

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 011**

51 Int. Cl.:

C04B 35/622 (2006.01)

D01F 9/08 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01D 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.08.2021** **PCT/EP2021/072266**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2022** **WO22034072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2021** **E 21763277 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 4164998**

54 Título: **Fibras de mullita reforzadas con óxido de zirconio ZrO₂, procedimiento para su fabricación y utilización**

30 Prioridad:

12.08.2020 DE 102020121221

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2024

73 Titular/es:

**DEUTSCHE INSTITUTE FÜR TEXTIL-
UNDFASERFORSCHUNG DENKENDORF (100.0%)
Körschtalstrasse 26
73770 Denkendorf, DE**

72 Inventor/es:

**CLAUSS, BERND;
PFEIFER, STEPHANIE;
REINDERS, LEONIE y
BUCHMEISER, MICHAEL, R.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 986 011 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fibras de mullita reforzadas con óxido de zirconio ZrO_2 , procedimiento para su fabricación y utilización

La invención se refiere a fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 en forma de filamentos continuos con un contenido de al menos un 0,1% en peso de ZrO_2 cristalino y un contenido de al menos un 80% de mullita cristalina, que se caracterizan por tener propiedades mecánicas significativamente mejoradas en comparación con las fibras de mullita no modificadas. La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de tales fibras, a las fibras verdes fabricadas como producto intermedio en el procedimiento y al uso de las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 en materiales compuestos de matriz de fibra.

Estado de la técnica

La mullita es un mineral que raramente se encuentra en la naturaleza, formado a altas temperaturas y bajas presiones. Es el único compuesto binario estable del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. En aplicaciones técnicas, la mullita representa una de las fases más importantes en la cerámica debido a sus propiedades ventajosas y tiene además una amplia gama de aplicaciones. Estas propiedades incluyen entre otras una alta estabilidad térmica (hasta temperaturas superiores a 1700 °C), una baja expansión térmica y conductividad térmica, una baja densidad y una resistencia y tenacidad a la rotura adecuadas para muchas aplicaciones. Además, las cerámicas de mullita se caracterizan por tener bajas tasas de fluencia y una buena resistencia a la corrosión. Tradicionalmente, se utilizan en la fabricación de porcelana y loza, así como en materiales refractarios en la industria química, del cemento y del acero.

Además de las ventajas mencionadas anteriormente, un beneficio significativo de la mullita es que los materiales de partida para su obtención están disponibles en grandes cantidades a un precio relativamente bajo, lo que ha llevado a que la mullita haya adquirido una importancia creciente en los últimos años en el campo de las cerámicas de alto rendimiento. Las aplicaciones en las que la mullita ha sido cada vez más utilizada incluyen, entre otras, cerámicas monolíticas, cuyas aplicaciones típicas se encuentran en el área de materiales refractarios y portadores de catalizadores, películas y recubrimientos para evitar la degradación del material en atmósferas oxidantes, así como fibras de mullita que pueden ser utilizadas como tales o en compuestos cerámicos.

La EP 2 173 683 A1 describe entre otras cosas la utilización de fibras de mullita para la formación de estructuras altamente porosas rígidas para filtraciones, procesos de alta temperatura y aislamiento y reacciones químicas. La DE 10 2008 004 532 A1 se ocupa de las fibras de mullita con un tamaño de grano en nanoescala de hasta 200 nm para su uso en los materiales cerámicos reforzados.

La CN 104 086 200 B publica un procedimiento para la fabricación de fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 del 1% en peso.

WANG WEI ET AL: "Preparation and thermal stability of zirconia-doped mullite fibers via sol-gel method", PROGRESS IN NATURAL SCIENCE: MATERIALS INTERNATIONAL, Bd. 21, Nr. 2,1, April 2011 (2011-04-01), páginas 117-121 publican un procedimiento para la fabricación de fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 .

Hasta ahora, las fibras de mullita comercialmente disponibles, que además contienen una proporción de granos de corindón dispersos en la mullita, están disponibles bajo la marca comercial Nextel 720®. Estas fibras exhiben una resistencia al flujo y una resistencia a la tracción a temperatura ambiente muy altas, pero muestran una disminución significativa en la resistencia de Weibull a temperaturas más altas. Las fibras de mullita pura con una composición cercana a una mullita estequiométrica de 3:2 muestran, aunque tienen menores resistencias de Weibull absolutas, una disminución mucho menor en la resistencia de Weibull a temperaturas superiores a 1000 °C.

El dióxido de circonio (ZrO_2) se utiliza en la industria refractaria y como material funcional. El ZrO_2 existe en tres modificaciones estructurales: una modificación monoclinica (m- ZrO_2), que se transforma en la modificación tetragonal (t- ZrO_2) a aproximadamente 1170°C, y una modificación cúbica (c- ZrO_2), que se forma a aproximadamente 2370°C a partir de la modificación tetragonal.

El ZrO_2 se caracteriza por una conductividad térmica baja de 2W/m·K a 1000°C (Al_2O_3 posee a la misma temperatura una conductividad térmica de 7 W/m·K). Otras propiedades ventajosas de los ZrO_2 son el elevado punto de fusión en la zona de 2680-2710°C, así como una dureza muy elevada y una resistencia al desgaste. Las cerámicas de ZrO_2 figuran entre las cerámicas oxidadas con la dureza máxima, que se han sintetizado hasta el momento.

Un problema en la utilización de ZrO_2 en las cerámicas consiste frecuentemente en que dichas cerámicas presentan un comportamiento en la rotura adverso, lo que está condicionado por el hecho de que el ZrO_2 en el paso de la modificación tetragonal a la monoclinica presenta una expansión de volumen del 3-5%. Esta transformación tiene lugar normalmente a temperaturas por debajo de unos 950°C.

Para contrarrestar estos procesos de transformación, se han propuesto en la literatura varios aditivos y estabilizadores para la fabricación de cerámicas de mullita, como por ejemplo el agregado de Y_2O_3 (ver S. Prusty et al. Adv. Appl. Ceram. 2013, 110, pág. 360-366). Además, Li et al. describen en J. Ceram. Sci Technol. 2016, 7, pág. 417-422 un proceso de sinterización por chispa de plasma, con el cual se pudo incorporar un 1-4% en peso de ZrO_2 en cerámicas de mullita. Sin embargo, un proceso como este no sería adecuado para la fabricación de fibras cerámicas, ya que no se puede lograr una distribución lo más homogénea posible de las partículas de ZrO_2 en la estructura de la mullita, que inhiba el crecimiento de los granos, debido a la forma de varilla observada en los estudios.

Ante el estado de la técnica descrito anteriormente, existe una demanda de fibras cerámicas, especialmente de fibras de mullita, que presenten un perfil de resistencia mejorado en comparación con las fibras de mullita conocidas. Específicamente, se busca que estas fibras tengan una resistencia de Weibull más alta en comparación con las fibras de mullita pura y no muestren una disminución significativa de la resistencia de Weibull a temperaturas más altas en comparación con las fibras comerciales mencionadas. La presente invención aborda esta necesidad.

Descripción de la invención

La presente invención se basa en el descubrimiento sorprendente de que la mejora deseada en las fuerzas de tracción máximas y las elongaciones a la tracción máximas de las fibras de mullita puede lograrse mediante la incorporación de ZrO_2 en las fibras, sin observar un deterioro en otras propiedades. Dichas fibras pueden ser producidas mediante la mezcla de los materiales de partida necesarios para las fibras, seguido del hilado para producir fibras verdes, calcinación y sinterización de las fibras, obteniendo al menos parcialmente ZrO_2 cristalino.

Conforme a un primer aspecto, la presente invención se refiere a las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 en forma de filamentos interminables, que al menos contienen un 0,1% en peso de ZrO_2 cristalino y al menos un 80% en peso de mullita cristalina.

En la invención aquí descrita, el término "mullita" se refiere a un mineral con la composición química $Al^{(6)} Al_{1+x}^{(4)} [O]Si_{1-x} O_{4-x/2}$, donde $x \approx 0,2$. Según el proceso de fabricación, el mullita sintético de la composición $3 Al_2O_3 \times 2 SiO_2$ se conoce como mullita sinterizada, y el mullita de la composición $2 Al_2O_3 \times 1 SiO_2$ se denomina mullita fundida. "Mullita", como se define aquí, abarca ambas variantes. Con respecto a las proporciones indicadas, está claro que en la mullita no hay Al_2O_3 o SiO_2 libres presentes. Sin embargo, para una descripción simplificada de las proporciones de Al_2O_3 o SiO_2 en la mullita, se proporcionan aquí estas proporciones. Estas proporciones se denominan proporciones molares.

El término " ZrO_2 cristalino" indica que al menos una porción de ZrO_2 existe en forma cristalina en las fibras, por lo que no se excluye que además existan en las fibras de mullita partes no cristalinas o amorfas de ZrO_2 . La existencia de ZrO_2 cristalino se puede detectar también por medio de los reflejos característicos en los difractogramas de rayos X.

En cuanto al contenido de ZrO_2 cristalino, la presente invención no está sujeta a restricciones relevantes, si bien el contenido de ZrO_2 cristalino debería ser lo suficientemente alto como para que el efecto de refuerzo sea lo más favorable posible. Por otro lado, el porcentaje de ZrO_2 no debería ser tan alto como para afectar negativamente a las propiedades generales de las fibras. Para lograr un buen desarrollo de las propiedades de refuerzo, se puede preferir un contenido de al menos 0,5% en peso, preferiblemente al menos 1% en peso, y aún más preferiblemente al menos 2% en peso. Además, se pueden preferir contenidos de al menos 3,1% en peso y aún más preferiblemente de al menos 3,5% en peso. El contenido máximo de ZrO_2 no debería preferiblemente superar el 15% en peso y, en una forma de realización particularmente preferida, no debería ser superior al 10% en peso. Las propiedades de refuerzo particularmente favorables se logran con contenidos de ZrO_2 en el rango de aproximadamente un 2 hasta un 15% en peso, en particular de aproximadamente un 3 hasta un 10% en peso, y preferiblemente de aproximadamente un 3,5 a un 10% en peso de ZrO_2 cristalino, lo que los convierte en particularmente preferibles en el contexto de la presente invención.

De las investigaciones realizadas en la presente invención se ha averiguado que el ZrO_2 en las fibras incluso por debajo de la temperatura relevante de 950°C para la conversión en ZrO_2 monoclínico, se presenta como un ZrO_2 tetragonal. En el ámbito de la invención es preferible pues que el ZrO_2 esté contenido en las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 en la modificación tetragonal.

El tamaño de grano del ZrO_2 en la fibra de mullita reforzada con ZrO_2 tiene cierta importancia, ya que, con un tamaño de grano alto, la modificación tetragonal de ZrO_2 en forma no estabilizada no es lo suficientemente estable. Como marco especialmente adecuado para los tamaños de grano cristalino de ZrO_2 se puede indicar un rango de aproximadamente 10 a 60 nm, en particular de aproximadamente 20 a 35 nm. La determinación del tamaño de grano se realiza gráficamente en imágenes microscópicas de secciones transversales de fibras tratadas térmicamente mediante un método de corte de líneas según DIN EN ISO 13383-1:2016-11. A partir de los tamaños de grano determinados, se aprecia una distribución homogénea ventajosa del ZrO_2 en la fibra de mullita, lo que

favorece una mayor resistencia de la fibra. Preferiblemente, el tamaño de grano medio del ZrO_2 en la fibra de mullita reforzada con ZrO_2 se encuentra dentro de los rangos indicados anteriormente.

- En los filamentos continuos de la presente invención, el contenido de mullita cristalina es de al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 85% en peso, y en particular preferiblemente del 90% al 97,5% en peso. Con tales proporciones se asegura que las propiedades generales de las fibras obtenidas sean lo más similares posible a las propiedades correspondientes de las fibras de mullita pura. La relación entre los precursores cerámicos formadores de Al_2O_3 y SiO_2 , a partir de los cuales se forma la mullita, se ajusta de manera adecuada para que durante el procesamiento de los precursores en las fibras se pueda formar la mayor cantidad posible de mullita en las fibras. Es preferible que las fibras de mullita, en relación con la cantidad total de Al_2O_3 y SiO_2 , contengan aproximadamente del 71 al 80% en peso, especialmente aproximadamente del 73 al 78% en peso, y en particular preferiblemente del 75 al 78% en peso de Al_2O_3 calculado en la fase de mullita. Con este contenido, debido a la referencia a la fase de mullita, no se tienen en cuenta cualquier ZrO_2 adicional u otros componentes cerámicos.
- El tamaño de grano de la mullita en las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 se encuentra convenientemente entre 50 y 200 nm, en particular entre 80 y 150 nm. El tamaño de grano de la mullita se determina por tanto análogamente a la determinación del tamaño de grano del ZrO_2 de forma gráfica en tomas microscópicas de zonas transversales corroídas térmicamente por medio de un método de corte de líneas según DIN EN ISO 13383-1:2016-11. El tamaño de grano de la mullita comparativamente pequeño condiciona la elevada resistencia hallada para las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme a la invención, que se ve alterada por granos de mullita más grandes. Preferiblemente el tamaño medio de grano de la mullita en la fibra de mullita reforzada con ZrO_2 se encuentra dentro del campo previamente establecido.
- Además de Mullita y ZrO_2 , las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 de la presente invención pueden contener otros componentes inorgánicos y fases residuales, especialmente en forma de Al_2O_3 cristalino, que se puede formar a partir de un exceso de precursor de Al_2O_3 formador de la cerámica durante la fabricación de las fibras. En una forma de realización, tal fase residual y especialmente una fase residual de corindón, son preferidas según la presente invención, ya que esto puede mejorar aún más las propiedades mecánicas de las fibras de mullita.
- Otros materiales, que se pueden encontrar en las fibras de mullita conforme a la invención además de la mullita y el ZrO_2 cristalino son, por ejemplo, Y_2O_3 , Yb_2O_3 , HfO_2 , CeO_2 , así como otros óxidos de metales de transición o bien óxido de lantánidos.
- Las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 de la presente invención se caracterizan especialmente por una mejora en la fuerza máxima de tracción y la elongación máxima en el ensayo de flexión. Por lo tanto, las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 de la presente invención preferiblemente tienen una fuerza máxima de tracción, determinada en un haz de fibras de 468 filamentos con un grosor de aproximadamente 10 μm a una velocidad de prueba de 5 mm/min en una polea fija con un diámetro de 2,5 mm, de al menos 12,0 N, especialmente de al menos 14,0 N y en particular preferiblemente de al menos 15,0 N. Adicionalmente o alternativamente, las fibras tienen valores de elongación máxima de tracción de al menos 1,5 %, en particular de al menos 1,6 % y en particular preferiblemente del 2,0 %. Para obtener detalles adicionales sobre la determinación de la fuerza máxima de tracción y la elongación máxima de tracción, se hace referencia a la información en la sección de ejemplos.
- Tal como se ha aclarado anteriormente, las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme a la invención, pueden ser fabricadas mezclando las sustancias de partida necesarias para las fibras, mediante el hilado posterior para fabricar las fibras verdes, el calcinado y el sinterizado de las fibras. Debido a ello otro aspecto adicional de la invención aquí descrita hace referencia a un procedimiento para fabricar fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 que comprende las etapas siguientes:
- (i) Fabricación de una solución de hilado a base de un precursor de SiO_2 formador de cerámica, un precursor de Al_2O_3 formador de cerámica, un polímero orgánico soluble en agua, un precursor de ZrO_2 formador de cerámica y si fuera preciso un estabilizador, donde se emplea éste en particular como solución con el precursor de ZrO_2 formador de cerámica al utilizar un estabilizador,
 - (ii) Si es preciso, evaporación parcial del agua de la solución de hilado, para fabricar una masa de hilado con una viscosidad de cizallamiento cero de al menos 150 Pa.s, en particular del orden de 180 hasta 350 Pa.s, (determinada respectivamente a 25°C),
 - (iii) Hilado en seco de la masa de hilado preservando las fibras verdes
 - (iv) Calcinación de las fibras verdes con la formación de fibras de precursor inorgánico, de forma que los componentes volátiles son eliminados pirolíticamente y
 - (v) Sinterizado de las fibras del precursor inorgánico con la formación de la fase de mullita para dar fibras de mullita reforzadas con ZrO_2

- En una primera etapa o fase (i), se prepara una solución de hilado que contiene todos los componentes de las futuras fibras de mullita, y además uno o varios polímeros solubles en agua para estabilizar temporalmente las fibras verdes y, opcionalmente, un estabilizador para estabilizar el precursor de ZrO_2 formador de cerámica en la solución de hilado. A través del proceso de calcinación realizado en la etapa (iv), los componentes inorgánicos y orgánicos

contenidos inicialmente en las fibras verdes, como especialmente el polímero, se eliminan pirolíticamente, es decir, se convierten en productos de descomposición gaseosos, que ya no están presentes en las fibras generadas.

- 5 Para poder estabilizar el precursor de ZrO_2 formador de cerámica, es preferible agregar el estabilizador a la solución del precursor de ZrO_2 formador de cerámica o bien mezclar una solución de estabilizador con una solución del precursor de ZrO_2 formador de cerámica.

- 10 La etapa (ii) es opcional, es decir, si por ejemplo, la solución de hilado fabricada en la etapa (i) ya presenta en (i) la viscosidad de cizalladura nula indicada, se puede excluir esta etapa. El objetivo de la etapa (iii) es el ajuste de una viscosidad adecuada para un hilado en seco. La viscosidad de cizalladura nula se determina en un contexto de la invención aquí descrita a 25°C con una geometría placa-placa con un diámetro de placas de 25 mm y una distancia escindible de 0,5 mm. Para ello se puede emplear por ejemplo un reómetro Physica MCR 301 de Anton Paar.

- 15 La etapa (i) del procedimiento descrito anteriormente puede llevarse a cabo como un proceso de un componente, donde una solución de hilado se puede fabricar a partir de los componentes indicados mezclando los componentes con agua. Es especialmente útil, particularmente cuando se desea incorporar un estabilizador para ZrO_2 a la solución de hilado, preparar una solución previa del estabilizador y del precursor de ZrO_2 formador de cerámica y luego mezclarla con los otros componentes de la solución de hilado.

- 20 En general es conveniente fabricar inicialmente una mezcla de componentes inorgánicos de la última solución de hilado y si es preciso del estabilizador opcional y a ésta añadir el polímero orgánico soluble en agua o bien una solución acuosa de la misma. En una configuración especialmente preferida la fabricación de la solución de hilado se realiza en la etapa (i) siguiendo los pasos o etapas:

- 25 (ia) Transformar un precursor de SiO_2 formador de una cerámica, así como un precursor de Al_2O_3 formador de una cerámica añadiendo agua en una solución acuosa de precursor de mullita y transformar un precursor formador de cerámica añadiendo agua, así como se diera el caso un estabilizador en una solución acuosa de precursor- ZrO_2 ,

- 30 (ib) Unificar la solución de precursor de mullita acuosa fabricada conforme a la etapa (ia) así como la solución de precursor de ZrO_2 acuosa fabricada conforme a la etapa (ia) en una solución de ZrO_2 -mullita-precursor,

(ic) Mezclar la solución de precursor de mullita- ZrO_2 acuosa formada en la etapa (ib) con un polímero orgánico soluble en agua formando una solución acuosa de hilado.

- 35 Para apoyar la cristalización se pueden añadir agentes de cristalización de mullita a la solución fabricada en la etapa (i) o bien en una de las etapas (ia) hasta (ic) del procedimiento, por ejemplo, como suspensión acuosa.

- 40 El precursor de ZrO_2 formador de cerámica, en el contexto de la presente invención, no está sujeto a restricciones relevantes, con la condición de que pueda convertirse en ZrO_2 de manera lo más completa posible durante el proceso de procesamiento en el procedimiento. Por lo tanto, el precursor de ZrO_2 formador de cerámica no debería contener componentes que no puedan convertirse en productos gaseosos durante el procesamiento (en condiciones oxidativas). Ejemplos de productos gaseosos pueden incluir halogenuros que se convierten en hidrocarburos halogenados.

- 45 En el caso del precursor de ZrO_2 formador de cerámica se trata preferiblemente de un compuesto de zirconio de fórmula $\text{Zr}(\text{O})_o\text{X}_{4-2o}$ donde $o=0-2$ y X es un ion halogenuro, un anión orgánico, preferiblemente alcoholato, o bien NO_3^- y donde el compuesto de zirconio para $o=2$ se presenta como sol de óxido de zirconio. Los iones halogenuro especialmente apropiados son el Br^- y Cl^- , de los cuales Cl^- es el preferido.

- 50 Un precursor de ZrO_2 formador de cerámica especialmente preferido es, por ejemplo, el óxido de dicloruro de zirconio (ZrOCl_2) y en particular el óxido de dicloruro de zirconio octahidrato.

- 55 Como se indicó anteriormente, para las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 de la presente invención, se prefieren contenidos de aproximadamente 2 a 15% en peso de ZrO_2 , especialmente de aproximadamente 3 a 10% en peso, y en particular preferiblemente de aproximadamente 3,5 a 10% en peso. En consecuencia, para el proceso descrito aquí, es preferible que la solución del precursor de ZrO_2 -Mullita contenga el precursor de ZrO_2 formador de cerámica en una cantidad que corresponda aproximadamente al 2-15% en peso, especialmente del 3-10% en peso, y en particular preferiblemente del 3,5-10% en peso, respecto a la cantidad total de fases a formar a partir de la solución de precursor, que incluyen ZrO_2 , Al_2O_3 y mullita. Debido a la presencia de diferentes contraiones o agua cristalina contenidos en los precursores cerámicos de ZrO_2 , la cantidad del precursor puede variar dentro de ciertos rangos para la producción de fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 . Sin embargo, una vez determinado un precursor de ZrO_2 específico, el experto en la materia puede ajustar fácilmente esta cantidad para lograr el contenido deseado de ZrO_2 en la fibra de cerámica.

- 65 También el precursor de Al_2O_3 soluble en agua, en el contexto de la invención, inicialmente está sujeto únicamente a la restricción de poder convertirse en Al_2O_3 de manera lo más completa posible (durante la calcinación), a partir del

cual se puede formar mullita en la reacción con SiO_2 durante el sinterizado. Como precursores de Al_2O_3 solubles en agua particularmente adecuados, se pueden mencionar las sales de aluminio de la fórmula $\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{X}_{(3n-m)}$, donde X es un ion haluro, NO_3^- o un anión orgánico como un alcoxi, y donde $n = 1$ o 2 y $m = 0$ a 5 . Un ion X particularmente preferido es un ion haluro, especialmente el Cl^- . Un precursor de Al_2O_3 soluble en agua especialmente preferido es el $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, en particular con 2,5 unidades de H_2O .

Para las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme a la invención es preferible a ser posible un elevado porcentaje de mullita. Respecto a ello, es preferible que la solución de precursor de mullita en un procedimiento antes descrito contenga precursor de Al_2O_3 soluble en agua en una cantidad que corresponda a aproximadamente un 71 hasta 80% en peso, preferiblemente un 73 hasta 78% en peso y en particular un 75 hasta 78% en peso, respecto a la cantidad total de partes de Al_2O_3 y SiO_2 en la fase de mullita que se generan de forma calculada frente a la solución de precursor. El dato "de forma calculada" equivale aquí al estado de que el Al_2O_3 y SiO_2 se encuentran en la fibra de mullita como mullita y no " Al_2O_3 " y " SiO_2 " como tal.

El precursor de SiO_2 soluble en agua está sometido en principio a las mismas restricciones que el precursor de Al_2O_3 . Los precursores de SiO_2 solubles en agua especialmente adecuados son el dióxido de silicio coloidal o bien un compuesto orgánico que contiene Si dispersable o soluble en agua como un silano, aminosilano o bien éster del ácido ortosilícico.

Para la fabricación de fibras con un alto contenido de mullita, es preferible que la solución de precursor de mullita contenga un precursor de SiO_2 soluble en agua en una cantidad que corresponda aproximadamente al 20-28% en peso, especialmente al 22-27% en peso, y en particular preferiblemente al 23-25% en peso, en relación con la cantidad total de Al_2O_3 y SiO_2 a formar a partir de la solución de precursor en la fase de mullita. En este contexto, la expresión "calculado" se refiere a lo explicado para el contenido correspondiente de Al_2O_3 .

El polímero orgánico soluble en agua sirve principalmente en el proceso descrito aquí como un aglutinante temporal para los componentes inorgánicos en las fibras verdes inicialmente generadas y como un agente que aumenta la viscosidad para el hilado. Dado que el polímero ya no está presente en las fibras cerámicas, la estructura específica del polímero no es esencial para el proceso. Como polímeros orgánicos solubles en agua particularmente adecuados, se pueden utilizar, por ejemplo, polivinilpirrolidona, alcohol de polivinilo y/o polietilenglicol, siendo la polivinilpirrolidona especialmente adecuada. Además, el polímero evita la formación de geles no deseados durante el hilado.

La cantidad de polímero orgánico soluble en agua a incluir en la solución de hilado se debe elegir preferiblemente de manera que se logre la viscosidad deseada y se asegure una estabilización adecuada de las fibras verdes hasta su procesamiento posterior. Es importante evitar una cantidad excesiva de polímero debido a razones de costo y porque mayores cantidades de polímero pueden provocar una mayor contracción de las fibras durante la calcinación. Una relación de peso de polímero respecto al contenido total de óxidos en la solución de hilado de 20:80 a 40:60, y en particular de 25:75 a 30:70, se puede considerar ventajosa.

Un control preferible de la viscosidad y de la estabilización de las fibras verdes se puede lograr mediante una elección adecuada del peso molecular del polímero soluble en agua. Es especialmente conveniente utilizar un polímero con un peso molecular (M_w) inferior a 200,000 g/mol, preferiblemente en el rango de aproximadamente 20,000 a 70,000 g/mol. La utilización de una mezcla de polímeros solubles en agua con diferentes pesos moleculares es particularmente ventajosa, donde se emplean un primer polímero con un peso molecular (M_w) de menos de 200,000 g/mol, especialmente en el rango de aproximadamente 20,000 a 70,000 g/mol, y un segundo polímero con un peso molecular (M_w) de más de 1,000,000 g/mol. Un segundo polímero particularmente preferido tiene un peso molecular (M_w) en el rango de 1,100,000 a 1,500,000 g/mol. Un material especialmente preferido para el primer y posiblemente el segundo polímero es la polivinilpirrolidona. Los respectivos pesos moleculares se determinan utilizando cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando estándares adecuados (por ejemplo, poliestireno).

En el caso del estabilizador para el precursor de ZrO_2 , que se emplea preferiblemente en la solución de hilado y en la solución de precursor de ZrO_2 , se trata convenientemente de un ácido carbónico, que se elige preferiblemente del grupo que comprende glicina, serina, cisteína, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido acético, ácido glicólico, ácido láctico, ácido succínico y/o ácido cítrico. En particular los estabilizadores preferidos son la glicina y la serina.

El proceso de calcinación en la etapa (iv) del procedimiento descrito anteriormente se lleva a cabo a una temperatura en la cual los precursores respectivos de ZrO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 se convierten en los óxidos respectivos, pero en la cual la mullita a generarse en última instancia aún no se forma. Además, durante la calcinación, se eliminan los componentes volátiles (es decir, especialmente el polímero y, si está presente, el estabilizador) por pirólisis. Las temperaturas favorables para estas conversiones, por lo tanto, para la etapa (iv), son preferiblemente del orden de aproximadamente 700 a 1000 °C, y especialmente de aproximadamente 850 a 900 °C.

Puesto que el calcinado y la eliminación pirolítica a ser posible completa de los componentes volátiles requiere en general algún tiempo, se pueden indicar los tiempos de 240 hasta 600 min y en particular de 300 hasta 400 min como periodo de tiempo apropiado para esta etapa. Para la calcinación se puede utilizar convenientemente un horno.

5 El sinterizado y la consiguiente transformación de las fibras precursoras inorgánicas en fibras de mullita tienen lugar a temperaturas más altas en un horno de tubo en comparación con el proceso de calcinación, preferiblemente a una temperatura en el rango de aproximadamente 1200 a 1600 °C, y especialmente de aproximadamente 1300 a 1500 °C. Dado que esta transformación generalmente ocurre relativamente rápido, suele ser suficiente que las fibras precursoras inorgánicas se expongan a estas condiciones durante un período de tiempo de preferiblemente 60 a 400 segundos, y especialmente de 180 a 300 segundos.

15 En las investigaciones en las que se basa la invención aquí descrita se ha averiguado que las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 fabricadas conforme al procedimiento anteriormente descrito se caracterizan por una distribución homogénea adecuada de la fase de ZrO_2 en las fibras, lo que también se ha observado para proporciones elevadas de ZrO_2 (en particular del 3% o más). AL mismo tiempo, estas fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 presentan unas propiedades mecánicas preferidas, como unos valores de fuerza de tracción máxima y de extensión de la fuerza de tracción máxima. Se cree que ambas observaciones están relacionadas. Conforme a ello se refiere otro aspecto de las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 , que se pueden fabricar o han sido fabricadas conforme al procedimiento descrito con anterioridad.

25 Además, el proceso descrito anteriormente ofrece la ventaja de que la formación de la mullita ocurre solo a las temperaturas más altas ($>1200^\circ\text{C}$) en comparación con la producción a partir de un sistema de precursores moleculares dispersos. Esto resulta en una mayor compactación del material antes de que se forme la mullita resistente al flujo. Por el contrario, cuando la formación de la mullita ocurre a temperaturas más bajas (por ejemplo, alrededor de 1000°C), la mullita se forma más temprano y contrarresta la compactación del material, lo que a menudo resulta en la formación de poros y, como consecuencia, propiedades mecánicas menos favorables.

30 Conforme a otro aspecto la presente invención hace referencia a fibras verdes formadoras de cerámica en forma de filamentos, como las que se obtienen o se han obtenido conforme a las etapas del proceso (i) hasta (iii) del procedimiento anteriormente descrito. La expresión "formador de cerámica" se refiere aquí a la propiedad de las fibras verdes de una transformación posterior en fibras de cerámica.

35 En otro aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 descritas anteriormente en materiales compuestos de matriz de fibra, es decir, en materiales en los que las fibras están incorporadas en un material de matriz circundante. Los materiales de matriz pueden ser poliméricos, metálicos o cerámicos, siendo preferidos los materiales metálicos y cerámicos debido a su mayor resistencia a altas temperaturas. Las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 de la presente invención pueden proporcionar a los materiales compuestos de matriz de fibra una mejora particular en la resistencia, rigidez y/o estabilidad a altas temperaturas. El uso generalmente implica la infiltración de las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 o de los tejidos producidos a partir de ellas con material de matriz líquido o fluidificado, o un precursor del mismo, seguido por la solidificación de la mezcla.

45 A continuación, se aclara todavía mas la presente invención con ayuda de los ejemplos, los cuales se basan en fines ilustrativos y no se interpretan como restrictivos para el alcance de protección de la invención.

Ejemplos

50 Las propiedades mecánicas de las fibras fabricadas en los ejemplos siguientes se han determinado tal como sigue:

La resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad (E) de las fibras se han determinado con un Favimat de la empresa Texttechno. Para ello, se sujetaron filamentos individuales con una longitud de sujeción de 25 mm entre dos abrazaderas de extracción y se midió su frecuencia de resonancia después de alcanzar la precarga de 0,25 cN/tex. Para ello, se utilizó el método de vibración integrado en el dispositivo de prueba, que calcula la densidad lineal de la fibra a partir de la frecuencia de resonancia, de la cual se determinó luego el diámetro de la fibra. La carga de los filamentos individuales se realizó a una velocidad de prueba de 1 mm/min. El software asociado al dispositivo de medición se utilizó para evaluar las pruebas de tracción. Para la evaluación, se utilizaron al menos 30 mediciones válidas. Las resistencias a la tracción se determinaron a partir del promedio aritmético de las resistencias a la tracción individuales, y se calcularon las resistencias de Weibull y el módulo de Weibull.

60 Los ensayos de flexión en haces de fibras recubiertas con 468 filamentos se realizaron en una máquina de prueba universal Zwick/Roell (Z010). Para el análisis, se utilizó el software testXpert®II. Los haces de fibras se doblaron sobre una polea fija con diámetros definidos de 2,0, 2,25 y 2,5 mm y se fijaron a un soporte. La longitud de sujeción fue de 10 cm, con una precarga de 40 cN. Los haces de fibras se estiraron a una velocidad de prueba de 5 mm/min y se midió la máxima fuerza de tracción y la máxima deformación a tracción hasta la rotura en la polea. Los valores

medios de las fuerzas máximas de tracción y las deformaciones máximas a tracción se calcularon a partir de al menos 15 mediciones.

Ejemplo 1: Fabricación de la fibra mediante ensayos de bobinado

- 5 Fabricación de la solución de hilado
- 10 En un matraz de vidrio, se colocó Locron L® como una solución al 50 % en peso de $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ en agua como precursor de Al_2O_3 y Levasil® como una solución al 30 % en peso de partículas de SiO_2 como precursor de SiO_2 . Además, se añadió, en relación a la cantidad de Locron L®, un 6 % en peso de una suspensión de núcleos de mullita acuosa al 5 % en peso. En otro matraz de vidrio, se disolvieron diferentes cantidades de cloruro de óxido de zirconio octahidratado $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ en agua desmineralizada con agitación y, si fuera necesario, se añadió hasta 1 equivalente de estabilizador, en relación a la cantidad de cloruro de óxido de zirconio octahidratado. La solución se agitó durante varios minutos para asegurar una completa disolución del estabilizador. Las soluciones precursoras se combinaron. Se añadió polivinilpirrolidona (PVP) K30 de bajo peso molecular (Sigma Aldrich) en una proporción de 95:5 % en peso con PVP de alto peso molecular (Sigma Aldrich, $M_w \sim 1.300.000$) con agitación. Las soluciones de hilatura se agitaron a temperatura ambiente con un agitador KPG hasta obtener una solución homogénea.

- 20 Para la fabricación de fibras se ajustaron las cantidades de precursores para Al_2O_3 y SiO_2 de manera que durante el procedimiento se ajustó un cociente molar de 3:2 de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. El cociente de pesos de óxido respecto a polímero en las masas de hilado fue de 70:30.

Fabricación de la masa de hilado

- 25 La solución de hilado obtenida se concentró a una presión reducida y bajo un proceso de rotación lento en un evaporador de rotación, hasta que se obtuvo una masa de hilado viscosa a temperatura ambiente (viscosidad de cizalladura cero η_0 de 222 Pa s a 25°C, determinada con un reómetro Physica MCR 301 de Anton Para con geometría placa-placa con un diámetro de placas de 25 mm y una distancia de hendidura de 0,5 mm).
- 30 Las masas de hilado así preparadas se sometieron a pruebas de bobinado. Para ello, se colocaron unos pocos gramos de la masa de hilado en un reloj de arena. Se colocó un hilo tirado verticalmente desde allí sobre una bobina que era accionada por un enrollador. La distancia entre la masa de hilado y el núcleo de la bobina era de 82 cm. Luego, se determinó la velocidad máxima de bobinado posible y el tiempo hasta que el hilo se rompió.
- 35 Los resultados de estas determinaciones, así como la proporción de ZrO_2 de la masa de hilado respectiva se muestran en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Proporción de ZrO_2 (% en peso)	Equivalente Estabilizador	η_0 (Pa s)	Contenido total de óxido (% peso)	Velocidad de bobinado max. (m/min)
1,0	-	223	31,8	22
3,0	-	202	31,3	22
3,0	0,3 ¹	202	31,1	22
5,0	-	200	32,2	16
7,0	0,5 ²	246	32,6	22
15,0	1,0 ¹	239	36,3	22-27,5

¹=glicina, ²=ácido cítrico

- 40 De la tabla 1 se deduce que con las distintas proporciones de ZrO_2 se pueden obtener velocidades de bobinado satisfactorias. Empleando glicina se pueden conseguir velocidades de bobinado todavía mejores en particular con altos contenidos de precursor de ZrO_2 en comparación con contenidos más bajos.

Ejemplo 2:

- 45 Fabricación de la solución de bobinado y de la masa de bobinado:

- 50 De manera análoga al ejemplo 1, se preparó una masa de hilado con una cantidad de precursores para Al_2O_3 y SiO_2 , que se ajustó para que durante el procesamiento se obtuviera una relación molar de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 3:2. La relación de peso de óxido a polímero en las masas de hilado fue de 70:30, con un contenido de ZrO_2 del 3% en peso, en relación con los óxidos de Al y Si. La proporción de PVP K30 de bajo peso molecular a PVP de alto peso molecular fue de 95:5 en peso. La masa de hilado se ajustó a una viscosidad de cizalladura nula de 222 Pa s a 25 °C, determinada con un reómetro Physica MCR 301 de Anton Paar con geometría de placa-placa con un diámetro de placa de 25 mm y una distancia de hendidura de 0,5 mm.

- 55 Fabricación de las fibras verdes:

Las masas de hilado fueron extruidas bajo presión con una bomba de hilado con un volumen de distribución de 2,4 cm³ /s a través de una placa de boquillas de 468 agujeros. Los diámetros de los agujeros de las boquillas eran de 100 µm cada uno, y las longitudes de los canales de 200 µm. Los haces de filamentos fueron retirados verticalmente hacia abajo a través de un conducto de hilado calentado. Posteriormente, las fibras fueron recogidas a una velocidad de hasta 160 m/min. Antes de la recolección de los filamentos continuos, se aplicó una preparación de hilado para lograr una unión de los filamentos individuales. Las fibras verdes obtenidas se almacenaron a una temperatura y humedad relativa definidas (22 °C, 36-38 % de humedad relativa).

Las fibras verdes fabricadas presentaban un contenido de agua del orden de 16 hasta 18% en peso. El contenido de agua se determinaba a través de una titulación de Karl-Fischer por evaporación a 140°C.

Fabricación de las fibras:

Las fibras verdes fabricadas se añadían inicialmente de forma continuada a un horno de paso continuo a temperaturas del orden de 700-1000°C durante un periodo de tiempo de 320 min. Seguidamente las fibras calcinadas se trasladaban a un horno de tubo largo de 4 m a temperaturas del orden de 1200-1600°C a una velocidad de paso de 2,5 m/min o bien de 2 m/min en fibras de cerámica. El tiempo de permanencia de las fibras en un horno de sinterizado era de unos 1,6 min.

Se muestra un difractograma de rayos X de las fibras obtenidas en la Figura 1. Todos los reflejos detectados pudieron ser asignados utilizando difractogramas de literatura. La fase principal puede ser identificada como mullita a través de los reflejos característicos de alta intensidad en $2\theta = 16,4, 25,9, 26,2, 40,8$ y $60,5^\circ$. Además, se detectó el reflejo característico de la modificación tetragonal de ZrO₂ con la mayor intensidad en $2\theta = 30,2^\circ$, que está ausente en ZrO₂ monoclinico y cúbico.

Para las fibras así obtenidas se determinaron las respectivas resistencias de Weibull σ_0 , las resistencias relativas de Weibull $\sigma_{0,rel}$, los módulos de Weibull (m) y los módulos E. Los resultados de estas investigaciones se muestran en la tabla 2 siguiente. Para la comparación se indican los valores correspondientes de fibras de mullita puras (es decir, sin ZrO₂):

Tabla 2

T(°C)	σ_0 (MPa)	$\sigma_{0,rel}$ (%)	m	Módulo E(GPa)
Velocidad de paso 2,5 mm/min				
RT	1359	100	11,8	200
1000	1340	99	5,6	196
1200	1316	97	6,1	209
1300	1225	90	5,8	217
Velocidad de paso 2,0 mm/min				
RT	1378	100	7,2	202
1000	1394	101	6,1	203
1200	1254	91	5,8	194
1300	1361	99	6,3	212
Fibras de mullita puras(comparación), velocidad de paso 2,5 m/min				
RT	1323	100	9,5	191
1000	1320	100	6,5	204
1200	1276	96	8,0	212
1300	1232	93	6,7	197

La comparación de las distintas fibras muestra para propiedades mecánicas equivalentes hasta ligeramente mejoradas para las fibras que contienen ZrO₂.

Los resultados de los ensayos de tracción por flexión se muestran en la tabla 3 siguiente:

Tabla 3

Diámetro Desviación (mm)	Fuerza de tracción máxima (N)		Extensión de la fuerza de tracción máxima (%)	
	Fibra de mullita pura (comparación)	Fibra de mullita con 3,0% de ZrO ₂	Fibra de mullita pura (comparación)	Fibra de mullita con 3,0% de ZrO ₂
2,0	6,3±1,2	10,9±1,5	0,7±0,2	1,2±0,2
2,25	8,4±1,4	12,2±2,3	0,8±0,2	1,3±0,4
2,5	11,6±2,1	16,9±1,8	1,3±0,4	2,0±0,3

- 5 Como se puede ver en la Tabla 3, las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 muestran propiedades mecánicas significativamente mejoradas (tensiones y deformaciones máximas a la tracción) en comparación con las fibras sin ZrO_2 . Estas mejoras tienen un efecto positivo en la procesabilidad textil de las fibras. Las mayores tensiones y deformaciones máximas a la tracción resultan en un trabajo de rotura significativamente mayor.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 en forma de filamentos continuos que se caracterizan por que contienen al menos un 0,1% en peso de ZrO_2 cristalino, donde las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 contienen al menos un 80% en peso de mullita cristalina.
2. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme a la reivindicación 1, que se caracterizan por que las fibras tienen un diámetro $> 5 \mu m$, y en particular del orden de 7 a $13 \mu m$.
- 10 3. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme a la reivindicación 1 o 2, que se caracterizan por que contienen un 3% hasta un 15% en peso y preferiblemente un 3 hasta un 10% en peso de ZrO_2 cristalino, más preferiblemente en la modificación tetragonal.
- 15 4. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracterizan por que contienen al menos un 85% en peso y en particular preferiblemente entre un 90 y un 97,5% en peso de mullita cristalina, y/o por que presenta tamaños de grano de ZrO_2 cristalino del orden de 10 hasta 60 nm, en particular de 20 hasta 35 nm.
- 20 5. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme al menos una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que, respecto a la cantidad total de Al_2O_3 y de SiO_2 , el 71 hasta el 80% peso, en particular el 73 hasta el 78% en peso y en particular preferiblemente el 75 hasta el 78% en peso contienen un porcentaje calculado de Al_2O_3 en la fase de mullita.
- 25 6. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme al menos una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que, la fase residual contiene Al_2O_3 cristalino o consta del mismo.
- 30 7. Fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme al menos una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que presentan una fuerza de tracción máxima de al menos 12,0 N, preferiblemente de al menos 14,0 N y en particular de al menos 15,0 N y/o una extensión de fuerza de tracción máxima de al menos un 1,5%, en particular de al menos 1,6% y en particular preferiblemente de $2,0 \pm 0,3\%$, determinada en un haz de fibras de 468 filamentos on un grosor de $10 \mu m$ en una velocidad de prueba de 5 mm/min en una desviación fija con un diámetro de 2,5 mm.
- 35 8. Método para la fabricación de fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que se caracteriza por que
 - (i) se fabrica una solución de hilado a base de un precursor de SiO_2 formador de cerámica, un precursor de Al_2O_3 formador de cerámica, un polímero orgánico soluble en agua, un precursor de ZrO_2 formador de cerámica y si fuera preciso un estabilizador, donde se emplea éste en particular como solución con el precursor de ZrO_2 formador de cerámica al utilizar un estabilizador,
 - (ii) el agua de la solución de hilado, si es preciso es evaporada parcialmente, para fabricar una masa de hilado con una viscosidad de cizallamiento cero de al menos 150 Pa.s, en particular del orden de 180 hasta 350 Pa.s, determinada respectivamente a $25^\circ C$, donde la viscosidad de cizallamiento cero se determina con geometría placa-placa con un diámetro de placas de 25 mm y una distancia de ranura de 0,5 mm.
 - (iii) La masa de hilado es sometida a un proceso de hilado en seco manteniendo las fibras verdes
 - (iv) Las fibras verdes son calcinadas con la formación de fibras de precursor inorgánico, de forma que los componentes volátiles son liberados pirolíticamente y
 - (v) Las fibras del precursor inorgánico son sinterizadas con la formación de la fase de mullita a fibras de mullita reforzadas con ZrO_2
- 40
- 45
- 50
- 55 9. Método conforme a la reivindicación 8, que se caracteriza por que el precursor de ZrO_2 soluble en agua equivale a un compuesto de zirconio de fórmula $Zr(O)_o X_{(4-2o)}$, donde $o = 0-2$ y X es un ion halogenuro, un anión orgánico, preferiblemente un alcoholato, o bien NO_3^- y donde el compuesto de zirconio para $o=2$ es un sol de óxido de zirconio, y/o la solución precursor de mullita contiene un precursor de ZrO_2 soluble en agua en una cantidad, que corresponde al 2 hasta el 15% en peso, y en particular el 3 hasta el 10% en peso de ZrO_2 , respecto a la cantidad total de la solución de precursor frente a las fases formadas por ZrO_2 , Al_2O_3 y mullita.
- 60 10. Método conforme al menos una de las reivindicaciones 8 o 9, que se caracteriza por que el precursor de Al_2O_3 soluble en agua equivale a una sal de aluminio de fórmula $Al_n(OH)_m X_{(3n-m)}$, donde X es un ion halogenuro, NO_3^- o un anión orgánico, preferiblemente el Cl^- y donde $n=1$ o 2 y $m=0-5$, y/o por que la solución de precursor de mullita contiene un precursor de Al_2O_3 soluble en agua en una cantidad, que corresponde al 71 hasta el 80% en peso, en particular aproximadamente un 73 hasta 78% en peso y en particular preferiblemente un 75 hasta un 78% en peso respecto a la cantidad total de la solución de precursor frente a las partes de SiO_2 , Al_2O_3 generadas en la fase de mullita.
- 65

- 5 11. Método conforme al menos una de las reivindicaciones 8 hasta 10, que se caracteriza por que el precursor de SiO_2 soluble en agua equivale a un dióxido de silicio coloidal o a un compuesto orgánico que contiene Si dispersable o soluble en agua, y/o por que la solución de precursor de mullita contiene un precursor de SiO_2 soluble en agua en una cantidad, que corresponde al 20 hasta el 28% en peso, en particular el 22 hasta el 27% en peso y preferiblemente un 23 hasta 25% en peso respecto a la cantidad total de la solución de precursor frente a las partes de Al_2O_3 y SiO_2 determinadas que se forman en la fase de mullita.
- 10 12. Método conforme al menos una de las reivindicaciones 8 hasta 11, que se caracteriza por que como polímero orgánico soluble en agua se emplea la polivinilpirrolidona, el alcohol de polivinilo, el óxido de polietileno, en particular, la polivinilpirrolidona, y/o por que la solución de hilado acuosa contiene un polímero orgánico soluble en agua en una proporción de peso de polímero respecto al contenido de óxido total de 20:80 hasta 40:60 y en particular de 25:75 hasta 30:70, y/o por que el polímero orgánico soluble en agua comprende un primer polímero con un peso molecular Mw inferior a 200.000 g/mol así como si fuera preciso un segundo polímero con un peso molecular Mw mayor de 1.000.000 g/mol, en particular en una relación del orden de 100:0 hasta 90:10.
- 15 13. Método conforme al menos una de las reivindicaciones 8 hasta 12, que se caracteriza por que la solución precursor acuosa de ZrO_2 contiene como estabilizador un ácido carbónico, elegido en particular de la glicina, serina, cisteína, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido acético, ácido málico, ácido succínico y ácido cítrico, en particular, preferiblemente en forma de glicina o serina.
- 20 14. Método conforme al menos una de las reivindicaciones 8 hasta 13, que se caracteriza por que las fibras verdes son calcinadas a una temperatura de 700 hasta 1000°C y preferiblemente de 850 hasta 900°C con la liberación pirolítica de componentes volátiles, en particular durante un periodo de tiempo de 240 hasta 600 min y preferiblemente de 300 hasta 400 min, y/o por que las fibras de precursor inorgánicas son sinterizadas manteniendo las fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 a una temperatura de 1200 hasta 1600°C y preferiblemente de 1300 hasta 1500°C, en particular durante un periodo de tiempo de 60 hasta 400 segundos y preferiblemente de 180 hasta 300 segundos.
- 25 15. Fibras verdes formadoras de cerámica en forma de filamentos, que se obtienen según las etapas del método (i) hasta (iii) conforme al menos una de las reivindicaciones 8 hasta 14.
- 30 16. Utilización de fibras de mullita reforzadas con ZrO_2 conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 17 en materiales compuestos de matriz de fibra, en particular con matriz polimérica, metálica o cerámica, en especial para mejorar la resistencia, rigidez y/o estabilidad a alta temperatura.
- 35

Figura 1

