

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 105**

51 Int. Cl.:

F27D 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2012 PCT/EP2012/075729**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13113445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12808356 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 2810006**

54 Título: **Escudo térmico con devanado de fibra exterior**

30 Prioridad:

03.02.2012 DE 102012201650

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

23.07.2020

73 Titular/es:

**SGL CARBON SE (100.0%)
Söhnleinstrasse 8
65201 Wiesbaden, DE**

72 Inventor/es:

**FROMMELT, SEBASTIAN;
SCHRÖDER, MARKUS;
PFALLER, PETER;
HINGST, KARL y
REINTHALER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 775 105 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

Escudo térmico con devanado de fibra exterior

La presente invención se refiere a un escudo térmico en forma de cilindro hueco que es adecuado para aplicaciones de alta temperatura, en las que dicho escudo térmico se ve expuesto a temperaturas de hasta 2.800°C.

5 Como protectores térmicos para aplicaciones de alta temperatura, por ejemplo, como protectores térmicos en hornos de alta temperatura o convertidores de gas, a menudo se utilizan materiales a base de carbono debido a su elevada estabilidad térmica y a su inercia química en comparación con las sustancias presentes en el interior del horno. Dichos protectores térmicos son generalmente de forma cilíndrica hueca y están dispuestos en la cara exterior del aislamiento térmico con el que el horno está recubierto. Ya se conocen escudos térmicos que comprenden láminas de grafito con
10 fibras de carbono, por ejemplo, en los documentos EP-A 1 852 252, DE-A10 2010 020 193, EP-A 0 248 918, WO-A 01 42 338, JP-A 2001 089 238 o US-A 4 168 013.

Tales escudos térmicos se usan, por ejemplo, para que, en caso de falle o se rompa el aislamiento térmico en un horno de alta temperatura, el calor de dicho horno no escape de manera concentrada en el punto de ruptura del aislamiento, sino que se distribuya por todo el escudo térmico. Para poder cumplir esta función, los correspondientes
15 escudos térmicos deben presentar una elevada conductividad térmica en la dirección circunferencial. Además, tales escudos térmicos deben evitar, de la manera más efectiva posible, las pérdidas de calor debidas a la radiación térmica, así como las pérdidas de calor debidas a la conducción y a la convección térmica. Para cumplir con todas estas funciones, tales escudos térmicos generalmente comprenden varias capas compuestas por láminas de grafito, entre las cuales pueden estar previstas capas intermedias adicionales de tejido. Para lograr suficiente resistencia mecánica y estabilidad en estos escudos térmicos, cada una de las capas de la estructura se pegan juntas usando un adhesivo que contiene carbono.

Sin embargo, dichos adhesivos contienen en cierta medida elementos no resistentes a la temperatura, que se descomponen a temperaturas elevadas y producen burbujas en el adhesivo. Como resultado de la descomposición sucesiva del adhesivo durante el uso a alta temperatura y del desgaste sucesivo del adhesivo a través de la atmósfera
25 del horno, cada una de las capas compuestas por láminas de grafito se delaminan con el uso, lo que hace que el escudo térmico pierda su resistencia mecánica y su estabilidad.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un escudo térmico que sea adecuado para aplicaciones de alta temperatura y en particular para hornos de alta temperatura y convertidores de gas, que presente una resistencia mecánica y una estabilidad suficientemente altas, que también proporcione esta alta resistencia mecánica y estabilidad incluso bajo un uso prolongado a altas temperaturas, como en particular un uso prolongado a
30 altas temperaturas, en las que el escudo térmico esté expuesto a una temperatura comprendida entre 300 y 2.800°C, y que a la vez sea estructuralmente simple y económica de fabricar.

Según la invención, este objetivo se logra proporcionando un escudo térmico en forma de cilindro hueco que comprende al menos una lámina de grafito, en cuya cara exterior está prevista al menos una estructura de fibra, donde dicha estructura de fibra presente un grado de cobertura comprendido entre el 5 y el 95 %. La estructura de fibra es preferentemente una estructura de fibra enrollada, un tejido, una tela de punto, un tejido de punto o una malla, siendo especialmente preferible que sea una estructura de fibra enrollada.

Esta solución se basa en el hallazgo de que, al prever una estructura de fibra, como preferentemente una estructura de fibra enrollada, en la cara exterior de una lámina de grafito enrollada para formar un cilindro hueco, están dispuestas
40 (o se pueden disponer) una o más láminas de grafito adicionales en la cara interior, donde en la cara interior de la lámina de grafito más interna están previstas (o pueden estar previstas) una o más capas de un material compuesto por fibras y, en particular, de un material compuesto reforzado con fibra de carbono, y donde entre las láminas de grafito individuales hay opcionalmente capas de tejido o capas hechas de un material compuesto, con lo que las capas individuales se unen entre sí de manera firme y resistente a la delaminación, de modo que, incluso sin usar un adhesivo o aplicando adhesivo solo en áreas pequeñas y puntuales de la lámina de grafito, en general, se obtiene un escudo térmico en forma de cilindro hueco que presenta una elevada estabilidad mecánica y una elevada resistencia mecánica. En particular, también se mantiene esta elevada estabilidad mecánica y esta elevada resistencia mecánica después de un tratamiento prolongado a alta temperatura y después de repetidos tratamientos a alta temperatura, con temperaturas de hasta 2.800°C. Debido al grado de cobertura de menos del 100 % que presenta la estructura de fibra, preferentemente estructura de fibra enrollada, también se consigue que a pesar de la elevada estabilidad mecánica y la elevada resistencia mecánica logradas por la estructura de fibra (enrollada), haya espacios intermedios entre los devanados o vueltas de la estructura de fibra (enrollada), de modo que, durante una aplicación a alta temperatura, la lámina de grafito de debajo, que presenta un coeficiente de expansión térmica más alto que la estructura de fibra (enrollada), pueda expandirse al menos parcialmente sobre el o los espacios intermedios, de modo que se puede evitar de manera fiable cualquier tensión en el escudo térmico durante el tratamiento de temperatura, incluso con cambios de temperatura rápidos y frecuentes, que pudieran destruirlo o al menos dañarlo. Gracias a la alta conductividad térmica de la lámina de grafito en el plano de la lámina y a la conductividad térmica comparativamente baja de la lámina de grafito perpendicular al plano de la lámina, se logra una excelente distribución del calor en la dirección circunferencial del escudo térmico según la invención y se evita de una manera fiable la pérdida de calor

debida a la conducción térmica. Así mismo, las láminas de grafito presentan un elevado grado de reflexión del calor, con lo que se evita de forma fiable la pérdida de calor debida a la radiación térmica. Por lo tanto, el escudo térmico según la invención presenta, en general, una vida útil significativamente más larga que los escudos térmicos convencionales basados en adhesivo. Otra ventaja del escudo térmico según la invención es que es constructivamente simple y, por lo tanto, puede fabricarse con un coste bajo. Por todo esto, el escudo térmico según la invención es excepcionalmente adecuado para su uso en un horno de alta temperatura o en un convertidor de gas.

Según una realización particularmente preferida de la presente invención, está prevista al menos una capa de un material compuesto por fibras en la cara interior de la al menos una lámina de grafito para proporcionar al escudo térmico una estabilidad mecánica mejorada. Para ello, la al menos una capa hecha del material compuesto por fibras se puede disponer directamente en la cara interior de la al menos una lámina de grafito, es decir, directamente o sin una o más capas intermedias adicionales, o por separado sobre una o más capas intermedias. En esta realización, el material compuesto por fibras es preferentemente carbono reforzado con fibra de carbono, (es decir, un material compuesto en el que las fibras de carbono están incrustadas en una matriz de carbono), carbono reforzado con fibra cerámica, (es decir, un material compuesto en el que las fibras de cerámica están incrustadas en una matriz de carbono), cerámica reforzada con fibra de carbono, (es decir un material compuesto, en el que las fibras de carbono están incrustadas en una matriz cerámica), o cerámica reforzada con fibra cerámica, (es decir, un material compuesto, en el que las fibras de cerámica, como por ejemplo fibras de carburo de silicio [SiC], están incrustadas en una matriz cerámica, por ejemplo, carburo de silicio).

Como se indicó anteriormente, la estructura de fibra (enrollada), entendiéndose en el presente documento como «estructura de fibra, preferentemente estructura de fibra enrollada», prevista en la cara exterior de la al menos una lámina de grafito presenta un grado de cobertura según la invención comprendido entre el 5 y el 95 % para evitar la aparición de tensiones en el escudo térmico como resultado de los diferentes coeficientes de expansión térmica de la(s) lámina(s) de grafito y la estructura de la fibra (enrollada) durante un tratamiento de temperatura, especialmente con cambios rápidos y frecuentes de temperatura. En este sentido se obtienen resultados particularmente buenos si la estructura de fibra (enrollada) presenta un grado de cobertura comprendido entre el 10 y el 65 %, siendo particularmente preferible que esté comprendido entre el 30 y el 55 %, y siendo aún más preferible que esté comprendido entre el 40 y el 50 %. A efectos de la presente invención, se entiende que el grado de cobertura de la estructura de fibra (enrollada) significa la relación entre la parte de la superficie de la lámina de grafito subyacente cubierta por la estructura de fibra (enrollada) y la superficie total de la lámina de grafito. En el caso de una estructura de fibra enrollada, el grado de cobertura puede establecerse en un valor arbitrario, por ejemplo, a través del tipo de devanado de la estructura de fibra enrollada, previendo los correspondientes espacios intermedios de mayor o menor tamaño entre cada una de las vueltas de los devanados. En este sentido se pueden formar los correspondientes espacios intermedios entre todas o solo entre algunas de las vueltas de los devanados.

En una variante del concepto de la invención, se propone que la estructura de fibra enrollada sea un devanado cruzado, donde el ángulo de devanado de cada una de las vueltas del devanado con respecto al eje longitudinal del cilindro hueco esté comprendido preferentemente entre 5 y 88°, más preferentemente entre 30 y 85°, aún más preferentemente entre 60 y 80°, aún más preferentemente entre 70 y 80°, siendo lo más preferible que el ángulo sea de aproximadamente 75°. Gracias a esto se logra de una forma sencilla una unión particularmente fuerte y resistente a la delaminación de cada una de las capas entre sí y, al mismo tiempo, se posibilita establecer de forma sencilla un grado de cobertura de la estructura de fibra enrollada como se ha definido anteriormente. A efectos de la presente invención, se entiende que un devanado cruzado significa un devanado en el que los ángulos de devanado de cada una de las vueltas de devanado son iguales en magnitud, siendo los ángulos de devanado de cada una de las vueltas del devanado de las capas de devanado adyacentes diferentes en sus signos. Así mismo, se entiende que el ángulo de devanado significa el ángulo que forma el eje longitudinal de una vuelta del devanado con respecto al eje longitudinal del escudo térmico en forma de cilindro hueco.

La presente invención no está limitada con respecto al tipo de estructura de fibra que forma el devanado. Por ejemplo, la estructura de fibra de la estructura de fibra (enrollada) se puede seleccionar del grupo que consiste en cordones, hilos retorcidos, hilos, *rovings*, telas no tejidas, tejidos, tejidos de punto, telas de punto, fieltros, cordones impregnados con matriz, hilos retorcidos impregnados con matriz, hilos impregnados con matriz, *rovings* impregnados con matriz, telas no tejidas impregnadas con matriz, tejidos impregnados con matriz, tejidos de punto impregnados con matriz, telas de punto impregnadas con matriz, fieltros impregnados con matriz y mezclas arbitrarias de dos o más de estas estructuras de fibra que se acaban de mencionar. La estructura de fibra de la estructura de fibra (enrollada) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en cordones, hilos retorcidos, hilos, *rovings*, tejidos de punto, telas de punto, tejidos, cordones impregnados con matriz, hilos retorcidos impregnados con matriz, hilos impregnados con matriz, *rovings* impregnados con matriz, tejidos de punto impregnados con matriz, telas de punto impregnadas con matriz, tejidos impregnados con matriz, telas de punto impregnadas con matriz, mezclas arbitrarias de dos o más de estas estructuras de fibra que se acaban de mencionar, porque se logra a la vez una unión particularmente fuerte de las capas individuales entre sí y se puede ajustar a la vez un grado de cobertura óptimo de la estructura de fibra (enrollada). Por las mismas razones, se prefiere particularmente que la estructura de fibra (enrollada) sea un *roving* o un *roving* impregnado con matriz.

En una variante del concepto de la invención, se propone que la estructura de fibra (enrollada) sea un material compuesto en el que las fibras están impregnadas con una matriz. De esta manera, las fibras que son sensibles a las fuerzas laterales están protegidas por el material de la matriz. El material de la matriz puede ser cualquier material que

proteja de forma efectiva a las fibras contra las fuerzas actuantes y que además sea estable a las temperaturas a las que se usa el escudo térmico. El material de la matriz es preferentemente carbono, como, en particular, resina de fenol carbonizada y/o grafitizada, resina epoxi carbonizada y/o grafitizada, novolac carbonizado y/o grafitizado, resina de éster de cianato carbonizada y/o grafitizada, resina de benzoxazina carbonizada y/o grafitizada, poliéster carbonizado y/o grafitizado, éster de vinilo carbonizado y/o grafitizado, resina de bismaleimida carbonizada y/o grafitizada y/o bisoxazolina carbonizada y/o grafitizada. Por consiguiente, la estructura de fibra (enrollada) se selecciona preferentemente del grupo que consiste en cordones impregnados con matriz, hilos retorcidos impregnados con matriz, hilos impregnados con matriz, *rovings* impregnados con matriz, telas no tejidas impregnadas con matriz, tejidos impregnados con matriz, tejidos de punto impregnados con matriz, telas de punto impregnadas con matriz, fieltros impregnados con matriz y mezclas arbitrarias de dos o más de estas estructuras de fibra que se acaban de mencionar, donde la matriz está compuesta por un material seleccionado del grupo formado resinas epoxi, novolacs, resinas de éster de cianato, resinas de benzoxazina, poliésteres, ésteres de vinilo, resinas de bismaleimida, resinas de bisoxazolina, resinas de fenol carbonizadas y/o grafitizadas y mezclas arbitrarias de dos o más de estos materiales que se acaban de mencionar. Es particularmente preferible que la estructura de fibra (enrollada) sea un *roving* impregnado con resina epoxi carbonizada y/o grafitizada y/o un hilo retorcido impregnado con resina epoxi carbonizada y/o grafitizada y/o un hilo impregnado con resina epoxi carbonizada y/o grafitizada y/o un cordón impregnado con resina epoxi carbonizada y/o grafitizada.

Según otra realización preferida de la presente invención, está previsto que las fibras de la estructura de fibra (enrollada) sean fibras de carbono y/o fibras de cerámica, siendo particularmente preferidas las fibras de carburo de silicio en el caso de las fibras de cerámica. Este tipo de fibras son particularmente resistentes al desgarro, así como a las altas temperaturas de hasta 2.800°C y, por lo tanto, consiguen una unión permanentemente y estable entre cada una de las capas.

En el caso de las fibras de carbono, es preferible que dichas fibras de carbono presenten un contenido de carbono de al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en peso, aún más preferentemente al menos un 99 % en peso, siendo lo más preferible que contengan al menos un 99,5 % en peso.

Para ello las fibras de carbono pueden estar hechas de las fibras precursoras correspondientes, como, por ejemplo, fibras de poliacrilonitrilo, por carbonización a una temperatura comprendida entre 600 y 1.200°C y/o por grafitización a una temperatura comprendida entre 2.000 y 2.800°C.

Como regla general, la presente invención no está limitada con respecto a las dimensiones de las fibras que forman la estructura de fibra (enrollada). En particular, se obtienen buenos resultados si las fibras de la estructura de fibra (enrollada) están formadas por fibras de carbono con un diámetro comprendido entre 3 y 20 μm y/o fibras de carburo de silicio con un diámetro comprendido entre 3 y 20 μm .

La presente invención tampoco está limitada con respecto a la longitud de las fibras que forman la estructura de fibra (enrollada). En particular, las fibras pueden ser fibras continuas o fibras, en particular fibras de carbono y/o fibras de carburo de silicio, con una longitud comprendida entre 6 y 100 mm.

Dependiendo del número y del espesor de la(s) lámina(s) de grafito utilizadas y la(s) capa(s) adicional(es) hecha(s) de material compuesto por fibras, la estructura de fibra (enrollada) puede comprender una o más capas de estructura de fibra, como por ejemplo entre 1 y 10, entre 2 y 7, entre 4 y 6, o 5. El espesor de la estructura de fibra (enrollada), es decir, la suma de los espesores de todas las capas de estructura de fibra, está comprendida preferentemente entre 0,05 y 5 mm, más preferentemente entre 0,1 y 3 mm, siendo particularmente preferible entre 0,2 y 1 mm.

Con el fin de lograr una distribución del calor particularmente buena en la dirección circunferencial del escudo térmico, en una variante del concepto de la invención se propone que al menos una lámina de grafito presente una conductividad térmica en el plano de la lámina comprendida entre 50 y 1.500 W/(m·K). En este sentido, se obtienen resultados particularmente si la al menos una lámina de grafito presenta una conductividad térmica en el plano de la lámina comprendida entre 100 y 800 W/(m·K), siendo especialmente preferible que dicha conductividad térmica esté comprendida entre 120 y 600 W/(m·K).

Para evitar una disipación de calor a través de la al menos una lámina de grafito y, por lo tanto, desde el escudo térmico hacia el exterior, está prevista, según otra realización preferida de la presente invención, que la al menos una lámina de grafito presente una conductividad térmica perpendicular al plano de la lámina de 1 a 50 W/(m·K), preferentemente de 1 a 20 W/(m·K), siendo particularmente preferible que esté comprendida de 2 a 8 W/(m·K).

Como se ha explicado, por un lado, la conductividad térmica de la al menos una lámina de grafito en el plano de la lámina es preferentemente alta para lograr una distribución del calor en la dirección circunferencial del escudo térmico, y, por otra parte, la conductividad térmica de la al menos una lámina de grafito perpendicular al plano de la lámina es preferentemente baja para evitar disipar el calor a través de la lámina de grafito. Por esta razón, se prefiere que la relación de la conductividad térmica de la al menos una lámina de grafito en el plano de la lámina con respecto a la conductividad térmica de la al menos una lámina de grafito perpendicular al plano de la lámina sea más de 5:1, preferentemente más de 20:1, siendo particularmente preferible que dicha relación sea más de 30:1.

Se prefiere además que la al menos una lámina de grafito (en caso de que el medio de ensayo sea helio y haya una diferencia de presión de 1 bar) presente una permeabilidad a los gases comprendida entre 5 y 0,005 mg/m²·s, preferentemente entre 1,0 y 0,01 mg/m²·s, siendo particularmente preferible que dicha permeabilidad esté comprendida entre 0,8 y 0,05 mg/m²·s.

5 Según otra realización preferida de la presente invención, la al menos una lámina de grafito está compuesta por grafito natural. Por lo tanto, esto es preferible porque, en comparación con el grafito sintético, el grafito natural presenta un mayor grado de anisotropía debido a que cuenta con una mejor calidad reticular y un mayor grado de grafitización y, en consecuencia, una mayor relación de la conductividad térmica en el plano de la red respecto a la conductividad térmica perpendicular al plano de la red. En particular, se obtienen buenos resultados tanto a efectos de conseguir una buena flexibilidad de la lámina de grafito como a efectos de conseguir una reflexión de calor suficientemente alta de la lámina de grafito, si la al menos una lámina de grafito hecha de grafito natural presenta un espesor comprendido entre 0,1 y 3 mm.

15 El escudo térmico según la invención puede contener una capa de una lámina de grafito, que preferentemente es cilíndrica hueca. Como alternativa a esto, el escudo térmico según la invención, dependiendo de la aplicación prevista, puede presentar varias capas de lámina de grafito unas encima de la otras, lo que se puede lograr, por ejemplo, enrollando una lámina de grafito, por ejemplo, mediante un bobinado en caracol o en espiral, de tal manera que varias capas de la lámina de grafito estén alineadas unas encima de las otras a ras o dispuestas desplazadas unas respecto de las otras. Como alternativa a esto, las capas de varias láminas de grafito también se pueden disponer unas encima de las otras, en cuyo caso se disponen capas intermedias, por ejemplo, hechas de tejido o carbono reforzado con fibra de carbono, entre cada una de las capas. Las láminas de grafito individuales pueden presentar las mismas propiedades o diferentes propiedades entre sí. El escudo térmico según la invención comprende preferentemente de 1 a 40 capas (preferentemente de 5 a 20 capas) de una lámina de grafito dispuestas unas sobre las otras y/o de 5 a 40 (preferentemente de 8 a 20) capas de láminas de grafito, donde cada una de las capas y/o cada una de las láminas están diseñadas como cilindros huecos. En esta realización, el adhesivo puede estar previsto en regiones entre las capas y/o láminas individuales. A modo de ejemplo se puede citar un adhesivo carbonizado (por ejemplo, adhesivo carbonizado a base de resina epoxi).

20 Si el escudo térmico según la invención contiene varias capas de lámina de grafito, el espesor total de las capas de lámina de grafito, con vistas a lograr una buena distribución del calor en la dirección circunferencial de la lámina y también una reflexión de calor suficientemente grande, es preferentemente de 1 a 30 mm, más preferentemente de 5 a 20 mm, aún más preferentemente de 7,5 a 15 mm, siendo lo más preferible que dicho espesor sea de aproximadamente 10 mm.

25 En una variante del concepto de la invención, se propone que la al menos una lámina de grafito presente un contenido de cenizas, según la norma DIN EN 11885 ICP-OES, de un 5 % como máximo, preferentemente un 2 % como máximo, más preferentemente un 0,15 % como máximo, aún más preferentemente 100 ppm como máximo, siendo lo más preferible que dicha concentración sea de 5 ppm como máximo. Mediante un grado de pureza tan alto de la(s) lámina(s) de grafito se consigue evitar de forma efectiva la contaminación por impurezas de la atmósfera del horno en una aplicación a alta temperatura.

30 Como se ha indicado anteriormente, según una realización particularmente preferida de la presente invención, está previsto (en la cara interior de la al menos una lámina de grafito) prever al menos una capa de un material compuesto por fibras para proporcionar al escudo térmico una estabilidad mecánica mejorada. Es esta realización, la estructura de fibra contenida en la al menos una capa de material compuesto por fibras se selecciona preferentemente del grupo que consiste en *rovings*, telas no tejidas, tejidos, tejidos de punto, telas de punto, fieltros y mezclas arbitrarias de dos o más de estas estructuras de fibra que se acaban de mencionar.

35 La presente invención no está limitada con respecto al tipo de material de la matriz de la al menos una capa de material compuesto por fibras. No obstante, se obtienen buenos resultados en particular si la matriz de la al menos una capa de material compuesto por fibras está formada por un material que se selecciona del grupo que consiste en resinas de fenol carbonizadas y/o grafitizadas, resinas epoxi carbonizadas y/o grafitizadas, novolacs carbonizados y/o grafitizados, resinas de éster de cianato carbonizadas y/o grafitizadas, resinas de benzoxazina carbonizadas y/o grafitizadas, poliésteres carbonizados y/o grafitizados, ésteres de vinilo carbonizados y/o grafitizados, resinas de bismaleimida carbonizadas y/o grafitizadas, bisoxazolinias carbonizadas y/o grafitizadas y mezclas arbitrarias de dos o más de estos materiales que se acaban de mencionar. La matriz está compuesta preferentemente de resina de fenol carbonizada y/o grafitizada.

40 En una variante del concepto de la invención se propone que las fibras, de la al menos una capa de material compuesto por fibras, sean fibras de carbono y/o fibras de cerámica, preferentemente fibras de carburo de silicio, ya que tales fibras son particularmente resistentes a la rotura y a las altas temperaturas de hasta 2.800°C.

45 En el caso de las fibras de carbono, es preferible que dichas fibras de carbono, de la al menos una capa de material compuesto por fibras, presenten un contenido de carbono de al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, más preferentemente al menos un 90 % en peso, aún más preferentemente al menos un 95 % en

ES 2 775 105 T3

peso, aún más preferentemente al menos un 99 % en peso, siendo lo más preferible que contengan al menos un 99,5 % en peso.

5 Estas fibras de carbono también son preferentemente aquellas que están hechas de las correspondientes fibras precursoras, tales como, por ejemplo, fibras de poliacrilonitrilo producidas por carbonización a una temperatura comprendida entre 600 y 1.200 °C o por grafitización a una temperatura comprendida entre 2.000 y 2.800 °C.

Como regla general, la presente invención no está limitada con respecto a las dimensiones de las fibras que forman el material compuesto por fibras. En particular, se obtienen buenos resultados si las fibras de la estructura de fibra (enrollada) están formadas por fibras de carbono con un diámetro comprendido entre 3 y 20 µm y/o fibras de carburo de silicio con un diámetro comprendido entre 3 y 20 µm.

10 La presente invención tampoco está limitada con respecto a la longitud de las fibras que forman el material compuesto por fibras. En particular, las fibras pueden ser fibras continuas o fibras, en particular fibras de carbono y/o fibras de carburo de silicio, con una longitud comprendida entre 6 y 100 mm.

15 Dependiendo de la aplicación prevista, el escudo térmico según la invención puede comprender una o más capas de material compuesto por fibras. Se obtienen buenos resultados en particular si el escudo térmico comprende de 1 a 50, preferentemente de 1 a 30 y más preferentemente de 1 a 15, por ejemplo 7 u 8, capas de material compuesto por fibras. Las capas individuales, que preferentemente están laminadas unas encima de las otras, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

20 En un ejemplo de realización de la presente invención, el escudo térmico comprende de 1 a 30 (preferentemente de 3 a 15) capas de material compuesto por fibras, preferentemente hechas de tejidos de fibra de carbono y/o *rovings* de fibra de carbono impregnados con matriz de carbono, que se disponen laminadas unas encima de las otras.

En otro ejemplo de realización de la presente invención, el escudo térmico comprende de 1 a 30 (preferentemente de 3 a 15) capas de material compuesto por fibras, preferentemente hechas de tejidos de fibra de carbono y/o *rovings* de fibra de carbono impregnados con matriz de carbono, que se disponen enrolladas unas encima de las otras.

25 Las dos realizaciones que se acaban de mencionar también se pueden combinar entre sí, de modo que el escudo térmico comprenda de 1 a 30 (preferentemente de 3 a 15) capas de material compuesto por fibras, preferentemente hechas de tejidos de fibra de carbono y/o de *rovings* de fibra de carbono impregnados con matriz de carbono, disponiendo algunas laminadas unas encima de las otras y algunas enrolladas unas encima de las otras.

30 En estas dos últimas realizaciones que se acaban de mencionar, los ángulos de devanado de las capas individuales pueden diferir entre sí, por ejemplo, al menos 10°, preferentemente al menos 20°, siendo especialmente preferible que difieran al menos 30°, respecto al eje longitudinal del cilindro hueco.

Para lograr una estabilidad mecánica suficiente del escudo térmico, en una variante del concepto de la invención, se propone que la suma de los espesores de todas las capas de material compuesto por fibras, dispuestas en la cara interior de la al menos una lámina de grafito, esté comprendida entre 0,1 mm y 10 mm, preferentemente entre 2 mm y 4 mm.

35 En otra realización opcional de la presente invención, el escudo térmico comprende al menos dos láminas de grafito y al menos una capa intermedia, estando prevista la al menos una capa intermedia entre la al menos una capa de material compuesto por fibras y una de las láminas de grafito. El número de capas intermedias puede ser de 1 a 50, preferentemente de 1 a 20, siendo particularmente preferentemente que sea de 1 a 10. Como material para la(s) capa(s) intermedia(s) se puede utilizar cualquier material resistente a la temperatura.

40 Así mismo, es preferible que el escudo térmico según la invención presente un contenido de cenizas, según la norma DIN EN 11885 ICP-OES, de un 5 % como máximo, preferentemente un 2 % como máximo, más preferentemente un 0,15 % como máximo, aún más preferentemente 100 ppm como máximo, siendo lo más preferible que dicha concentración sea de 5 ppm como máximo. Mediante un grado de pureza tan alto del escudo térmico se puede evitar de forma efectiva una contaminación de la atmósfera del horno por impurezas en una aplicación a alta temperatura.

45 Otro objeto de la presente invención es el uso del escudo térmico descrito anteriormente en un horno de alta temperatura o en un convertidor de gas. El escudo térmico según la invención es particularmente adecuado para aplicaciones en las que está expuesto (por ejemplo, en un horno de alta temperatura o en un convertidor de gas en una atmósfera de gas inerte o sometido al vacío) a una temperatura de hasta 2.800°C, o en aquellas en las que está expuesto (por ejemplo, en un horno de alta temperatura o en un convertidor de gas en aire) a una temperatura de hasta 300°C.

50 A continuación, la invención se describirá en detalle en base a un ejemplo no limitativo, haciendo referencia a los dibujos. Para ello, muestra la

figura 1 una vista esquemática en sección transversal de un escudo térmico según un ejemplo de realización de la presente invención y la

figura 2 una vista esquemática en sección lateral del escudo térmico mostrado en la figura 1.

El escudo térmico 10 mostrado en la figura 1 está diseñado en forma de un cilindro hueco y comprende una lámina de grafito 12 que se enrolla para formar un cilindro hueco que comprende diez capas que están a ras y directamente unas encima de las otras. Mientras que en la cara exterior de la capa más exterior de la lámina de grafito 12 (vista desde el eje central del cilindro hueco) se encuentra una estructura de fibra enrollada 14 en forma de un devanado cruzado hecho de fibras de carbono impregnadas de carbono, en la cara interior de la capa más interior de la lámina de grafito 12 se dispone una capa de material compuesto por fibras hecho de fibras de carbono enrolladas impregnadas de carbono con un primer ángulo de devanado 16. Por su parte, en la cara interior de la capa de material compuesto por fibras 16 está dispuesta una capa de material compuesto por fibras (hecha de fibras de carbono enrolladas impregnadas de carbono) con un segundo ángulo de devanado 18, en cuya cara interior está dispuesta otra capa de material compuesto por fibras (hecha de fibras de carbono enrolladas impregnadas de carbono) con el primer ángulo de devanado 16', en cuya cara interior está dispuesta otra capa de material compuesto por fibras (hecha de fibras de carbono enrolladas impregnadas de carbono) con un segundo ángulo de devanado 18', y en cuya cara interior se encuentra una capa hecha de material compuesto por fibras 20 en forma de carbono reforzado con fibras de carbono. Mientras que la estructura de fibra enrollada exterior 14 une entre sí la lámina de grafito 12 y las capas de material compuesto por fibras 16, 16', 18, 18', 20 firmemente y a prueba de delaminación, manteniéndose está unión firme gracias a la resistencia a la temperatura de las fibras de carbono incluso tras largos tratamientos a alta temperatura y tras largos tratamientos a alta temperatura repetitivos con temperaturas de 2.800°C, la estructura de fibra enrollada exterior 14, la capa de material compuesto por fibras más interior 20 y las capas de material compuesto por fibras 16, 16', 18, 18' proporcionan al escudo térmico 10 una excelente estabilidad mecánica, estabilizando en particular la lámina de grafito 12. La lámina de grafito 12 refleja a su vez la radiación térmica y produce una excelente distribución del calor en la dirección circunferencial del escudo térmico.

Tal y como se muestra de forma esquemática en la figura 2, la estructura de fibra enrollada 14 consta de un devanado cruzado que presenta primeras vueltas del devanado 22, 22' y segundas vueltas del devanado 24, 24' con un segundo ángulo de devanado, donde el primer ángulo de devanado y el segundo ángulo de devanado son iguales en magnitud, siendo ambos ángulos de devanado diferentes en sus signos. Tal y como se puede apreciar en la figura 2, la estructura de fibra enrollada 14 presenta un grado de cobertura, es decir, una relación entre la parte de la superficie de la lámina de grafito 12 subyacente cubierta por la estructura de fibra enrollada 14 y la superficie total de la lámina de grafito 12 comprendida entre el 5 % y el 95 %; en el presente caso de aproximadamente el 35 %. Debido a este reducido grado de cobertura de la estructura de fibra enrollada, se consigue que, a pesar de la elevada estabilidad mecánica y la elevada resistencia mecánica logradas por la estructura de fibra enrollada, haya espacios intermedios 26, 26' entre las vueltas 22, 22', 24, 24' de la estructura de fibra enrollada 14, de modo que, durante una aplicación a alta temperatura, la lámina de grafito 12 de debajo, que presenta un coeficiente de expansión térmica más alto que la estructura de fibra enrollada 14, pueda expandirse al menos parcialmente sobre el o los espacios intermedios 26, 26', de modo que se puede evitar de manera fiable cualquier tensión en el escudo térmico 10 durante el tratamiento de temperatura, incluso con cambios de temperatura rápidos y frecuentes, que pudieran destruirlo o al menos dañarlo.

Lista de referencias:

- 10 Escudo térmico
- 12 Lámina de grafito
- 40 14 Estructura de fibra (enrollada)/devanado cruzado de fibras de carbono impregnadas de carbono
- 16, 16' Capa de material compuesto por fibras/fibras de carbono enrolladas impregnadas de carbono con una primer ángulo de devanado
- 18, 18' Capa de material compuesto por fibras/fibras de carbono enrolladas impregnadas de carbono con un segundo ángulo de devanado
- 45 20 Capa de material compuesto por fibras/Carbono reforzado con fibras de carbono
- 22, 22' Primeras vueltas del devanado de la estructura de fibra enrollada
- 24, 24' Segundas vueltas del devanado de la estructura de fibra enrollada
- 26, 26' Espacios intermedios de la estructura de fibra enrollada

REIVINDICACIONES

1. Escudo térmico (10) en forma de cilindro hueco, que comprende al menos una lámina de grafito (12), en cuya cara exterior está prevista al menos una estructura de fibra (14), donde la estructura de fibra (14) presenta un grado de cobertura comprendido entre el 5 y el 95 %.
- 5 2. Escudo térmico (10) según la reivindicación 1, caracterizado por que
- la al menos una estructura de fibra (14) es una estructura de fibra enrollada (14), un tejido, una tela de punto, un tejido de punto o una malla.
3. Escudo térmico (10) según la reivindicación 1 o 2,
- 10 caracterizado por que
- en la cara interior de la al menos una lámina de grafito (12), está prevista, directamente o separada sobre una o más capas intermedias, al menos una capa de un material compuesto por fibras (16, 16', 18, 18', 20), donde el material compuesto por fibras es carbono reforzado con fibra de carbono, carbono reforzado con fibras de cerámica, cerámica reforzada con fibras de carbono o cerámica reforzada con fibras de cerámica.
- 15 4. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que
- la estructura de fibra (14) presenta un grado de cobertura comprendido entre el 10 y el 65 %, más preferentemente entre el 30 y el 55 %, y aún más preferentemente entre el 40 y el 50 %.
5. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
- 20 caracterizado por que
- la estructura de fibra (14) es un devanado cruzado, donde el ángulo de devanado de cada una de las vueltas del devanado con respecto al eje longitudinal del cilindro hueco está comprendido entre 5 y 88°, preferentemente entre 30 y 85°, más preferentemente entre 60 y 80°, aún más preferentemente entre 70 y 80°, siendo lo más preferible que el ángulo sea de 75°.
- 25 6. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que
- la estructura de fibra (14) se selecciona del grupo que consiste en cordones impregnados con matriz, hilos retorcidos impregnados con matriz, hilos impregnados con matriz, *rovings* impregnados con matriz, telas no tejidas impregnadas con matriz, tejidos impregnados con matriz, tejidos de punto impregnados con matriz, telas de punto impregnadas con matriz, fieltros impregnados con matriz y mezclas arbitrarias de dos o más de estas estructuras de fibra que se acaban de mencionar, donde la matriz está compuesta por un material seleccionado del grupo que consiste en resinas epoxi, novolacs, resinas de éster de cianato, resinas de benzoxazina, poliésteres, ésteres de vinilo, resinas de bismaleimida, bisoxazolinas, resinas de fenol carbonizadas y/o grafitizadas y mezclas arbitrarias de dos o más de estos materiales que se acaban de mencionar.
- 30 7. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que
- las fibras de la estructura de fibra (14) son fibras de carbono y/o fibras de cerámica, preferentemente fibras de carburo de silicio.
8. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
- 40 caracterizado por que
- la estructura de fibra (14) comprende una o al menos dos capas, donde el espesor de la estructura de fibra (14) está comprendido preferentemente entre 0,05 y 5 mm, más preferentemente entre 0,1 y 3 mm y aún más preferentemente entre 0,2 y 1 mm.
9. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores,
- 45 caracterizado por que

la relación de la conductividad térmica de la al menos una lámina de grafito (12) en el plano de la lámina con respecto a la conductividad térmica de la al menos una lámina de grafito (12) perpendicular al plano de la lámina es mayor que 5:1, preferentemente mayor que 20:1, más preferentemente mayor que 30:1.

10. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

5 caracterizado por que

este presenta de 1 a 40 capas, preferentemente de 5 a 20 capas, de una lámina de grafito (12) dispuestas unas sobre las otras y/o de 5 a 40 capas, preferentemente de 8 a 20 capas, de láminas de grafito (12) diferentes.

11. Escudo térmico (10) según la reivindicación 3,

caracterizado por que

10 la estructura de fibra contenida en la al menos una capa de material compuesto por fibras (20) se selecciona del grupo que consiste en *rovings*, telas no tejidas, tejidos, tejidos de punto, telas de punto, fieltros y mezclas arbitrarias de dos o más de estas estructuras de fibra que se acaban de mencionar.

12. Escudo térmico (10) según la reivindicación 3 u 11,

caracterizado por que

15 la matriz de la al menos una capa de material compuesto por fibras (20) está compuesta por un material que se selecciona del grupo que consiste en resinas epoxi, novolacs, resinas de éster de cianato, resinas de benzoxazina, poliésteres, ésteres de vinilo, resinas de bismaleimida, bisoxazolininas, resinas de fenol carbonizadas y/o grafitizadas y mezclas arbitrarias de dos o más de estos materiales que se acaban de mencionar.

13. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones 3, 11 o 12,

20 caracterizado por que

las fibras de la al menos una capa de material compuesto por fibras (20) son fibras de carbono y/o fibras de cerámica, preferentemente fibras de carburo de silicio.

14. Escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado por que

25 este presenta un contenido de cenizas determinado según la norma DIN EN 11885 ICP-OES, de un 5 % como máximo, preferentemente un 2 % como máximo, más preferentemente un 0,15 % como máximo, aún más preferentemente 100 ppm como máximo, siendo lo más preferible que dicha concentración sea de 5 ppm como máximo.

15. Uso de un escudo térmico (10) según al menos una de las reivindicaciones anteriores en un horno de alta temperatura o en un convertidor de gas.

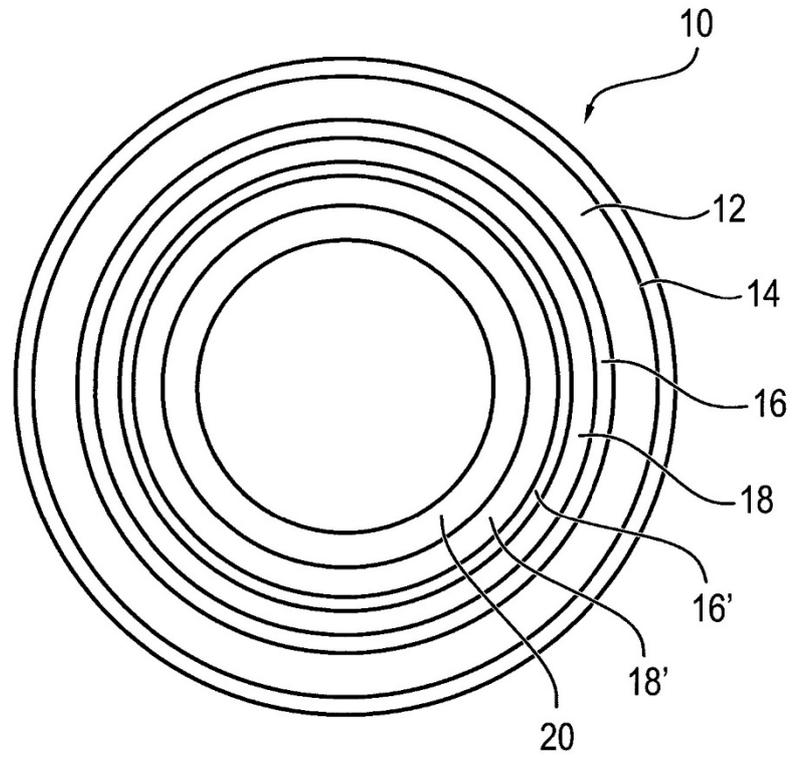


FIG. 1

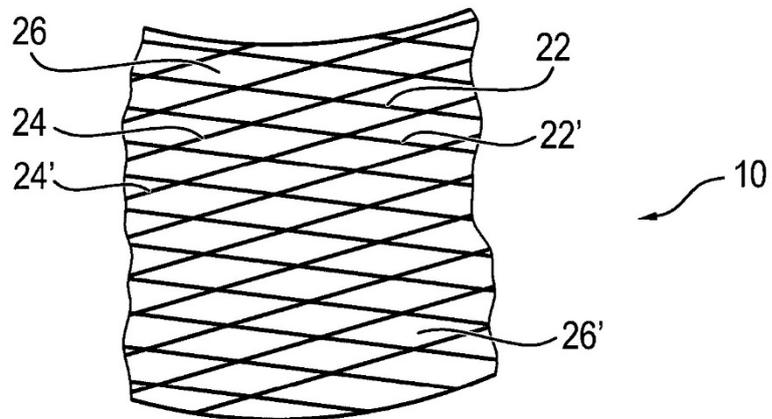


FIG. 2