

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 509 331

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 82 09948

(54)

Procédé de production de fibres de carbone ou de graphite à partir de brai de pétrole.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). D 01 F 9/12, 11/10 // C 10 C 3/00.

(22)

Date de dépôt..... 8 juin 1982.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : GB, 9 juin 1981, n° 81 17658.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 14-1-1983.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : SOCIETE FRANÇAISE DES PETROLES BP. — FR.

(72)

Invention de : Gérard Füg.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, Office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé de production de fibres de carbone ou de graphite à partir de brai de pétrole.

La présente invention est relative à la fabrication de fibres de carbone à partir de produits dérivés de l'industrie pétrolière.

Les fibres de carbone actuellement commercialisées sur le marché international, peuvent essentiellement être classées en trois catégories : les fibres classiques ayant des résistances à la traction (R) et un module d'élasticité moyen (E) tels que R soit environ égal à 2100 N/mm^2 et E soit égal à environ $220\,000 \text{ N/mm}^2$, les fibres à haute résistance où R est égal à environ $2\,500 \text{ N/mm}^2$ et E est égal à environ $260\,000 \text{ N/mm}^2$ et les fibres à haut module où R est égal à environ $2\,000 \text{ N/mm}^2$ et E est égal à $400\,000 \text{ N/mm}^2$ et les fibres à haut module où R est égal à environ 2000 N/mm^2 et E est égal à $400\,000 \text{ N/mm}^2$. Ces fibres sont essentiellement utilisées dans des applications nécessitant un matériau léger, d'une part, et présentant des propriétés mécaniques élevées, d'autre part. On utilise ainsi ces matériaux, dans des applications telles qu'en aérospatiale ou en aéronautique et notamment comme panneaux porteurs, charpentes, supports d'antennes pour les satellites, comme pâles de rotor principal ou de rotor de queue ou d'arbres de transmission des hélicoptères ou enfin dans les missiles stratégiques. Des applications de ces matériaux se développent également dans l'industrie automobile.

Ces fibres sont fabriquées actuellement soit par carbonisation et/ou graphitisation du polyacrylonitrile (PAN), soit par étirage à un taux d'allongement de l'ordre de 100% ou plus et à une température de l'ordre de 2500°C de fibres de propriétés plus modestes dérivées de la cellulose, des brais de houille, d'extraits de charbon ou de produits pétroliers.

Dans les deux cas, le prix de revient des fibres est très élevé en raison notamment du coût de la matière première, du faible rendement en fibres et de la faible quantité produite eu égard aux traitements complexes subis par ces fibres.

On connaît également des fibres d'un prix de revient moins élevé et possédant abstraction faite des caractéristiques mécaniques susnommées, des propriétés d'inertie chimique, de résistance thermique et de conductibilité électrique de l'élément carbone et qui peuvent être obtenues à partir de cellulose, de brais de houille, d'extraits pétroliers, d'extraits de charbon. Ces fibres possèdent des résistances à la traction de l'ordre de 500 à 1000 N/mm² et des modules d'Young de 8000 à 80.000 N/mm².

Des procédés de préparation de telles fibres sont décrits notamment dans le brevet britannique 1 071 400 qui signale un procédé mettant en oeuvre comme matière première une matière organique qui dérive d'un traitement sous atmosphère inerte à 300 à 500°C de substances organiques synthétiques telles que par exemple des hauts polymères de synthèse, tels que le chlorure de polyvinyle ou le polyacrylonitrile.

Les brevets britanniques 1 091 890, 1 208 894 et les brevets français 2 052 112, 2 087 413 et 2 067 619 décrivent des procédés analogues dans lesquels toutefois, la matière première a été transformée au préalable en vue de favoriser les opérations de filage et augmenter les caractéristiques mécaniques des fibres. De tels procédés incluent notamment l'incorporation de soufre, de polymères tels que de polyéthylène, de polystyrène, de plastifiants tels que de l'huile de ricin ou de dérivés alcoylés et sulfurés.

Les brevets britanniques 1 208 194 et français 2 113 351 ainsi que la demande de brevet français 70 31 246, décrivent des procédés consistant à mettre en oeuvre des matières premières qui ont été traitées au préalable par un solvant, en vue d'extraire les produits les plus volatils avant filage. On utilise par exemple à titre de solvants, de l'acétone, de l'hexane, du toluène, de la quinoléine. La demande de brevet français 71 45 893 décrit un procédé dans lequel la matière première qui peut être de l'asphalte, du bitume, un brai ou un goudron de houille, un brai de pétrole, est extrudée puis les fibres sont traitées en phase liquide par une solution d'acide nitrique pendant un temps suffisant.

De tels procédés présentent cependant l'inconvénient de nécessiter des opérations supplémentaires de traitement en phase liquide et de lavage qui sont néfastes à la qualité finale de la fibre.

5 Les brevets français 2 178 193, 2 204 571, 2 253 852 et 2 296 032 décrivent enfin un procédé de préparation de fibres en carbone à partir d'un brai qui a été transformé en partie en cristal liquide ou à l'état de mésophase. Un tel procédé nécessite toutefois la mise en oeuvre d'un traitement du brai
10 avant filage délicat, long et difficile à contrôler.

Le brevet français n° 2392144 décrit également un procédé pour la préparation de fibres de carbone à partir de brai, qui permet d'obtenir des fibres dont la résistance mécanique est comprise entre 300 et 800 N/mm².

15 La demanderesse a découvert maintenant, un procédé permettant de préparer des fibres de carbone ou de graphite, mettant en oeuvre une matière première appropriée à base de brais de pétrole, possédant des propriétés mécaniques améliorées.

Un autre objet de la présente demande, est constitué
20 par les fibres résultant de ce traitement.

Les autres objets de la présente demande résulteront de la description qui suit, ainsi que des exemples les illustrant.

Le procédé de **préparation de fibres de carbone** ou
25 de graphite selon la présente invention consiste à soumettre un brai de pétrole, dont la teneur en résines β est comprise entre 2 et 40% poids, à un filage à une température supérieure au point de ramollissement puis à traiter les fibres obtenues de manière à les rendre infusibles, ce traitement d'infusibilisation étant suivi d'une carbonisation par chauffage et
30 éventuellement d'une graphitisation. Conformément à l'invention, le traitement d'infusibilisation est contrôlé de manière telle que la teneur en résines α des fibres infusibilisées ne dépasse pas 30 % poids.

35 Les brais de pétrole utilisés dans le procédé tel que défini ci-dessus, contiennent de préférence entre 3 et 35% de résines β .

Le point de ramollissement des brais mis en oeuvre selon l'invention est compris de préférence entre 150 et 250°C.

5 Ces brais peuvent être préparés suivant des procédés connus tels que le procédé décrit dans la demande de brevet français déposée par la demanderesse n° 73 40 152, procédé
suivant lequel on soumet un résidu de craquage à la vapeur de coupes pétrolières, à une distillation suivie d'un mûrissement thermique.

10 Ce procédé consiste notamment à distiller un résidu de craquage à la vapeur de coupes pétrolières et en particulier de naphta, jusqu'à ce que le brai atteigne un point de ramollissement compris entre 55 et 90°C, et à faire mûrir ensuite le brai jusqu'à ce qu'il atteigne un point de ramollissement
15 compris entre 85 et 110°C, la température étant comprise de préférence entre 350 et 450°C. Le brai ainsi obtenu, contient toutefois un certain nombre de produits volatils qu'il convient d'éliminer en vue de faciliter l'opération de filage ainsi que les traitements thermiques ultérieurs.

20 Ces brais sont constitués en majorité de dérivés aromatiques polycondensés, ayant des masses moléculaires très variables, leur taux d'aromaticité est supérieur à 96 %. Ils contiennent différentes résines, qui peuvent être définies par extraction avec divers solvants de la manière suivante :

25 des résines α qui sont des produits insolubles dans la quinoléine ou dans une coupe anthracénique,

des résines β qui sont des produits insolubles dans le toluène ou le benzène, mais solubles dans la quinoléine ou l'huile anthracénique,

30 des résines γ qui sont des produits insolubles dans le n-hexane, mais solubles dans le toluène ou le benzène,

des résines δ qui sont des produits solubles dans le n-hexane, le benzène et le toluène.

Le comportement de ces différentes résines lors de leur carbonisation est très variable. Le taux de polycondensation augmente en passant des résines δ aux résines α . Il en
35 résulte que le taux de carbone obtenu après traitement à haute température augmente également en passant des résines δ aux

résines α .

Le comportement de ces résines est par ailleurs différent. Ainsi, les résines δ et γ ainsi que le brai brut donnent lieu à la formation de produits graphités, alors que
5 les résines α et β ne forment pas de produits graphités. Ceci peut s'expliquer essentiellement par le fait que la transformation des résines α et β en coke ne fait pas intervenir de phase liquide anisotrope alors que par contre, le brai ainsi
10 que les résines δ et γ , forment une phase liquide appelée mésophase et qui donne lieu à la formation de produits graphités.

Les résines γ et δ jouent en raison de leurs propriétés un rôle de matrice par rapport aux résines α et β .

Dans les buts de la présente invention, la proportion
15 de résines β ne doit pas être trop importante car le traitement thermique des fibres à haute température supérieure en particulier à 2500°C, ne permettrait pas de transformer les fibres en une structure de graphite polycristallin. Il se produit en
20 outre, dans le cas d'une teneur trop importante en résines β , une séparation des phases conduisant à un brai hétérogène difficilement filable.

Les brais d'origine pétrolière et en particulier ceux préparés par le procédé décrit dans le brevet français de la
demanderesse n° 73 40 152, doivent donc être traités de telle
25 façon à contenir, comme indiqué plus haut, un pourcentage en résines β pouvant aller jusqu'à 5 à 40 % et compris plus particulièrement entre 10 et 30 % et une teneur en résine δ comprise entre 10 et 20 % en poids. Ces brais sont essentiellement
modifiés par un traitement thermique complémentaire, permettant
30 d'augmenter leur point de ramollissement Kraemer-Sarnow, déterminé selon la méthode NFT 6700 1, tout en évitant une condensation plus importante des résines. Ce traitement thermique permet de concentrer des résines β dans le milieu et d'éliminer une partie des produits légers tels que des résines
35 δ qui sont particulièrement gênantes lors des traitements thermiques ultérieurs.

Ledit traitement thermique doit toutefois être conduit de telle façon à ne pas éliminer complètement les

produits de masse moléculaire plus faible qui servent de fluxants et de liants aux résines, afin d'éviter la formation d'une substance macromoléculaire qui ne pourrait être filée correctement à l'état fondu. De plus, l'élimination d'une
5 quantité trop importante de produits légers augmenterait considérablement le point de ramollissement de la matière à filer, et par voie de conséquence, la température de filage. Les températures trop élevées de filage sont à éviter car de
10 telles températures risqueraient d'entraîner une transformation thermique du brai, ce qui conduirait à des fibres ayant un diamètre irrégulier. La teneur en résine ζ doit de ce fait être comprise entre environ 10 et 30 % en poids.

Le traitement thermique permettant d'enlever une partie de produits légers qui peuvent provoquer l'adhérence
15 des fibres lors de leur départ au cours des différents thermiques subséquents, peut s'effectuer de différentes façons.

Il est possible de poursuivre le mûrissement thermique susmentionné jusqu'à l'obtention d'un brai ayant les points de ramollissement et les teneurs en résines indiquées
20 ci-dessus..

On peut procéder par stripping à l'aide d'un gaz inerte tel que l'azote, l'argon à des températures inférieures à 350°C et de préférence à une température inférieure à 300°C, ceci dans le but d'éviter la formation supplémentaire de
25 résines plus condensées.

Un autre traitement thermique consiste à opérer directement par distillation sous vide à une pression inférieure à 5-10 mm de mercure et à des températures toujours inférieures à 350°C.

30 Le traitement thermique permet d'éliminer facilement une partie des produits légers tels que les résines, ce qui se traduit par un rétrécissement de la courbe de répartition des masses moléculaires en nombre ($\bar{M}_n$), sans augmenter de façon considérable la masse moléculaire moyenne en poids ($\bar{M}_w$).

35 Ce traitement thermique présente également l'avantage qu'étant effectué à une température inférieure à la température de craquage des produits carbonés, il n'y a pas formation de produits de faible masse moléculaire supplémentaire, ni recon-

densation des molécules.

Les brais ainsi obtenus, conviennent particulièrement pour le filage à l'état fondu, et possèdent en plus de la teneur en résines β et δ susnommées, des points de ramollissement KS
5 compris entre 150 et 250°C et plus particulièrement entre 180°C et 250°C.

Ces traitements peuvent se faire rapidement en l'espace de quelques heures, avec des rendements en brai final très importants, supérieurs à 75 %.

10 On peut également à ce stade de l'opération, augmenter la proportion en résines β du brai initial, en procédant à un mûrissement doux de la matière première à des températures situées environ à 380°C.

Les brais résultants, ont un comportement rhéologique
15 compatible pour le filage et l'étirage en fibres. En effet, ce brai se comporte comme un fluide newtonien, l'écoulement à travers la filière étant uniforme et régulier. Une quantité trop importante de résines dans le brai aurait pour conséquence l'obtention d'une solution colloïdale de macromolécules de
20 masses moléculaires élevées qui se comporteraient rhéologiquement comme un produit pseudoplastique et donc non filable.

Le traitement des résidus pétroliers tel que défini ci-dessus, permet également d'éliminer une grande partie de résines α ou résines insolubles dans la quinoléine, qui forment
25 une seconde phase solide pouvant provoquer au moment de l'étirage à la sortie de la filière, des points de tension entraînant un abaissement de la résistance mécanique du filament et provoquant des irrégularités. La teneur en résine α est inférieure à 1 % et de préférence inférieure à 0,2 %.

30 Un autre avantage, quant à l'utilisation de ces brais dans l'obtention des fibres de carbone, réside dans le fait que ceux-ci ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, contrairement aux brais de goudron de houille qui renferment en plus du soufre, de l'azote et de l'oxygène. Ces éléments sont
35 en effet néfastes sur la qualité des fibres.

Des brais satisfaisants pour la préparation de fibres de carbone peuvent également être obtenus selon le procédé décrit dans la demande de brevet français, déposée ce

même jour au nom de la demanderesse sous le titre "Procédé de fabrication de brais à partir de fractions pétrolières et brais obtenus" et bénéficiant de la priorité de la demande anglaise n° 8117657.

5 Ce procédé consiste à traiter en continu un résidu de vapocraquage de façon à obtenir un brai dont le point de ramollissement KS est compris entre 150 et 250°C et dont les teneurs en résines α , β et δ correspondent à celles définies précédemment.

10 Le procédé est mis en oeuvre dans deux réacteurs en série au lieu des 3 étapes du procédé décrit précédemment.

Une troisième méthode de préparation de brais à faible teneur en résines β convenant pour la préparation de fibres de carbone consiste à traiter un résidu de vapocraquage
15 en deux étapes. Dans la première étape, le résidu est soumis à une distillation continue jusqu'à élimination de 30 à 50 % poids des produits légers. Dans la deuxième étape, le résidu de distillation, dont le point de ramollissement KS est inférieur à 40°C, est traité thermiquement sous pression réduite
20 jusqu'à ce que le brai possède les caractéristiques définies précédemment.

La matière première ainsi obtenue contenant 2 et 40% de résines β , 10 à 40 % de résines δ et une teneur en résines α inférieure à 1 %, est soumise ensuite aux traitements connus
25 en eux-mêmes pour la production de fibres de carbone consistant à filtrer à travers un lit de sable, filer le produit à l'état fondu, soumettre les fibres à un traitement d'infusibilisation, à carboniser les fibres résultantes et éventuellement à les graphiter.

30 Le filage du brai s'effectue par des techniques classiques telles que par exemple, par filage d'une masse fondue, par filage centrifuge, par filage avec soufflage, etc... La température de filage dépend de la température à laquelle le brai présente une viscosité convenable. Cette température
35 est fonction notamment du point de ramollissement du brai et de sa viscosité, par exemple pour des brais contenant environ 30 % de résines β ayant un point de ramollissement de 150°C, on

5 obtient une viscosité d'environ 60 poises à une température de filage de 250°C, alors que pour des brais renfermant 35 % de résines β et ayant un point de ramollissement de 180, on obtient des viscosités d'environ 600 poises à la température de 280°C.

10 On file de façon préférentielle les fibres à partir des brais tels que définis ci-dessus, à un débit d'environ 300 m/mn à environ 1800 m/mn, et de préférence entre 500 et 1500 m/mn, dans un intervalle de viscosité compris entre 60 poises et 600 poises.

15 Lors du filage du produit à l'état fondu, les fibres obtenues ont un diamètre variable compris entre 5 et 20 μ . Ce diamètre peut varier suivant le taux d'étirage qui est le rapport entre le diamètre de la fibre et le diamètre du fil à la sortie de la filière et du débit d'alimentation qui dépend en plus de la viscosité du produit et donc de la température de filage, de la pression et du diamètre de la filière. On peut ainsi faire décroître le diamètre de la fibre en faisant croître le taux d'étirage ou la viscosité en agissant sur la température ou la pression. La température de filage ne doit toutefois pas être trop élevée, dans un tel cas, la viscosité serait trop faible et entraînerait un coulage du produit et ne doit pas être trop faible car dans ce cas, le produit deviendrait trop visqueux et ne pourrait être étiré convenablement.

25 Les fibres ainsi préparées sont soumises ensuite à un traitement d'infusibilisation, ce qui permet de les traiter ensuite à haute température sans observer de phénomène d'adhérence des fibres entre elles ou de fusion.

30 La température à laquelle est effectué ce traitement, ne doit pas bien entendu, excéder la température à laquelle les fibres se ramollissent ou subissent une distorsion.

35 Il a été découvert que le traitement d'infusibilisation a une influence très importante sur la qualité des fibres de carbone ou de graphite obtenues et qu'il est important de contrôler cette étape de manière à maintenir la teneur en résines α des fibres infusibilisées en-dessous d'une certaine limite.

Si, par exemple, le traitement d'infusibilisation est un traitement oxydant effectué en présence d'air ou d'oxygène à une température d'environ 250°C, les fibres de brai sont transformées en un matériau constitué uniquement de résines α (insolubles dans la quinoléine). De telles fibres peuvent être transformées en fibres de carbone, par carbonisation, mais les fibres obtenues ont des caractéristiques moyennes en ce qui concerne la résistance mécanique et le module d'élasticité. De plus, les caractéristiques des fibres ayant subi un tel traitement sont peu améliorées au cours de l'étape de graphitisation, les fibres ne pouvant être graphitées au sens propre du terme, c'est-à-dire transformées en une structure graphitique polycristalline.

Le traitement d'infusibilisation selon l'invention est donc conduit de façon à ce que la teneur en résines α des fibres infusibilisées ne dépasse pas 30 % poids et de préférence 25 % poids.

Des traitements appropriés pouvant être contrôlés de façon à obtenir des fibres infusibles tout en maintenant la teneur en résines α au-dessus des limites désirées peuvent être choisis parmi les suivants :

a) traitement par un mélange de NO et O₂ à une température ne dépassant pas 200°C,

b) traitement par un halogène sous forme gazeuse combiné avec un traitement par l'oxygène à une température ne dépassant pas 250°C,

c) traitement par SO₂ éventuellement mélangé à l'oxygène à une température ne dépassant pas 300°C.

D'autres traitements d'infusibilisation peuvent être utilisés dans la mesure où ils permettent de limiter la formation des résines α tout en permettant d'obtenir des fibres susceptibles d'être carbonisées dans de bonnes conditions.

Le brevet français n° 2035422 et la demande de brevet japonais n° J. 51105418 décrivent l'utilisation de SO₂, des halogènes et de NO en mélange avec l'oxygène pour infusibiliser les fibres de brai. Cependant, aucun de ces documents ne suggère le procédé suivant la présente invention consistant à contrôler le traitement d'infusibilisation des fibres de

manière à ce que la teneur en résines α des fibres infusibilisées ne dépasse pas 30 % poids et de préférence 25 % poids.

Les paramètres du traitement d'infusibilisation, tels que la température, la durée, la vitesse de montée en température, les débits de gaz et la composition du gaz sont déterminés de manière à contrôler la production de résines α . L'ajustement des valeurs de ces paramètres pour une composition particulière du brai, ou pour une valeur particulière du diamètre des fibres à traiter peut être effectué en procédant à des essais et en mesurant les teneurs en résines α des fibres infusibilisées obtenues.

Le traitement d'infusibilisation selon l'invention a une influence sur les propriétés des fibres après carbonisation, mais l'amélioration la plus importante des caractéristiques est observée après le traitement de graphitisation. L'utilisation des traitements tels que définis plus haut suivis d'une carbonisation à 1000°C a permis d'obtenir des fibres de carbone dont la résistance mécanique (R) est comprise entre 800 et 1900 N/mm² pour un module d'élasticité (E) compris entre 30 000 et 90 000 N/mm². Le traitement de graphitisation permet d'accroître ces valeurs, la résistance mécanique (R) étant supérieure à 1150 N/mm² et le module d'élasticité (E) supérieur à 140 000 N/mm².

La carbonisation des fibres infusibilisées, s'effectue par chauffage sous atmosphère inerte. On utilise à cette fin, en particulier, des gaz non oxydants tels que l'azote, l'argon, l'hydrogène ou l'hélium. Au cours de ce traitement, les fibres se débarrassent de leurs constituants les plus légers, grâce au courant de gaz vecteur.

Un traitement de carbonisation satisfaisant, consiste à procéder de la façon suivante. Entre 250 et 300°C, on procède à une vitesse rapide de la montée de température qui peut être comprise entre environ 60 et 300°C/h, entre 300 et 500°C : la vitesse de montée de température est faible et elle est de préférence comprise entre environ 20 et 60°C/h et entre 500 et 1000°C, la vitesse de montée de température est très rapide et est comprise entre environ 300°C/h et 600°C/h. Le brai est

transformé en mésophase entre 300 et 500°C. Cette étape de température lente au cours de procédé de carbonisation, favorise l'orientation des cristallites et augmente par conséquent la résistance mécanique des fibres traitées. Ce traitement permet en plus d'améliorer le rendement en fibres.

Le traitement de carbonisation peut avantageusement être réalisé d'une autre manière : les fibres de brai sont soumises à une tension comprise entre 2 et 100 mg et chauffées rapidement jusqu'à une température pouvant atteindre 1000°C. La vitesse de montée en température peut être élevée, par exemple 100°C/h ou plus et de préférence 300°C/h.

Les vitesses de montée en température peuvent varier avec la nature du brai de départ. Ainsi, plus le point de ramollissement d'un brai sera élevé, plus les vitesses pourront être élevées et donc plus les temps de traitement seront courts. A titre d'exemple, pour un brai ayant un point de ramollissement égal à environ 180°C, les temps de traitement sont environ égaux à 10 heures.

Comme précédemment, le débit de gaz vecteur doit être réglé et choisi de telle façon qu'il puisse entraîner les différents produits de carbonisation à des vitesses telles que la structure des fibres ne soit pas trop endommagée. Pour les fibres traitées à 1000°C, il est possible d'éliminer totalement la petite quantité d'hydrogène par un traitement supplémentaire à haute température.

La graphitisation s'effectue par un traitement thermique à haute température supérieure à 2500°C. Ce procédé s'effectue habituellement de façon très rapide, pendant 1 à 10 minutes, les fibres étant préférentiellement sous tension.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention, sans pour autant la limiter.

Exemple 1

Trois brais sont préparés à partir d'un résidu de vapocraquage. La préparation est effectuée en deux étapes : une distillation continue à pression atmosphérique suivie par une distillation sous vide en discontinu. Les conditions de distillation et les caractéristiques des brais obtenus figurent dans le tableau 1.

Tableau 1
Brais pour fabrication de fibres de carbone

Matière première : résidu de vapocraquage

5		Brai 477	Brai 482	Brai 489
	1) Distillation continue (atmosphérique)			
	Température de fond de tour °C	350	350	309
10	Rendement en brai % pds	61	59,3	63,5
	Caractéristiques du brai :			
	Teneur en résines ($\alpha + \beta$) % pds	6,63	8,11	0
	Point de ramollissement KS °C	<30	<30	<30
15	2) Distillation discontinue (sous vide)			
	Température maximale en fond °C	350	346	350
	Température maximale des vapeurs °C	300	292	287
	Pression Pa	800-934	267	800
20	Rendement en brai % pds	43,7	44,8	39,75
	Rendement en brai par rapport au résidu de vapocraquage % pds	26,5	26,56	25,24
	Caractéristiques du brai :			
25	Point de ramollissement KS °C	209-213	217-220	197-198
	Viscosité à 250°C Cp	226838	629909	37196
	280°C	13571	41787	3575
30	Résines $\alpha + \beta$ % poids (0,5%pds)	25	31-32	7
	γ % poids	47,97	49,98	67,4
	δ % poids	27	17,75	25,2
	Carbone SERS % pds	62,14	62,3	57

Exemple 2

35 Le brai 477 de l'exemple 1 est broyé et tamisé en utilisant un tamis ayant des ouvertures de 150 μ , puis fondu et filtré avant d'être placé dans un cylindre d'extrusion.

Après dégazage pendant une heure, il est étiré en fibres par application d'une pression de gaz (azote pour éviter tout phénomène d'oxydation), et à une température de 250°C.

Le brai fondu est extrudé à travers des orifices d'un diamètre d'environ 400 μ , placés au fond du cylindre et les fibres sont étirées et bobinées sur un tambour dont la vitesse d'enroulement est variable. On prépare ainsi une quantité considérable de fibres de diamètre de 9 à 40 μ , à des vitesses de 500 à 1500 m/mn.

Un écheveau de 5000 fibres de brai est alors placé verticalement dans un four et infusibilisé par un mélange gazeux de 41,2% SO₂ et 58,8% O₂. La température est portée de 20 à 200°C à une vitesse de montée en température de 96°C/h avec des débits de gaz de 35 l/h de SO₂ et 50 l/h d'O₂. La teneur en résines α des fibres infusibilisées est de 0,72% poids.

L'écheveau de 5000 fibres infusibilisées est carbonisé sous courant d'azote (11 l/h) avec le programme de montée en température suivant :

	jusqu'à 300°C	vitesse	100°C/h
20	300 - 500°C	"	30°C/h
	500 - 1000°C	"	300°C/h

Les caractéristiques des fibres carbonisées sont les suivantes :

	Diamètre $\varnothing$ m	16,5 microns
25	Résistance mécanique R _m	853 N/mm ²
	Allongement à la rupture $\Delta L/L_m$	2,38 %
	Module d'Young E _m	38589 N/mm ²

Les valeurs de $\varnothing_m$, R_m, $\Delta L/L_m$, E_m correspondent à la moyenne des mesures sur 17 fibres. La résistance maximum mesurée est de 1239 N/mm².

Exemple 3

Le brai 482 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2 et les fibres sont infusibilisées par traitement par un mélange de SO₂ et O₂ jusqu'à 190°C et ensuite par SO₂ seul jusqu'à 270°C dans les conditions suivantes :

Débit d'oxygène : 50 l/h de 20 à 190°C

Débit de SO₂ : 35 l/h de 20 à 270°C

Vitesse de montée en température : 90°C/h

La teneur en résines α des fibres infusibilisées
5 est de 1,54 % poids.

Les fibres sont ensuite carbonisées de la même
façon que dans l'exemple 2. Leurs caractéristiques mesurées
sur 13 fibres sont les suivantes :

10 ϕ_m : 15,9 N
R_m : 945 N/mm²
 $\Delta L/L_m$: 1,73 %
E_m : 55776 N/mm²
R maximum : 1204 N/mm²

15 Exemple 4

Le brai 489 de l'exemple 1 est filé comme dans
l'exemple 2. Les fibres sont infusibilisées en les traitant
d'abord par le chlore puis par l'oxygène dans les conditions
suivantes :

20 Montée en température jusqu'à 111°C sous azote
Montée en température de 111°C à 129°C en 28 minutes
dans un courant gazeux constitué de 98 % volume d'azote
2% volume de chlore (débit de chlore 2,3 l/h)

Montée en température de 129 à 144°C sous azote
25 Montée en température de 144 à 213°C en 3 heures
dans un courant gazeux constitué de 32% volume d'azote
et 68% volume d'oxygène (débit d'oxygène 58 l/h)

La teneur en résines α des fibres infusibilisées
est de 20,4 % poids.

30 Les fibres sont carbonisées et testées comme dans
l'exemple 2. Les résultats suivants sont obtenus sur la base
de 34 fibres :

35 ϕ_m : 10,6 μ
R_m : 939 N/mm²
 $\Delta L/L_m$: 1,85 %
E_m : 50447 N/mm²
R maximum : 1396 N/mm²

Exemple 5

Le brai 489 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2 et les fibres sont infusibilisées en utilisant le mélange gazeux suivant :

5 NO 2,78 % vol. (2,36 l/h)
 O₂ 71 % vol. (60,3 l/h)
 N₂ complément

L'évolution de la température est la suivante :

10 Palier à 16°C pendant 7,5 h
 Montée de 20°C à 120°C à 24°C/h

La teneur en résines α des fibres infusibilisées est inférieure à 1% poids.

Les fibres sont carbonisées en élevant la température de 20°C à 1000°C à 300°C/h. Les caractéristiques des fibres mesurées sur 13 filtres sont les suivantes :

15 ϕ_m : 7,4 μ
 R_m : 1077 N/mm²
 $\Delta L/L_m$: 2,24 %
 E_m : 49161 N/mm²
 20 R maximum : 1542 N/mm²

Cette expérience a été renouvelée avec les modifications suivantes dans l'étape d'infusibilisation :

Palier à 5°C pendant 9 h.
 Montée en température de 5 à 120°C à 12°C/h
 25 La teneur en résines α des fibres infusibilisées est de 48 % poids.

Les fibres sont carbonisées comme ci-dessus et ont les caractéristiques suivantes :

30 ϕ_m : 10 μ
 R_m : 718 N/mm²
 E_m : 43850 N/mm²

Ces résultats montrent que si le traitement d'infusibilisation n'est pas contrôlé pour limiter la formation des résines α on obtient des fibres carbonisées avec des propriétés
 35 moins bonnes. Les fibres infusibilisées ayant une teneur en résines α de 48% poids conduisent après carbonisation à des

fibres de moins bonne qualité (R_m et E_m) que celles obtenues à partir de fibres infusibilisées ayant une teneur en résines α inférieure à 1% poids. De plus, l'utilisation ultérieure d'un traitement dans les conditions de graphitisation ne permet pas d'améliorer de manière notable les caractéristiques des fibres dont la teneur en résines α après infusibilisation est trop élevée.

Exemple 6

Le brai 489 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2. Les fibres sont infusibilisées en utilisant le mélange gazeux suivant :

N_0 1,5 % vol. (1,28 l/h)

O_2 71 % vol. (60,3 l/h)

N_2 balance

L'évolution de la température est la suivante :

Palier à 17°C pendant 7,5 h

Montée de 20°C à 120°C à 12°C/h

Les fibres infusibilisées ont une teneur en résines α inférieure à 1% poids.

Les fibres sont alors carbonisées et testées comme dans l'exemple 5, les caractéristiques obtenues à partir de 17 fibres sont les suivantes :

ϕ_m : 7,4 μ

R_m : 1231 N/mm²

$\Delta L/L_m$: 3,1 %

E_m : 65972 N/mm²

R maximum : 1840 N/mm²

Exemple 7

Le brai 482 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2 et les fibres sont soumises à un traitement d'infusibilisation dans les conditions suivantes :

Oxygène 50 l/h de 20°C à 200°C

SO₂ 35 l/h de 20°C à 270°C

La vitesse de montée en température est de 96°C/h.

La teneur en résines α des fibres infusibilisées est inférieure à 2% poids.

Les fibres infusibilisées sont carbonisées et testées comme dans l'exemple 2, les caractéristiques des fibres carbonisées sont les suivantes :

5
 ϕ_m : 15,9 μ
 R_m : 756 N/mm²
 $\Delta L/L_m$: 1,52 %
 E_m : 48149 N/mm²

10 Les fibres carbonisées sont graphitisées sous azote à 2500°C sous tension pendant 10 minutes. L'allongement des fibres au cours du traitement est de 27 %.

Les valeurs moyennes obtenues à partir de 24 filtres sont les suivantes :

15
 ϕ_m : 12,1 μ
 R_m : 1152 N/mm²
 $\Delta L/L_m$: 0,9 %
 E_m : 138945 N/mm²

Exemple 8

20 Le brai 489 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2 et les fibres infusibilisées dans les conditions suivantes :

Mélange gazeux :

25
 NO 1,5 % vol. (1,3 l/h)
 O₂ 71 % vol.
 N₂ complément

La température est élevée de 20 à 120°C à une vitesse de 12°C/h.

La teneur en résines α des fibres infusibilisées est de 1,5 % poids.

30 Les fibres sont carbonisées sous tension sous courant d'azote. L'évolution de la température est la suivante :

Montée de 20 à 1000°C à 300°C/h

Palier à 1000°C pendant 5 heures

35 Les fibres sont testées comme dans l'exemple 2 étant les caractéristiques moyennes suivantes (sur 15 fibres):

ϕ_m : 8 μ
 R_m : 1632 N/mm²
 $\Delta L/L_m$: 3,3 %

Em : 50175 N/mm²
 R maximum : 1879 N/mm²

Exemple 9

5 Le brai 489 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2 et les fibres sont infusibilisées dans les conditions suivantes :

Mélange gazeux :

NO 7,3 % vol. (6,1 l/h)

Air 35 % vol.

10 N₂ complément

La température est élevée de 20 à 170°C à une vitesse de 96°C/h.

La teneur en résines α des fibres infusibilisées est de 1% poids.

15 Les fibres infusibilisées sont carbonisées sous tension sous courant d'azote avec la programmation de montée en température suivante :

de 20 à 1000°C à 100°C/h

Palier à 1000°C pendant 2 heures.

20 Les caractéristiques moyennes des fibres mesurées sur 16 fibres sont les suivantes :

ϕ_m : 7,3 μ

Rm : 1195 N/mm²

$\Delta L/L_m$: 1,48 %

25 Em : 88406 N/mm²

R maximum : 1401 N/mm²

Exemple 10

30 Le brai 489 de l'exemple 1 est filé comme dans l'exemple 2 et les fibres sont infusibilisées dans le mélange gazeux suivant :

NO 3 % volume (2,6 l/h)

O₂ 26 % volume

N₂ 71 % volume

35 La température est élevée de 20 à 120°C à une vitesse de 12°C/h.

La teneur en résines α des fibres infusibilisées est inférieure à 1 % poids.

Les fibres sont carbonisées sous tension, sous courant d'azote en utilisant le programme de montée en température suivant :

de 20 à 1000°C à 300°C/h

Palier à 1000°C pendant 2 heures.

Les caractéristiques des fibres carbonisées sont les suivantes :

ϕ_m : 9,5 μ

Rm : 1000 N/mm²

Em : 50000 N/mm²

Exemples 11 à 13

Les fibres carbonisées obtenues dans l'exemple 10 sont graphitées sous argon à 2 500°C en étant maintenues sous tension. Les caractéristiques des fibres obtenues pour différents taux d'allongement ($\Delta l/l$) sont les suivantes :

Exemple	11	12	13
Nombre de fibres testées	14	37	9
Allongement des fibres pendant le traitement $\Delta l/l$ %	39	45	54
ϕ_m μ	6,5	6,7	5,7
Rm N/mm ²	2020	2361	1851
Em N/mm ²	363030	447880	605870
Allongement à la rupture $\Delta L/L_m$ %	0,62	0,55	0,3

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de fibres de carbone ou de graphite caractérisé par le fait que l'on soumet des fibres résultant d'un traitement de filage d'un brai ayant une teneur en résine β comprise entre 2 et 40 % et d'un traitement d'infusibilisation et ayant une teneur en résine α inférieure à 30% à un traitement de carbonisation suivi éventuellement de la graphitisation suivant la nature des fibres souhaitées.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la teneur en résine α après le traitement d'infusibilisation est inférieure à 25 %.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que les fibres sont soumises à un procédé d'infusibilisation contrôlé permettant de limiter la teneur en résine α qui est choisi parmi: a) un traitement avec un mélange NO et O₂ à une température ne dépassant pas 200°C; b) un traitement avec un halogène sous forme gazeuse associé avec un traitement par de l'oxygène à une température ne dépassant pas 250°C; c) un traitement avec SO₂ en mélange avec O₂ si nécessaire, à une température ne dépassant pas 300°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les fibres infusibilisées sont carbonisées à une tension comprise entre 2 et 100 mmg/denier par chauffage jusqu'à une température de 1000°C à une vitesse de montée de température supérieure à 100°C/heure.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les fibres de carbone obtenues sont graphitisées en chauffage sous tension à une température d'au moins 2500°C.

6. Fibres de carbone obtenues par la mise en oeuvre du procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées par le fait qu'elles ont une résistance mécanique R comprise entre 800 et 1900 N/mm² pour un module d'élasticité (E) compris entre 30 000 et 90 000 N/mm².

7. Fibres graphites obtenues par le procédé défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées par le fait qu'elles ont une résistance mécanique R supérieure à 1150 N/mm² et un module d'élasticité E supérieur à 140 000 N