

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication : **2 667 329**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : **91 06232**

⑬ Int Cl<sup>5</sup> : D 01 F 9/12; C 04 B 35/52; D 02 G 3/16

⑭ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

⑮ **Date de dépôt** : 23.05.91.

⑯ **Priorité** : 29.09.90 JP 26088990; 29.03.91 JP 8935091.

⑰ **Date de la mise à disposition du public de la demande** : 03.04.92 Bulletin 92/14.

⑱ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche** : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑲ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

⑴ **Demandeur(s)** : *Société dite: CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED — JP.*

⑵ **Inventeur(s)** : Kawaguchi Masayuki, Nozaki Koji, Kita Yasushi et Motojima Seiji.

⑶ **Titulaire(s)** :

⑷ **Mandataire** : Cabinet Weinstein.

⑸ **Procédé de production de fibres de carbone ayant des filaments en forme de serpent.**

⑹ L'invention concerne un procédé de production d'une fibre de carbone comprenant des filaments en serpent.

Selon l'invention, on soumet un gaz contenant du carbone choisi parmi l'oxyde de carbone gazeux et des hydrocarbures gazeux aliphatiques à une pyrolyse en phase vapeur, à une température comprise entre 300 et 1000°C, en présence d'un métal de transition et d'un composé d'un élément choisi parmi le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le soufre, le sélénium et le tellure.

L'invention s'applique notamment à la production de fibres de carbone dont les filaments sont très bien enroulés.

FR 2 667 329 - A1



La présente invention se rapporte à un procédé de production d'une fibre de carbone ayant des filaments en forme de serpentin.

Les fibres de carbone ont une très haute  
5 résistance spécifique et, par conséquent, sont utilisées  
comme composants de base ou de renforcement de matériaux  
composites. En outre, on étudie actuellement l'utilisation  
d'autres propriétés des fibres de carbone comme la  
conductivité électrique, la conductivité thermique et la  
10 capacité d'adsorption dans certains matériaux  
fonctionnels.

Les fibres de carbone sont couramment produites  
par carbonisation ou graphitisation d'une matière première  
fibreuse organique appelée précurseur. Les matières  
15 typiques pour le précurseur sont le polyacrylonitrile et  
le brai. On sait également former des fibres de carbone  
par pyrolyse en phase vapeur d'un hydrocarbure. Par  
exemple, le brevet JP 51-33210 montre la production de  
fibres de carbone par passage d'un mélange d'un  
20 hydrocarbure aliphatique ou aromatique gazeux et d'un gaz  
porteur à travers un tube maintenu chauffé à 1030-1300°C,  
d'abord à un débit relativement élevé pour créer des  
noyaux pour la croissance des filaments de carbone et  
ensuite à un débit plus lent approprié à la croissance des  
25 filaments. Bien qu'il y ait de nombreuses variantes des  
particularités des procédés connus de production des  
fibres de carbone, les fibres obtenues de carbone se  
composent toujours de filaments linéaires.

Dans le brevet GB 2 233 971 A (FR 2 650 270), est  
30 révélée une fibre unique de carbone comprenant des  
filaments en forme de serpentin dont chacun est un  
filament essentiellement de carbone de 0,05 à 5  $\mu\text{m}$  de  
diamètre et est enroulé de manière que le diamètre externe  
du serpentin soit 2 à 10 fois aussi grand que le diamètre  
35 du filament et de manière que le nombre de spires par

longueur de 10  $\mu\text{m}$  soit compris entre 5/D et 50/D, D  
représentant le diamètre du serpentín en  $\mu\text{m}$ . Les filaments  
en serpentín ont, par exemple, environ 100 à 1000  $\mu\text{m}$  de  
long. Selon la demande antérieure, une fibre de carbone  
5 ayant de tels filaments en serpentín est produite en  
soumettant un hydrocarbure gazeux aliphatique, de  
préférence un acétylène gazeux, à une pyrolyse en phase  
vapeur à une température comprise entre 300 et 1000°C, en  
présence d'un métal de transition tel que Fe, Co, Ni ou  
10 Cr. Dans la plupart des cas, la fibre obtenue de carbone  
en forme de serpentín a une quantité considérable de  
filaments linéaires en même temps que les filaments en  
forme de serpentín.

Des études subséquentes ont révélé que, par le  
15 procédé révélé dans le brevet GB 2 233 971 A, on ne  
réussissait pas toujours à produire efficacement des  
filaments de carbone enroulés à la manière ci-dessus  
décrite.

La présente invention a pour objet de procurer un  
20 procédé pour la production efficace d'un fibre de carbone  
ayant des filaments en forme de serpentín, comme cela est  
révélé dans la demande antérieure.

Selon l'invention, on prévoit un procédé de  
production d'une fibre de carbone ayant des filaments en  
25 serpentín, le procédé consistant à soumettre un gaz  
contenant du carbone choisi parmi l'oxyde de carbone  
gazeux et des hydrocarbures gazeux aliphatiques à une  
pyrolyse en phase vapeur, à une température comprise entre  
300 et 1000°C en présence d'un métal de transition et d'un  
30 composé d'un élément du Groupe V ou VI choisi parmi le  
phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le soufre,  
le sélénium et le tellure.

La présente invention a pour but d'effectuer la  
pyrolyse en phase vapeur de l'oxyde de carbone gazeux ou  
35 d'un hydrocarbure gazeux aliphatique en présence d'un

composé d'un élément spécifiquement choisi du Groupe V ou VI en même temps qu'un métal de transition. En utilisant un tel composé, l'efficacité de formation de filaments de carbone bien enroulés est fortement améliorée.

5           Par la procédé selon l'invention, il est possible de produire efficacement une fibre de carbone comprenant des filaments en serpentins donc chacun est un filament essentiellement en carbone de 0,05 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre et qui est bien enroulé de manière que le diamètre externe du serpentins soit de 2 à 10 fois aussi important que le  
10           diamètre du filament et de manière que le nombre de spires par longueur de 10  $\mu\text{m}$  soit compris entre 5/D et 50/D, D représentant le diamètre externe du serpentins en  $\mu\text{m}$ .

          Dans ce procédé, il est préférable d'utiliser  
15           l'acétylène comme gaz contenant du carbone, Ni, Co, Fe ou Cr comme métal de transition et du phosphore ou du soufre comme élément du Groupe V ou VI. Le gaz contenant du carbone peut être mélangé à de l'hydrogène gazeux et/ou à un gaz diluant inactif.

20           Une fibre de carbone produite par le procédé selon l'invention peut comprendre des filaments linéaires avec les filaments en serpentins.

          Les fibres de carbone produites par le procédé selon l'invention sont utiles dans divers buts, presque  
25           comme les fibres courtes de carbone. Par exemple, un matériau composite ayant de forte résistance mécanique, résistance à l'usure et un faible coefficient de friction peut être obtenu en remplissant les interstices entre les filaments d'une fibre de carbone obtenue par l'invention  
30           au moyen d'une matrice de carbone formée par un procédé connu. Les filaments en serpentins donnent une propriété élastique ou d'amortissement au matériau composite et/ou contribuent à une meilleure solidité du matériau composite en serrant fermement la matrice de carbone. En outre, les  
35           fibres de carbone obtenues par l'invention sont utiles

comme adsorbants, filtres, matériaux d'électrodes pour des batteries, etc.

Par ailleurs, les propriétés élastiques des filaments de carbone qui sont bien enroulés peuvent être  
5 utilisées dans des matériaux d'amortissement et des éléments de micromécanique qui doivent présenter des propriétés élastiques, même à de hautes températures et/ou dans des atmosphères corrosives. Il est également possible d'utiliser les filaments de carbone en serpentín, qui sont  
10 électriquement conducteurs, dans des éléments de commutation pour contrôler l'écoulement d'un courant par extension ou contraction, pour produire un changement de la surface de contact.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci  
15 apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention, et dans  
20 lesquels :

- la figure 1 est une photographie au microscope électronique à balayage d'un exemple de fibres de carbone en serpentín produites par le procédé selon l'invention ;  
et

25 - la figure 2 est un diagramme montrant le schéma de diffraction des rayons X d'un exemple des fibres de carbone en serpentín produites par un procédé selon l'invention.

Dans la présente invention, on utilise soit  
30 l'oxyde de carbone ou un hydrocarbure aliphatique en tant que source de carbone pour la production de fibres de carbone. Dans le cas d'un hydrocarbure, on peut utiliser soit un hydrocarbure saturé tel que le méthane, l'éthane, le propane ou le butane, ou bien un hydrocarbure insaturé  
35 tel que l'acétylène, l'éthylène ou le propylène. Le

benzène n'est pas utilisable parce que la pyrolyse en phase vapeur du benzène, qui se produit à des températures au-delà de 1000°C, ne donne pas une fibre de carbone en serpentín. Dans cette invention, l'acétylène est particulièrement préféré, principalement parce que les métaux de transition présentent de très bons effets catalytiques sur la fibre formant la pyrolyse et l'acétylène.

Il est facultatif et assez préférable de mélanger le gaz choisi contenant du carbone à l'hydrogène gazeux. En changeant la quantité d'addition de l'hydrogène gazeux, il est possible de contrôler la température pour la pyrolyse en phase vapeur et en conséquence de contrôler la forme de serpentín des filaments déposés de carbone. Il est défavorable d'utiliser plus de 10 moles d'hydrogène par mole du composé contenant du carbone à cause de la suppression excessive de la pyrolyse du composé contenant du carbone. Il est préférable que le rapport molaire de l'hydrogène au composé contenant du carbone soit compris entre 1:1 et 5:1.

Il est également facultatif d'utiliser un gaz diluant inactif comme par exemple l'argon, l'hélium ou l'azote, quelle que soit l'addition d'hydrogène gazeux. C'est un autre moyen pour contrôler la forme de serpentín des filaments déposés de carbone. Il est approprié que le rapport molaire du gaz diluant au gaz contenant du carbone ne dépasse pas 10:1 et une plage préférée du rapport molaire est comprise entre 1:1 et 5:1

La réaction pyrolytique du gaz contenant du carbone doit être effectuée à une température comprise entre 300 et 1000°C. A des températures inférieures à 300°C, il est difficile de décomposer complètement le composé contenant du carbone. Quand la température de la réaction est supérieure à 1000°C, il ne se forme que des filaments linéaires de carbone. Une plage préférée de

température de réaction est comprise entre 400 et 900°C.

Il est approprié d'effectuer la réaction  
pyrolytique à la pression atmosphérique ou sous une  
pression légèrement réduite qui n'est pas inférieure à  
5 266 millibars. A une pression au-delà de la pression  
atmosphérique ou plus faible que 266 millibars, il est  
difficile de contrôler de manière appropriée la réaction  
pyrolytique.

La pyrolyse en phase vapeur d'un hydrocarbure  
10 choisi doit être effectuée en présence d'un métal de  
transition qui sert de catalyseur. Sans utiliser de métal  
de transition, il est très difficile de former des fibres  
de carbone. Par exemple, le métal de transition peut être  
choisi parmi Fe, Co, Ni, Cr, W, Ti, Nb et Mo et les  
15 alliages de ces métaux. En général, il est préférable  
d'utiliser Ni, Co, Fe ou Cr.

Il est possible d'utiliser une feuille ou une  
plaque d'un métal choisi de transition en tant que  
substrat catalytique ou se déposent des fibres de carbone.  
20 Dans un tel cas, il est souhaitable de polir la surface du  
substrat en métal de transition pour le dépôt. Il y a  
certaines autres façons d'introduire un catalyseur d'un  
métal de transition dans le système réactionnel. Par  
exemple, une poudre du métal de transition ou un sel  
25 (comme un nitrate ou chlorure) du métal est dispersé sur  
un substrat d'un matériau différent ou bien dans une  
section appropriée du réacteur, ou bien une solution d'un  
tel sel du métal de transition est appliquée à un substrat  
d'un matériau différent, ou bien un composé organique du  
30 métal de transition (comme du ferrocène) est introduit  
dans le réacteur en même temps que l'hydrocarbure gazeux.  
Dans le cas où l'on utilise un composé d'un métal de  
transition, il est nécessaire de choisir un composé qui se  
décompose facilement à la température employée pour la  
35 réaction de pyrolyse du gaz contenant du carbone parce

qu'il est prévu d'effectuer la réaction de pyrolyse en présence d'un métal de transition sous forme métallique. Par conséquent, dans le cas où l'on utilise un composé d'un métal de transition, il est préférable de fournir  
5 l'hydrogène gazeux en même temps que le gaz contenant du carbone de manière que le composé du métal de transition puisse facilement être réduit en métal.

Lorsque l'on souhaite accomplir la pyrolyse ci-dessus décrite à une relativement basse température  
10 dans la plage ci-dessus mentionnée, il est nécessaire d'utiliser une poudre d'un métal de transition comme catalyseur. Sous forme de poudre, le catalyseur du métal de transition présente une très haute activité, donc la décomposition du gaz contenant du carbone pour déposer du  
15 carbone sous la forme de filaments en serpentins sera facilitée, même à une relativement basse température.

Il est nécessaire qu'avec un métal de transition, soit un composé d'un élément du Groupe V choisi parmi P, As, Sb et Bi ou un composé d'un élément du Groupe VI  
20 choisi parmi S, Se et Te soit présent dans le système réactionnel pour la décomposition thermique du gaz contenant du carbone. Des exemples de composés utiles sont  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{RPH}_2$  (R représente un groupe alkyle inférieur ; usuellement méthyle ou éthyle),  $\text{R}_2\text{PH}$ ,  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  
25  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SbR}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{BiR}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RSH}$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  
 $\text{R}_2\text{S}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SCL}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{RSeH}$ ,  $\text{R}_2\text{Se}$ ,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SeCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{RTeH}$ ,  $\text{R}_2\text{Te}$ ,  $\text{Te}_2\text{Cl}_2$  et  $\text{TeCl}_2$ . Il est préférable d'utiliser un composé de phosphore ou un composé de soufre pour  
30 obtenir des filaments de fibres de carbone en serpentins à un bon rendement.

Il y a deux modes d'introduction d'un composé choisi d'un élément du Groupe V ou VI dans le système réactionnel. Le composé sera appelé le composé  
35 catalytique.

Le premier mode consiste à traiter un métal choisi de transition par le composé catalytique à une température élevée avant la réaction pyrolytique d'un gaz contenant du carbone. Dans la pratique, il est approprié d'accomplir le traitement en plaçant d'abord le métal de transition dans le réacteur pour la réaction pyrolytique puis en introduisant un gaz du composé catalytique dans le réacteur tout en maintenant le réacteur presque à la température à laquelle doit être effectuée la réaction pyrolytique. Dans la plupart des cas, il suffit d'effectuer ce traitement pendant une courte période de temps, comprise entre plusieurs minutes et des dizaines de minutes.

Le second mode consiste à introduire un gaz du composé catalytique dans le réacteur en même temps qu'un gaz contenant du carbone et facultativement de l'hydrogène gazeux et/ou un gaz inactif. Dans ce cas, il suffit que la concentration du composé catalytique dans le gaz mélangé soit de 1 à 1000 ppm. Pour la production efficace de filaments de fibres de carbone en serpentin, il n'est pas approprié d'augmenter inutilement la concentration du composé catalytique.

En présence d'un métal de transition et d'un composé d'un élément du Groupe V ou VI, l'objet de la réaction pyrolytique d'un gaz contenant du carbone peut être atteint en continuant la réaction pendant des dizaines de minutes à plusieurs heures.

Les exemples non limitatifs qui suivent illustrent l'invention.

#### EXEMPLE 1

Un tube en quartz de 40 mm de diamètre interne et de 1000 mm de long a été utilisé comme tube réactionnel pour un procédé thermique de dépôt chimique en phase vapeur et on a placé 2,5 g de poudre de nickel dans une section longitudinalement centrale du tube réactionnel

pour qu'elle s'étende sur une longueur de 150 mm. La section centrale du tube réactionnel a été insérée dans un four électrique et la température dans le four a été graduellement élevée jusqu'à 700°C tandis que l'on faisait passer du gaz d'argon à travers le tube.

La température dans le four a été maintenue à 700°C et, à la place du gaz argon, on a fait passer du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) gazeux à travers le tube pendant 5 minutes à une vitesse constante de 1,7 ml/mn. Alors, on a arrêté l'alimentation en sulfure d'hydrogène gazeux et on a fait passer du gaz acétylène (50 ml/mn) et du gaz argon (50 ml/mn) à travers le tube réactionnel à la pression atmosphérique. Cette opération a continué pendant 1 heure. Par suite, 2,0 g de carbone sous la forme de filaments très courts se sont déposés sur la poudre de nickel dans les sections centrale et avant du tube où la température était de 500-700°C pendant la pyrolyse du gaz acétylène. La fibre déposée de carbone était formée d'un mélange d'environ 50 % en poids de filaments en serpentins et d'environ 50 % en poids de filaments linéaires. La figure 1 est une photographie au microscope électronique à balayage des filaments de carbone en serpentins produits dans cet exemple.

Les filaments de carbone en serpentins obtenus à l'exemple 1 avaient 0,1 à 2  $\mu m$  de diamètre du filament, environ 200  $\mu m$  de long, 100 à 2000 de rapport d'aspect et 0,2 à 20  $\mu m$  de diamètre externe du serpentins. Pour chaque filament en serpentins, le rapport du diamètre externe du serpentins au diamètre du filament était compris entre 2:1 et 10:1 et le nombre de spires du serpentins par longueur de 10  $\mu m$  étaient de 5 à 20 fois l'inverse du diamètre externe du serpentins ( $\mu m$ ).

#### EXEMPLE 2

En utilisant le même appareil qu'à l'exemple 1, on a étalé 2,5 g de poudre de nickel dans la section centrale

du tube réactionnel. La section centrale du tube réactionnel a été insérée dans un four électrique où la température a été maintenue à 750°C. En utilisant du gaz argon comme gaz porteur, on a fait passer du sulfure d'hydrogène gazeux contenant de l'hydrogène gazeux et de l'acétylène gazeux à travers le tube réactionnel à la pression atmosphérique. Les débits des gaz respectifs étaient comme suit :

	Acétylène :	30 ml/mn
10	Sulfure d'hydrogène :	0,05 ml/mn
	Hydrogène :	70 ml/mn
	Argon :	40 ml/mn.

Par conséquent, dans le gaz mélangé, la concentration de H<sub>2</sub>S était d'environ 350 ppm.

15 L'opération ci-dessus a continué pendant 2 heures. Par suite, on a obtenu 3,2 g de carbone sous la forme de très courtes fibres déposées sur la poudre de nickel dans les sections centrale et avant du tube réactionnel où la température était de 520-750°C pendant l'opération de  
20 pyrolyse. Le dépôt contenait environ 40 % en poids de filaments de carbone en serpentin. Les filaments obtenus de carbone en serpentin avaient 0,1 à 1 µm de diamètre du filament, environ 300 µm de longueur, 300 à 3000 de rapport d'aspect et 0,5 à 20 µm de diamètre externe du  
25 serpentin. Pour chaque filament en serpentin, le rapport du diamètre externe du serpentin au diamètre du filament était compris entre 5:1 et 20:1 et le nombre de spires du serpentin par longueur de 10 µm était de 5 à 30 fois l'inverse du diamètre externe du serpentin (µm).

30 Les filaments de carbone en serpentin ont été broyés dans un mortier d'agate et la poudre résultante a été soumise à une analyse par diffraction des rayons X avec la ligne Cu-K $\alpha$  à 40 kV, 30 mA. La figure 2 montre le diagramme obtenu à la diffraction des rayons X. La crête  
35 des lignes de diffraction (002) est à l'angle 2  $\theta$  de 24,9°

et la largeur ( $7^\circ$ ) de la demi-largeur indique la faible cristallinité des filaments de carbone.

### EXEMPLE 3

En utilisant le même appareil qu'à l'exemple 1, on  
5 a placé un substrat en nickel de 20 mm de large, 1000 mm  
de long et 3 mm d'épaisseur dans le tube réactionnel. La  
section centrale du tube réactionnel a été insérée dans un  
four électrique où la température était maintenue à  $700^\circ\text{C}$ .  
Dans un réservoir tampon, du méthyl mercaptan gazeux a été  
10 dilué avec du gaz argon à 1/10000 en volume et on a fait  
passer du gaz acétylène et le méthyl mercaptan contenant  
du gaz argon à travers le tube réactionnel aux débits  
suivants, respectivement.

Acétylène : 50 ml/mn

15 Argon : 15 ml/mn.

Par conséquent, la concentration du méthyl  
mercaptan dans le gaz mélangé était d'environ 80 ppm.

On a continué l'opération ci-dessus pendant 30  
minutes. Par suite, 3,0 g de carbone sous la forme de très  
20 courtes fibres se sont déposés sur le substrat en nickel  
dans les sections centrale et avant du tube réactionnel,  
où la température était de  $650-700^\circ\text{C}$  pendant l'opération  
de pyrolyse. La plupart des fibres déposées de carbone  
étaient des filaments en serpentín. Les filaments de  
25 carbone en serpentín avaient 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre du  
filament, environ 1000  $\mu\text{m}$  de long, 1000 à 2000 de rapport  
d'aspect et 1 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre externe du serpentín.  
Pour chaque filament en serpentín, le rapport du diamètre  
externe du serpentín au diamètre du filament était compris  
30 entre 2:1 et 10:1 et le nombre de spires du serpentín par  
longueur de 10  $\mu\text{m}$  était de 5 à 30 fois l'inverse du  
diamètre externe du serpentín ( $\mu\text{m}$ ). Par analyse par  
diffraction des rayons X, les filaments en serpentín se  
sont révélés être des filaments de carbone de faible  
35 cristallinité.



d'acétylène gazeux, d'hydrogène gazeux et d'argon gazeux. Dans ce cas, la concentration de  $\text{PCl}_3$  dans le gaz était d'environ 70 ppm.

L'opération de pyrolyse a continué pendant 2 heures. Par suite, 4,0 g de carbone sous la forme de très courtes fibres se sont déposés sur la poudre de nickel dans les sections centrale et avant du tube réactionnel. Le dépôt contenait environ 40 % en poids de filaments en serpentín. Les filaments de carbone en serpentín avaient 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre du filament, environ 300  $\mu\text{m}$  de long, 300 à 3000 de rapport d'aspect et 0,2 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre externe du serpentín. Pour chaque filament en serpentín, le rapport du diamètre externe du serpentín au diamètre du filament était compris entre 2:1 et 10:1 et le nombre de spires du serpentín par longueur de 10  $\mu\text{m}$  était de 5 à 50 fois l'inverse du diamètre externe du serpentín ( $\mu\text{m}$ ).

#### EXEMPLE 6

Le procédé de l'exemple 5 n'a été modifié que par le fait que l'on a utilisé du trifluorure de phosphore  $\text{PF}_3$  à la place de  $\text{PCl}_3$ . On a fait passer de l'acétylène gazeux contenant  $\text{PF}_3$ , de l'hydrogène gazeux et de l'argon gazeux à travers le tube réactionnel aux débits suivants respectivement.

Acétylène	: 30 ml/mn
Trifluorure de phosphore	: 0,09 ml/mn
Hydrogène :	70 ml/mn
Argon :	40 ml/mn.

Par conséquent, la concentration de  $\text{PF}_3$  dans le gaz mélangé était d'environ 640 ppm.

L'opération de pyrolyse a continué pendant 2 heures. Par suite, 3,8 g de carbone sous la forme de très courtes fibres se sont déposés sur la poudre de nickel dans les sections centrale et avant du tube réactionnel. Le dépôt contenait environ 20 % en poids de

filaments en serpentín. Les filaments de carbone en serpentín avaient 0,01 à 1  $\mu\text{m}$  de diamètre du filament, environ 200  $\mu\text{m}$  de long, 200 à 2000 de rapport d'aspect et 0,2 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre externe du serpentín. Pour chaque  
5 filament en serpentín, le rapport du diamètre externe du serpentín au diamètre du filament était compris entre 2:1 et 10:1 et le nombre de spires du serpentín par longueur de 10  $\mu\text{m}$  était de 5 à 50 fois l'inverse du diamètre externe du serpentín ( $\mu\text{m}$ ).

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de production d'une fibre de carbone comprenant des filaments en serpentins, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre un gaz contenant du carbone, choisi parmi de l'oxyde de carbone gazeux et des hydrocarbures gazeux aliphatiques à une pyrolyse en phase vapeur à une température comprise entre 300 et 1000°C en présence d'un métal de transition et d'un composé d'un élément choisi parmi le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le soufre, le sélénium et le tellure.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température précitée est comprise entre 400 et 900°C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz contenant du carbone est du gaz acétylène.
4. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le métal de transition précité est choisi parmi Fe, Co, Ni, Cr, W, Ti, Nb et Mo et leurs alliages.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le métal de transition précité est sous la forme d'un solide.
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le métal de transition précité est sous la forme d'une poudre.
7. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que le composé précité est un composé de phosphore choisi parmi  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{RPH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{PH}$ ,  $\text{PR}_3$  et  $\text{P}_4\text{S}_3$ , chaque R représentant un groupe alkyle inférieur.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que chaque R représente un groupe méthyle ou un groupe éthyle.

9. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que le composé précité est un composé de soufre choisi parmi  $H_2S$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$ ,  $RSH$ ,  $R_2S$ ,  $R_2S_2$  et  $P_4S_3$ , chaque R représentant un groupe alkyle inférieur.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que chaque R représente un groupe méthyle ou éthyle.

11. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que le métal de transition précité est traité avec le composé précité avant la pyrolyse en phase vapeur du gaz contenant du carbone.

12. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ou 10, caractérisé en ce que le composé précité est mélangé au gaz contenant du carbone.

13. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ou 12, caractérisé en ce que la pyrolyse en phase vapeur du gaz contenant du carbone est effectuée en présence d'hydrogène gazeux.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le rapport molaire de l'hydrogène gazeux au gaz contenant du carbone est compris entre 1:1 et 5:1.

15. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ou 14, caractérisé en ce que la pyrolyse en phase vapeur du gaz contenant du carbone est effectuée en présence d'un gaz diluant inactif.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le rapport molaire du gaz diluant inactif au gaz contenant du carbone est compris entre 1:1 et 5:1.

17. Procédé selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caractérisé en ce que la pyrolyse en phase vapeur est effectuée à la pression atmosphérique.

18. Procédé selon l'une des revendications 1, 2,

3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 ou 16, caractérisé en ce que la pyrolyse en phase vapeur est effectuée sous une pression réduite qui n'est pas inférieure à 266 mbars.

**FIG. 1**

10 $\mu$ m

**FIG. 2**