

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 193**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/87** (2006.01)  
**C04B 41/00** (2006.01)  
**C04B 41/50** (2006.01)  
**H05B 3/14** (2006.01)  
**C04B 35/626** (2006.01)  
**C04B 35/628** (2006.01)  
**C04B 35/83** (2006.01)  
**C04B 35/634** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2011 PCT/KR2011/002251**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2011 WO11122890**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2011 E 11763062 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2552858**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para un carbono/material compuesto de carbono, calentador de carbono y cocina**

30 Prioridad:

**31.03.2010 KR 20100029535**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.10.2017**

73 Titular/es:

**LG ELECTRONICS INC. (100.0%)  
128, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu  
Seoul 07336, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, YOUNGJUN;  
YANG, KABSEUNG;  
YOON, JEONGHYUN;  
KIM, CHANGHYO;  
KIM, SOOYEON;  
CHO, SEONGHO y  
KIM, BOHYE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 635 193 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

Procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para un carbono/material compuesto de carbono, calentador de carbono y cocina

**Campo técnico**

- 5 La presente divulgación se refiere a un carbono/material compuesto de carbono y, más en particular, a un procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para el carbono/material compuesto de carbono, y a un calentador de carbono preparado de este modo.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Las fibras de carbono (CF) son materiales que comprenden un 92 % o más de carbono, y que tienen elevados valores de conductividad térmica, resistencia específica y elasticidad, y bajos valores de módulo de elasticidad, coeficiente de dilatación térmica y densidad. Asimismo, las fibras son materiales adecuados para su uso en una estructura de temperatura elevada debido a su procesabilidad relativamente buena y, en particular, está aumentando el interés por las fibras de carbono como material de refuerzo para materiales compuestos de alta tecnología con una elevada procesabilidad. Además, las fibras de carbono son altamente resistentes a los choques térmicos y, por  
15 tanto, se han usado extensamente en diversos campos de la industria como materiales para una estructura de temperatura ultra-elevada tales como materiales de fricción para aeronaves, partes delanteras del fuselaje para lanzaderas espaciales, materiales termorresistentes para reactores nucleares, y toberas para cohetes, los cuales absorben una gran cantidad de calor en un tiempo muy corto.

- 20 Sin embargo, si bien las fibras de carbono (CF) tienen propiedades de ingeniería favorables, la superficie de las fibras de carbono se oxida al reaccionar con el oxígeno cuando se expone al aire a una temperatura de 500 °C o superior, o se generan gases tales como CO o CO<sub>2</sub>, dando como resultado una erosión (ablación) del material. Así pues, las fibras de carbono puro no son adecuadas para su uso en estas aplicaciones. Esto es, tal como se muestra en la Fig. 1, cuando las fibras de carbono se tratan mediante calentamiento (1000 °C) al aire, se forman poros sobre la superficie de las fibras de carbono al generarse CO o CO<sub>2</sub>, dando como resultado una erosión (ablación) del  
25 material. Así pues, las fibras de carbono puro no son adecuadas para su uso en estas aplicaciones. Esto es, tal como se muestra en la Fig. 1, cuando las fibras de carbono se tratan mediante calentamiento (1000 °C) al aire, se forman poros sobre la superficie de las fibras de carbono debido al CO o CO<sub>2</sub>, ya que se oxidan al reaccionar con el oxígeno a alta temperatura. Además, una reducción del peso y la resistencia de las fibras de carbono de este modo pueden limitar las aplicaciones de las mismas. Entonces, cuando una fibra de carbono que tiene una superficie inestable se expone a una temperatura ultra-elevada de 2000 °C o superior, las porciones atenuadas por la oxidación son cortadas por conducción térmica, lo cual se denomina "ablación". Por tanto, la superficie y la estructura de las fibras de carbono, así como las propiedades intrínsecas de las mismas, se deben proteger de una atmósfera de oxígeno.

- 35 Tal como se ha descrito anteriormente, para usar fibras de carbono a una temperatura elevada, se han de separar de una atmósfera de oxígeno para evitar que se genere su oxidación. Por tanto, a fin de evitar la oxidación de las fibras de carbono (CF) a una temperatura elevada y mejorar las resistencias al calor y a la ablación de las mismas, es muy importante asegurar una tecnología para fabricar un material compuesto con fibras de carbono.

- 40 En general, hay dos enfoques para evitar que las fibras de carbono se oxiden y para mejorar las resistencias al calor y a la ablación de las mismas. Un enfoque es un procedimiento de adición al carbono de un inhibidor de la oxidación, y el otro enfoque es un procedimiento de revestimiento de una capa impermeable al oxígeno sobre la superficie de las fibras de carbono. El primero puede inhibir la oxidación hasta aproximadamente 1000 °C, si bien este procedimiento tiene la desventaja de que el efecto de inhibición de la oxidación se reduce considerablemente a una temperatura elevada de 1000 °C o superior. Por consiguiente, puede ser necesario formar una capa de revestimiento para evitar que las fibras de carbono se oxiden a una temperatura elevada de 1000 °C o superior.

- 45 Generalmente, como procedimientos de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para una fibra de carbono, cuando la temperatura de uso es de aproximadamente 1000 °C o inferior, se usa una capa de revestimiento económica basada en ácido fosfórico. Cuando la temperatura de uso es de aproximadamente 1000 °C o superior, se usa una capa de revestimiento basada en boro. Sin embargo, el uso de boro está limitado debido a la elevada presión de vapor en equilibrio del boro a una temperatura elevada de 1500 °C o superior.

- 50 Por tanto, para resolver este problema, a una temperatura de 1500 °C o superior, la oxidación de la fibra de carbono se inhibe mediante la formación de una capa de SiO<sub>2</sub> amorfo que tiene una baja velocidad de transmisión del oxígeno sobre la superficie de la fibra de carbono.

- 55 La publicación de la solicitud de patente en Estados Unidos con n.º 2004/0258839 se refiere a "un procedimiento para formar una capa de revestimiento protectora contra la oxidación para impartir resistencia a la oxidación a un carbono/material compuesto de carbono". La patente mencionada anteriormente desvela un procedimiento para formar dos o más capas de revestimiento protectoras contra la oxidación mediante impregnación de Si solo sobre un carbono/material compuesto de carbono usando una tecnología de cementación en paquete y, en particular, un

procedimiento de revestimiento compuesto capaz de controlar el espesor de la capa de revestimiento en de 10  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, este procedimiento no consigue alcanzar un efecto satisfactorio en términos de un procedimiento de revestimiento o de resistencia al fuego. Asimismo, el procedimiento tiene la desventaja de que usa una reacción con vapor químico en el revestimiento con materiales cerámicos y, por tanto, el proceso es complejo y costoso.

El documento US 5 562 966 se refiere a revestimientos resistentes a la oxidación sobre fibras de carbono. Específicamente, se incorporan partículas de un inhibidor de la oxidación a un revestimiento de encolado polimérico sobre las fibras de carbono.

S.M. Saufi y col. "Fabrication of carbon membranes for gas separation - a review", *Carbon* 42 (2004), 241-259, es una revisión de los aspectos de la fabricación de membranas de carbono.

El documento EP 1 622 423 A1 se refiere a un calentador de carbono que comprende un filamento de carbono dispuesto en un tubo para funcionar como elemento calefactor.

El documento EP 1 481 954 A1 se refiere a un material compuesto de carbono reforzado con fibras de carbono resistente a la oxidación que comprende una matriz y un 20 % en volumen o más de fibras de carbono y que se caracteriza porque la matriz contiene un polvo de material cerámico.

El documento US 5 190 654 se refiere a un procedimiento para producir una membrana mineral sobre un soporte mineral, que implica la producción de una dispersión de una carga y una resina, el depósito de esta dispersión sobre un soporte de modo que forme una capa, seguido del tratamiento térmico del soporte revestido con la capa, para obtener una membrana fina asimétrica.

El documento US 4 833 030 se refiere a un carbono/material compuesto de carbono formado mediante impregnación de un carbono/material compuesto de carbono que contiene huecos con un polímero, y curado y carbonización de dicho polímero.

### **Descripción**

#### **Problema técnico**

Las realizaciones proporcionan un procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para un carbono/material compuesto de carbono que tiene buena resistencia a la oxidación, evitando la oxidación de las fibras de carbono a una temperatura elevada y mejorando las resistencias al calor y a la ablación de las mismas.

#### **Solución técnica**

Un aspecto de la presente invención es un procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para un carbono/material compuesto de carbono que comprende: disolver una resina polimérica en un disolvente para formar una solución de resina polimérica; dispersar polvos cerámicos en la solución de resina polimérica para formar una solución mixta; aplicar como revestimiento la solución mixta sobre una fibra de carbono; efectuar un primer tratamiento térmico para tratar la fibra de carbono mediante calentamiento al aire; y efectuar un segundo tratamiento térmico para tratar la fibra de carbono mediante calentamiento en atmósfera de gas inerte, caracterizado porque la resina polimérica es poliacrilonitrilo, el polvo cerámico se selecciona entre el grupo que consiste en carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), y carburo de titanio (TiC), en el que la resina polimérica se disuelve en una proporción de un 5 a un 10 % en peso, en el que los polvos cerámicos se dispersan en una proporción de 1:0,5 a 1:2 en peso con respecto a la resina polimérica.

Otro aspecto de la presente invención es un calentador de carbono que comprende: un filamento formado por un carbono o material compuesto de carbono revestido con una capa protectora contra la oxidación mediante un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y terminales conectados a ambos extremos del filamento, los cuales suministran energía al filamento.

#### **Efectos ventajosos**

De acuerdo con una realización, la oxidación de las fibras de carbono se evita a una temperatura elevada y, por tanto, se mejoran las resistencias al calor y a la ablación de un material compuesto de fibras de carbono. Así, el material compuesto de fibras de carbono puede tener una estabilidad térmica y una resistencia a la oxidación elevadas cuando está al aire.

Asimismo, de acuerdo con una realización, el material compuesto de fibras de carbono puede tener una capa de revestimiento uniforme. Por tanto, se puede prevenir el despegado de la capa de revestimiento, el cual se puede producir debido a la diferencia del coeficiente de dilatación térmica entre la capa de revestimiento y la superficie de las fibras de carbono sometidas a una historia térmica repetitiva.

Además, de acuerdo con otra realización, la fuerza adhesiva entre la fibra de carbono y la capa de revestimiento se incrementa. Por consiguiente, se puede prevenir el despegado de la capa de revestimiento de la fibra de carbono

debido a una fuerza física externa.

Adicionalmente, de acuerdo con una realización, el tamaño de partícula de las partículas cerámicas que se van a depositar como revestimiento sobre la superficie de la fibra de carbono se puede ajustar dependiendo de diversos factores, tales como el tiempo de revestimiento, la variación de las concentraciones de la resina polimérica y del polvo cerámico, o la temperatura del tratamiento térmico. Así pues, el espesor de la capa de revestimiento se puede controlar, y se pueden formar capas de revestimiento con diferentes espesores sobre la superficie de la fibra de carbono.

### **Descripción de las figuras**

La Fig. 1A es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de la fibra de carbono.

La Fig. 1B es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de la fibra de carbono tras un tratamiento térmico a 1000 °C al aire.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra los procedimientos para la fabricación de un material compuesto de fibras de carbono revestido con una solución mixta que comprende polvos cerámicos de acuerdo con una realización.

La Fig. 3A es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de SiC.

La Fig. 3B es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de SiC tras un tratamiento térmico a 1400 °C en atmósfera de argón.

Las Figs. 4A y 4B son fotografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de un material compuesto de fibras de carbono revestido con una solución mixta de una solución del 5 % en peso de poliacrilonitrilo (PAN) y SiC (carburo de silicio).

Las Figs. 4C y 4D son fotografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de un material compuesto de fibras de carbono revestido con una solución mixta de una solución del 7 % en peso de poliacrilonitrilo (PAN) y SiC (carburo de silicio).

La Fig. 5 es un gráfico de análisis por difracción de rayos X (XRD) de un material compuesto de fibras de carbono con SiC de acuerdo con una realización.

La Fig. 6 es un gráfico de análisis termogravimétrico (TGA) de un material compuesto de fibras de carbono de acuerdo con una realización.

La Fig. 7 es una vista transversal longitudinal que muestra un calentador de carbono de acuerdo con una realización.

La Fig. 8 es una vista transversal longitudinal que muestra un calentador de carbono de acuerdo con otra realización.

La Fig. 9 es una vista transversal longitudinal que muestra una cocina de acuerdo con una realización.

### **Mejor modo**

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá con detalle un procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para un carbono/material compuesto de carbono de acuerdo con la presente invención, con referencia a las realizaciones y figuras adjuntas.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra los procedimientos para la fabricación de un material compuesto de fibras de carbono revestido con una solución mixta que comprende polvos cerámicos de acuerdo con la presente invención.

Con respecto a la Fig. 2, en primer lugar se disuelve una resina polimérica en un disolvente para formar una solución de resina polimérica, y se dispersan y se mezclan polvos cerámicos con la solución de resina polimérica (S10). Así, se pueden depositar de forma estable sobre la superficie de las fibras de carbono materiales cerámicos que tienen una fuerza adhesiva relativamente baja respecto a las fibras de carbono.

Esto es, en el caso de fibras de carbono formadas a temperatura elevada, el número de grupos funcionales sobre la superficie de las fibras de carbono que pueden potenciar una fuerza de unión a una matriz es relativamente bajo y, por tanto, la fuerza adhesiva respecto a materiales cerámicos llega a ser muy débil. Por tanto, las siguientes resinas poliméricas se pueden introducir en las fibras de carbono para mejorar una propiedad de unión de la superficie de las fibras de carbono y conferir a la superficie resistencias a la ablación y a la corrosión de modo que mejore la funcionalidad de las fibras de carbono.

La resina polimérica son poliacrilonitrilos.

Se pueden usar poliacrilonitrilos (PAN, peso molecular = 160 000), que incluyen homopolímeros 100 % puros y copolímeros de acrilos modificados que contienen de un 5 a un 15 % en peso. Como componentes de los copolímeros, se pueden usar materiales de copolímeros tales como ácido itacónico o metacrilato (MA).

Las resinas poliméricas, por tanto, pueden mejorar una propiedad de unión de la superficie de las fibras de carbono. Así, las resinas poliméricas mencionadas anteriormente pueden mejorar una fuerza adhesiva de las fibras de carbono a los materiales cerámicos, y las resistencias a la ablación y a la corrosión de la superficie de las fibras de

carbono.

- El disolvente en el que se disuelven las resinas poliméricas se puede seleccionar entre el grupo que consiste en tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), piridina y quinolina. En la solución de resina polimérica que comprende la resina polimérica disuelta en el disolvente, la resina polimérica está presente en una proporción de un 5 a un 10% en peso.
- El material cerámico puede ser un material cerámico no oxidante que tiene un elevado punto de fusión, una buena tenacidad, y buenas resistencias a la oxidación y a la ablación. El material cerámico se selecciona entre el grupo que consiste en carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), o carburo de titanio (TiC) y puede ser, preferentemente, SiC.
- El material cerámico se dispersa en una proporción de 1:0,5 a 1:2 en peso con respecto a la resina polimérica, preferentemente en una proporción de 1:0,8 a 1:1,3 con respecto a la resina polimérica y, más preferentemente, en una proporción de 1:1 con respecto a la resina polimérica. Así, de acuerdo con una realización, los polvos cerámicos se pueden depositar uniformemente como revestimiento sobre la superficie de las fibras de carbono cuando la proporción de la resina polimérica con respecto al polvo cerámico es de 1:1 en peso.
- En la etapa 10 (S10), la solución de resina polimérica y el material cerámico se puede mezclar usando un agitador, una varilla y similares de modo que el material cerámico se mezcle uniformemente con la solución de resina polimérica. Es decir, se pueden usar diversos procedimientos para dispersar los polvos cerámicos de forma uniforme en la solución de resina polimérica.
- A continuación, la solución mixta de resina polimérica y material cerámico se deposita como revestimiento sobre la superficie de las fibras de carbono (S20). La solución mixta de resina polimérica y material cerámico se puede depositar como revestimiento sobre la superficie de las fibras de carbono usando procedimientos de revestimiento tales como revestimiento con cepillo o revestimiento con rodillo. Asimismo, la solución mixta se puede depositar como revestimiento sobre la superficie de las fibras de carbono usando un dispositivo de revestimiento por inmersión.
- De acuerdo con una realización, en la etapa 20 (S20), la solución mixta de resina polimérica y material cerámico se puede depositar como revestimiento de 7 a 12 veces usando un cepillo sobre la superficie de las fibras de carbono. La solución mixta de resina polimérica y material cerámico preferentemente se puede depositar como revestimiento aproximadamente 10 veces usando un cepillo sobre la superficie de las fibras de carbono. Si la solución mixta se deposita como revestimiento muchas menos veces sobre la superficie de las fibras de carbono, es difícil conseguir un revestimiento uniforme completamente entre las fibras de carbono. Por el contrario, si la solución mixta se deposita como revestimiento muchas más veces, los polvos cerámicos se agregan para formar un revestimiento no uniforme. Por tanto, es más adecuado depositar como revestimiento la solución el número de veces indicado anteriormente.
- El espesor del revestimiento y el tamaño de partícula del material cerámico depositado como revestimiento sobre la superficie de las fibras de carbono pueden variar dependiendo de diversos factores tales como el tiempo de revestimiento, la variación de la concentración de resina polimérica y de polvo cerámico o la temperatura del tratamiento térmico indicado previamente.
- En el caso de formar una capa de revestimiento mediante deposición en fase de vapor de materiales cerámicos que tienen diferentes coeficientes de dilatación térmica sobre la superficie de las fibras de carbono, se puede generar un despegado de la capa de revestimiento por la historia térmica repetitiva debido a la diferencia del coeficiente de dilatación térmica entre la capa de revestimiento y la superficie del sustrato. Sin embargo, de acuerdo con una realización, tal como se ha descrito anteriormente, la solución mixta de resina polimérica y material cerámico se deposita como revestimiento sobre la superficie de las fibras de carbono y, por tanto, se puede evitar el despegado de la capa de revestimiento por la historia térmica.
- Tras finalizar la etapa 20, para una fibra de carbono que tiene una capa de revestimiento formada, se efectúa un primer tratamiento térmico al aire (S30). Después, tras finalizar la etapa 30, la fibra de carbono sometida al primer tratamiento térmico se somete a un segundo tratamiento térmico en una atmósfera de gas inerte para formar el material compuesto de fibras de carbono (S40).
- Las etapas 30 y 40 son etapas para la estabilización frente a la oxidación a fin de aumentar la estabilidad térmica de la resina polimérica. Para este fin, la etapa 30 se puede efectuar a una temperatura de 200 °C a 400 °C y, más preferentemente, a la temperatura de 200 °C a 300 °C. Asimismo, la etapa 30 se puede efectuar durante un periodo de 30 minutos a 2 horas y, preferentemente, de 30 minutos a 1 hora. La etapa 40 se puede efectuar a una temperatura de 1000 °C a 1600 °C y, más preferentemente, a la temperatura de 1000 °C a 1400 °C. Asimismo, la etapa 40 se puede efectuar durante un periodo de 30 minutos a 2 horas y, preferentemente, de 30 minutos a 1 hora. Además, se puede usar gas argón como gas inerte en la etapa 40.

En lo sucesivo en el presente documento, los ejemplos de acuerdo con una realización se describirán con detalle con referencia a las figuras adjuntas. Estos ejemplos, sin embargo, deben tener por objeto limitar el alcance de la

presente invención.

La Fig. 3A es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de SiC; la Fig. 3B es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de SiC tras un tratamiento térmico a 1400 °C en atmósfera de argón; las Figs. 4A y 4B son fotografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de un material compuesto de fibras de carbono revestido con una solución mixta de una solución del 5 % en peso de poliacrilonitrilo (PAN) y SiC (carburo de silicio); la Fig. 4C es una fotografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de un material compuesto de fibras de carbono revestido con una solución mixta de una solución del 7 % en peso de poliacrilonitrilo (PAN) y SiC (carburo de silicio); la Fig. 5 es un gráfico de análisis por difracción de rayos X (XRD) de un material compuesto de fibras de carbono con SiC de acuerdo con una realización; y la Fig. 6 es un gráfico de análisis termogravimétrico (TGA) de un material compuesto de fibras de carbono de acuerdo con una realización.

Etapa 10: Mezcla de la resina polimérica y el material cerámico

Se prepararon 25 ml de una solución de resina polimérica disolviendo 1,25 g de poliacrilonitrilo en 23,75 ml de DMF como disolvente. Se preparó una mezcla mixta al 5 % en peso mezclando 2 ml de la solución de resina polimérica y 2 g de polvos de SiC.

Por separado se prepararon 25 ml de una solución de resina polimérica disolviendo 1,75 g de poliacrilonitrilo en 23,75 ml de DMF como disolvente. Se preparó una mezcla mixta al 7 % en peso mezclando 2 ml de la solución de resina polimérica y 2 g de polvos de SiC.

Con respecto a la Fig. 3A, a partir de la fotografía por microscopía electrónica se demostró que el tamaño de partícula de las partículas cerámicas de SiC era de 25 a 30 µm, y las partículas pequeñas de SiC que tenían un tamaño de partícula de 1 µm o inferior, se distribuían sobre las partículas grandes. Asimismo, con respecto a la Fig. 3B, se observó que las partículas pequeñas de SiC eran modificadas en forma de filamentos de SiC mediante el tratamiento térmico a 1400 °C en atmósfera de gas argón.

Etapa 20: Revestimiento

La solución mixta preparada en la etapa 10 se depositó como revestimiento sobre las superficies de las fibras de carbono usando un procedimiento de revestimiento con cepillo. El procedimiento de revestimiento con cepillo tiene la ventaja de que es un procedimiento muy sencillo y de que el tiempo necesario para obtener un revestimiento es muy corto. La solución mixta se depositó como revestimiento aproximadamente 10 veces sobre las superficies de las fibras de carbono usando un procedimiento de revestimiento con cepillo.

Etapas 30 y 40: Primer y segundo tratamientos térmicos

A continuación, tras depositar como revestimiento la solución mixta de poliacrilonitrilo y SiC sobre las fibras de carbono usando un cepillo, estas se secaron al aire. Tras finalizar el secado de la solución, las fibras de carbono se sometieron al primer tratamiento térmico calentando a una temperatura de 200 °C a 300 °C durante un periodo de 0,5 a 1 hora al aire. Seguidamente, las fibras de carbono se sometieron a un segundo tratamiento térmico calentando a una temperatura de 1000 °C a 1400 °C durante un periodo de 0,5 a 1 hora en atmósfera de gas argón a fin de revestir las partículas de SiC de tamaño uniforme sobre las fibras de carbono con un espesor uniforme.

En una capa del revestimiento de SiC depositado sobre las fibras de carbono, están dispersas las partículas de SiC esféricas sobre las superficies de las fibras de carbono. El tamaño de partícula de las partículas de SiC esféricas tiene un diámetro promedio de 300 nm cuando se usa la solución mixta al 5 % en peso de la etapa 10, o un diámetro promedio de 600 nm cuando se usa la solución mixta al 7 % en peso de la etapa 10.

Se preparó un material compuesto de fibras de carbono revestido con SiC usando las etapas anteriores.

Resultado: Análisis de las estructuras de las fibras de carbono revestidas con partículas cerámicas de acuerdo con la presente invención.

Con respecto a la Fig. 4, las Figs 4A y 4B, son fotografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de la superficie de un material compuesto de fibras de carbono que se prepara mezclando una resina PAN que tiene una concentración del 5 % en peso y polvos de SiC en una proporción de 1:1 para formar una solución mixta, depositando como revestimiento la solución sobre las fibras de carbono, sometiéndolas a estabilización frente a la oxidación, y sometiéndolas a un tratamiento térmico a 1400 °C. Las Figs 4C y 4D, son fotografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución de la superficie de un material compuesto de fibras de carbono que se prepara mezclando una resina PAN que tiene una concentración del 7 % en peso y polvos de SiC en una proporción de 1:1 para formar una solución mixta, depositando como revestimiento la solución sobre las fibras de carbono, sometiéndolas a estabilización frente a la oxidación, y sometiéndolas a un tratamiento térmico a 1400 °C.

A partir de estas microfotografías se demostró que, en el caso del material compuesto de fibras de carbono preparadas usando la resina PAN que tiene una concentración del 5 % en peso, se formaban partículas de SiC que tenían un tamaño de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$ . En el caso del material compuesto de fibras de carbono preparadas usando la resina PAN que tiene una concentración del 7 % en peso, se formaban partículas de SiC que tenían un tamaño de 0,5 a 0,8  $\mu\text{m}$ . Cuando se usaba la concentración del 7 % en peso, las partículas tenían un tamaño relativamente grande en comparación con las obtenidas con la concentración del 5 % en peso, si bien disminuía la uniformidad del revestimiento.

Se considera que esta diferencia es generada debido a que la diferencia de viscosidad de las soluciones de resina que tienen diferentes concentraciones influye en la dispersabilidad del material de revestimiento. Es decir, puesto que la solución al 5 % en peso tiene una concentración menor de resina que la solución al 7 % en peso, la solución al 5 % en peso tiene menor viscosidad y mejor dispersabilidad que la solución al 7 % en peso.

Por el contrario, en el caso de la solución al 7 % en peso, la uniformidad de la dispersión de las partículas disminuye debido a una viscosidad relativamente elevada. Desde otro punto de vista, se puede considerar que esta diferencia es generada debido a una diferencia de la tensión superficial entre dos soluciones que tienen diferentes concentraciones y partículas dispersadas. La tensión superficial entre la solución y las partículas dispersadas es relativamente grande cuando se usa la solución al 7 % en peso en comparación con la solución al 5 % en peso. Así, cuando se usa una solución al 5 % en peso, el tamaño de partícula de las partículas formadas sobre las fibras tras el tratamiento térmico es relativamente pequeño, aunque el tamaño de partícula de las partículas formadas sobre las fibras es relativamente grande cuando se usa la solución al 7 % en peso.

Con respecto a la Fig. 5, el pico 002 se observa definitivamente en la posición de  $2\theta = 25,92$  del gráfico de análisis por difracción de rayos X de un material compuesto de fibras de carbono con SiC. A partir del gráfico, se puede demostrar que se había desarrollado bien la grafitización de los granos que constituyen las fibras. Asimismo, en el caso del pico 101, los picos de las facetas 100 y 101 a  $2\theta = 40\sim 42$ , no estaban separados. Por tanto, se predice que la mayoría de las fibras forman una estructura turboestrática. Puesto que las partículas cerámicas forman una capa amorfa que tiene una baja velocidad de transmisión del oxígeno sobre la superficie de la fibra en atmósfera de oxidación a una temperatura elevada, y puesto que esta capa actúa como capa protectora para prevenir la oxidación, se puede inhibir la oxidación de las fibras de carbono.

La Fig. 6 es un gráfico de análisis termogravimétrico (TGA), para una fibra de carbono, para el material compuesto de fibras de carbono revestido con la solución mixta de un 5 % en peso de resina PAN y SiC en una proporción de 1:1, y para el material compuesto de fibras de carbono revestido con la solución mixta de un 7 % en peso de resina PAN y SiC en una proporción de 1:1. La resistencia a la oxidación muestra el mejor valor cuando el peso permanece invariable en este gráfico de análisis termogravimétrico. De un resultado del análisis TGA efectuado mientras se calentaba a 1000 °C a una velocidad de elevación de la temperatura de 10 °C/min al aire, se demostró que el SiC no mostraba una variación de peso y, por tanto, el SiC era un material que tenía una buena resistencia a la oxidación. Por el contrario, la fibra de carbono mostraba una gran disminución del peso tras calentarla a 1000 °C. En el caso del material compuesto de fibras de carbono revestido con materiales cerámicos, se demostró que la resistencia a la oxidación de este material compuesto aumentaba considerablemente en un 80 % o más. Asimismo, la resistencia a la oxidación mostraba un valor relativamente mejor cuando se usaba la resina PAN al 5 % en peso en comparación con la resina PAN al 7 % en peso. Se considera que una razón para esto es porque la solución de resina al 5 % en peso tiene una buena dispersabilidad del SiC y menor tamaño de partícula que la solución de resina al 7 % en peso y, por tanto, la solución de resina al 5 % en peso se puede aplicar de forma eficaz sobre la superficie de las fibras de carbono.

### **Modo para la invención**

En lo sucesivo en el presente documento, de acuerdo con una realización se describirá con detalle un calentador de carbono con referencia a las figuras adjuntas.

La Fig. 7 es una vista transversal longitudinal que muestra un calentador de carbono de acuerdo con una realización.

Con respecto a la Fig. 7, de acuerdo con la presente realización, un filamento 110 que constituye un calentador de carbono 100 se forma con carbono o un material compuesto de carbono revestido con una capa protectora contra la oxidación. En el presente documento, la capa protectora contra la oxidación para carbono o un material compuesto de carbono se puede depositar como revestimiento usando el procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación de acuerdo con una realización.

Asimismo, el filamento 110 tiene elementos de soporte 120 en cada uno de ambos extremos. Los elementos de soporte 120 se pueden formar, por ejemplo, con un material que tiene la resistencia al calor y las propiedades aislantes deseadas.

Además, ambos extremos del filamento 110 están conectados cada uno a los terminales 130 de una fuente de energía. Los terminales 130 de la fuente de energía se hacen pasar sustancialmente a través de los elementos de soporte 120 y se conectan a ambos extremos del filamento 110. La energía se suministra al filamento 110 a través de los terminales 130 de la fuente de energía.

Contrariamente a un calentador de carbono general, el calentador de carbono de acuerdo con la presente realización no tiene un tubo, ya que el filamento 110 está revestido con una capa protectora contra la oxidación y, por tanto, no es necesario encerrar herméticamente el filamento 110 dentro del tubo ni llenar el tubo con un gas inerte para evitar que el tubo se oxide.

5 La Fig. 8 es una vista transversal longitudinal que muestra un calentador de carbono de acuerdo con otra realización.

Con respecto a la Fig. 8, de acuerdo con la presente realización, un filamento 210 que está formado con carbono o un material compuesto de carbono revestido con una capa protectora contra la oxidación se coloca dentro de un tubo 240. El tubo 240 tiene un hueco cuyos dos extremos están abiertos. De acuerdo con esta realización, el tubo 240 se produce con una forma de barra que tiene la longitud deseada, aunque la forma del tubo 240 no está limitada a esta.

Asimismo, el tubo 240 tiene elementos de protección 220 a ambos lados. Los elementos de protección 220 protegen ambos extremos del tubo 240. Los elementos de protección 220 se pueden formar con el mismo material que el de los elementos de soporte 220 del calentador de carbono de acuerdo con la realización previamente mencionada. En el presente documento, los elementos de soporte 220 no cierran herméticamente el tubo 240, sino que están fijos en ambos extremos del tubo 240 mediante una modalidad a presión, por ejemplo.

Ambos extremos del filamento 210 están conectados a los terminales 230 de una fuente de energía. Los terminales 230 de la fuente de energía están para suministrar energía al filamento 210, y están conectados a ambos extremos del filamento 210 a través de los elementos de protección 220.

20 De acuerdo con la presente realización, el tubo 240 sirve para proteger el filamento 210 o para proteger el filamento 210 del entorno exterior más que para encerrar el filamento 210 al vacío o en una atmósfera de gas inerte. Por tanto, ambos extremos del tubo 240 pueden estar abiertos, y se pueden proteger simplemente mediante los elementos de protección 220. Esta constitución se puede conseguir mediante revestimiento del filamento 210 con una capa protectora contra ácidos.

25 En lo sucesivo en el presente documento, de acuerdo con una realización se describirá con detalle una cocina con referencia a las figuras adjuntas.

La Fig. 9 es una vista transversal longitudinal que muestra una cocina de acuerdo con otra realización.

Con respecto a la Fig. 9, se proporciona una cámara de cocinado 11 en una cavidad 10. Los alimentos se cocinan en la cámara de cocinado 11. La cámara de cocinado 11 se puede abrir y cerrar selectivamente mediante una puerta (no mostrada).

Una abertura de transferencia 12 se forma sobre la superficie superior de la cavidad 10. La abertura de transferencia 13 es para transferir energía desde el calentador 200 de la presente invención a la cámara de cocinado 11. La abertura de transferencia 13 se forma cortando una porción de la superficie superior de la cavidad 10.

35 El calentador de carbono 200 se instala sobre la superficie superior de la cavidad 10. El calentador de carbono 200 se instala sobre la superficie superior de la cavidad 10 por encima de la abertura de transferencia 13. El calentador de carbono 200 proporciona energía tal como luz y calor para cocinar alimentos dentro de la cámara de cocinado 11. De acuerdo con esta realización, se usa el mismo calentador de carbono que el calentador de carbono 200 mostrado en la Fig. 8, aunque se puede usar el calentador de carbono 100 mostrado en la Fig. 7.

40 El calentador de carbono 200 se protege mediante un reflector 20. El reflector 20 sirve para reflejar la energía desde el calentador de carbono 200 y transferirla a la cámara de cocinado 11. Igualmente, el reflector 20 sirve para evitar que la energía del calentador de carbono 200 salga hacia afuera.

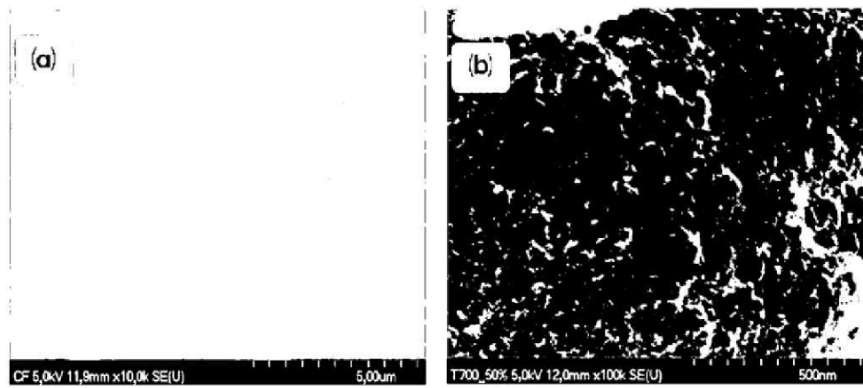
45 Por tanto, de acuerdo con la presente realización, cuando el calentador de carbono 200 se opera, la energía generada desde el calentador de carbono 200 se transfiere a la cámara de cocinado 11 a través de la abertura de transferencia 13. Asimismo, la energía procedente del calentador de carbono 200 es reflejada por el reflector 20 en la cámara de cocinado 11.



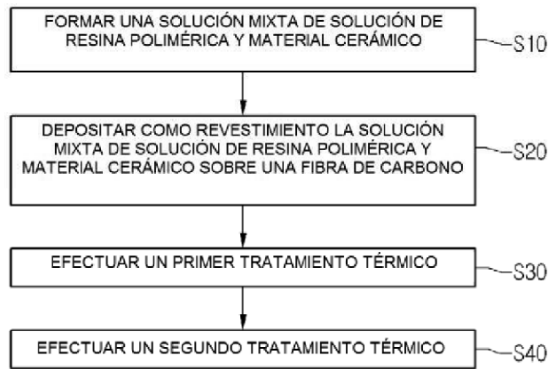
**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de revestimiento con una capa protectora contra la oxidación para un carbono/material compuesto de carbono, que comprende:
  - 5        disolver una resina polimérica en un disolvente para formar una solución de resina polimérica; dispersar polvos cerámicos en la solución de resina polimérica para formar una solución mixta; depositar como revestimiento la solución mixta sobre una fibra de carbono; efectuar un primer tratamiento térmico para tratar la fibra de carbono mediante calentamiento al aire; y
  - 10        efectuar un segundo tratamiento térmico para tratar la fibra de carbono mediante calentamiento en atmósfera de gas inerte, **caracterizado porque** la resina polimérica es poliacrilonitrilo, el polvo cerámico se selecciona entre el grupo que consiste en carburo de silicio (SiC), nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), y carburo de titanio (TiC), en el que la resina polimérica se disuelve en una proporción de un 5 a un 10 % en peso, en el que los polvos cerámicos se dispersan en una proporción de 1:0,5 a 1:2 en peso con respecto a la resina polimérica.
- 15        2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente se selecciona entre el grupo que consiste en tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), piridina y quinolina.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la etapa de revestimiento, la solución mixta se deposita como revestimiento sobre la fibra de carbono usando un procedimiento de revestimiento con cepillo o con rodillo.
- 20        4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de 200 °C a 400 °C.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas inerte es argón.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo tratamiento térmico se efectúa a una temperatura de 1000 °C a 1600 °C.
- 25        7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer tratamiento térmico se efectúa a una temperatura superior a la del segundo tratamiento térmico.
8. Un calentador de carbono que comprende:
  - 30        un filamento formado por carbono o un material compuesto de carbono revestido con una capa protectora contra la oxidación mediante un procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y terminales conectados a ambos extremos del filamento, los cuales suministran energía al filamento.
9. El calentador de carbono de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende adicionalmente elementos de soporte proporcionados a ambos extremos del filamento, en el que los terminales se hacen pasar a través de los elementos de soporte.
- 35        10. El calentador de carbono de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende adicionalmente un tubo con forma hueca cuyos dos extremos están abiertos, en el que el filamento se coloca dentro del tubo.
11. El calentador de carbono de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende adicionalmente elementos de protección para proteger ambos extremos del tubo.

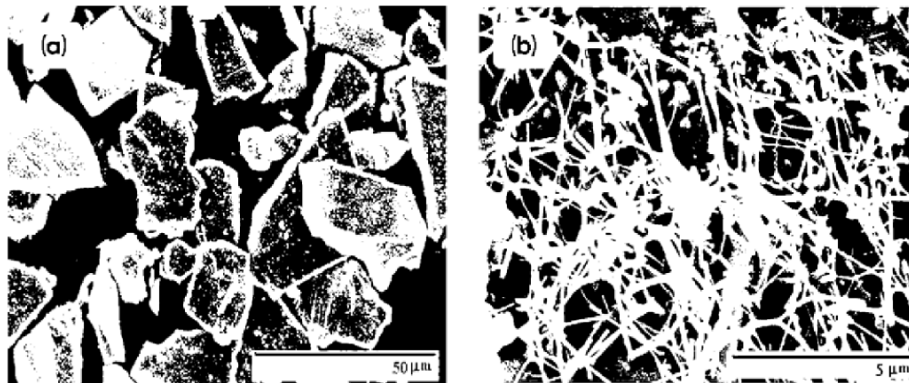
[Fig. 1]



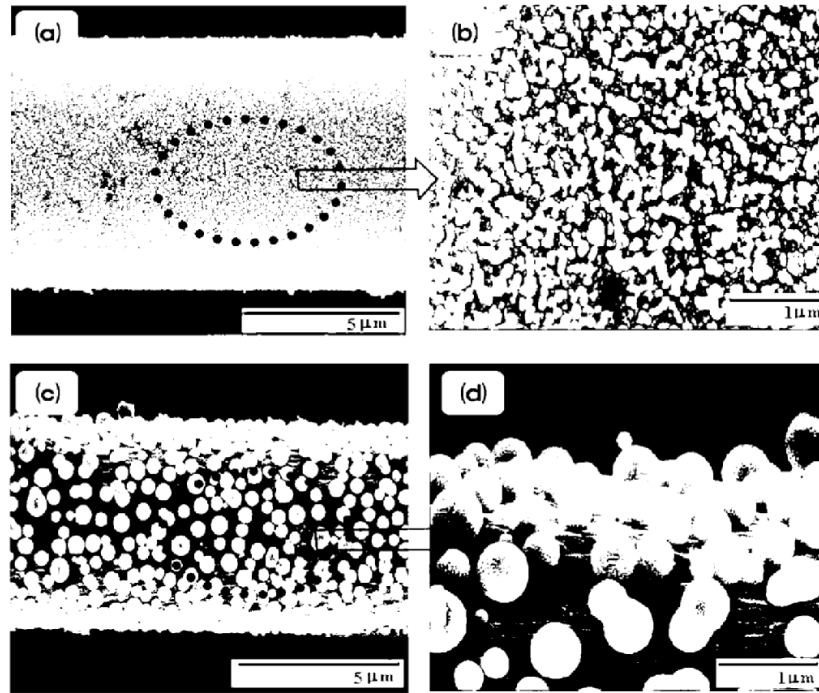
[Fig. 2]



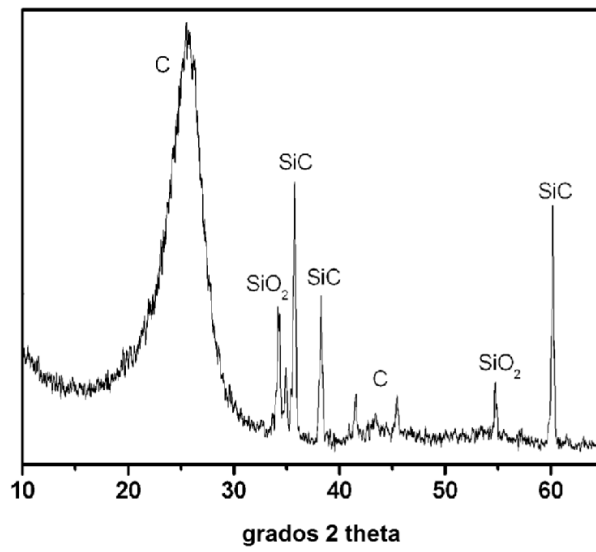
[Fig. 3]



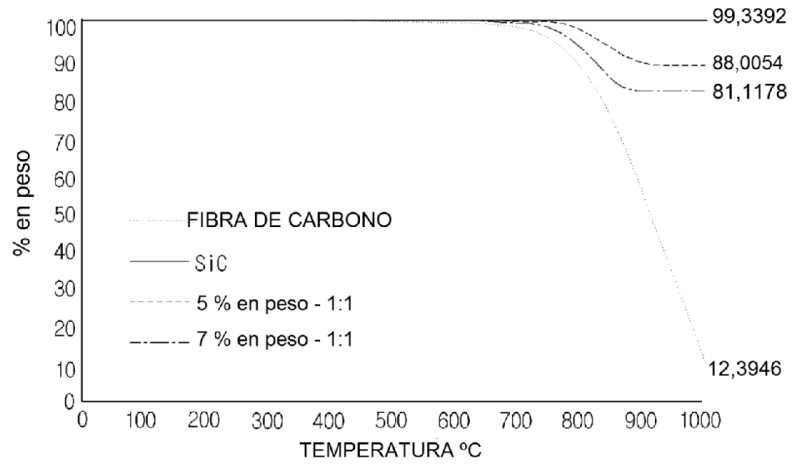
[Fig. 4]



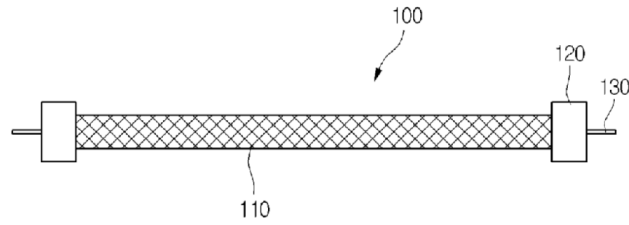
[Fig. 5]



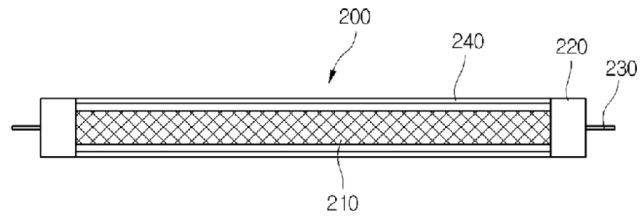
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

