



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 202 989**

51 Int. Cl.:
C04B 35/573 (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 96 Número de solicitud europea: **99121311 .7**
96 Fecha de presentación : **26.10.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1008569**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2000**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un material compuesto con carburo de silicio, reforzado mediante fibras cortas de carbono.**

30 Prioridad: **09.12.1998 DE 198 56 721**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.04.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **15.03.2010**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **15.03.2010**

73 Titular/es: **ECM Ingenieur-Unternehmen für Energie-und Umwelttechnik GmbH
Ridlerstrasse 31a
80339 München, DE
IABG Industrieanlagen-Betriebsgesellschaft mbH**

72 Inventor/es: **Krödel, Matthias;
Goedtke, Peter y
Papenburg, Ulrich**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 202 989 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un material compuesto con carburo de silicio, reforzado mediante fibras cortas de carbono.

5

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de un material compuesto con carburo de silicio, reforzado mediante fibras cortas de carbono, o de un cuerpo moldeado producido a partir de este material compuesto.

10

10

10

10

10

15

15

15

15

15

20

20

20

20

20

25

25

25

25

25

30

30

30

30

30

35

35

35

35

40

40

40

40

40

45

45

45

45

45

50

50

50

50

50

55

55

55

55

55

60

60

60

60

60

65

65

65

65

65

El desarrollo de materiales se concentró después de ello en la producción de piezas componentes con carburo de silicio, reforzadas de una manera continua con fibras de carbono o grafito (refuerzo con fibras largas), en las que, por una parte, las fibras de carbono están mejor protegidas frente a la oxidación (por lo menos a breve plazo) por la matriz de SiC circundante y, por otra parte, la incorporación y fijación de las fibras presenta correspondientes sitios defectuosos, por lo que, mientras que el efecto de refuerzo de las fibras de carbono es todavía suficiente, la propagación de las grietas junto a las superficies límites (interfases) entre las fibras y la matriz es inhibida por consumo de energía y se consigue un comportamiento frente en la rotura más tolerante de los daños. La realización de un material de este tipo se considera sin embargo como difícil hasta hoy en día, puesto que el silicio y el carbono, a unas temperaturas más altas, reaccionan con mucha facilidad durante la producción mediante una reacción exotérmica para formar carburo de silicio, es decir que las fibras con acción reforzadora se convierten por lo menos parcialmente en carburo de silicio, mediando pérdida de su efecto reforzador, y puesto que una producción de cuerpos fibrosos de C y la infiltración química en fase gaseosa (CVI) con carburo de silicio o con un polvo de carburo de silicio, por ejemplo mediante prensado en caliente, no se manifestó como suficientemente satisfactoria y rentable. Es desventajoso también, en el caso de estos materiales con refuerzo de fibras largas de carbono, el hecho de que las fibras de C poseen un comportamiento de dilatación térmica extremadamente anisótropo (en el eje longitudinal: 0, y en la sección transversal: $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) lo cual en el caso de altas temperaturas de utilización conduce a la formación de grietas en la matriz de SiC y por consiguiente, de nuevo, a la abrasión (oxidación) no obstaculizada de las fibras de carbono con acción reforzadora.

Se prometen mejoras en la tecnología de los materiales por el revestimiento de las fibras de C mediante los procedimientos de CVD o CVI (CVD: de Chemical Vapour Deposition = deposición química desde la fase de vapor, CVI: Chemical Vapour Infiltration = infiltración química desde la fase de vapor) con capas protectoras a base de materiales refractarios, tales como nitruro de boro (BN), pirocarbono [= carbono pirolítico] (PyC), carburo de titanio (TiC) o carburo de silicio (SiC), antes de la conformación y respectivamente de la infiltración con silicio líquido (Si).

Por el documento de patente alemana DE-39 33 039-C2 es conocido que el efecto protector se sirve de un carbono depositado pirolíticamente (PyC), mediante el recurso de que la pieza componente a base de fibras cortas de carbono o fieltros de fibras de carbono se reviste primeramente con una primera capa a base de carbono pirolítico, luego la pieza componente se grafitiza, y después de ello se provee de una segunda capa de PyC, antes de que la pieza componente sea infiltrada con silicio metálico líquido. Es desventajoso en el caso de este procedimiento el empleo de la técnica de CVD o CVI, complicada y por consiguiente costosa, y además de ello es muy laborioso y complicado el proceso de producción en el caso de un revestimiento con PyC en múltiples capas.

En el documento de solicitud de patente alemana DE-44 38 456-A1 se parte de capas dispuestas de un modo especial a base de haces de fibras continuas de carbono, que son rodeadas por una matriz de una resina artificial. Después de la coquificación del cuerpo de resina artificial, reforzado con haces de fibras de C, constituido sobre la base de un CFK (CFK: Kohlenstoffaserverstärkter Kunststoff = material sintético reforzado con fibras de carbono) la pieza componente, a causa de su tecnología especial de producción, presenta en su interior canales translaminares, que son correspondientemente rellenados al realizar la infiltración de silicio. El silicio incorporado reacciona entonces con la matriz de carbono en lo esencial para formar carburo de silicio. Aquí también, la constitución de la pieza semiterminada a base de cañamazos de fibras largas es comparativamente costosa, la pieza componente, dependiendo de la disposición de los haces de fibras de carbono, presenta propiedades anisótropas en total o en sí por capas. Durante el empleo se llega en tal caso a considerables efectos de oxidación, cuando se ha consumido una de las capas anisótropas protectoras frente a la oxidación, pero siempre la capa que se encuentra debajo se presenta libre sin proteger con fibras de C y conduce forzosamente al desgaste por abrasión de todo el cuerpo.

ES 2 202 989 T5

Por el documento DE 197 10 105-A se conoce un procedimiento de múltiples etapas para la producción de tales materiales compuestos estables frente a la oxidación. En este procedimiento, en la primera etapa, se tejen en telar o producen materiales previamente impregnados (prepegs) de tejidos fibrosos a base de cordones (que se conocen también como rovings) de fibras de grafito. El tejido de telar se impregna a continuación con una resina fenólica y se endurece en una prensa bajo presión a unas temperaturas situadas por encima de 100°C. Después del proceso de prensado, los tejidos totalmente endurecidos se coquifican o carbonizan bajo un gas protector a unas temperaturas de por lo menos 900°C. Después del enfriamiento, el tejido carbonizado se impregna de nuevo con una resina artificial en la siguiente etapa del procedimiento y se coquifica de nuevo bajo un gas protector a unas temperaturas máximas de 900°C. A continuación, se efectúa una nueva impregnación del tejido de fibras de grafito, ya impregnado y carbonizado múltiples veces, con una pez o breca de hulla. En esta tercera etapa de impregnación se efectúa de nuevo un tratamiento térmico para la conversión de la pez en carbono. A continuación, los tejidos impregnados y carbonizados múltiples veces se grafitizan bajo un gas protector a unas temperaturas de aproximadamente de 2.000°C, con el fin de ejercer influencia sobre la reactividad de los carbonos empleados o producidos. En la siguiente etapa de trabajo, los tejidos se muelen y desintegran para dar unos tamaños de partículas de 0 a 2 mm. El material molido se mezcla luego en un amasador con una mezcla líquida de la pez y la resina artificial, con alto rendimiento de carbono. Después del proceso de mezcladura, esta mezcla se carga dentro de prensas de stampa calentables y, bajo una correspondiente presión y a una temperatura de por lo menos 100°C, se prensa y endurece totalmente. Después del desmoldeo, se realiza a continuación en la siguiente etapa del procedimiento una coquificación del cuerpo bajo un gas protector a unas temperaturas de aproximadamente 900 a 1.200°C. Los cuerpos coquificados, después del enfriamiento, se grafitizan de nuevo a unas temperaturas de aproximadamente 2.000°C. El cuerpo grafitizado se transfiere en la siguiente etapa del proceso a un horno que funciona en vacío o bajo un gas protector, en el que se encuentra un crisol con silicio y mechas porosas, sobre el que se coloca el cuerpo de un modo conocido. Estos soportes, al realizar la infiltración de silicio a unas temperaturas por encima del punto de fusión del silicio, actúan de un modo conocido como mechas para la impregnación del silicio desde el crisol hasta dentro de la pieza componente en la que se ha de infiltrar. El silicio infiltrado reacciona entonces en mayor o menor grado con el carbono ofrecido a partir de la matriz, del revestimiento fibroso previamente generado y parcialmente de las superficies de las fibras. Acerca del estado de la técnica se ha de remitir también al documento de patente alemana DE-C 197 11 829, en el que los haces de fibras se impregnan adicionalmente con un aglutinante pirolizable, y además de ello no se da ningún dato acerca de la composición del apresto de las fibras.

Resulta desventajoso en estos procedimientos conocidos, además, el hecho de que las capas protectoras de carbono, producidas de un modo costoso, son destruidas parcialmente durante el proceso de molienda, y el silicio, en su infiltración a través del revestimiento protector fisurado, puede reaccionar sin obstáculos con el refuerzo de fibras de grafito por lo menos para formar carburo de silicio. Con este procedimiento, de múltiples etapas y extremadamente consumidor intenso de energía, tiempo y por consiguiente costos, se pueden producir materiales compuestos de carburo de silicio reforzados con fibras cortas de grafito que tienen un alargamiento en la rotura relativamente alto y una resistencia mecánica relativamente baja (< 60 MPa).

Es misión del invento proporcionar una solución al problema, con la que se puedan producir en un procedimiento sencillo cuerpos moldeados, un material preliminar en forma de placas o tubos, o similares, a partir de materiales compuestos de carburo de silicio reforzados mediante fibras cortas de carbono, así como que se pueda emplear como material compuesto cerámico tanto estable termo-mecánicamente, como estable frente a la oxidación hasta 1.800°C en el empleo permanente.

Con un procedimiento del tipo señalado al comienzo se resuelve el problema planteado por esta misión de acuerdo con la reivindicación 1 del invento.

Fundamentalmente, se conocen fibras de carbono revestidas. La ventaja del presente invento consiste en que los recortes de cordones de fibras de carbono y/o los segmentos de cordones de fibras de carbono se pueden emplear en el material compuesto, de tal manera que se empotren en una matriz de carburo de silicio, por lo que se pueden poner a disposición materiales compuestos correspondientemente reforzados, con una alta tenacidad (resistencia) en la rotura, es decir carburo de silicio reforzado con fibras de carbono.

Con el fin de repetir esto parcialmente, se hará mención al hecho de que el presente modo de procedimiento constituye una tecnología de producción favorable en cuanto a los costos y ecológicamente favorable. Éste trabaja por ejemplo exclusivamente con una resina seca, es decir sin disolventes. Tampoco se necesita una impregnación posterior, puesto que solamente se efectúa una etapa de producción para obtener la pieza componente desmoldeable, lo cual ahorra energía y tiempo. Es ventajoso también el hecho de que en el caso del presente invento la carbonización y la subsiguiente infiltración de Si, o bien la conversión en SiC se llevan a cabo en solamente una etapa de tratamiento térmico, lo cual de nuevo ahorra energía, tiempo y costos.

También se presenta una ventaja en el hecho de que en el caso del invento se trabaja con materiales de relleno cerámicos (povos cerámicos) para el ajuste de las propiedades especiales del material compuesto. Esto conduce a la minimización de la proporción de resina orgánica, al mejoramiento del comportamiento de abrasión y de corrosión y, no en último término, también a una mejor condición medioambiental.

Mediante la utilización de resinas secas se establece una ventaja adicional, que consiste en el hecho de que mediante los límites de fluencia definidos se impide un empalme de los haces de fibras que aumentan la resistencia mecánica, es

ES 2 202 989 T5

decir que se trata de una conformación protectora para las fibras. Puesto que no se necesita ninguna molienda, se ahorra un correspondiente proceso de molienda de piezas semiterminadas de tejidos, puesto que se trabaja exclusivamente con haces de fibras de longitud definida, con lo que se mejora considerablemente la homogeneidad del material. En el caso de los procesos de molienda de acuerdo con los modos de procedimiento conocidos se trata forzosamente de longitudes indefinidas de las fibras.

También, una ventaja consiste en el hecho de que se puede trabajar con una capa protectora, formada a partir del apresto de haces de fibras, y se puede prescindir de varias capas de fibras en el caso del presente modo de proceder conforme al invento.

Finalmente, el procedimiento conforme al invento trabaja solamente con haces de fibras de carbono estables térmicamente, lo cual no sucede en el estado de la técnica, puesto que por ejemplo, de acuerdo con este estado de la técnica, las fibras de SiC presentan estabilidad térmica frente a una temperatura como máximo de 1.000°C. Una infiltración de Si, tal como se propone conforme al invento, es decir a unas temperaturas de > 1.400°C, no es posible en ese caso. A esto se añade el hecho de que en el procedimiento conforme al invento los haces de fibras no son impregnados intencionadamente, a diferencia al caso que se presenta en el estado de la técnica.

Formas ventajosas de ejecución del invento son objeto de las reivindicaciones subordinadas, teniendo el invento como objeto, junto con el material puro o los cuerpos moldeados correspondientemente estructurados, también la utilización de estos materiales.

En el caso del procedimiento conforme al invento para la producción de carburo de silicio reforzado con fibras cortas de carbono (C/SiC) con alta tenacidad en la rotura y propiedades isotropas, se parte de cordones de fibras de carbono muy resistentes con desde 1.000 filamentos individuales (1 K) hasta 12.000 filamentos individuales (12 K), que son revestidos con un apresto de fibras a base de una resina epoxídica y/o alcohol furfúrico y/o glicerol y/o silanos. En el caso de las fibras que refuerzan al material compuesto de C/SiC reforzado con fibras cortas, se trata de recortes de haces de fibras de carbono muy resistentes, no grafitizadas (cordones o rovings). Estos haces de fibras de carbono provistos de un apresto (cordones) se cortan a unas longitudes comprendidas entre 2 y 10 mm, preferiblemente de 5 a 8 mm, y se mezclan arbitraria o isotrópamente en común con un polvo seco de resina fenólica y/o con polvos y/o granulados de novolaca fenólica obtenidos a base de éstos. El proceso de mezcladura debería llevarse a cabo de una manera extremadamente moderada, para que los haces de fibras cortas a base de cordones cortados no se abran en abanico y se descompongan en filamentos individuales. Esto es especialmente importante, para que durante la posterior infiltración en la matriz con silicio líquido fundido y durante la reacción para formar carburo de silicio no tenga lugar ningún ataque contra las fibras, que aminore su resistencia mecánica. Esta masa mezclada se carga a continuación en un molde/corono con cualquier geometría y tamaño, correspondiente a la pieza componente final.

El contenido de fibras de carbono se puede hacer variar entre 20 y 80% en peso, de modo preferido entre 40 y 60% en peso. Mediante la posibilidad de variación conforme al invento de los contenidos de las fibras y de la matriz en la pieza semiterminada, se ofrece la posibilidad de ajustar a medida de los deseos de una manera deliberada a los perfiles de utilización respectivos las propiedades físicas y mecánicas, en particular la resistencia mecánica, la rigidez, la tenacidad en la rotura, el alargamiento en la rotura, la dureza y la estabilidad frente a la abrasión, el peso o la densidad aparente, la conductibilidad térmica y eléctrica del material compuesto C/SiC reforzado con fibras cortas.

El procedimiento conforme al invento prevé también que en el caso de la mezcla, que consta de haces de fibras cortas de carbono y un polvo seco de resina fenólica y/o de polvos y/o granulados de novolaca fenólica obtenidos a partir de éste, se añadan polvos correspondientes a base de carbono y/o grafito y/o negro de carbono y/o carburo de silicio y/o silicio, o materiales similares durante el proceso de mezcladura.

Para la conformación son apropiados fundamentalmente procedimientos de producción conocidos, tales como p.ej. el prensado en estampa, el procedimiento de prensado isostático y también el denominado procedimiento de conformación en una bolsa de vacío. Especialmente en el caso del procedimiento de bolsa de vacío se pueden producir sin problemas piezas componentes complicadas y de gran tamaño. El molde relleno se enrolla a continuación por ejemplo en una bolsa de vacío a base de una poliamida u otros apropiados materiales para láminas, y se aplica un vacío bajo una temperatura comprendida entre 70 y 150°C mediante una bomba de vacío hasta una presión de vacío de < 200 bar (procedimiento de conformación en bolsa de vacío). El polvo seco de resina fenólica y/o los polvos granulados de novolaca fenólica o masas prensadas que se obtienen a partir de éste, se reblandecen o licuan a partir de una temperatura de 70°C hasta 90°C entre los haces de fibras cortas de carbono y fluyen dentro de los espacios de poros. Al calentar adicionalmente a temperaturas por encima de 120°C, la resina fenólica ahora líquida se endurece totalmente, fija a los haces de fibras cortas de carbono dispuestos estocásticamente en la estructura de la pieza componente, y conduce a una pieza semiterminada de CFK reforzada con fibras cortas y consolidada (CFK: Kohlenstoffaser-verstärktee Kunststoff = material sintético reforzado con fibras de carbono) con orientación isotropa o arbitraria de las fibras.

Una segunda posibilidad para la conformación consiste p.ej. en que el molde o la forma se estructura de tal manera que los cuerpos se prensan y endurecen en una prensa de estampa bajo una correspondiente presión y con un simultáneo aumento de la temperatura entre 70 y 150°C para formar estos cuerpos moldeados de CFK. En el caso de la elección de los polvos empleados de resinas fenólicas y/o de novolaca fenólica hay que prestar atención es-

ES 2 202 989 T5

pecialmente a que se escoja un tipo de resina con un camino de fluencia lo más corto que sea posible. Con ello se garantiza que los haces de fibras sean mojados durante la conformación solamente de un modo superficial y de que no penetre ninguna resina entre los filamentos individuales de los haces de fibras. Con ello se impide conforme al invento la reacción indeseada de las fibras que actúan reforzando. Las piezas semiterminadas de CFK poseen después de la conformación, dependiendo de las cantidades empleadas de fibras cortas de carbono y de polvo de resina fenólica y de la proporción de polvo de novolaca fenólica, unos pesos específicos situados en el intervalo comprendido entre 0,8 y 1,4 g/cm³.

Es especialmente ventajoso en el caso de este procedimiento el hecho de que el cuerpo de pieza semiterminada, así conformado, no experimenta ninguna modificación de la forma ni ninguna contracción por causa del refuerzo arbitrario o isotrópico de las fibras durante la etapa de tratamiento térmico subsiguiente.

Mediante esta conformación cercana a la forma final se puede prescindir totalmente por regla general de las etapas de tratamiento mecánico posterior, que son costosas y complicadas, hasta ahora usuales, de los materiales compuestos cerámicos. A continuación, las piezas semiterminadas de CFK reforzadas con fibras cortas, producidas con una forma cercana a la final, se colocan en un horno de vacío calentado por resistencia eléctrica, realizándose que la cantidad de silicio necesaria estequiométricamente se coloca en forma de un granulado de silicio y/o de un polvo de silicio y/o de un granulado de silicio revestido y/o de cuerpos moldeados de granulados de silicio adaptados a la pieza moldeada, para la producción de la matriz de carburo de silicio en el posterior material compuesto de C/SiC sobre el cuerpo de la pieza semiterminada o en el interior del cuerpo de la pieza semiterminada, y se calienta bajo vacío y/o un gas protector, preferiblemente nitrógeno o argón, a unas temperaturas situadas por encima del punto de fusión del silicio (> 1405°C).

Durante el calentamiento mediando exclusión de oxígeno hasta llegar al punto de fusión del silicio, el apresto fibroso adherido superficialmente, que consta de una resina epoxídica y/o alcohol furfurfílico, se carboniza para formar una envoltura de carbono que se no se adhiere al haz de fibras, pero que lo envuelve, y la matriz de resina fenólica entre los haces o cordones de fibras cortas de carbono para formar carbono. En el caso de esta carbonización, se transforma en carbono aproximadamente un 50 a 70% en peso de la cantidad empleada de resina fenólica. El resto se desprende en forma de gases como producto de pirolisis y deja tras de sí unos espacios de poros en el cuerpo de carbono C/C reforzado con fibras cortas (C/C: carbono reforzado con fibras de carbono) para la subsiguiente infiltración de silicio. Al alcanzarse la temperatura de fusión del silicio de 1.405°C, el silicio líquido penetra desde arriba o en el interior de la pieza componente dentro de los poros y capilares previamente producidos del cuerpo de carbono reforzado con fibras cortas de carbono carbonizadas. Al aumentar adicionalmente la temperatura hasta como máximo 1.800°C, el silicio reacciona con el carbono ofrecido procedente de la matriz y del apresto carbonizado que envuelve a los haces de fibras, que ha formado una especie de envoltura protectora en torno a los haces de fibras, para formar carburo de silicio.

Mediante la transformación de la envoltura de carbono que rodea a los haces de fibras para formar carburo de silicio, se forma ventajosamente *in situ* una barrera contra la difusión para silicio líquido, y por consiguiente se impide un ataque o una reacción del refuerzo de fibras cortas de carbono para formar carburo de silicio. A esto se añade, en el caso del procedimiento conforme al invento, el hecho de que la distancia entre las fibras individuales de carbono (filamentos en los haces de fibras de carbono cortas elaboradas con 1.000 hasta 12.000 fibras individuales, 1 K-12 K) es tan pequeña (< 1 µm), que son imposibles una penetración de silicio líquido fundido y la reacción, indeseada y vinculada con ella, de las fibras de refuerzo para formar SiC durante el proceso de infiltración en los haces de fibras, y se impiden de este modo. En el peor de los casos, las fibras individuales externas de los haces de fibras elaborados o del material fibroso derretido, lo cual, sin embargo, no tiene ninguna influencia significativa sobre la alta tenacidad en la rotura del material compuesto C/SiC reforzado con fibras cortas.

Después del enfriamiento se presenta un material compuesto de carburo de silicio reforzado con fibras cortas de carbono o reforzado con haces de fibras cortas (C/SiC) con alta tenacidad en la rotura y tolerancia de daños, carácter isotrópico, bajo peso aparente (de 2,1 a 2,6 g/cm³), alta estabilidad térmica (a unas temperaturas de 1.800°C) y alta resistencia mecánica (> 100 Mpa), ninguna porosidad, así como sobresalientes estabilidades frente a la oxidación, la corrosión y la abrasión. La proporción de silicio no reaccionado en la matriz de carburo de silicio del material compuesto C/SiC cerámico con un refuerzo con fibras cortas de C, se presenta, por causa de la dosificación estequiométrica, en o por debajo de 5% en peso, preferiblemente por debajo de 1% en peso. El alargamiento en la rotura del material compuesto C/SiC, reforzado con fibras cortas, está situado en el intervalo de 0,2 a 0,6%, dependiendo del contenido de fibras reforzadoras.

El material compuesto C/SiC reforzado con fibras cortas, conforme al invento, dispone, además de ello, de otras ventajosas propiedades, tales como alta estabilidad frente a los cambios de temperatura, una conductibilidad térmica alta y ajustable por variación del contenido de fibras en el material compuesto, estanqueidad frente a los gases y a los líquidos, y una alta dureza y por consiguiente una alta estabilidad frente a la abrasión. Este material, por causa de este sobresaliente perfil de propiedades, es particularmente bien apropiado especialmente como material técnico para utilizaciones a altas temperaturas en atmósferas oxidantes, en el caso de que se presenten al mismo tiempo cargas termo-mecánicas.

Conforme al invento, está prevista también una utilización del producto producido de acuerdo con el procedimiento, tal como p.ej. crisoles para fusión de vidrio y metales no féreos, toberas de propulsión de cohetes, componentes

ES 2 202 989 T5

de quemadores, muflas de hornos, intercambiadores de calor, piezas componentes de turbinas, tubos protectores y sondas de medición, discos de freno de alto rendimiento y guarniciones de fricción, estructuras opto-mecánicas y componentes protectores balísticos, tales como placas de blindaje y deflectoras, o similares.

5 El invento se representa en la única figura todavía como esquema de flujos en bloques con una correspondiente rotulación de las etapas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 202 989 T5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un material compuesto con carburo de silicio reforzado mediante fibras cortas de carbono y de un cuerpo moldeado que consta de este material mediante utilización de cordones (rovings) de fibras de carbono a base de fibras o haces de fibras de carbono, que se revisten con una resina epoxídica y/o glicerol y/o alcohol furfúrico y/o silanos, y a continuación se secan y se endurecen, con por lo menos las siguientes etapas de procedimiento:

a) mezclamiento de los cordones desmenuzados con un polvo de resina fenólica seca o similar, o con una resina artificial seca, que contiene carbono,

b) conformación bajo presión y/o temperatura, en donde la mezcla de materiales para la producción de una pieza semiterminada con una forma cercana a la final o de un material en forma de placas se introduce en un correspondiente molde de prensa, sometándose el molde mediante el procedimiento de bolsa de vacío a una depresión de < 200 mbar con una temperatura de 70°C a 150°C, o la mezcla de materiales, para la producción de una pieza semiterminada cercana a la forma final o de un material en forma de placas, se lleva a la forma deseada mediante una prensa de estampa o mediante un prensado isostático a una presión de hasta 12 bar,

c) desmoldeo después de un endurecimiento total,

d) infiltración de una masa fundida de silicio a unas temperaturas situadas por encima del punto de fusión del silicio, en vacío o bajo una atmósfera de gas protector, en donde el cuerpo moldeado, configurado como pieza semiterminada con la forma final o como material de placas, se calienta a una temperatura situada por encima del punto de fusión del silicio (1405°C), con carbonización de la matriz de resina fenólica entre los haces de fibras de la pieza semiterminada para formar carbono con un estadio intermedio de un carbono reforzado con fibras de carbono, C/C, separándose en forma gaseosa de 30 a 50% en peso como producto de pirolisis mediante formación de espacios de poros al aumentar la temperatura por encima del punto de fusión del silicio e incorporación de silicio en los poros y capilares formados y carburización del silicio mediante obtención de las fibras cortas o haces de fibras de carbono.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado, una vez desmoldeado y endurecido totalmente, y antes de la infiltración de una masa fundida de silicio, se carboniza en un proceso térmico realizado en vacío o en una atmósfera de gas protector.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el desmenuzamiento de las fibras revestidas y de los haces de fibras se efectúa para dar fragmentos con un tamaño de 2 a 20 mm.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque el mezclamiento de los trozos de fibras se lleva a cabo con un polvo de resina fenólica seca y/o con un polvo de novolaca fenólica y/o con masas prensadas de granulados obtenidos a partir de estos materiales.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque se lleva a cabo un mezclamiento de fibras en una proporción entre 20 y 80% en peso, preferiblemente de 50 a 60% en peso, con una proporción de polvo de resina fenólica y/o de polvo de novolaca fenólica entre 20 y 80% en peso, preferiblemente entre 40 y 50% en peso.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado** porque al realizar el mezclamiento se añaden polvos a base de carbono y/o grafito y/o negro de carbono y/o carburo de silicio y/o silicio.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque el molde relleno se introduce de forma estanca al aire en una bolsa de vacío a base de una poliamida o similares y luego se aplica un vacío y, con ello, se somete al contiguo gradiente de presiones, con lo que el polvo de resina fenólica situado entre los haces de fibras de carbono dispuestos arbitrariamente se licua y mediante el vacío aplicado fluye dentro de los espacios de poros puestos en vacío, y se endurece a unas temperaturas por encima de 120°C, y los haces de fibras de carbono se fijan firmemente en el cuerpo.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque como resina de matriz carbonizable durante la conformación se utiliza un polvo de resina fenólica seca o una masa prensada de resina fenólica.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizado** porque el tratamiento con silicio de las piezas semiterminadas C/C se lleva a cabo bajo vacío o bajo una atmósfera de gas protector y no se sobrepasa una temperatura máxima de 1.800°C.

10. Material compuesto con carburo de silicio, producido en particular de acuerdo con un procedimiento conforme a una de las precedentes reivindicaciones,

ES 2 202 989 T5

en el que

- 5 a) haces o cordones de fibras cortas de carbono, que actúan reforzando, y están distribuidas isotrópica y homogéneamente por todo el material compuesto cerámico, que tienen una longitud entre 2 y 20 mm, preferiblemente de 5 a 7 mm, que están unidas a través de una matriz de SiC eventualmente con hasta 5% en peso de Si, habiéndose formado el carbono mediante una carbonización de aprestos de fibras a base de una resina epoxídica y/o glicerol y/o alcohol furfurílico y una matriz de resina fenólica antes del tratamiento con silicio,
- 10 b) está presente una matriz que consta de carburo de silicio eventualmente con hasta 5% en peso de Si, que se ha formado por reacción con silicio infiltrado en forma líquida en la pieza semiterminada de la matriz de carbono, presente para el material compuesto, que se forma por carbonización de un apresto y de la matriz de resina fenólica, en donde
- 15 c) se presenta un volumen de poros cerrados de como máximo 1% y un alargamiento en la rotura situado en el intervalo de 0,2 a 0,6% dependiendo del contenido de fibras que actúan reforzando.

20 11. Material compuesto con carburo de silicio de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado** por una envoltura que rodea a los haces de fibras de carbono, que se ha formado por carbonización de un apresto de fibras que consta de una resina epoxídica y/o glicerol y/o alcohol furfurílico.

25 12. Material compuesto con carburo de silicio de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque la matriz que consta de carburo de silicio contiene no más de 5% en peso de silicio elemental, preferiblemente menos de 1% en peso.

30 13. Uso de un material compuesto de carburo de silicio de acuerdo con la reivindicación 10 o producido de acuerdo con la reivindicación 1, para

- 30 a) crisoles para fusión de vidrio y metales no férreos,
- b) toberas de propulsión de cohetes,
- c) componentes de quemadores,
- 35 d) muflas de hornos,
- e) intercambiadores de calor,
- 40 f) piezas componentes de turbinas,
- g) tubos protectores y sondas de medición,
- h) estructuras opto-mecánicas,
- 45 i) componentes balísticos tales como placas de blindajes y deflectoras, o similares.

50 14. Uso de un material compuesto con carburo de silicio de acuerdo con la reivindicación 10 o producido de acuerdo con la reivindicación 1, para

- 50 a) discos de freno de alto rendimiento,
- b) guarniciones de fricción.

55

60

65

