

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 740**

51 Int. Cl.:

**B32B 18/00** (2006.01)  
**C04B 35/71** (2006.01)  
**C04B 35/80** (2006.01)  
**C04B 35/83** (2006.01)  
**C04B 37/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2015 PCT/IB2015/059688**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16098022**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15828765 (6)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3233481**

54 Título: **Un método para la fabricación de un artículo de una fibra formado por un composite termoestructural reforzado**

30 Prioridad:

**16.12.2014 IT RM20140726**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.07.2019**

73 Titular/es:

**AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE  
TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO  
ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA) (100.0%)  
Lungotevere G.A., Thaon di Revel 76  
00196 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**MINGAZZINI, CLAUDIO y  
BEDESCHI, ANDREA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 718 740 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**

Un método para la fabricación de un artículo de una fibra formado por un composite termoestructural reforzado

**5 Campo técnico**

La presente invención hace referencia a un método para fabricar un artículo formado por un composite termoestructural.

10 En particular, la presente invención hace referencia a un método para fabricar un artículo formado por un composite termoestructural a partir de un material preimpregnado precerámico.

En la presente memoria y a continuación por el término preimpregnado los inventores entienden un tipo de material formado por fibras impregnadas con una resina apta para reticulación.

15 En la presente memoria y a continuación, por material preimpregnado precerámico los inventores entienden un tejido inorgánico preimpregnado con polímeros precerámicos. Los polímeros precerámicos son polímeros que se convierten en cerámicos por medio de un tratamiento térmico de pirólisis a una temperatura generalmente que varía de 600 a 1300 °C.

**20 Técnica anterior**

Actualmente, los composites con una matriz poliméricas se encuentran muy extendidos. Dichos composites se pueden usar hasta una temperatura de aproximadamente 100 °C o, con composiciones particulares, de hasta 290 °C pero únicamente durante breves períodos de tiempo. De manera diferente, debido a los elevados costes de los materiales y las tecnologías requeridas, los composites con matriz cerámica tienen han constituido hasta ahora productos de nicho para aplicaciones militares y aeroespaciales.

Una posible solución es el uso de polímeros precerámicos, que ya son conocidos debido a que se usan en la producción de un material cerámico reforzado con fibra.

30 El documento EP 0 662 492 A1 divulga un método para fabricar un artículo formado por un composite termoestructural reforzado con fibra que comienza por un material preimpregnado precerámico.

35 El material preimpregnado precerámico, aunque sea capaz de producir un material cerámico reforzado con fibra, no obstante presenta problemas considerables en la producción de artículos con formas complejas. De hecho, el material preimpregnado, durante su conversión en cerámico (a continuación indicado como "ceramización"), experimenta una contracción dimensional tal como para adquirir necesariamente la forma correcta del artículo final. Generalmente, dicha contracción dimensional es del orden de un 50 % y, de acuerdo con una investigación reciente, con el uso de aditivos apropiados se podría reducir como máximo a un 10 %.

40 Para evitar el problema anteriormente mencionado, una solución consiste en el uso de un molde que consiste en al menos dos mitades de molde formadas por un material capaz de oponerse mecánicamente a la contracción dimensional del componente a temperatura elevada. Con respecto al material de las dos mitades de molde, la solución menos costosa es acero, sometido a ensayo de pirólisis hasta 900 °C. En particular, los tipos de acero con mejor comportamiento a temperaturas elevadas son AISI 309S y 310S. Durante todo el proceso de ceramización, las dos mitades de molde deben mantenerse necesariamente presionadas de forma conjunta, por ejemplo con un sistema de tornillos y tuercas.

45 Aunque los moldes de acero tienen buenas características termomecánicas, implican un coste excesivo en la etapa de fabricación (ya que son necesarios espesores considerables para mantener la forma a temperatura elevada) y no se encuentran libres de problemas de deformación y corrosión, especialmente cuando se usan de forma repetida.

50 En la actualidad, no existen métodos industriales de bajo coste para la producción de componentes en el material de composite termoestructural para temperaturas por encima de 300 °C.

55 Por tanto, se demanda un método para la fabricación de artículos formados por un composite termoestructural basados en materiales preimpregnados precerámicos, cuyas características técnicas sean tales que se evite el problema de la contracción dimensional, sin implicar costes excesivos tales que comprometan la aplicación a escala industrial.

60 Los inventores de la presente invención han definido sorprendentemente un método de fabricación de artículos formados por un composite termoestructural a partir de un material preimpregnados precerámicos, que garantiza la ausencia de contracción dimensional en la etapa de ceramización sin implicar los problemas anteriormente mencionados.

65

**Divulgación de la invención**

El objetivo de la presente invención es un método de fabricación de artículos formados por un composite termoestructural, cuyas características esenciales se describen en la reivindicación 1, y cuyas características preferidas y/o auxiliares se describen en las reivindicaciones 2-10.

Otro objetivo de la presente invención es un artículo formado por un composite estructural fabricado por medio del método que se define en las reivindicaciones.

El método objetivo de la presente invención usa un molde de sacrificio, producido por medio de laminado de otro molde, junto con el componente objeto de fabricación. Sorprendentemente, se ha descubierto que los preimpregnados convencionales formados por fibra de carbono o fibra de basalto son efectivo para mantener la forma del componente en la pirólisis.

Los siguientes ejemplos hacen referencia al uso de preimpregnados precerámicos sin aditivos adaptados para reducir la contracción del polímero precerámico. Específicamente, los ejemplos hacen referencia al uso de poli-dimetilsiloxano como ejemplo de polímero precerámico. El presente polímero tiene una contracción de volumen durante la ceramización de aproximadamente un 50 %, y por tanto es representativo del comportamiento de los polímeros precerámicos, y de las dificultades consiguientes con la producción de componentes con formas complejas. De hecho, la contracción de la matriz necesariamente tiende a conducir a contracción y deformación de todos el composite que se forma en la fase de ceramización. Sin embargo, se ha revelado que, a pesar de la tendencia natural a la contracción de los polímeros precerámicos durante la ceramización, mediante la aplicación del método de la presente invención, se pueden obtener los componentes con formas complejas sin evidencia alguna de contracción/deformación del componente.

Esencialmente, la presente invención usa un preimpregnado convencional basado en un material textil de fibra de carbono para producir, durante la fase de ceramización, un molde de sacrificio útil para la obtención de un acabado del objeto en la pieza final, al tiempo que se evita el deslaminado y la deformación.

**Mejor modo de llevar a cabo la invención**

En la presente memoria y a continuación por la expresión "preimpregnado convencional" los inventores entienden un tipo de material formado por fibras inorgánicas impregnadas con un polímero termoestable.

**Ejemplo 1**

Se fabricó un artículo en composite termoestructural reforzado con fibras producido con un preimpregnado que consistía en un material textil basáltico preimpregnado con poli-siloxanos.

Por medio de laminado en un molde, se produjo una estructura de tres capas en la que las dos capas externas consistieron en un preimpregnado formado por fibras de carbono preimpregnadas con resina epoxi, mientras que la capa interna consistió en un preimpregnado formado por un material textil basáltico de elevado gramaje (600-1000 g/m<sup>2</sup>) preimpregnado con poli-dimetilsiloxano.

El material de multicapa preimpregnado producido experimentó un proceso de reticulación y termo-conformación, calentándolo en un autoclave a una temperatura de 130 °C por debajo de una bolsa con succión interna durante 3 horas. En esta fase, se llevó a cabo una primera reticulación que implicó la matriz polimérica de las dos capas externas del preimpregnado. Este proceso de reticulación y termo-conformación puede tener lugar a una temperatura que varía de 40 a 230 °C.

Posteriormente, se retiró el material de multicapa preimpregnado del autoclave, se enfrió a temperatura ambiente y se sometió a una fase de calentamiento adicional en el horno hasta 250 °C durante 5 h. En la presente fase de calentamiento adicional, la matriz polimérica precerámica de la capa del preimpregnado interno se sometió a reticulación. Esta fase de calentamiento adicional puede tener lugar a una temperatura que varía de 200 a 300 °C.

De manera diferente a lo que se ha descrito anteriormente, la reticulación de la matriz polimérica convencional y la matriz polimérica precerámica puede tener lugar simultáneamente y también sin necesidad de un proceso térmico.

Una vez que se ha completado la fase de reticulación de la matriz precerámica, se enfría el material de multicapa preimpregnado y experimenta una fase de ceramización a una temperatura que varía de 600 a 1300 °C y en ausencia de aire (flujo de gas inerte o vacío). En este caso específico, la temperatura de ceramización se mantuvo entre 650 y 700 °C con el fin de no dañar las características termomecánicas de la fibra.

Se alcanzó la temperatura de ceramización seleccionada con un pendiente bastante lenta (0,5-1 grado por minuto) y, una vez alcanzada, se mantuvo durante 10 h. La fase de ceramización se puede obtener manteniendo la temperatura de ceramización seleccionada durante un tiempo de entre 5 y 15 h.

La temperatura de ceramización del polímero precerámico se escoge de forma que sea compatible con la estabilidad de las fibras preimpregnadas. De hecho, en el caso de las fibras cerámicas, se puede aumentar la temperatura de ceramización, mejorando las características termomecánicas logradas.

5 Tras la fase de ceramización, las capas externas producidas con un preimpregnado convencional se retiraron de forma sencilla por medio de limpieza mecánica, por ejemplo con una cuchilla, o mediante tratamiento de oxidación en aire a una temperatura que varía de 400 a 550 °C.

10 En este instante, se obtuvo un artículo que tenía exactamente la forma del molde inicial y, por tanto, sin la presencia de contracción alguna en la fase de ceramización.

El artículo fabricado de este modo fue capaz de experimentar acciones termomecánicas en el aire hasta una temperatura de 600 °C.

15 Con el fin de evitar el fenómeno de contracción en la preparación de composites muy gruesos, los inventores de la presente invención han proporcionado una variación de la invención descrita con anterioridad. Dicha variación consiste en el uso de capas de preimpregnado ya ceramizado junto con capas de preimpregnado precerámico. En este caso, en la preparación del composite, entre las dos capas de preimpregnado convencional no está únicamente la capa de preimpregnado precerámico, sino que la misma está dispuesta entre dos capas de preimpregnado ya ceramizado. En otras palabras, en la presente variación, entre las dos capas de preimpregnado convencional, se dispone una estructura alternada de preimpregnado precerámico y preimpregnado ya ceramizado de la misma composición.

25 Obviamente las capas de preimpregnado ya ceramizado se pueden obtener por medio del procedimiento descrito con anterioridad.

Para una correcta evaluación de la presente invención, debería considerarse que si el material textil basáltico en el material preimpregnado de partida se sustituye por un material textil de carburo de silicio, u otro óxido o materiales cerámicos que no son de óxido, por ejemplo cuarzo, la temperatura de trabajo del componente termoestructural producido con la presente invención puede alcanzar temperaturas tan elevadas como 1600 °C. De hecho, la temperatura de utilización del componente termoestructural está limitada únicamente por las características de la matriz precerámica y las fibras.

## 35 **Ejemplo 2**

En el presente ejemplo, se produjo un artículo formado por un composite termoestructural fabricado con un preimpregnado formado por dos capas de material textil basáltico preimpregnado con poli-siloxanos.

40 Por medio de laminado en un molde, se produjo un material de multicapa preimpregnado formado por seis capas: las dos capas externas consisten en un preimpregnado formado por fibras de carbono preimpregnadas con una resina epoxi, o un preimpregnado convencional para composites poliméricos, al tiempo que las capas inmediatamente internas están formadas por un preimpregnado de poli-dimetilsiloxano con un material textil de cuarzo y, finalmente, las dos capas centrales, las que producen el componente, son dos capas en el preimpregnado de poli-dimetilsiloxano con un material textil de basalto. En este caso, el molde de sacrificio corresponde a la suma del resultado de la pirólisis del preimpregnado convencional (fibras de carbono preimpregnadas con resina epoxi) y del preimpregnado precerámico de silicona (poli-dimetilsiloxano con un material textil de cuarzo). Tras la pirólisis, estas capas externas se retiraron de forma conjunta dejando una capa dual de composite cerámico reforzado con una fibra de basalto.

50 De igual forma, en el presente caso, el composite obtenido mantuvo la forma del molde usado y por tanto no experimentó contracción.

Los inventores comprobaron que se puede obtener el mismo resultado obtenido con el procedimiento descrito en el ejemplo 2 anterior, mediante el uso de una capa individual de preimpregnado precerámico de silicona basado en cuarzo.

El procedimiento fue el siguiente:

- 60 - el material de multicapa preimpregnado descrito anteriormente experimentó calentamiento en un autoclave a una temperatura de 130 °C dentro de una bolsa con succión interna durante 3 horas. En esta fase, se llevó a cabo una primera reticulación que implicó la matriz polimérica de las dos capas más externas del preimpregnado.
- 65 - Posteriormente, se retiró el material de multicapa preimpregnado del autoclave, se enfrió a temperatura ambiente y se sometió a una fase de calentamiento adicional, fuera del autoclave, hasta 250 °C durante 5 horas. En esta etapa de calentamiento adicional la matriz polimérica precerámica de la capa preimpregnada precerámica de

silicona más interna, tanto la basada en cuarzo como la basada en basalto, experimentaron reticulación.

- 5 - Una vez que se ha completado la fase de reticulación de esta matriz precerámica, el material de multicapa preimpregnado experimentó una fase de ceramización a una temperatura de 700 °C durante 10 horas. Se alcanzó la temperatura de ceramización seleccionada con una pendiente de 0,5-1 grados por minuto.

En general, la temperatura de ceramización debe estar entre 600 y 1300 °C, en ausencia de aire (flujo de gas inerte o vacío) y se mantuvo durante un tiempo entre 5 y 15 horas.

- 10 Tras la fase de ceramización, las capas externas producidas con un preimpregnado convencional y aquellas producidas sobre un preimpregnado precerámico de silicona basado en material textil de cuarzo se retiraron de forma sencilla por medio de limpieza mecánica con una cuchilla.

- 15 Por medio del procedimiento anterior, se obtuvo un artículo de composite cerámico reforzado con fibras de basalto que tenía exactamente la forma del molde inicial. Esta evidencia mostró que con el método de la presente invención, no tiene lugar contracción del componente en la fase de ceramización, como para modificar su geometría.

- 20 Se ha comprobado que el artículo fabricado de este modo fue capaz de experimentar acciones termomecánicas en el aire hasta una temperatura de 600 °C.

A partir de la descripción anterior, resulta evidente de manera inmediata que la presente invención es capaz de producir artículos de composite cerámicos termoestructurales que no presentan el problema de la contracción en la fase de ceramización y con ello un coste que comprometa su fabricación a nivel industrial.

- 25 En otras palabras, la presencia de un molde de sacrificio formado por un preimpregnado convencional y, en circunstancias particulares, el preimpregnado convencional y un preimpregnado precerámico de silicona, es capaz de garantizar una fase de ceramización del componente objeto de fabricación sin los inconvenientes de la contracción.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural partiendo de un preimpregnado precerámico; estando **caracterizado** dicho método **por que** comprende las etapas de:
- preparación de un material de multicapa preimpregnado, en el que al menos una capa de preimpregnado precerámico está dispuesta entre al menos dos capas de preimpregnado convencional;
  - reticulación, durante la cual el preimpregnado convencional y el preimpregnado precerámico se reticulan;
  - ceramización, durante la cual dicho material de multicapa preimpregnado resultante de la etapa de reticulación experimenta una temperatura que es mayor que la de una etapa de reticulación y es tal que provoca la ceramización de dicho preimpregnado precerámico;
  - retirada, durante la cual se retiran dichas capas de preimpregnado convencional;
- siendo dicho preimpregnado precerámico un tejido inorgánico preimpregnado con polímeros precerámicos que son capaces de convertirse en cerámicos por medio de un tratamiento térmico de pirólisis; siendo dicho preimpregnado convencional un tipo de material formado por fibras inorgánicas impregnadas con un polímero termoestable.
2. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha etapa de reticulación se divide en:
- una primera operación de reticulación, durante la cual dicho material de multicapa preimpregnado experimenta una temperatura que es tal que provoca al menos la reticulación del preimpregnado convencional;
  - una segunda operación de reticulación, durante la cual dicho material de multicapa preimpregnado resultante de la primera operación de reticulación experimenta una temperatura que es mayor que la de una primera etapa de reticulación y es tal que provoca la reticulación del preimpregnado precerámico, también.
3. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que**, durante dicha etapa de preparación del material de multicapa preimpregnado, dicho preimpregnado precerámico consiste en una pluralidad de capas internas de preimpregnado precerámico con una fibra de basalto o material textil de fibra de SiC y al menos una capa externa de preimpregnado precerámico con un material textil de fibra de cuarzo; retirándose dicha capa externa de preimpregnado precerámico con un material textil de fibra de cuarzo durante dicha etapa de retirada junto con dichas capas de preimpregnado convencional.
4. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que**, durante dicha etapa de preparación del material de multicapa preimpregnado, entre las dos capas de preimpregnado convencional se proporciona una estructura alternada de al menos una capa de preimpregnado precerámico y una capa de preimpregnado ya ceramizado; presentando dicha capa de preimpregnado precerámico y dicha capa de preimpregnado ya ceramizado la misma composición.
5. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicho preimpregnado convencional está basado en materiales textiles de fibra de carbono.
6. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha etapa de reticulación tiene lugar a una temperatura que varía de 40 a 250 °C.
7. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha etapa de reticulación tiene lugar bajo acción termomecánica producida por un autoclave, una prensa térmica o un material termo-retráctil.
8. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** dicha etapa de ceramización tiene lugar a una temperatura que varía de 600 a 1300 °C.
9. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, **caracterizado por que** dicho preimpregnado precerámico y dicho preimpregnado ya ceramizado se fabrican con un polisiloxano o un polycarbosilano.
10. Un método de fabricación de un artículo formado por un composite termoestructural de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, **caracterizado por que** dicho preimpregnado precerámico y dicho preimpregnado ya ceramizado están basados en un material textil con fibra de basalto.