction volumique, de sorte que la contrainte agissant dans le corps moulé diminuera également et qu'on éliminera des défauts tels que la formation de fendillements, la  
5 séparation entre couches, etc. et qu'ainsi on pourra suivre le procédé le plus souhaité pour la préparation de CACFC. Néanmoins, en réalité, il est très difficile de procéder au revêtement uniforme, et malgré tout adhérent de façon  
10 suffisante, des surfaces des fibres de carbone du matériau de base avec une poudre fine ou une phase mésomorphe volumique de coke brut, et par conséquent, on n'a pas été encore à même de fabriquer un bon CACFC.

Compte tenu des inconvénients qu'on vient d'exposer, on a réalisé la présente invention, et son objet  
15 est de proposer un matériau carboné qui puisse présenter l'effet composite idéal consistant à empêcher la formation de fendillements, la séparation inter-couches entre les couches laminées du matériau de base au cours de la fabrication du matériau carboné armé de fibres de carbone,  
20 ou CACFC.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un matériau carboné armé d'un composite en fibres de verre, caractérisé en ce que dans la préparation d'un matériau armé d'un composite carbone-carbone de haute  
25 performance, lequel est armé de façon composite par des fibres de carbone, le matériau de base constitué de fibres de carbone ou des fibres de matière brute pour les fibres de carbone ainsi qu'un composé organique de faible masse moléculaire comme matière première du brai sont projetés  
30 dans un liquide, dans lequel un mélange de sels fondus contenant une grande quantité d'un catalyseur en acide de Lewis est un solvant et simultanément un catalyseur, et soumis à un traitement thermique avec agitation de manière à revêtir uniformément toutes les surfaces des fibres du  
35 matériau de base avec le brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou le brai isotropique qui se déposent comme matériau de liage formé sur les surfaces des fibres du matériau de base in situ à partir du composé organique de

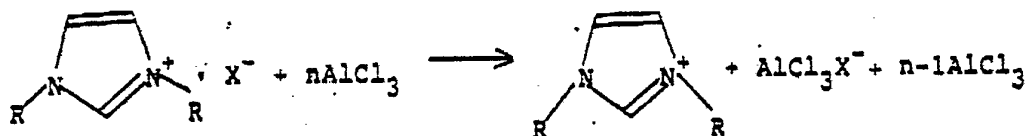
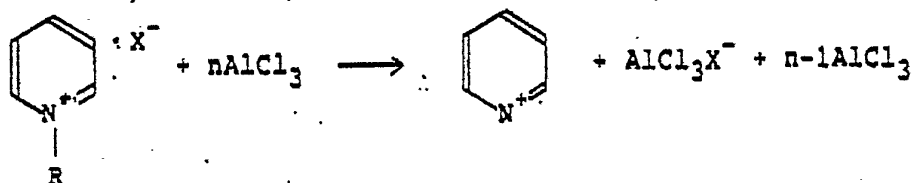
faible masse moléculaire, et alors, après moulage du matériau de base ainsi traité par le revêtement en surface, celui-ci est soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement de graphitisation dans une atmosphère inerte.

5                   La demanderesse a procédé à une investigation minutieuse du procédé qui permet de revêtir uniformément et complètement la surface de la fibre unitaire avec le brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou avec le brai isotropique, ce qui constitue le point essentiel du procédé de la présente invention, et a découvert au cours de ses 10 recherches sur la carbonisation à basse température par le mécanisme d'ions organiques dans les sels à l'état fondu à la température ambiante un phénomène tel que le brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou le brai isotropique se 15 formant à des températures beaucoup plus basses par rapport à la réaction ordinaire de carbonisation se déposent uniformément sur les surfaces des particules déjà présentes dans le système de réaction avec les particules agissant en noyaux. Sur ce, en exécutant la réaction de polymérisation 20 d'un composé organique de faible masse moléculaire dans un état tel que les fibres de carbone ou les fibres de matière première constituant les fibres de carbone comme matériau de base coexistent dans des sels à l'état fondu, le composé organique est transformé en brai à phase mésomorphe en 25 sommeil et/ou en brai isotropique, et on a examiné si le brai à l'état de phase mésomorphe et/ou le brai isotropique peuvent adhérer de façon uniforme et complète aux fibres de carbone ou aux fibres de la matière première des fibres de carbone, même à la surface de la fibre unitaire; le 30 résultat a montré qu'on avait la confirmation de la réalisation d'un bon revêtement.

En outre, en utilisant le matériau de base recouvert de ce brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou du brai isotropique, mais sans addition de tout matériau de 35 liage, on a moulé le matériau de base sous pression selon le procédé classique, puis on l'a cuit. Il en résulte qu'on a trouvé qu'il est possible de préparer à volonté le CACFC lequel est extrêmement homogène, a une résistance mécanique

élevée et est compact comme produit carboné moulé nouveau, capable de satisfaire les caractéristiques de qualité du matériau et de précision dimensionnelle.

On donnera ici une explication d'un type de sels fondus qu'on utilise dans la présente invention, lequel est liquide à la température ambiante ou à une température inférieure à 100°C. Tout d'abord, on peut obtenir le sel cationique organique à l'état fondu qui est liquide à la température ambiante en mélangeant un équivalent d'un halogénure d'alkylpyridinium ou d'un halogénure d'alkylimidazolium avec un équivalent ou plus de chlorure d'aluminium, etc., comme catalyseur en acide de Lewis, et, si nécessaire, en chauffant à environ 100°C pour fusion.



R, R' : Groupes alkyle ou aralkyle inférieurs

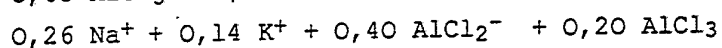
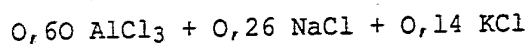
X : Halogène

$n \geq 1$

La composition de cette solution est caractérisée, comme indiqué par les côtés droits des équations, en ce que la plus grande partie est constituée d'ions et une grande quantité de chlorure d'aluminium est

présente. En s'introduisant par soufflage dans ces sels à l'état fondu du dichloroéthane ou du trichloroéthane mélangés avec de l'argon, on trouve que dans l'un et l'autre cas, la déshydrochloration se produit à 100 - 300°C et dans la majeure partie des cas, on obtient le brai à phase mésomorphe contenant 80 % ou plus de composant IB (insolubles dans le benzène).

Ensuite, on peut obtenir le sel inorganique à l'état fondu, par exemple comme système ternaire du chlorure d'aluminium, du chlorure de sodium, et du chlorure de potassium (point de fusion 95°C) ayant la composition ci-après :



Dans ces sels à l'état fondu, des hydrocarbures aromatiques sont facilement enclins à une déshydropolycondensation, et du goudron, du brai ou du coke (coke brut) se forment avec des rendements élevés à une température de 200 - 300°C.

Par exemple, à partir de naphthalène on forme un produit de carbonisation noir, floconneux, dont la teneur IB est de 92 %, avec le rapport atomique H/C du composant IB égal à 0,42. Dans ce cas, en contrôlant la température de réaction et le temps, on peut faire varier l'état du produit obtenu entre l'état de coke et l'état de brai à phase mésomorphe en sommeil, l'état de brai isotropique et l'état de goudron.

La série de réactivité des hydrocarbures aromatiques est la suivante :

Anthracène > naphthalène > phénanthrène > stilbène > biphenyle > benzène > quinoléine.

On expliquera maintenant la présente invention en liaison avec des exemples.

#### Exemple 1

Dans un récipient de réaction, on ajoute 2 moles de chlorure d'aluminium à un mole de bromure d'éthylpyridinium qui a été synthétisé à partir de bromure d'éthyle et de pyridine dans une atmosphère d'argon, et on

chauffe à 100°C pour obtenir une solution complète. Alors, en refroidissant jusqu'à la température ambiante, on obtient un mélange de sel à l'état fondu qui est liquide à la température ambiante. A cette solution de réaction, on  
5 ajoute, en agitant, 15 g d'étoffe en fibres de carbone (système dit PAN fabriqué par la société Toyo Rayon Co., Ltd., armure toile n° 6343 de Toreka Cloth) qu'on découpe en carrés de 50 mm de côté, et on chauffe lentement à 230°C, température qu'on maintient pendant 5 heures, et on  
10 arrête alors le chauffage et après refroidissement, on verse dans l'eau glacée le produit de la réaction. Après lavage à l'eau, on filtre et sèche le produit de la réaction, d'où il résulte qu'on obtient un produit sous  
15 forme d'une feuille pour moulage, matériau qui constitue ce qu'on recherche pour CACFC dans lequel le brai en phase mésomorphe en sommeil est appliqué uniformément aux surfaces des fibres en carbone.

Ensuite, on lamine ces feuilles pour moulage, et les met entre deux disques en graphite de 60 mm de  
20 diamètre de manière à les placer dans une matrice de presse chaude, dans laquelle on moule le produit laminé à la température ambiante sous une pression réduite de  $655.10^{-3}$  Pa avec l'application d'une charge de 20 MPa à partir du dessus et du dessous (5°C/min), et on le maintient à cette  
25 température pendant 10 minutes, ce qu'on fait suivre d'un refroidissement. Après refroidissement, on extrait le produit moulé. S'agissant des caractéristiques mécaniques du CAFC obtenu, on trouve en observant la courbe  
30 contrainte-allongement qu'aucune fibre de carbone ne peut être tirée à cause de rupture de fragilité. Cela indique que la résistance du liage à la surface limite entre les fibres de carbone et la matrice est supérieure aux résistances mécaniques des fibres de carbone et de la  
35 matrice elles-mêmes. L'observation de la section rompue de ce CACFC avec un microscope électronique de balayage montre que le composant matrice est lié de façon satisfaisante aux fibres de carbone au point qu'il est étalé sur la surface de chacune des fibres individuelles. On observe aussi que



la graphitisation de la matrice due à la contrainte entre les fibres s'est produite.

#### Exemple 2

5 Dans un récipient de réaction, on fait fondre (point de fusion 95°C) un mélange de 2,40 moles de chlorure d'aluminium, 0,56 mole de chlorure de potassium et 1,04 mole de chlorure de sodium dans une atmosphère d'argon. Dans ce mélange de sel à l'état fondu, on projette 50 g de bouts coupés d'environ 6 mm de long (produit dit KCP-5002, 10 fabriqué par la société Kureha Chemical Industry Co., Ltd.) et 50 g de naphthalène, et on agite à 100°C jusqu'à ce que l'ensemble du mélange devienne homogène. En outre, on élève la température à 230°C, et on maintient cette température pendant 5 heures pour poursuivre la réaction. A l'issue de 15 la réaction, on arrête le chauffage, et après refroidissement, on extrait le produit de réaction; on le verse dans de l'eau glacée, on le lave à l'eau et on le filtre ensuite. Enfin, par séchage, on obtient 98 g du matériau destiné au moulage, dans lequel le brai en phase 20 mésomorphe en sommeil est uniformément appliqué à toutes les surfaces des fibres de carbone. On le place dans une matrice d'une presse chaude et on fait un moulage à la température ambiante sous une pression réduite de  $655 \cdot 10^{-3}$  Pa avec une charge de 20 MPa appliquée à partir du dessus 25 et du dessous. Alors, on chauffe le produit moulé à 1500°C (5°C/mn) tout en appliquant la même force dans une atmosphère d'azote et on le maintient à cette température pendant 10 minutes, opération qu'on fait suivre d'un refroidissement. Après refroidissement, on extrait le 30 produit moulé. L'observation de la section rompue du CACFC obtenu montre que le composant matrice est lié de façon satisfaisante aux fibres de carbone à un point tel qu'il est réparti sur la surface de chacune des fibres individuelles.

#### 35 Exemple 3

Dans un récipient de réaction, on immerge 50 g de fibres oxydées (deux de 12 000 filaments), produit d'un traitement intermédiaire lors de la fabrication de fibres

de carbone du système dit PAN dans les sels organiques à l'état fondu qu'on a utilisé dans l'exemple 1; on ajoute avec agitation 50 g de naphtalène fabriqué par la société Tokyo Kagaku Co. Ltd. On chauffe lentement le mélange résultant à 230°C, température qu'on maintient pendant 5 heures, et on arrête le chauffage. Après refroidissement, on verse le produit de la réaction dans de l'eau glacée, on lave à l'eau et on filtre. Enfin, par séchage, on obtient 90 g de poudre destinée au matériau carboné nouveau, dans lequel le brai à phase mésomorphe en sommeil recouvre uniformément les surfaces des fibres oxydées. On étire les fibres oxydées revêtues du brai dans le sens de l'axe des fibres, et en prenant soin que les fibres ne fléchissent pas, ne s'entremêlent ou ne se mélangent pas, etc., on les dispose en parallèle entre les plaques supérieure et inférieure d'une matrice et on les fixe dans une presse chaude, dans laquelle le moulage s'effectue à la température ambiante sous pression réduite de  $655 \cdot 10^{-3}$  Pa, une charge de 20 MPa étant appliquée à partir du dessus et du dessous. Alors, on chauffe le produit moulé à 1000°C (5°C/mn) tout en appliquant la même force dans une atmosphère d'azote et on maintient à cette température pendant 10 minutes, opération qu'on fait suivre d'un refroidissement. Après refroidissement, on extrait le produit moulé. La section rompue du CACFC ainsi obtenu montre que les fibres et la matrice sont complètement liées pour former une structure unitaire, de sorte que, même par observation avec un microscope de polarisation, on ne peut voir aucune lumière ni obscurité distinctes, même si l'on fait tourner le polariseur.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour préparer un matériau carboné armé d'un composite de fibres de carbone, caractérisé en ce que dans la préparation d'un matériau armé d'un composite carbone-carbone de haute performance, lequel est armé de  
5 façon composite par des fibres de carbone, le matériau de base constitué de fibres de carbone ou des fibres de matière brute pour les fibres de carbone ainsi qu'un composé organique de faible masse moléculaire comme matière  
10 première du brai sont projetés dans un liquide, dans lequel un mélange de sels fondus contenant une grande quantité de catalyseur en acide de Lewis est un solvant et simultanément un catalyseur, et soumis à un traitement thermique avec agitation de manière à revêtir uniformément  
15 toutes les surfaces des fibres du matériau de base avec le brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou le brai isotropique qui se déposent comme matériau de liage formé sur les surfaces des fibres du matériau de base in situ à partir du composé organique de faible masse moléculaire, et  
20 alors, après moulage du matériau de base ainsi traité par le revêtement en surface, celui-ci est soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement de graphitisation dans une atmosphère inerte.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sels fondus sont des sels  
25 cationiques organiques fondus contenant une grande quantité d'acide de Lewis dissous ou des sels inorganiques fondus renfermant une grande quantité d'acide de Lewis dissous.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en utilisant un matériau orienté uni-  
30 dimensionnellement tel que des étoupes, des filaments, etc. constitués de fibres de carbone ou les matières premières des fibres de carbone comme matériau de base, toutes les surfaces des fibres du matériau de base sont recouvertes de  
35 brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou de brai isotropique comme matériau de liage, et après que les fibres ainsi traitées aient été placées en parallèle dans un moule métallique, et moulées à chaud tout en étant

comprimées avec une tige de poussoir à partir de dessus, le produit résultant est soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement de graphitisation dans une atmosphère inerte.

5                    4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en utilisant un matériau orienté en deux dimensions tel qu'une étoffe tissée, des papiers, etc. contenant des fibres de carbone ou les fibres de matière première pour les fibres de carbone comme matériau de base, 10 toutes les surfaces des fibres du matériau de base sont revêtues de manière à remplir les interstices avec le brai en phase mésomorphe en sommeil et/ou le brai isotropique qui sont amenés à se déposer sur les surfaces des fibres du matériau de base comme matériau de liage, et après avoir 15 laminé un certain nombre de feuilles de ce matériau et les avoir moulées ensuite avec application de chaleur et de pression, le produit résultant est soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement de graphitisation dans une atmosphère inerte.

20                    5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'en utilisant un produit entrelacé multidimensionnel tel que des nattes, des feutres, des étoffes tissées à trois dimensions, etc., comprenant des fibres de carbone ou les fibres de la matière première pour 25 les fibres de carbone comme matériau de base, toutes les surfaces des fibres du matériau de base sont revêtues de manière à remplir les interstices avec le brai mésomorphe en sommeil et/ou le brai isotropique qui sont amenés à se déposer sur les surfaces des fibres du matériau de base 30 comme matériau de liage, et ensuite le produit résultant est soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement de graphitisation dans une atmosphère inerte.

35                    6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température du traitement thermique (température de réaction) lorsque les surfaces des fibres de carbone ou des fibres de la matière première pour les fibres de carbone sont revêtues du brai en phase

mésomorphe en sommeil et/ou du brai isotropique est inférieure à 300°C.

PROCEDE POUR LA FABRICATION D'UN MATERIAU CARBONE ARME D'UN  
COMPOSITE DE FIBRES DE CARBONE - (Inventeur : KAWAKUBO  
Takamasa), Société dite : MITSUBISHI PENCIL CO., LTD, Pr.:  
JAPON, n° 41 662/1989 du 23 février 1989 au nom de la  
demanderesse.

5

Un procédé pour la fabrication d'un matériau  
carboné armé d'un composite de fibres de carbone est  
caractérisé en ce qu'on utilise des fibres de carbone ou  
les fibres de la matière première pour les fibres de  
carbone comme matériau de base, les surfaces des fibres du  
matériau de base, même la surface de la fibre unitaire,  
sont recouvertes de façon uniforme et complète de brai en  
phase mésomorphe en sommeil et/ou de brai isotropique, et  
après moulage du matériau de base, le produit obtenu est  
soumis à un traitement de carbonisation ou à un traitement  
de graphitisation.

10

15

20