



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101996900510080
Data Deposito	05/04/1996
Data Pubblicazione	05/10/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	04	B		

Titolo

COMPOSITI A MATRICE CERAMICA, E PROCESSO DI PRODUZIONE DEGLI STESSI
MEDIANTE INFILTRAZIONE LIQUIDA CON PRECURSORI CERAMICI POLIMERICI E L'USO DI
NANOPOLVERI.

RM96 A000220

Descrizione dell'Invenzione Industriale dal titolo: "COMPOSITI A MATRICE CERAMICA, E PROCESSO DI PRODUZIONE DEGLI STESSI MEDIANTE INFILTRAZIONE LIQUIDA CON PRECURSORI CERAMICI POLIMERICI E L'USO DI NANOPOLVERI"; a nome dell'ENEA - Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente, di nazionalità italiana, con sede in Lungotevere Thaon di Revel 76 00196 ROMA.

Inventori designati: Aldo Donato, Carlo Alberto Nannetti, Alberto Ortona, Elisabetta Borsella, Sabina Botti, Sergio Casadio, Gianni D'Alessandro, Antonio Licciulli, Stefano Martelli, Amedeo Masci.

La presente invenzione riguarda la realizzazione di un materiale composito a matrice ceramica, rinforzato con fibre, anch'esse di tipo ceramico (CMC).

Come è noto, i CMC rappresentano una classe di materiali tecnologicamente avanzati che, in virtù delle loro caratteristiche di elevata resistenza termomeccanica e chimica alle altissime temperature, unite alla loro ulteriore caratteristica di leggerezza, stanno avendo da qualche anno un crescente sviluppo applicativo nei settori guida industriali dell'aerospazio, dell'energia e

automobilistico.

Inoltre, sia in USA che in Europa, sono attualmente in corso studi per l'applicazione di questi materiali come materiali strutturali dei futuri reattori a fusione termonucleare controllata.

La caratteristica meccanica fondamentale dei CMC è rappresentata dalla loro capacità di arrivare a frattura sotto carico in modo non catastrofico, al contrario di quanto succede nel materiale ceramico monolitico, per sua natura fragile e quindi difficile da utilizzare dal punto di vista della progettazione. Alla base di questo favorevole comportamento meccanico dei CMC, è la deviazione, lungo la direzione dell'interfase fibra-matrice, delle cricche che si possono originare nella matrice ceramica, sotto un carico termico o meccanico.

Per quanto riguarda i materiali base, per la realizzazione dei CMC possono essere utilizzati diversi tipi di matrice ceramica e di fibre ceramiche. Tuttavia, uno dei CMC che riscuote più credito è senz'altro il SiC/SiC fibra, utilizzato correntemente in campo aerospaziale e militare e, in particolare in Francia, per la realizzazione di parti del missile Ariane e dell'aereo Rafale, prodotte dalla società SEP.

A tutt'oggi, per la fabbricazione di CMC, nella pratica industriale è noto in particolare un processo, denominato CVI (Chemical Vapor Infiltration), già impiegato a livello industriale dalla stessa società SEP già ricordata.

Il processo CVI, ben noto agli esperti del settore, si basa sull'immissione di precursori gassosi del SiC (es. metiltriclorosilano) in forni ad alta temperatura contenenti le fibre ceramiche, preformate nella forma voluta. I gas, si decompongono nel forno lasciando nella trama delle fibre ceramiche la matrice ceramica, che nel caso del CMC SiC/SiC fibra è costituita appunto da carburo di silicio SiC. La decomposizione dei gas deve essere fatta avvenire lentamente, secondo una precisa cinetica che permetta una infiltrazione completa, preferibilmente a partire dall'interno del materiale, e che dunque richiede tempi lunghissimi, dell'ordine di diversi mesi per pezzi dello spessore di 5-6 mm.

Con questo processo, si ottengono prodotti di caratteristiche meccaniche pienamente rispondenti ai requisiti previsti per il loro impiego. Tuttavia, il processo comporta inconvenienti non di poco conto, in particolare per quanto concerne il costo di produzione, che risulta elevatissimo a causa

soprattutto dei lunghi tempi di produzione. Per queste ragioni, inoltre, risulta quasi impossibile la produzione di pezzi di spessore elevato, quali sarebbero necessari, per esempio, nel caso di un suo utilizzo quale materiale strutturale in grossi impianti, come i futuri reattori a fusione termonucleare controllata a confinamento magnetico o anche altri componenti dello spessore di qualche centimetro.

Nel tentativo di superare tali inconvenienti, nei paesi più all'avanguardia in questo settore e cioè Francia, Germania, USA e Giappone, sono allo studio ricerche mirate alla messa a punto di metodi di produzione dei CMC alternativi, più efficienti e più adatti per la fabbricazione di componenti di grandi dimensioni.

Tra questi procedimenti alternativi, ne è attualmente allo studio, anche se non è ancora sfruttato industrialmente, uno basato sulla infiltrazione dei preformati di fibre con precursori ceramici polimerici non più gassosi ma liquidi, allo stato fuso o in soluzione.

In questo procedimento, il precursore, mediante un trattamento termico di pirolisi, si trasforma nella matrice ceramica che lega le fibre, avente una

struttura amorfa, o nanocristallina, a seconda della temperatura di pirolisi.

Un primo inconveniente di tale procedimento si manifesta durante la pirolisi, quando si verifica una notevole perdita in peso del precursore (25-40%) dovuta ad evaporazione di oligomeri e riarrangiamento strutturale con sviluppo di gas quali metano, altri idrocarburi ed idrogeno. Allo stesso tempo, la trasformazione di un materiale polimerico, con densità tipica attorno a 1 g/cm^3 , in un ceramico di densità più elevata ($2,5-2,7 \text{ g/cm}^3$ nel caso dei precursori del SiC), comporta una forte riduzione di volume con formazione di elevata porosità nella matrice in formazione.

Per ovviare a questo problema, una prima nota soluzione è quella di ripetere più volte il processo di infiltrazione e pirolisi per diminuire la porosità e consolidare la matrice. Sfortunatamente, per densificare la matrice ad un livello soddisfacente sono necessari fino a 8-10 cicli completi, con un evidente dispendio di tempo.

Una seconda soluzione è costituita dall'impiego, assieme al polimero preceramico, di "cariche" inerti, che cioè non subiscano contrazione di volume durante il trattamento termico e siano

compatibili con il materiale di matrice, quali, ad esempio, SiC in polvere. Il ricorso a queste polveri può permettere un più elevato riempimento del volume vuoto all'interno dei tessuti di fibre e tra i vari strati di tessuto, rendendo meno gravoso per il processo complessivo il numero necessario di cicli di reinfiltrazione e pirolisi.

Al momento attuale, le cariche inerti impiegate per tali scopi sono costituite da polveri di SiC disponibili commercialmente, di granulometria tipicamente micrometrica.

Tali polveri comportano tuttavia altri inconvenienti, tra i quali la non omogenea distribuzione delle stesse, dovuta alla difficoltà di far penetrare le particelle all'interno dei fasci di fibre (tipicamente costituiti da 500-1000 fibre di diametro 5-15 μm) nei quali l'interspazio tra fibra e fibra è intorno a due ordini di grandezza più piccolo delle dimensioni delle fibre.

Inoltre, la natura amorfa o nanocristallina della matrice da pirolisi di polimeri preceramici può risultare notevolmente alterata dalla presenza di particelle cristalline di dimensioni molto più elevate, con pregiudizio delle caratteristiche meccaniche.

Da quanto detto, emerge che è tuttora sentita l'esigenza di un materiale CMC con migliorate caratteristiche meccaniche, in particolare per densità ed omogeneità della matrice. Dal punto di vista industriale, inoltre, è anche importante che tale materiale sia producibile in tempi e con costi industrialmente soddisfacenti, potendo essere utilmente fabbricato in spessori abbastanza elevati da consentirne l'utilizzo, ad esempio, come componenti strutturali in grossi impianti.

Un primo scopo della presente invenzione è quindi quello di superare gli inconvenienti dei materiali CMC e dei processi per la loro produzione attualmente noti.

A tale scopo si è pervenuti secondo l'invenzione sfruttando il concetto di realizzare manufatti CMC di elevata densità, preferibilmente del tipo SiC/SiC, mediante un processo di produzione basato sull'infiltrazione di tele di fibra ceramica con un precursore polimerico in soluzione contenente, come riempimento, polveri inerti di dimensioni molto minori dell'ampiezza della distanza media esistente tra le fibre ceramiche dei tessuti che vengono utilizzati come materiale base per la fabbricazione del CMC e tipicamente di granulometria nanometrica.

Tale fase è seguita dalle successive fasi di consolidamento delle tele, di pirolisi del polimero e di ripetute densificazioni fino all'ottenimento della densità voluta.

Vantaggiosamente, si è trovato che l'uso di tali polveri come riempitivi nel processo di produzione di CMC non presenta gli inconvenienti del tipo precedentemente riscontrato con le polveri già note, in quanto la loro ridotta granulometria consente un riempimento sostanzialmente omogeneo anche negli interstizi tra le singole fibre.

Un secondo vantaggio è costituito dal fatto che dopo la pirolisi, la struttura amorfa o nanocristallina della matrice di un polimero preceramico non viene sensibilmente alterata dalla presenza di particelle anch'esse di dimensioni nanometriche.

Un terzo vantaggio è che queste polveri nanometriche, omogeneamente disperse in una matrice inizialmente amorfa, possono fungere da germi di cristallizzazione per la stessa matrice, innescando la cristallizzazione a temperature tali da non pregiudicare la microstruttura, l'evoluzione chimica e le caratteristiche meccaniche delle fibre.

Come ulteriore vantaggio, l'impiego delle

nanopolveri come "fillers" inerti si presta in particolare nel caso di tecnologie di formatura quali il pre-pregging, o preimpregnazione, dei singoli tessuti di fibre e successivo consolidamento degli stessi, o tecniche assimilabili allo stampaggio a trasferimento di resina (R.T.M.), su pacchi di tessuti già impilati. Tuttavia, i vantaggi dell'impiego di nanopolveri appaiono ancora più evidenti qualora si voglia applicare la tecnica dell'infiltrazione liquida e pirolisi su preformati tridimensionali di fibre, all'interno dei quali solo particelle di dimensioni estremamente ridotte possono essere convogliate uniformemente, per esempio mediante filtrazione colloidale di sospensioni diluite.

Secondo una ulteriore caratteristica, il procedimento di produzione secondo l'invenzione, oltre all'impiego di fillers con granulometria nanometrica, può inoltre prevedere una fase preliminare di realizzazione consistente in un breve trattamento (24 ore) di infiltrazione di SiC da fase vapore (CVI), con precursori e parametri operativi tipici per la deposizione del carburo di silicio.

Questo trattamento ha lo scopo di conferire, ad un "assemblaggio" bidimensionale di tessuti di fibre

sovrapposti, una struttura tridimensionale rigida ma ancora completamente pervia, anche negli interspazi tra fibra e fibra, all'intrusione degli infiltranti liquidi, contenenti anche nanopolveri, impiegati nelle successive e ripetute fasi di densificazione descritte in dettaglio più avanti.

Questi ed ulteriori vantaggi dell'invenzione saranno meglio compresi da ogni tecnico del ramo dalla descrizione che segue e con l'aiuto delle annesse figure e tabelle, date quale esempio non limitativo. Nelle tavole:

- la fig.1 è un tipico grafico carico/deformazione del materiale preparato secondo l'invenzione;

- la fig.2 è un grafico carico/deformazione di un tipico materiale commerciale preparato per CVI ;

- la fig.3 mostra la microstruttura tipica del materiale preparato secondo l'invenzione, con l'uso di nanopolveri (800X) .

Il processo per la produzione di compositi a matrice ceramica CMC secondo l'invenzione, comprende le fasi successivamente descritte che, nel caso qui fornito come esempio, si riferiscono ad una preferita forma di attuazione per la produzione di pannelli piani di SiC/SiC fibra.

Come potrà essere notato, e per una migliore comprensione dei risultati rivendicati, la seguente descrizione è anche esemplificativa delle differenze di caratteristiche dei materiali ottenibili secondo l'invenzione mediante infiltrazione liquida/pirolisi senza l'uso di nanopolveri, con l'uso di quantità crescenti di tali polveri in base al procedimento descritto e con l'uso simultaneo di nanopolveri e del breve trattamento preliminare di infiltrazione da fase vapore (CVI) descritto.

Nell'esempio riportato, il precursore polimerico di SiC utilizzato è il polycarbosilano, (Nippon Carbon, Giappone), commercializzato da DOW CORNING, USA. Polycarbosilano (PCS) è un termine generico, che serve ad indicare una classe di polimeri organici del silicio che, a seguito di un trattamento di pirolisi a $T > 800$ °C in atmosfera controllata, danno luogo ad un residuo ceramico a base di SiC.). Le fibre di SiC sono quelle del tipo noto commercialmente come Nicalon (Nippon Carbon, Giappone) "carbon coated", cioè aventi un deposito superficiale di carbone pirolitico dello spessore tipicamente di 0,1-1 μm , approssimativamente del diametro di 15 μm).

Il processo secondo l'invenzione per la

produzione di manufatti in composito a matrice ceramica CMC comprende sostanzialmente le seguenti fasi:

Fase I: preimpregnazione delle singole tele di fibra ceramica con precursori disciolti in soluzione contenente anche polveri nanometriche;

Fase II: consolidamento delle tele ottenute dalla Fase I;

Fase III: pirolisi;

In alternativa le fasi I, II e III possono essere sostituite da una prima fase di "irrigidimento di un pacco di tele sovrapposte (in numero proporzionale allo spessore ed alla frazione di fibra desiderata nel manufatto finale) mediante un breve trattamento di infiltrazione chimica da fase vapore (24 ore) di carburo di silicio con i parametri operativi tipici di questa tecnologia.

Fase IV: densificazioni successive e ripetute fino a quando il valore di densità dei pannelli non venga ritenuto soddisfacente.

Nel dettaglio:

nella Fase I il polycarbosilano (PCS) in polvere viene solubilizzato in idrocarburi, nell'esempio toluene a concentrazione 50-70% in peso.

Nel caso di infiltrazione con nanopolvere di

SiC, questa viene preventivamente dispersa nello stesso solvente in concentrazione 10% in peso mediante dispositivi ad elevata azione di taglio, es. attritore. Per favorire la dispersione ed abbassare la viscosità della soluzione, è utile trattare superficialmente la nanopolvere con disperdenti ad azione sterica (es. alcoli lineari superiori, come ottanolo o dodecanolo in quantità pari all' 1 - 2% rispetto alla polvere, o altri).

Miscelando omogeneamente i due preparati descritti precedentemente si ottiene una resina in cui il rapporto tra PCS e polveri di SiC è definito dalle concentrazioni e dalle quantità di soluzione e dispersione impiegate. In particolare, nella produzione esemplificativa dei seguenti pannelli protettivi di SiC/SiC fibra, il rapporto tra le due sostanze è stato:

<u>PANNELLI</u>	<u>Rapporto PCS / Polveri SiC</u>
CMC 0	10:0
CMC 20	8:2
CMC 30	7:3
CMC 40	6:4

Per la preimpregnazione delle singole tele possono essere impiegati senza sostanziali differenze, diversi metodi ben noti allo stato dell'arte quali quelli manuali ("dipping" delle tele

nella soluzione/dispersione, la spalmatura della stessa mediante pennello o meglio spatola), oppure metodi automatizzati, quali il "tape casting". In questa fase non è necessario assicurare una distribuzione assolutamente omogenea della miscela in quanto tale miscela si ridistribuisce omogeneamente nella successiva fase di consolidamento; è invece necessario controllare la quantità totale di impregnante, affinché la stessa sia sufficiente a riempire tutti gli spazi vuoti tra i tessuti di fibre, a loro volta funzione delle caratteristiche delle fibre, della loro tessitura, e della frazione volumetrica di fibre desiderata nel manufatto finito.

A titolo di esempio, utilizzando tessuti di fibre Nicalon aventi massa per unità di superficie di 220 g/m^2 è necessario impiegare circa 60 g di miscela PCS/nanopolveri (al 30% in peso di queste ultime) per ogni 100 g di tessuti di fibre, per ottenere un prodotto finito avente frazione volumetrica di fibre compresa tra 35 e 40%.

Nella Fase II di consolidamento delle tele, dopo l'evaporazione del solvente, le tele, preventivamente infiltrate, vengono impilate in numero proporzionale allo spessore finale del pannello in preparazione (indicativamente 4 strati

per mm di spessore) e in modo che le fibre siano orientate a 0 e 90°.

A questo punto viene effettuato il consolidamento ad esempio in sacco deformabile a vuoto.

Dopo evacuazione del sacco a tenuta contenente il pannello questo viene gradualmente riscaldato sotto una pressa con una lieve pressione di accoppiamento fino a circa 300°C; quindi si applica una pressione di 10 / 40 kg/cm² ed il tutto viene mantenuto nello strato descritto per 10 minuti, quindi raffreddato sotto pressione. In queste condizioni la resina, termoplastica, fusa, si ridistribuisce omogeneamente riempiendo ogni macro e micro cavità presente nel materiale e saldando tra loro i vari strati.

Nella Fase III di pirolisi, i pannelli preparati nel modo precedentemente descritto, vengono caricati in un forno in modo tale che il gas inerte (nel caso descritto Argon), flussato nel forno, possa lambire entrambe le superfici. Inoltre, per evitare deformazioni, (in particolare durante il primo ciclo di pirolisi) è utile sostenere il pannello, in quanto la resina, ancora parzialmente termoplastica, non fornisce sufficiente rigidità all'insieme delle

tele.

La pirolisi viene effettuata a 1100 °C con un ciclo termico di circa 36 ore complessive, secondo un programma di riscaldamento che prevede un gradiente di 8/10 °C/ora nell'intervallo di temperatura più critico per il processo (300-650 °C).

Nella Fase IV delle densificazioni successive, dopo la prima pirolisi, si ottiene l'effetto di "dare maggiore corpo" al prodotto, riempiendo i vuoti lasciati nella pirolisi dalla decomposizione del polimero e dalla conseguente diminuzione di volume che quest'ultimo subisce trasformandosi in fase ceramica, nel caso descritto SiC. Questo viene realizzato attraverso infiltrazioni di polimero alternate a pirolisi. In tal modo viene aumentata la densità del materiale di matrice del manufatto in fabbricazione.

Per la densificazione viene utilizzata una miscela di PCS al 50-70% in peso in toluene.

Le operazioni di reinfiltrazione per le fasi ripetute di densificazione possono essere vantaggiosamente effettuate, con risultati del tutto analoghi, mediante tecnologie note allo stato dell'arte quali quella conosciuta come "Resin Transfer Moulding" (RTM) o mediante l'impiego di una

semplice autoclave, avendo l'accortezza di evacuare lo stampo di RTM prima dell'iniezione della soluzione della resina, o l'autoclave prima dell'immersione del manufatto nella soluzione stessa.

In entrambi i casi si procede poi a pressurizzare la soluzione della resina, direttamente nel caso dell'RTM, indirettamente tramite sovrappressione gassosa, nel caso sia impiegata un'autoclave. In ogni caso, data la bagnabilità e la moderata viscosità della soluzione, le pressioni necessarie ad infiltrare completamente la porosità aperta del materiale, sono limitate a qualche bar (2-8) e preferibilmente crescenti, in questo intervallo, man mano che le densificazioni ripetute si succedono e quindi la porosità residua nel materiale tende a diminuire in quantità e soprattutto come dimensioni.

Dopo evaporazione controllata del solvente a temperature ben al di sotto della temperatura di ebollizione del solvente stesso (non superiori a 50-60 °C a pressione atmosferica), si procede ad un trattamento di pirolisi del tutto analogo a quello già descritto.

Nel caso in cui sia stata utilizzata, in alternativa alle fasi I, II e III la fase IB e cioè quella dell'irrigidimento di un pacco di tessuti di

fibre mediante il breve trattamento di infiltrazione di SiC da fase vapore prima descritto, le densificazioni vengono analogamente effettuate con le metodologie sopra descritte, con la sola differenza che per la prima di queste è vantaggioso impiegare, come infiltrante, la soluzione di PCS contenente anche nanopolveri di riempimento, in questo caso in concentrazione non superiore al 30% in peso rispetto al PCS.

Nella tabella seguente sono raccolte le più significative caratteristiche misurate sui pannelli preparati senza l'impiego di nanopolveri di riempimento, con l'impiego delle stesse in quantità crescenti ed utilizzando la fase IB di irrigidimento di un pacco di tessuti di fibre mediante il breve trattamento di deposizione di SiC da fase vapore già menzionato, in alternativa alle prime tre fasi del processo base.

TABELLA I

Nanopolveri (un. arb.)	Porosità (%)	Resistenza a flessione (MPa)
0	22	150
20	20	205
30	18,5	235
40	17	260

Come si evince dai dati, la presenza di quantità crescenti di nanopolveri incrementa sia la densità (minore porosità) sia la resistenza meccanica dei pannelli finiti. E' inoltre evidente il beneficio del breve trattamento di deposizione di SiC da fase vapore che, in alternativa alle prime tre fasi del processo base, non comporta neppure un incremento dei tempi di lavorazione.

Un ulteriore significativa differenza tra i compositi ottenuti secondo la presente invenzione e quelli ottenuti esclusivamente mediante infiltrazione da fase vapore è il comportamento a deformazione sotto carico. I materiali ottenuti secondo la presente invenzione presentano una capacità di deformazione, ben superiore all'1% al momento del cedimento, e più che doppia rispetto ai compositi ottenuti esclusivamente per CVI come evidenziato nelle figg. 1 e 2 .

La microstruttura del materiale prodotto è mostrata nella figura 3. Risulta evidente che la microstruttura del materiale prodotto con l'impiego delle nanopolveri risulta essere molto omogenea e priva di grosse cavità.

Rispetto al materiale prodotto con l'impiego di

fillers di dimensioni micrometriche, questo, prodotto secondo la presente invenzione, risulta presentare senz'altro caratteristiche migliori, quanto meno dal punto di vista dell'omogeneità della matrice, non più fortemente eterogenea e priva di cristalliti di SiC di grosse dimensioni.

Vantaggiosamente, il tempo di fabbricazione di un pannello dello spessore di 5-8 mm risulta pari a circa due settimane, rispetto ai diversi mesi richiesti dal processo CVI. Inoltre, rispetto ad altri processi di infiltrazione liquida in sviluppo in altri laboratori, l'impiego delle nanopolveri permette di raggiungere elevate densità finali del prodotto con un numero inferiore di densificazioni.

Infine, secondo un'ulteriore caratteristica dell'invenzione il procedimento di produzione di un materiale ceramico composito del tipo SiC/SiC, prevede una fase preliminare di realizzazione delle polveri inerti da utilizzare per l'infiltrazione, nella quale fase le polveri di riempimento sono prodotte con un processo di pirolisi laser nel quale un laser a CO₂ c.w. riscalda localmente un fascio molecolare costituito da precursori gassosi (es. silano e acetilene) inducendone la decomposizione e dando luogo alla formazione di particelle, nel caso

specifico di SiC, di dimensioni controllate dalla temperatura di reazione e dal tempo di residenza dei precursori gassosi nella zona di irraggiamento. In modo vantaggioso, con tale fase preliminare si ottengono particelle di granulometria nanometrica, con superfici specifiche nell'intervallo 50-120 m²/g e con una distribuzione di dimensioni estremamente ristrette.

Quanto detto si riferisce ad un caso particolare, dato quale esempio non limitativo. Tuttavia, è evidente che tale processo può analogamente essere applicato alla produzione di manufatti generici CMC, e a partire da diversi materiali base. E' altrettanto evidente che prodotti di forma diversa potranno prevedere parametri operativi diversi, pur risultando sostanzialmente dallo stesso procedimento e rimanendo pertanto entro l'ambito della tutela accordata alla presente privativa industriale.

Maurizio SARPI
dello
Studio FERRARIO



RM96 A000220

RIVENDICAZIONI

1) Procedimento per la realizzazione di materiale ceramico composito, comprendente le seguenti fasi:

- fase I di preimpregnazione delle singole tele di fibra ceramica con precursori in soluzione;
- fase II di consolidamento delle tele ottenute dalla fase I;
- fase III di pirolisi;
- fase IV di densificazioni successive, caratterizzato dal fatto che detta fase I prevede l'impregnazione delle singole tele mediante precursori in soluzione contenenti polveri di riempimento con una granulometria nanometrica molto minore della distanza media tra le fibre.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di prevedere, in alternativa alle prime tre fasi, una fase preliminare (IB) di consolidamento di un pacco di tessuti di fibre, preferibilmente sovrapposti a 0 e 90° e costipati in modo che il volume proprio delle fibre sia preferibilmente uguale o superiore al 35% del volume apparente del pacco, mediante un breve (24 ore) trattamento di infiltrazione di SiC da fase vapore.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 1,

caratterizzato dal fatto che la fase I prevede la prepreimpregnazione di tessuti di fibre di SiC, note commercialmente come Nicalon, del diametro di 10-15 μm , effettuata mediante un precursore polimerico di SiC del tipo policarbosilano (PCS), comprendente polveri di riempimento di SiC a granulometria nanometrica (nm).

4) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che in detta fase I l'impregante fluido utilizzato è costituito da policarbosilano (PCS) solubilizzato in toluene a concentrazione (50-70%) in peso, omogeneamente miscelato con nanopolvere di SiC previamente dispersa nello stesso solvente nella concentrazione del (10%), in proporzioni variabili ma tali che il rapporto in peso PCS/polveri sia non superiore a 60/40.

5) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che in detta fase I, la nanopolvere viene trattata superficialmente con disperdenti ad azione sterica, preferibilmente dodecanolo, in quantità pari a 1- 2% rispetto alla polvere, al fine di favorire la dispersione ed abbassare la viscosità del fluido.

6) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che in detta

Fase II di consolidamento, le tele, preventivamente infiltrate, vengono impilate con le fibre orientate a 0 e 90°, fino ad ottenere lo spessore voluto, il consolidamento dei pannelli così ottenuti avvenendo sotto vuoto a 10^{-2} bar mediante un riscaldamento graduale fino a 300°C, e successivamente sotto pressione meccanica di circa 40kg/cm² per 10 minuti, in modo tale che la resina termoplastica fonda, con il risultato di ottenere un perfetto incollaggio tra i vari strati e l'eliminazione sia dei macro-vuoti che dei micro-vuoti.

7) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che detta fase IV di densificazione viene realizzata attraverso successive infiltrazioni di polimero, costituito da PCS al 50-70% in peso in toluene, alternate a pirolisi.

8) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che in detta fase IV di densificazione il primo ciclo viene realizzato impiegando la soluzione di PCS contenente anche nanopolveri di riempimento (in quantità rispetto al PCS non superiore a 30/70 in peso), in particolare nel caso in cui siano state omesse le prime tra fasi del processo base e sia stata invece

effettuata la fase alternativa IB consistente in un breve (24 ore) trattamento di deposizione di SiC da fase vapore per conferire rigidità e stabilità tridimensionale ad un assemblaggio bidimensionale di tessuti di fibre sovrapposti.

9) Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che in detta fase preliminare le polveri di riempimento sono prodotte con un processo di pirolisi laser nel quale un laser a CO₂ c.w. riscalda localmente un fascio molecolare costituito da precursori gassosi, preferibilmente silano e acetilene, inducendone la decomposizione, e dando luogo alla formazione di particelle di SiC, le dimensioni delle quali sono controllate dalla temperatura di reazione e dal tempo di residenza dei precursori gassosi nella zona di irraggiamento, fino ad ottenere particelle di granulometria nanometrica, con superfici specifiche nell'intervallo 50-120 m²/g e con una distribuzione dimensionale ristretta.

10) Materiale composito ceramico, realizzato secondo il procedimento delle precedenti rivendicazioni, costituito da tessuti di fibre ceramiche del diametro di 5-15 µm immerse in una matrice ceramica, amorfa o a struttura

nanocristallina, caratterizzato dal fatto che detta matrice comprende polveri inerti di riempimento a granulometria nanometrica.

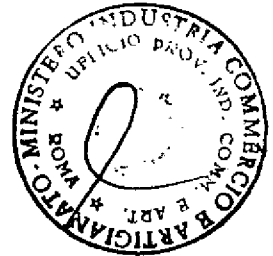
11) Uso di polveri ceramiche a granulometria nanometrica come riempitivo nella matrice di un materiale composito ceramico.

Per la Richiedente

il Rappresentante

Maurizio SARPI

dello
Studio FERRARIO



RM96 A000220

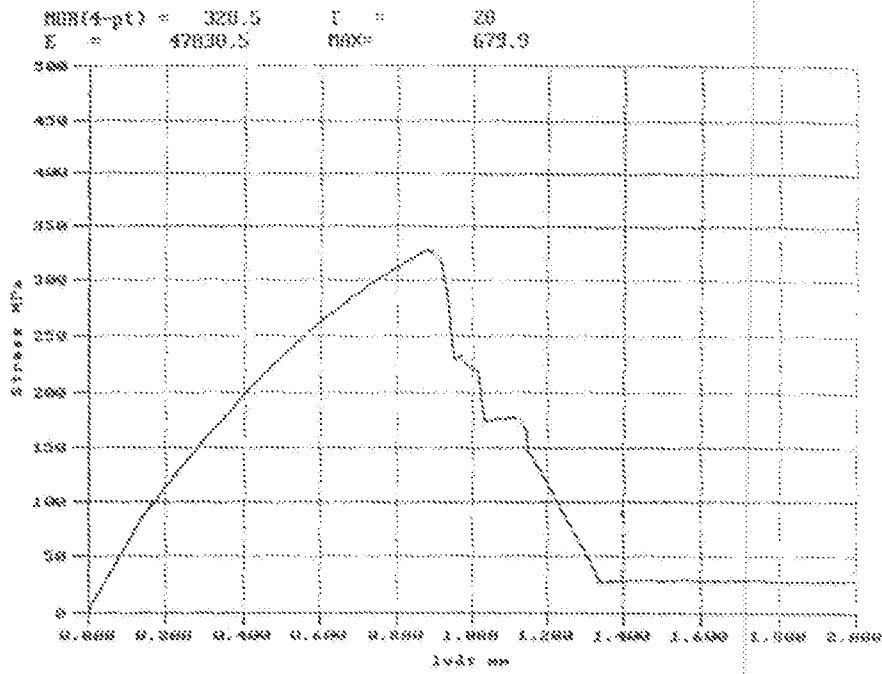
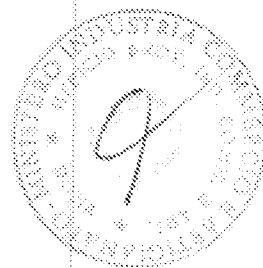


FIG. 1

Maurizio SARPI

Studio VERRANO



RM96 A000220

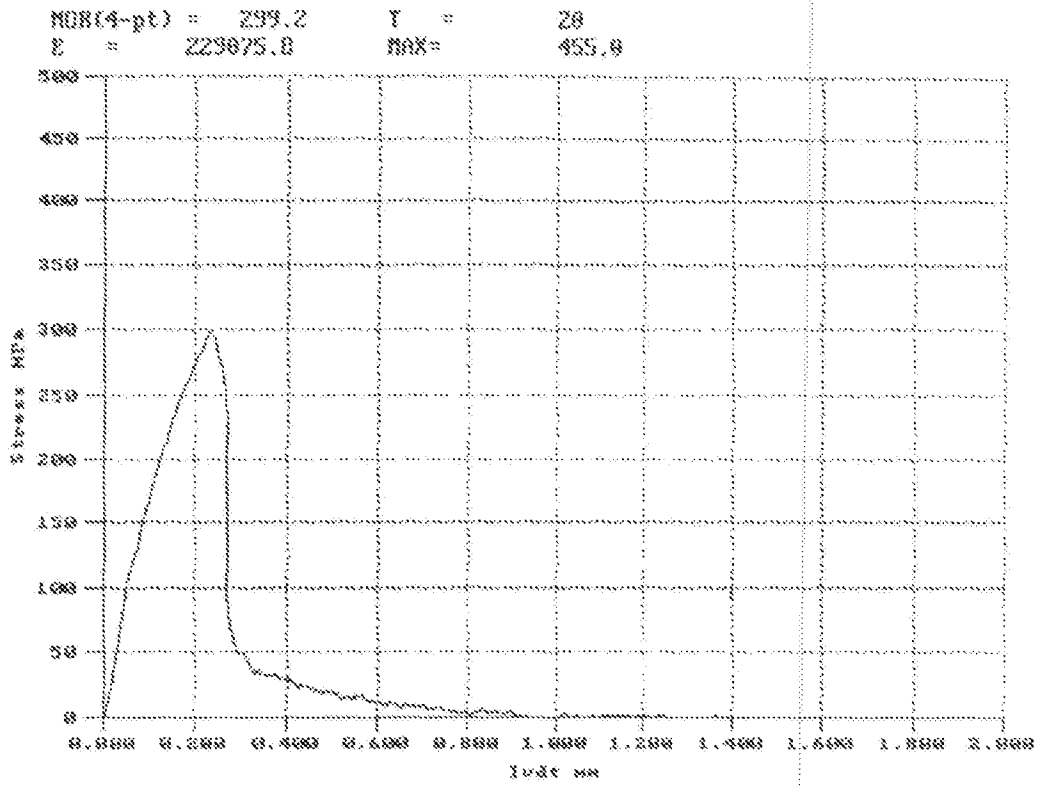
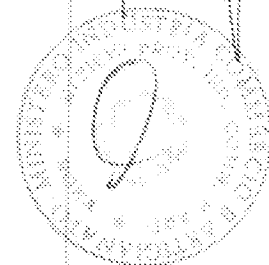


FIG. 2

Maurizio CARPI
dip.
Studio ERAMO



RM96 A000220

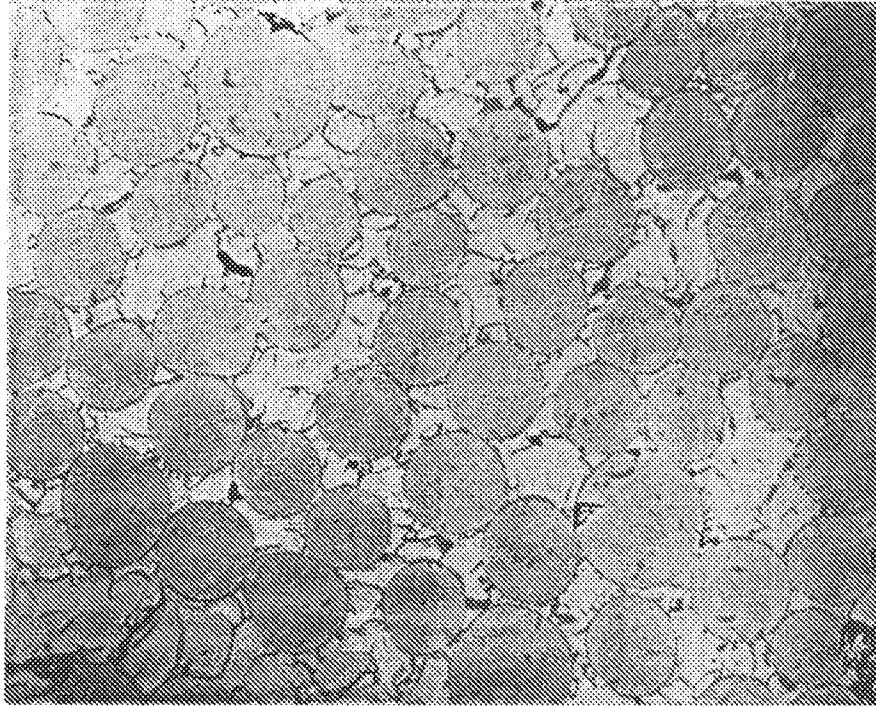


FIG. 3

Maurizio CARPI
della
Studio FERRARIO

