



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 183 461**

51 Int. Cl.:

C04B 41/87 (2006.01)

C04B 35/628 (2006.01)

C04B 35/80 (2006.01)

D01F 11/12 (2006.01)

C22C 47/00 (2006.01)

C23C 16/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **99112209 .4**

96 Fecha de presentación : **25.06.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **0967190**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.1999**

54

Título: **Procedimiento para la fabricación de fibras cortas recubiertas.**

30

Prioridad: **27.06.1998 DE 198 28 843**

45

Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.03.2003**

45

Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **18.05.2010**

45

Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **18.05.2010**

73

Titular/es: **Daimler AG.
Mercedesstrasse 137
70327 Stuttgart, DE**

72

Inventor/es: **Linn, Horst;
Rebstock, Kolja;
Emig, Gerhard;
Gerhard, Helmut;
Popovska, Nadejda y
Wunder, Volker**

74

Agente: **Cobo de la Torre, María Victoria**

ES 2 183 461 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de fibras cortas recubiertas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de unas fibras cortas recubiertas así como a las fibras cortas fabricadas según este procedimiento, de acuerdo con los preámbulos de las reivindicaciones de patente 1) y 2), respectivamente.

10 Las fibras cortas son empleadas sobre todo para la fabricación de unas materias compuestas reforzadas de fibras como, por ejemplo, las materias compuestas de cerámica reforzadas de fibras (CMC) y las materias compuestas de matriz metálica reforzadas de fibras (MMC). El refuerzo con fibras tiene por efecto una ductilización y, por consiguiente, una mayor tolerancia de la matriz de la materia compuesta contra unos deterioros. Por regla general, las fibras empleadas para esta finalidad, han de estar provistas, de forma omnidireccional, de una capa protectora. Esta capa protectora es aplicada sobre la fibra, por ejemplo, mediante un recubrimiento CVD (Chemical Vapour Deposition - deposición química por vapor) o por la sumersión en un baño, y la misma sirve para impedir una reacción de las fibras con la matriz de la materia compuesta (cerámica o metal). En la medida de lo posible, las fibras han de estar incrustadas en la materia compuesta sin modificación alguna o sin daños, con el objeto de conseguir la óptima ductilización. Las fibras cortas son especialmente bien apropiadas para la fabricación de unas materias compuestas reforzadas de fibras, habida cuenta de que las mismas se introducen en la materia compuesta de una manera desordenada en las tres direcciones del espacio, de tal modo que se obtenga una materia compuesta con las propiedades de un material isótropo.

25 En un principio, las fibras recubiertas ya están conocidas como tales, por ejemplo, a través de las Solicitudes de Patente Núms. Daim 28 320 y Daim 27 704 de la Solicitante, las cuales son de una anterior fecha de prioridad y no están publicadas todavía. También es conocida ya como tal la técnica del recubrimiento de tipo CVD y del recubrimiento por baño de inmersión. Hasta ahora, sin embargo, solamente han sido recubiertas las fibras de tipo sinfín, pero no así las fibras cortas. Esto es debido al hecho de que las fibras, que están en el mercado, se presentan en la forma de haces de fibras, que están recubiertas de una sustancia encoladora, con el fin de asegurar la cohesividad del haz de fibras. Previo al recubrimiento por el proceso CVD, las haces de fibras tienen que ser desprovistas de la sustancia encoladora, por lo que el haz de fibras se deshace y las fibras pueden ser recubiertas de manera omnidireccional. En las fibras de tipo sinfín, el desencolado es efectuado de manera térmica; en este caso, las fibras continuas son desbobinadas de forma ininterrumpida de una bobina del material, son pasadas por un horno para seguidamente ser bobinadas de nuevo sobre una bobina del material. De este modo, resulta que también pueden ser manipuladas las fibras individuales procedentes del desencolado.

35 En el caso de las fibras cortas, sin embargo, no existe esta posibilidad. Como consecuencia del desencolado, las haces de fibras se descomponen en unas fibras o en unos filamentos individuales desordenados, que ya no pueden ser manipulados. Por consiguiente, para la fabricación de unas fibras cortas recubiertas, en primer lugar, se han recubierto, tal como anteriormente descrito, las fibras continuas desencoladas, que luego son cortadas en fibras cortas. Otra alternativa consistiría en recubrir las haces de las fibras cortas de forma directa, es decir, sin desencolar las mismas. 40 La primera alternativa tendría el inconveniente de que los puntos del corte se encuentren sin recubrimiento, es decir, sin protección, por lo que los mismos podrían entrar en reacción con la matriz de la materia compuesta y estarían expuestos a un ataque de oxidación. La segunda alternativa tendría el inconveniente de que la sustancia encoladora podría actuar de forma perturbadora sobre las propiedades del material de la resultante materia compuesta y reforzada de fibras. A pesar de ello, el recubrimiento directo de unas fibras cortas desencoladas ha sido muchas veces intentado 45 y propuesto; hasta ahora, sin embargo, el mismo no ha podido ser realizado.

50 Por lo tanto, la presente invención tiene el objeto de proporcionar un procedimiento de la clase antes mencionada, por medio del cual también unas fibras cortas pueden ser desencoladas y ser recubiertas de forma omnidireccional con el proceso de CVD, y a través del cual asimismo puedan ser recubiertas - en los puntos del corte - las fibras cortas, que son fabricadas por el corte de las fibras de tipo sinfín recubiertas.

De acuerdo con la presente invención, este objeto se consigue por medio de las características de las reivindicaciones de patente 1) y 2), respectivamente.

55 Por consiguiente, según la presente invención está previsto que las haces de fibras cortas, recubiertas de una sustancia encoladora, sean expuestas - dentro de un reactor - a un campo de ondas de alta frecuencia. Durante la entrada de las haces de fibras cortas en la zona de ondas del reactor, la capa encoladora adherente es descompuesta, de golpe, en unos productos gaseiformes. La fase gaseosa, que se produce, separa las fibras individuales adicionalmente. A continuación, las fibras, individualizadas de este modo, son expuestas a por lo menos un medio de recubrimiento, que está presente en la fase gaseosa, y las mismas son recubiertas por el proceso CVD dentro del campo de ondas de alta frecuencia. 60

65 El procedimiento de ta presente invención también permite recubrir, por sus puntos de corte, aquellas fibras cortas que de las fibras continuas recubiertas son fabricadas por el corte de éstas últimas. En este caso, las fibras también son recubiertas por el proceso de CVD - dentro de un campo de ondas de alta frecuencia - con por lo menos un medio de recubrimiento, que está presente en la fase gaseosa. De este modo, resulta que los puntos del corté son sellados, por lo que los mismos ya no pueden entrar en reacción con la matriz de la materia compuesta y, al mismo tiempo, se encuentran protegidos contra la oxidación.

ES 2 183 461 T5

Por lo tanto, gracias al procedimiento de la presente invención existe ahora, por primera vez, la posibilidad de recubrirse las fibras cortas de una manera directa y omnidireccional. El procedimiento según la presente invención no es específico para un tipo de sustrato, es decir, que pueden ser recubiertas las fibras de toda clase.

5 Las fibras cortas y recubiertas de manera omnidireccional, las cuales pueden ser fabricadas con el procedimiento de la presente invención, se encuentran protegidas contra una reacción con la matriz de la materia compuesta, por lo que las mismas son alojadas en esta matriz sin ninguna modificación química. El recubrimiento actúa como una barrera
10 contra la difusión y la reacción. Por consiguiente, la resultante materia compuesta se distingue por unas perfeccionadas propiedades mecánicas, sobre todo por una mayor ductibilidad y, por lo tanto, por una más elevada resistencia y una mayor tolerancia con respecto a los deterioros. El recubrimiento mejora, además, la capacidad de impregnación de las superficies de las fibras a través de la matriz. Esto hace posible conseguir una mayor parte proporcional volumétrica del componente de fibras en la materia compuesta, sobre todo al tratarse de las materias compuestas de cerámica. Es así, además, que las fibras individuales están ahora distribuidas de una manera más homogénea dentro de la matriz
15 que las haces de fibras empleadas hasta la presente. Durante la fabricación de unas materias compuestas de matriz metálica por la infiltración a presión de gas del material fundido, como consecuencia de la mejorada capacidad de impregnación, la presión de la infiltración puede ser bajada hasta aproximadamente una décima parte del valor actual.

Unas convenientes ampliaciones de la forma de realización se pueden desprender de las reivindicaciones secundarias. De forma preferente, son empleadas unas fibras de carbono, sobre todo unas fibras de carbono procedentes de
20 reciclajes. Por medio del procedimiento de la presente invención, es así que aquellas fibras de un reciclaje, las cuales son obtenidas por el triturado de los materiales plásticos reforzados de fibras, pueden ser desprovistas de la matriz de material plástico, la cual está adherida en las mismas. A este efecto, resulta muy apropiado un tratamiento combinado de ondas de alta frecuencia, de ondas de ultrasonido y/o de ondas de choque.

25 Según otra conveniente ampliación de la forma de realización está previsto que las haces de fibras cortas, que están recubiertas de una sustancia encoladora o de una matriz de material plástico, sean, en primer lugar, sometidas - antes de su entrada al campo de ondas de alta frecuencia - a un esponjamiento mecánico. Con ello queda facilitado el subsiguiente descolado.

30 Como ondas de alta frecuencia son empleadas con preferencia unas microondas.

La capa protectora puede estar constituida por una capa de pirocarbono, de silicio carburo y/o de silicio, pero también por unas capas de titanio nitruro, de titanio carburo y/o de titanio carbonitruro. Por medio del procedimiento
35 según la presente invención, las fibras cortas de carbono pueden ser recubiertas con una capa de pirocarbono así como con una capa de silicio carburo, que está graduada de carbono y/o graduada de silicio o bien con una capa de titanio carbonitruro, que está graduada de carbono y/o de nitrógeno. De forma preferente, estas capas son separadas, en una fase del recubrimiento, por una variación en los parámetros de la incrustación.

40 Para la fabricación de unos recubrimientos con contenido en silicio es empleado, por ejemplo, el metiltriclorosilano/hidrógeno como el medio de recubrimiento. Para la fabricación de los recubrimientos con contenido en titanio está apropiado, como medio de recubrimiento, por ejemplo, el tetracloruro de titanio con nitrógeno - y, dado el caso, con el metano - dentro del hidrógeno.

45 El espesor del recubrimiento puede ser controlado a través del tiempo, durante el cual la fibra permanece dentro del reactor. Esto es de gran ventaja, por ejemplo, al tratarse del sellado de los puntos de corte en las fibras cortas, que de forma convencional han sido obtenidas de unas fibras continuas recubiertas, toda vez que para el sellado es suficiente un recubrimiento fino de estos puntos del corte.

50 A continuación, se describen con más detalles algunos ejemplos para la realización de la presente invención, los cuales están representados en los planos adjuntos, en los que:

La Figura 1 muestra la vista esquematizada de un dispositivo para la fabricación de fibras cortas - recubiertas en el sentido omnidireccional - a partir de unas haces de fibras cortas;

55 La Figura 2 indica la vista esquematizada de un dispositivo para el esponjamiento mecánico de las haces de fibras cortas;

La Figura 3 muestra la vista esquematizada de un tubo de reactor;

60 La Figura 4 indica la vista esquematizada de la inclinación del tubo de reactor;

La Figura 5 muestra la vista esquematizada de un dispositivo para la fabricación de unas fibras cortas - recubiertas en el sentido omnidireccional - a partir de unas fibras continuas;

65 Las Figuras 6a hasta 6c representan unas tomas foto-microscópicas de unas fibras cortas de carbono, que se encuentran en el mercado; sin ningún tratamiento, con un tratamiento mecánico y con un tratamiento por microondas, respectivamente;

ES 2 183 461 T5

Las Figuras 7a hasta 7c representan unas tomas foto-microscópicas de unas fibras cortas de carbono procedentes de un reciclaje; sin ningún tratamiento, con un tratamiento mecánico y con un tratamiento por microondas, respectivamente;

5 Las Figuras 8a y 8b representan unas fotografías de tipo REM de unas fibras cortas de carbono, recubiertas de titanio nitruro (Figura 8a) y de silicio carburo (Figura 8b);

Las Figuras 9a y 9b representan unas fotografías de tipo REM de unas materias compuestas de cerámica reforzadas con fibras cortas no recubiertas (Figura 9a) así como con fibras cortas recubiertas (Figura 9b);

10

La Figura 10 indica un diagrama de tensión dilatación de unas cerámicas con y sin fibras de refuerzo; mientras que

La Figura 11 muestra un diagrama de las propiedades mecánicas de las materias compuestas de matriz metálica, reforzadas con unas fibras continuas.

15

La Figura 1 indica una vista esquematizada de un dispositivo 1 para la realización del procedimiento de la presente invención. El dispositivo 1 sirve para el recubrimiento omnidireccional de las fibras cortas procedentes de unas haces de fibras cortas. El dispositivo 1 posee un depósito de reserva 10 para las haces de fibras cortas, el cual está equipado con un dispositivo neumático de cambio de colector 11. Este depósito de reserva 10 puede estar provisto de un mecanismo de vibración, que mantiene las haces de fibras en movimiento. A continuación del depósito de reserva 10 está previsto un dispositivo 20 para el esponjamiento mecánico de las haces de fibras cortas. El dispositivo 20 también puede comprender un mecanismo de vibración y está unido - por medio de un canal de aportación 21 para la entrada de las haces de fibras - con el depósito de reserva 10, y el mismo desemboca - a través de una abertura de paso giratoria 22 para la salida de las haces de fibras - en el propio reactor 30, que tiene forma de un tubo de reactor giratorio y dentro del cual las haces de fibras son recubiertas en el sentido omnidireccional según el procedimiento de la presente invención. Por su extremo superior 30a, en la cercanía de la abertura de paso giratoria 22, este reactor 30 posee una abertura 31 para la evacuación del gas de reacción y, por su extremo inferior 30b, el reactor tiene otra abertura 32 para la aportación del gas de reacción. El reactor 30 puede ser intercambiado dentro del dispositivo 1 como, por ejemplo, por otro reactor con unas medidas diferentes. Además, en el reactor 30 desemboca, por su extremo inferior 30b, en una salida de material 33, que une el reactor 30 con un dispositivo de recogida 40 para las fibras ya recubiertas de forma omnidireccional. También el dispositivo de recogida 40 está equipado con un dispositivo neumático de cambio de colector 41. Los dispositivos de cambio de colector, 11 y 41, sirven para asegurar el vacío, que dentro del reactor 30 es necesario para efectuar el recubrimiento por el proceso CVD así como para impedir la entrada de gas extraño al reactor 30.

35

La Figura 2 muestra la vista esquematizada del dispositivo 20 para el esponjamiento mecánico de las haces de fibras. Este dispositivo tiene por modelo las máquinas cardadoras de fibras, conocidas en la industria textil. Este dispositivo se compone, en lo esencial, de una carcasa 23 con un ensanchamiento en la forma de embudo 24, en el cual desemboca el canal de aportación 21 para la entrada de las haces de fibras. Dentro de la carcasa y a la misma altura de la desembocadura 24 está dispuesto un rodillo de agujas de alimentación 25, que gira lentamente por su eje longitudinal 25' en el sentido de las manecillas del reloj, que en el ejemplo de realización está indicado por la flecha A. La velocidad de giro ni es, según este ejemplo de realización, de aproximadamente 5 hasta 10 revoluciones/min.. Directamente al lado del rodillo de agujas de alimentación 25 está dispuesto un rodillo de agujas de recepción de giro rápido 26. El rodillo de agujas de recepción 26 gira, en el sentido contrario al rodillo de agujas de alimentación 25, por su eje longitudinal 26', es decir, según el ejemplo de realización, en el sentido contrario de las manecillas del reloj, aquí indicado por la flecha B. La velocidad de giro n₂ es claramente más elevada que la velocidad de giro n₁ y la misma es, según el ejemplo de realización, de aproximadamente 5.000 hasta 10.000 revoluciones/min. Los dos rodillos están equipados con unas agujas rígidas de acero afinado 27. La distancia entre los mismos, es decir, la distancia entre los dos ejes de giro, 25' y 26', es variable y puede ser ajustada por el experto en función de las necesidades. La configuración del dispositivo 20, esto es la anchura de los rodillos, 25 y 26, la distancia entre los rodillos, la velocidad de rotación y la densidad de su equipamiento con las agujas de acero afinado 27, puede ser adaptada por el experto a la naturaleza y a la cantidad de las haces de fibras cortas que han de ser procesadas. En lugar de los rodillos de agujas, también puede pensarse en unos rodillos con unas piezas postizas en forma de dientes, de regletas, de púas y/o de otras formas similares.

55

La abertura de paso giratoria 22 desemboca, a la misma altura del rodillo de agujas de recepción 26, en la carcasa 23 del dispositivo 20. La abertura de paso giratoria 22 está dispuesta aproximadamente en ángulo recto al canal de aportación 21.

60

La Figura 3 indica la vista esquematizada del reactor 30. El reactor 30 es, propiamente dicho, un tubo de reactor giratorio, y el mismo está hecho de un material, que no se acopla a las microondas como, por ejemplo, el óxido de aluminio Al₂O₃, el cuarzo o el teflón. Un material apropiado es, por ejemplo, el "alsint", una cerámica de óxido de corindón sinterizada (Al₂O₃).

65

En la cara interior 31 del reactor 30 están dispuestos unos topes de arrastre de fibras 32. Los topes de arrastre de fibras 32 pueden ser de unas configuraciones diferentes como, por ejemplo, en la forma de nervios, de arqueados, de estrechamientos o de otras formas similares.

ES 2 183 461 T5

Los topes de arrastre de fibras 32 pueden estar situados de manera autoestable para entrar en el tubo del reactor 30, pero también pueden estar dispuestos para girar en el sentido contrario al giro del reactor 30. Tal como esto está indicado en la Figura 4, el reactor 30 se encuentra preferentemente inclinado por un ángulo de inclinación "a" con respecto a la línea horizontal, y el mismo tiene una longitud "l". El reactor 30 gira por su eje longitudinal 30', en dirección de la flecha C, con una velocidad de rotación n_3 . El tiempo de permanencia de las fibras o haces de fibras, que se han de procesar dentro del reactor, puede ser controlado por el experto por medio de la longitud "l", del ángulo de inclinación "a" y de la velocidad de rotación n_3 .

El calentamiento del reactor es llevado a efecto a través de un campo de ondas de alta frecuencia, preferentemente por un campo de microondas. Una forma de realización de este método, concretamente ta combinación de un calentamiento por microondas con un campo homogéneo según el principio de un horno continuo de microondas con un tubo de procesamiento transparente a las microondas, está descrita en la Patente Alemana Núm. DE 37 06 336 C1. Un calentamiento comparable está descrito, además, en la Patente Internacional PCT Núm. WO 94/26077. De forma adicional, puede estar previsto un calentamiento auxiliar del proceso como, por ejemplo, por medio de una calefacción por inducción y de un susceptor y/o un calefactor por radiación, acoplador de las microondas.

Un apropiado horno continuo de microondas está descrito, a título de ejemplo, en la Solicitud de Patente que se adjunta; la cual es de una prioridad anterior y no está publicada todavía.

Según el ejemplo de realización, unas fibras cortas con una longitud de aproximadamente 3 hasta 10 mm., han sido recubiertas de la siguiente manera. Unas haces de fibras cortas del mercado, provistas de una sustancia encoladora, o unas haces de fibras procedentes de un reciclaje, han sido aportadas al dispositivo 20 desde el depósito de reserva 10 y a través del canal de aportación 21. A causa del movimiento de los rodillos, 25 y 26 (velocidades de rotación: n_1 : 6 giros/min; n_2 : 6.000 giros/min.) así como por la acción de las agujas 27, las haces de fibras son transportadas y son esponjadas mecánicamente.

Por el extremo del rodillo de agujas de recepción 26, las haces de fibras esponjadas - favorecidas por la fuerza centrífuga y por la más reducida presión y, dado el caso, asistidas por una corriente de gas inerte - caen a la abertura de paso giratoria 23 y desde aquí pasan al interior del reactor 30.

El reactor 30 tenía un ángulo de inclinación "a" de 45 grados así como una velocidad de rotación n_3 de 5 hasta 10 revoluciones/min.

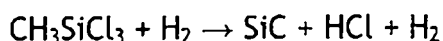
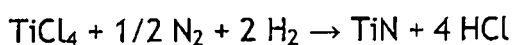
Por el interior del reactor 30 se había constituido un campo de microondas. A través de la abertura 32, se aportaba simultáneamente un gas de reacción al interior 30, el cual salía otra vez por la abertura 31. Durante la entrada de las haces de fibras en la zona de microondas, la sustancia encoladora adherida (en las haces de fibras del mercado) y la matriz adherida (en las haces de fibras procedentes del reciclaje) han sido descompuestas de golpe en unos productos gaseiformes, de tal modo que las fibras individuales se han separado entre sí.

La fase gaseosa, que se producía, separaba las fibras individuales de forma adicional. A continuación, las fibras individuales han sido recubiertas por el proceso de CVD con el gas de reacción. A este efecto, el reactor 30 es calentado por la calefacción de microondas con un campo homogéneo y/o mediante un calentamiento por inducción.

A través de la salida de material 33, las fibras individuales recubiertas pasan desde el reactor 30 al dispositivo de recogida 40.

Para la individualización de las fibras desde las haces de fibras también puede ser empleado un tratamiento combinado de microondas, de ondas de ultrasonido y/o ondas de choque. Con unos prolongados tiempos de permanencia dentro del reactor 30 (como, por ejemplo, con una mayor longitud "l" y/o con un más pequeño ángulo de inclinación "a"), resulta conveniente la aplicación de unas ondas de choque, por la que las fibras son mantenidas en suspensión dentro del reactor 30.

Las condiciones de la reacción pueden variar en función de la clase de fibras y del deseado recubrimiento. Para las fibras cortas de carbono se ofrecen sobre todo unos recubrimientos de titanio nitruro (Gas de reacción: $\text{TiCl}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$); el pirocarbono (Gas de reacción: H_2/CH_4); el silicio carburo (Gas de reacción: $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{MTS})/\text{H}_2$), o las capas graduadas de C/SiC/Si (Gas de reacción: $\text{CH}_3\text{SiCl}_3(\text{MTS})/\text{H}_3$). En el caso de un recubrimiento con titanio nitruro o de silicio carburo, se producen las reacciones siguientes:



Las condiciones de reacción para los diferentes tipos de capa están indicadas, a título de ejemplo, en la Tabla 1 relacionada a continuación.

ES 2 183 461 T5

Las Figuras 6a hasta 6c muestran unas tomas foto-microscópicas de las haces de fibras de carbono - que se encuentran en el mercado y que están provistas de una sustancia encoladora - en su estado en bruto (Figura 6a), después de un esponjamiento mecánico (Figura 6b) así como al término de la individualización de las fibras dentro del campo de microondas (Figura 6c).

Las Figuras 7a hasta 7c indican unas fotografías correspondientes de unas haces de fibras de carbono procedentes de un reciclaje. Se puede apreciar claramente el esponjamiento de las haces de fibras y la individualización de las fibras. La individualización de las fibras tiene por efecto que cada una de las fibras pueda ser recubierta, de forma omnidireccional, por el proceso de CVD.

TABLA 1

Capa	TiN	Piro-C	C/SiC/Si	SiC
Temperatura (Grados C)	1150	1250	900-1200	1000
P _(total) (bar)	1	0,1-1	1	1
H ₂ /N ₂	4	-	-	-
H ₂ /CH ₄	-	3	-	-
H ₂ /MTS	-	-	8	4
Fracción molar educto	0,02	0,05	0,06	0,06
V _(corriente) (CM/S) (NB)	4	3	4	4

Las Figuras 8a y 8b muestran unas fibras recubiertas según la presente invención, concretamente con una capa de TiN (Figura 8a) y con una capa de SiC (Figura 8b). Las capas tienen un espesor de 15 hasta 30 nm. Las mismas son continuas, estancas y emulan la superficie de las fibras.

Por una variación en los parámetros de separación - sobre todo en la temperatura así como en la composición de la mezcla del gas de reacción - sobre las fibras pueden ser aplicadas, en una fase de recubrimiento, unas capas graduadas. Por capas graduadas se han de entender aquellas capas que, en cuanto a su composición, pasan del carbono puro al silicio carburo y de éste al silicio puro. O bien pasan del titanio carburo al titanio nitruro a través del titanio carbonitruro. En este caso, una variación en los parámetros de la reacción favorece la transición continua entre las composiciones individuales, habida cuenta de que las variaciones en la temperatura tienen lugar de una manera relativamente lenta dentro de la gama de los minutos.

La modificación en la mezcla del gas de reacción es efectuada dentro de unos pocos segundos por la variación en las corrientes de volumen durante la aportación del gas de reacción dentro de los diferentes tramos del reactor. Con ello se produce, asimismo, una transición continua entre las composiciones individuales.

Por consiguiente, el experto puede adaptar - por una variación en la composición química de las capas separadas - la interfase de las materias compuestas, reforzadas con fibras, a la matriz que sea empleada. Sobre las fibras de carbono pueden ser separadas, por ejemplo, unas capas de silicio carburo graduadas de C y/o Si desde MTS/H₂ y/o unas capas de titanio carbonitruro graduadas de C y/o de N desde TiCl₄/CH₄/N₂/H₂.

En las Tablas 2 y 3 se indican las composiciones químicas de las graduadas capas de silicio carburo (Tabla 2) y de las capas graduadas de titanio carbonitruro (Tabla 3) en función de las condiciones de la separación.

ES 2 183 461 T5

TABLA 2

Temperatura °C	Proporción entre	Composición de capa
	H_2/MTS	
900	2	SiC
900	4	SiC + Si
900	8	Si
1050	2	SiC + C
1050	4	SiC
1050	8	SiC + Si
1200	2	C
1200	4	SiC + C
1200	8	SiC

TABLA 3

Temperatura °C	Composición del Gas de reacción	Composición de la capa
1000	$TiCl_4/CH_4/N_2/H_2$	$TiC_{0,3}N_{0,7}$
1100	$TiCl_4/CH_4/N_2/H_2$	$TiC_{0,7}N_{0,3}$
1200	$TiCl_4/N_2/H_2$	TiN
1050	$TiCl_4/CH_4/N_2/H_2$	TiCN
1100	$TiCl_4/CH_4/N_2/H_2$	$TiC_{0,7}N_{0,3}$
1100	$TiCl_4/CH_4/H_2$	TiC

La Figura 5 indica otro dispositivo 50 para la fabricación de las fibras cortas, recubiertas de forma omnidireccional y procedentes de unas fibras continuas o de tipo sinfín.

El dispositivo 50 está dispuesto a continuación de una conocida instalación de recubrimiento de CVD para las fibras continuas, en la que las fibras son pasadas, en primer lugar, de forma continua por un horno de resistencia para efectuar la operación descolante y luego son pasadas a través de un horno de rayos infrarrojos para el recubrimiento según el proceso CVD.

El horno de rayos infrarrojos se encuentra unido, a través de su desembocadura 52, con la carcasa 51 del dispositivo 50. En la cercanía de la desembocadura 52 está previsto un rodillo 53, en el cual son bobinadas parcialmente las fibras continuas recubiertas, que están representadas por la línea 59.

ES 2 183 461 T5

Las fibras continuas 59 son conducidas seguidamente, por medio de un embudo de conducción 54, hacia un dispositivo de corte 55, que está equipado con una cuchilla 56 y en el cual las fibras continuas son cortadas para constituir unas fibras cortas. Las fibras cortas caen - a través de un embudo de guía 57 - al interior de un reactor de recubrimiento posterior 60, con un tubo de reactor 61, que está dispuesto en el sentido vertical.

Este reactor de recubrimiento posterior 60 posee - por su extremo superior 60a, que está dirigido hacia el dispositivo de corte 55 - una salida 62 para el gas de reacción, y el mismo posee, por su extremo inferior 60b, una entrada 63 para el gas de reacción.

El tiempo de permanencia de las fibras cortas es controlado por medio de la longitud del tubo de reacción 61. A continuación del reactor de recubrimiento posterior 60 está situado un dispositivo de recogida 64.

Según el ejemplo de realización, las fibras cortas, recubiertas de forma omnidireccional, han sido fabricadas de la siguiente manera a partir de unas fibras de tipo sinfín. Las fibras continuas de carbono (Tenax HTA 5331, con 6000 filamentos, de la Firma Comercial Akzo) han sido sometidas a la operación descolante en un horno de resistencia, a 900 grados C. y dentro de la corriente de gas inerte, y las mismas han sido recubiertas, a continuación, dentro de un horno de rayos infrarrojos, con las capas de un espesor de aproximadamente 15 hasta 20 nm.

En la Tabla 4, relacionada a continuación, están recopiladas las condiciones de separación para los diferentes tipos de capas, con una velocidad de paso de fibras de aproximadamente 90 hasta 130 metros/hora.

TABLA 4

Capa	TiN	Piro-C	C/SiC/Si	SiC
Temperatura °C	1150	1250	900-1200	1000
P _(total) (bar)	1	1	1	1
H ₂ /N ₂	4	-	-	-
H ₂ /CH ₄	-	3	-	-
H ₂ /MTS	-	-	2-8	4
Fracción molar del educto	0,02	0,05	0,06	0,06
V _(corriente) (cm/s) (NB)	4	3	4	4

Las fibras, recubiertas de acabado, han sido cortadas, en el dispositivo indicado en la Figura 5, en unas longitudes variables, y las mismas han sido recubiertas posteriormente dentro del campo de microondas de la instalación de recubrimiento posterior y en la manera ya descrita para las fibras cortas. Con ello han sido sellados los puntos descubiertos por los cortes. El tiempo de permanencia de las fibras cortadas dentro del reactor de recubrimiento posterior es más corto que el tiempo de permanencia de las haces de fibras dentro del dispositivo indicado en la Figura 1. Por consiguiente, los espesores de capa para el sellado de los puntos de corte, los cuales se han obtenido con el recubrimiento posterior, son solamente de 5 hasta 6 nm, aproximadamente. Este espesor es, sin embargo, suficiente para surtir el efecto de un sellado.

En las materias compuestas y reforzadas de fibras, las fibras recubiertas de este modo tienen por efecto una mejorada capacidad de impregnación de la superficie de las fibras por la matriz. De ello es deducida una mayor parte proporcional volumétrica en los componentes de fibras de la materia compuesta. Las Figuras 9a y 9b indican una tal materia compuesta de cerámica con unas fibras sin recubrir (Figura 9a) y con unas fibras recubiertas de silicio carburo SiC (Figura 9b). La incrementada parte proporcional en fibras surte el efecto de una ductilización de la materia compuesta y, por lo tanto, de unas mejoradas propiedades mecánicas que con ello se presentan, sobre todo la capacidad de impedir una rotura por bronquedad del material. En la Figura 10, esto está indicado, a título de ejemplo, por medio de un diagrama sobre la tensión/dilatación de unas materias compuestas de cerámica.

ES 2 183 461 T5

En las materias compuestas de matriz metálica, un recubrimiento de, por ejemplo, SiC o de TiN, impide una reacción de la superficie de la fibra con el metal en fusión (por ejemplo, aleaciones de Mg o de Mg/Al) durante la fabricación de la materia compuesta. En este caso, el recubrimiento sirve como una barrera de difusión y de reacción. Esta última, así como una mejorada capacidad de impregnación de las fibras por la matriz, también conducen a un perfeccionamiento de las propiedades mecánicas de las materias compuestas con matriz metálica. En la Figura 11 se han indicado, de forma comparativa entre sí, las resistencias a la flexión en tres puntos así como la resistencia a la fuerza de tracción transversal de distintas materias compuestas con matriz metálica y a la temperatura ambiente. Se trata, en este caso, de unas matrices con unos cuerpos de bobinado unidireccionales de fibras largas de carbono, con un contenido volumétrico en fibras del 50%. La materia compuesta, reforzada con unas fibras recubiertas de TiN, pone de manifiesto unas resistencias que son similares a las de un acero de alto rendimiento. Durante la fabricación de las materias compuestas de matriz metálica con una infiltración del material en fusión por gas a presión, la presión de la infiltración puede ser bajada hasta aproximadamente la décima parte del valor actual (por ejemplo, de 100 bar a menos de 10 bar).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la fabricación de unas fibras cortas recubiertas, en el cual las fibras cortas son recubiertas dentro de un reactor y con por lo menos un medio de recubrimiento; procedimiento éste que está **caracterizado** porque son empleadas unas haces de fibras, que están recubiertas de una sustancia encoladora o de una matriz de material plástico y las mismas son expuestas, en primer lugar, a un campo de ondas de alta frecuencia, por lo cual son quitadas la sustancia encoladora o la matriz de material plástico y las haces de fibras son separadas en unas fibras individuales y, a continuación, las fibras individualizadas de este modo son recubiertas - de forma directa y omnidireccional -
10 mediante el proceso de CVD (Chemical Vapour Deposition = Deposición química por vapor) dentro del campo de ondas de alta frecuencia y con por lo menos un medio de recubrimiento, que está presente dentro de la fase gaseosa.

15 2. Procedimiento para la fabricación de unas fibras cortas a partir de unas fibras de tipo sinfín, según el cual las haces de fibras de las fibras continuas, en primer lugar, son desprovistas térmicamente de la sustancia encoladora y, a continuación, las fibras individuales resultantes son recubiertas y las fibras continuas así recubiertas son cortadas en unas fibras cortas; procedimiento éste que está **caracterizado** porque, al término del corte y en los extremos sin protección, que con ello se han producido, los puntos del corte de las fibras continuas son recubiertos por el proceso de CVD dentro de un campo de ondas de alta frecuencia y con por lo menos un medio de recubrimiento, que está presente dentro de la fase gaseosa.

20 3. Procedimiento conforme a las reivindicaciones 1) o 2) y **caracterizado** porque son empleadas las fibras cortas de carbono, sobre todo las fibras cortas procedentes de un reciclaje.

25 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriormente indicadas y **caracterizado** porque las haces de fibras cortas son esponjadas mecánicamente antes de su entrada en el campo de ondas de alta frecuencia.

5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriormente indicadas y **caracterizado** porque como campo de ondas de alta frecuencia es empleado un campo de microondas.

30 6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriormente indicadas y **caracterizado** porque las fibras cortas son recubiertas de pirocarbono y/o de silicio carburo y/o de silicio.

7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6) y **caracterizado** porque las fibras cortas de carbono son recubiertas con una capa de silicio carburo, graduada de carbono y/o graduada de silicio.

35 8. Procedimiento conforme a la reivindicación 7) y **caracterizado** porque la capa de silicio carburo graduada es separada, dentro de una fase de recubrimiento por una variación en los parámetros de la separación.

40 9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6) hasta 8) y **caracterizado** porque como medio de recubrimiento es empleado el metiltricolorosilano/hidrógeno.

10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1) hasta 5) y **caracterizado** porque las fibras cortas son recubiertas con el pirocarbono y/o con el TiN y/o con el TiCN y/o con el TiC.

45 11. Procedimiento conforme a la reivindicación 10) y **caracterizado** porque las fibras cortas de carbono son recubiertas con una capa de titanio carbonitruro, graduada de carbono y/o graduada de nitrógeno.

12. Procedimiento conforme a la reivindicación 11) y **caracterizado** porque la capa de titanio carbonitruro es separada, en una fase de recubrimiento, por una variación en los parámetros de la separación.

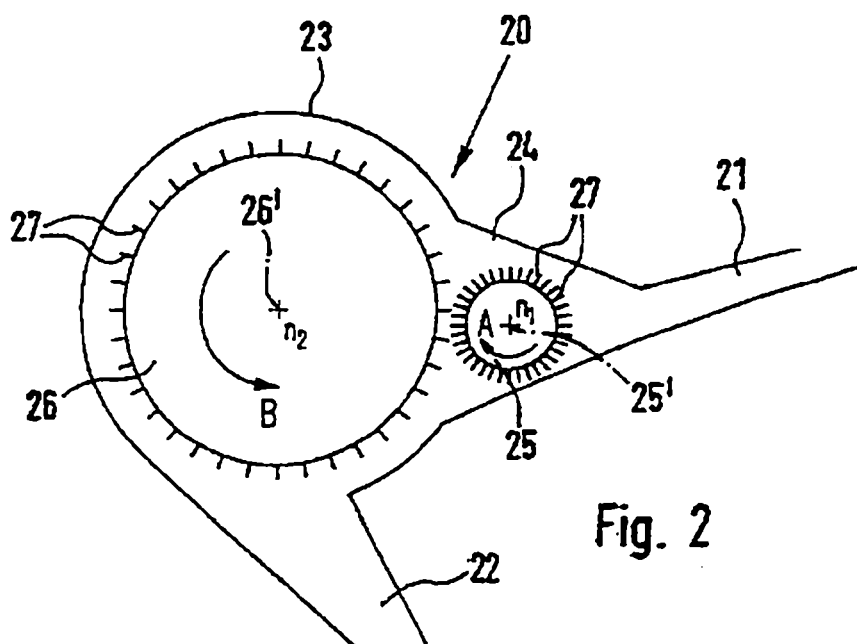
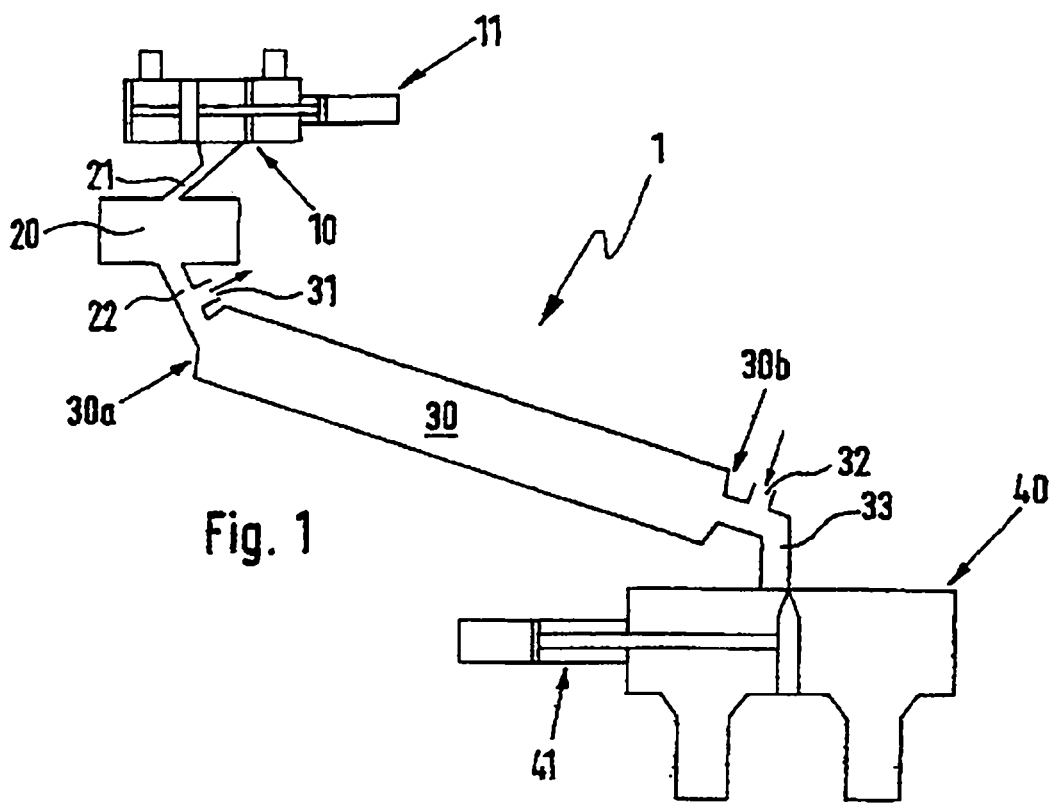
50 13. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 10) hasta 12) y **caracterizado** porque como medio de recubrimiento es empleado el titanio tetracloruro con nitrógeno y, dado el caso, con metano dentro de hidrógeno.

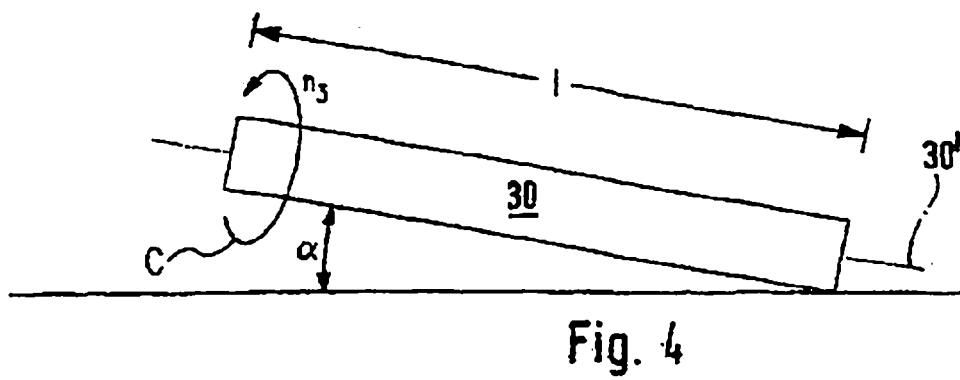
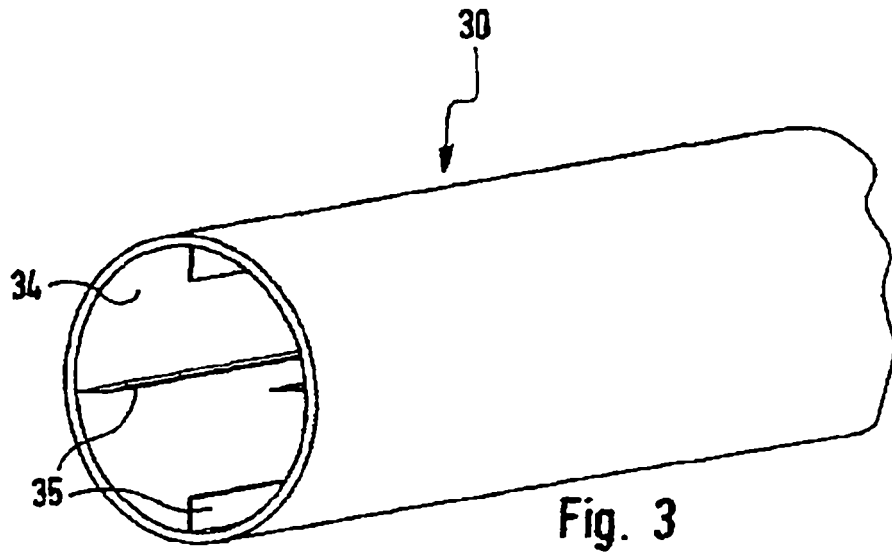
55 14. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriormente indicadas y **caracterizado** porque el espesor del recubrimiento es controlado por medio del tiempo durante el cual permanecen las fibras dentro del reactor.

15. Fibras cortas de carbono recubiertas **caracterizadas** porque las mismas comprenden una capa graduada de carbono y una capa graduada de silicio; en este caso, la composición de la capa pasa de un carbono puro y por un carburo de silicio a un silicio puro, estando las fibras cortas de carbono recubiertas por todos los lados.

60 16. Fibras cortas de carbono recubiertas **caracterizadas** porque las mismas comprenden una capa de titanio carbonitruro, graduadas de carbono y/o de nitrógeno, estando las fibras cortas de carbono recubiertas por todos los lados.

65 17. Empleo de las fibras cortas de carbono recubiertas conforme a una de las reivindicaciones 15) o 16) para la fabricación de unas materias compuestas reforzadas de fibras, sobre todo de unas materias compuestas de cerámica reforzadas con fibras y de unas materias compuestas de matriz metálica y reforzadas con fibras.





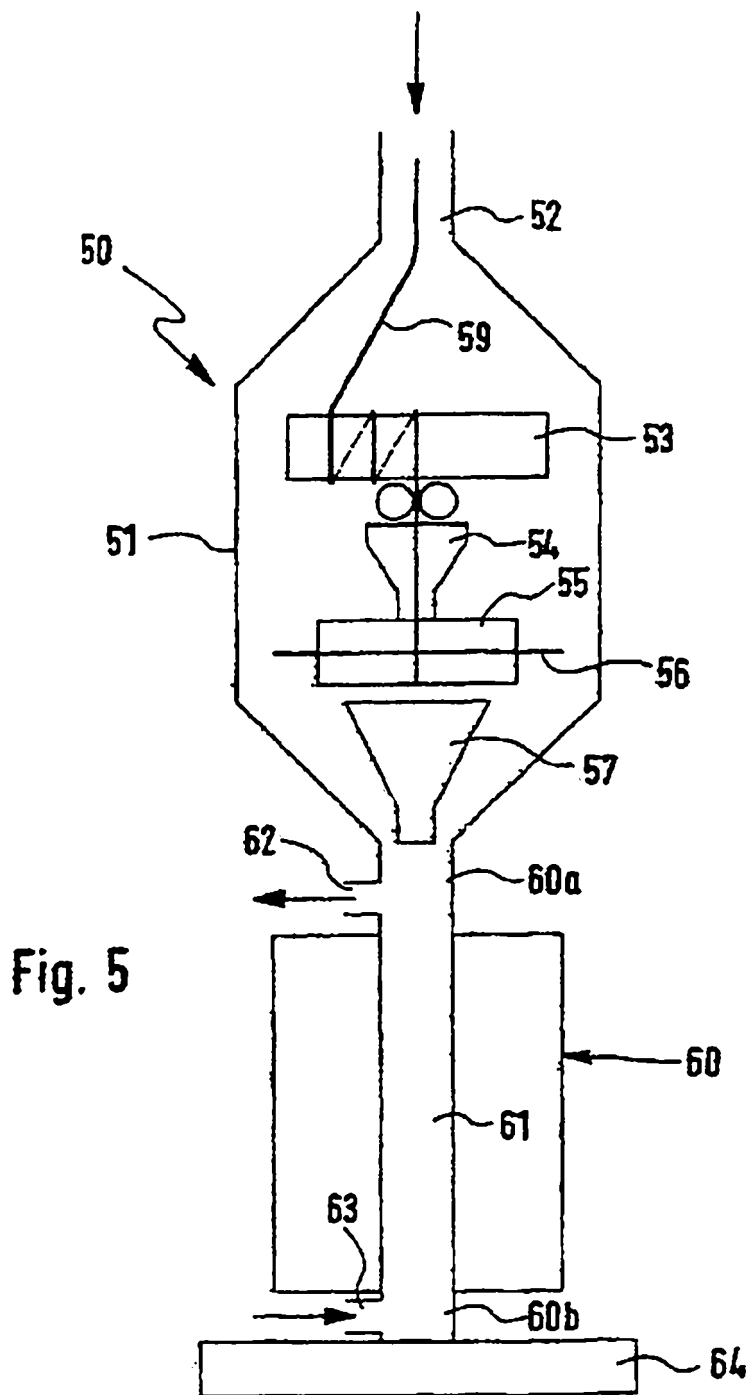


Fig. 5



FIG. 6

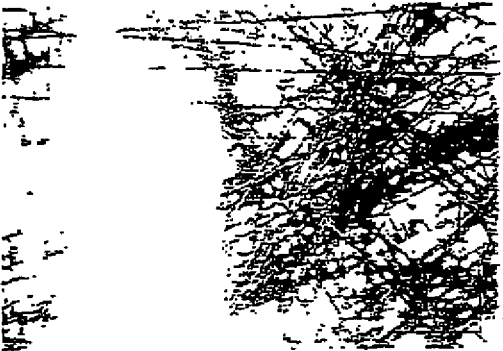


FIG. 7

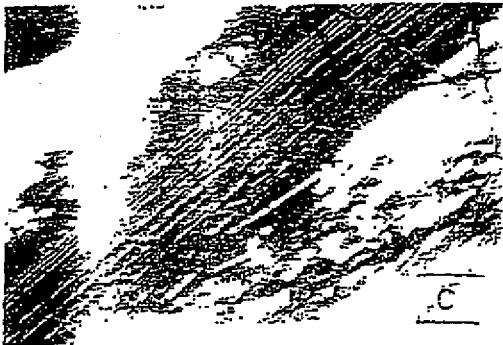




FIG 8a

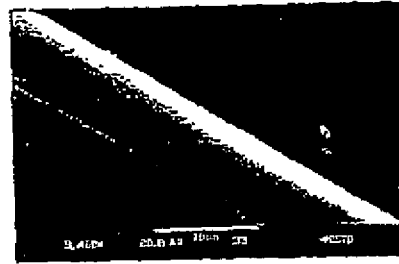


FIG 8b

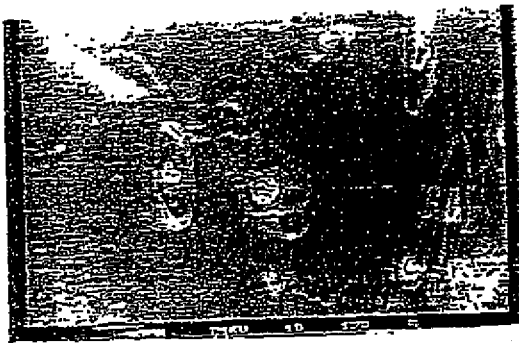


FIG 9a

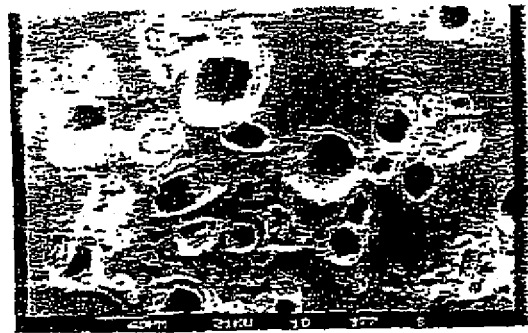
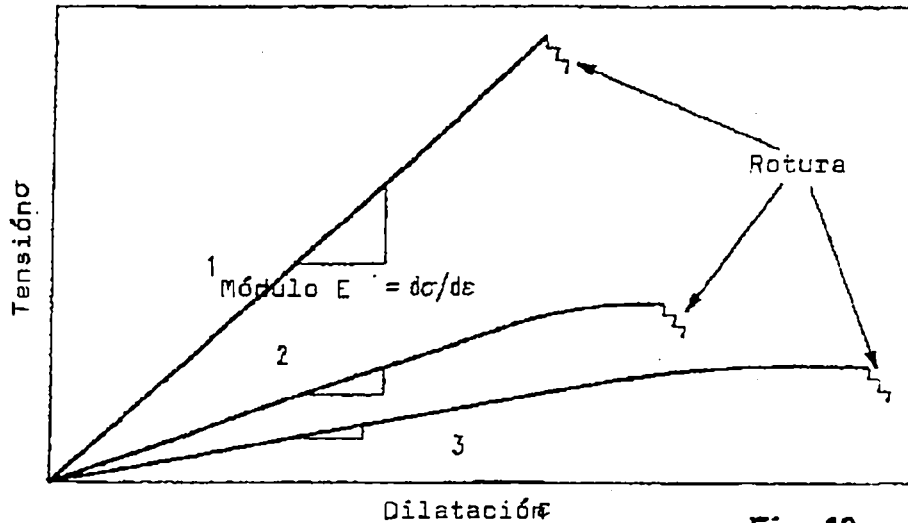


FIG 9b

Diagrama de tensión / dilatación de cerámicas con y sin refuerzo de fibras



1. Cerámica monolítica
 2. Cerámica compuesta con fibras cortas de carbono, recubiertas de silicio carburo
 3. Cerámica compuesta con fibras cortas de carbono, sin recubrimiento

Fig. 10

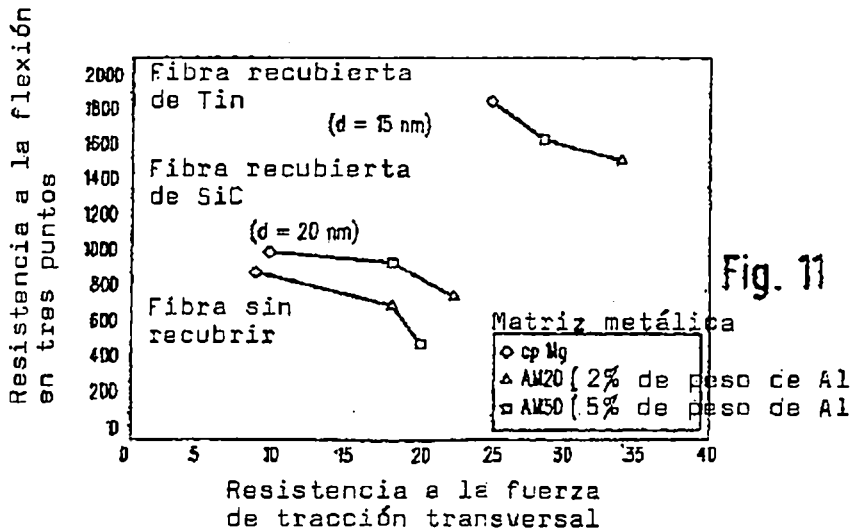


Fig. 11

Propiedades mecánicas de las materias compuestas con matriz metálica (MMC) y reforzadas de fibras