



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 331**

51 Int. Cl.:
C04B 35/52 (2006.01)
C04B 35/573 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02791816 .8**
86 Fecha de presentación : **12.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1453773**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.2004**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un elemento de construcción de carbono o bien de cerámica.**

30 Prioridad: **12.12.2001 DE 101 61 108**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Schunk Kohlenstofftechnik GmbH**
Rodheimer Strasse 59
35452 Heuchelheim, DE
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V.

72 Inventor/es: **Siegel, Stefan;**
Boden, Gottfried;
Petasch, Uwe;
Thole, Volker;
Weiss, Roland;
Scheibel, Thorsten;
Henrich, Martin;
Ebert, Marco;
Kühn, Martin;
Lauer, Andreas y
Nauditt, Gotthard

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

ES 2 305 331 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de un elemento de construcción de carbono o bien de cerámica.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un elemento de construcción de cerámica a base de carbono mediante el empleo de una pieza moldeada semielaborada, que contiene celulosa, especialmente que contiene lignocelulosa, que se piroliza en atmósfera gaseosa no oxidante.

10 Los elementos de construcción de cerámica de gran superficie, que presentan de manera especial espesores de pared comprendidos entre 0,2 y 20 mm, constituidos por carbono o bien por carburo de silicio se utilizan, por ejemplo, como forros de coqueado o de sinterización, como soporte y como sistemas de carga o como componentes ligeros para la construcción en hornos y en intercambiadores de calor. De manera especial se ha acreditado el empleo de materiales de carbono por ejemplo en la construcción de hornos debido a su baja densidad, a su suficiente resistencia y a su buena estabilidad a temperaturas elevadas situadas por encima de 2.000°C en atmósfera no oxidante. Cuando 15 deben cumplirse exigencias más elevadas en cuanto a la resistencia y a la rigidez, se utilizan materiales de carburo de silicio.

Para la fabricación de piezas de carbono y de artículos de gran superficie, se emplean diversos procedimientos correspondientes a la tecnología del polvo. En este caso se mezcla el polvo de carbono y/o el polvo de grafito con 20 un aglutinante que contiene una elevada proporción de carbono tal como alquitrán, resina o soluciones que contienen celulosa, se prensan en moldes y se endurecen por medio de un tratamiento térmico. En caso dado puede llevarse a cabo otro tratamiento final mecánico y químico para mejorar la calidad superficial. El inconveniente de esta tecnología, aplicada preferentemente para la fabricación en serie de artículos de carbono de pared delgada, con gran superficie, consiste, ante todo, en el elevado coste de la instalación, que se requiere para la fabricación de buenas y reproducibles 25 calidades del polvo y del aglutinante. De igual manera, son relativamente elevadas las tasas de rechazo, con lo cual se provocan en parte elevados costes de fabricación.

Para la fabricación de artículos de carbono, de gran superficie, se emplean materiales de carbono CFC (reforzados con fibras de carbono). Para la fabricación de los mismos se impregnan en parte, varias veces, con resinas tales 30 como resinas fenólicas, fibras de carbono en forma de velos, de esteras o de capas superpuestas entrecruzadas, y a continuación se pirolizan. Estos materiales combinan las propiedades del carbono policristalino con las ventajas de las fibras de carbono de alta resistencia y representan materiales compuestos, que presentan una elevada resistencia, una elevada resistencia al desgaste, una elevada estabilidad a los choques térmicos, una baja densidad y una buena aptitud al procesamiento mecánico (M. Leuchs, J. Spörer: "Langfaserverstärkte Keramik - eine neue Werkstoffklasse", Keram. Zeitschrift 49, 18-22 (1997)). Sin embargo, no se da una aplicación amplia debido a los elevados costes de fabricación. 35

La publicación DE 198 23 507 se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a base de carbono, de carburos y/o de nitruros de carbono. En este caso, se utilizan productos biógenos, que se convierten en un producto que, fundamentalmente, contiene carbono, mediante carbonización para elaborarse a continuación para 40 formar cuerpos moldeados con un elevado contenido en carbono. En concepto de materiales de partida biógenos se proponen materiales compuestos de fibras en forma de velos, de esteras o de tejidos, es decir materiales compuestos de fibras largas así como estructuras planas de pared delgada, de gran superficie. Las estructuras planas industriales de este tipo sufren una limitación decisiva en cuanto a su aprovechamiento en concepto de materiales de carbono con función mecánica puesto que las densidades de carbono alcanzables son demasiado pequeñas para la mayoría de las 45 aplicaciones de tal manera, que las resistencias no cumplen los requisitos exigidos a los elementos de construcción que puedan soportar elevadas sollicitaciones mecánicas. De la misma manera, únicamente puede emplearse un producto de este tipo como matriz carbonosa para un tratamiento con silicio mediante una reacción puesto que, una elevada proporción en silicio libre en el producto final, provoca limitaciones decisivas en cuanto al comportamiento frente a la corrosión y a elevadas temperaturas. 50

Se conoce el empleo de productos de tipo leñoso como materiales de partida para las cerámicas de SiC económicas, que se forman mediante un denominado "cuerpo de partida de biocarbono" mediante el tratamiento con silicio en fase líquida, por la publicación "Krenkel: Biomorphe SiC-Keramiken aus technischen Hölzern", Symposium "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde", editores K. Schulte, K. Kainer, Wiley-Verlag Chemie Weinheim 1999, así como 55 por la publicación "Low cost ceramics from wooden products", "Materials Week, München 23-28.9.2000". En este caso se trataron con silicio experimentalmente, ante todo, cuerpos de carbono constituidos por madera contrachapada para forrar, pirolizados y se transforman en un material C/SiC/Si.

Se conoce por la publicación DE 199 47 731 A1 un procedimiento para la fabricación de un elemento de construcción a partir de cerámica de SiC. En este caso, se fabrica un elemento de construcción de cerámica a partir de un cuerpo de partida, que contiene celulosa, mediante pirólisis y subsiguiente infiltración con silicio. El cuerpo de partida está constituido por un producto semielaborado industrial, que está formado por material que contiene celulosa en forma de virutas y/o a partir de capas individuales de piezas de madera planas. En este caso, se establece la textura del artículo semielaborado por medio de diversas condiciones del material que contiene celulosa y del agente aglu- 60 tinante, siendo mayor que un 5% el contenido en agente aglutinante. Como consecuencia de la formación de capas y de la elección del material que contiene celulosa, se forman canales en el artículo semielaborado con una elevada proporción en poros translaminares, que facilitan una infiltración con el silicio líquido. Este proceso queda favorecido, además, por la formación de grietas durante la pirólisis, en el caso de un artículo semielaborado constituido en forma

de capas estratificadas. Sin embargo, como consecuencia de esta textura no homogénea, fuertemente porosa, se forma una matriz carbonosa, que únicamente puede ser aprovechada en aplicaciones especiales muy limitadas de SiSiC. La elevada proporción resultante en Si libre en el producto final limita de manera decisiva tanto las propiedades mecánicas así como, también, el comportamiento frente a la corrosión y frente a las temperaturas elevadas.

5 Se conoce por la publicación JP 2001-048648 la fabricación de un elemento de construcción a base de carbono mediante el empleo de una pieza moldeada semielaborada, que contiene lignocelulosa, que se piroliza bajo exclusión del oxígeno. La pieza moldeada de carbono presenta una baja resistencia mecánica.

10 La publicación WO 01/64602 se refiere a un elemento de construcción de cerámica, que ha sido fabricado a base de una pieza moldeada semielaborada que contiene lignocelulosa. Como consecuencia de la composición del material y de la tecnología de transformación se presentan una baja densidad del material así como heterogeneidades en cuanto a la textura o bien en cuanto a la densidad.

15 Se conoce por la publicación DE 39 22 539 C2 un procedimiento para la fabricación de elementos de calefacción de elevada precisión a partir de CFC, que propone como cuerpo de partida un tejido prensado de fibras de carbono o fibras arrolladas de monofilamentos de carbono. En este caso existe la posibilidad de tratar con silicio a continuación los cuerpos pirolizados.

20 La publicación P 2026817 A se refiere a la fabricación de placas de carbonizado a base de fibras de madera. No se encuentra ninguna indicación relativa a la realización de un tratamiento con silicio. Tampoco puede deducirse de este documento que se utilicen piezas moldeadas semielaboradas con una distribución homogénea de la densidad o bien con propiedades isotropas o esencialmente isotropas.

25 La publicación GB-A 1 346 735 se refiere a elementos de construcción de carbono de productos semielaborados delgados, que contienen celulosa, sometidos a una impregnación final. No se ha indicado un tratamiento con silicio ni cualquier indicación relativa a una distribución homogénea de la densidad o bien a las propiedades isotropas.

30 Se conoce por la publicación de Greil, P: "Biomorphous ceramics from lignocellulosics", Journal of the European Ceramic Society, Elsevier Science Publishers, Barking, Essex, GB, tomo 21, Nr. 2, febrero 2001 (2001-02), páginas 105-118, un elemento de construcción de cerámica a base de una pieza moldeada semielaborada que contiene lignocelulosa. En este caso, el punto de partida está constituido por maderas naturales monolíticas y por precursores de celulosa exentos de lignina. Ciertamente se citan también placas de fibras sin que, sin embargo, se hayan dado indicaciones relativas a una distribución de la densidad óptima para los productos semielaborados industriales. De
35 manera especial, no se desprende ninguna indicación relativa a una distribución homogénea de la densidad a lo largo de las diagonales en el espacio o bien en lo que se refiere a las propiedades isotropas o esencialmente isotropas. No se desprenden indicaciones relativas a las propiedades mecánicas y térmicas, en función de la orientación. Tampoco se ha pensado en un empleo bajo una sollicitación mecánica marcada, por ejemplo como revestimiento para hornos, en intercambiadores de calor, en forros de cochrado y de sinterización o como sistemas de soporte y sistemas de carga.
40 Por el contrario, los campos principales de aplicación de las cerámicas altamente porosas, que se fabrican según Greil, son filtros y soportes para catalizadores.

El inconveniente esencial de los procedimientos, que pueden verse en el estado de la técnica, consiste en que los artículos de gran superficie fabricados según la tecnología del polvo o bien fabricados por medio de un proceso
45 de bobinado de fibras, son engorrosos y caros puesto que se requieren herramientas de prensa o bien grupos para el bobinado de las fibras especiales. De la misma manera, constituye un inconveniente el que tienen que integrarse estructuras necesarias para fines especiales de aplicación, tales como taladros, escotaduras o similares en el útil de prensado bien con costes adicionales extremadamente elevados o tienen que aplicarse ulteriormente en el artículo de carbono constituido por un material compuesto de fibras rígido así como parcialmente quebradizo.

50 Los materiales de carbono o bien de SiC, fabricados a partir de virutas o de madera contrachapada para forrar, no son homogéneos. La madera se caracteriza por una marcada anisotropía, que se mantiene incluso en el caso de las partes de madera macroscópicas tales como virutas o chapas de madera. Incluso, en el caso de una formación del material adaptada de manera correspondiente, se transfiere la anisotropía dependiente de la materia prima hasta el
55 material compuesto. De este modo, las propiedades mecánicas y térmicas del material dependen, en gran medida, de la orientación.

La presente invención está basada en el problema de configurar o bien de desarrollar un procedimiento del tipo citado al principio de tal manera, que puedan fabricarse elementos de construcción de cerámica de gran superficie,
60 homogéneos, en concepto de producto en serie, que presente propiedades mecánicas y térmicas que sean ampliamente independientes de la orientación. De la misma manera, deben producirse simplificaciones desde el punto de vista del procedimiento. Por último, deben poderse configurar sin problemas estructuras geométricas en los elementos de construcción.

65 De conformidad con la invención se resuelve el problema, por un lado, porque se utiliza para la fabricación del elemento de construcción de cerámica una placa de fibras de alta densidad (HDF) en concepto de pieza moldeada semielaborada con una distribución homogénea de la densidad a lo largo de sus diagonales correspondientes a las placas con una desviación de la densidad $\Delta\rho$ con $\Delta\rho \leq 20 \text{ kg/m}^3$, porque se compactan las placas de fibras de alta

ES 2 305 331 T3

densidad y a continuación se pirolizan de tal manera, que la pieza moldeada semielaborada presente una densidad comprendida entre aproximadamente 700 kg/m^3 y 900 kg/m^3 , y porque la pieza moldeada semielaborada se trata con silicio después de la pirólisis.

5 Sin embargo, el problema se resuelve de la misma manera porque se utiliza como pieza moldeada semielaborada una pieza moldeada, en forma de placa, constituida por partículas que contienen celulosa y/o que contienen lignocelulosa, en forma de una placa de fibras de alta densidad (HDF), estando distribuidas las partículas estadísticamente en la pieza moldeada semielaborada de tal manera, que la pieza moldeada semielaborada presente propiedades isotrópicas, porque la placa de fibras de alta densidad se compacta y a continuación se piroliza de tal manera, que la pieza moldeada
10 semielaborada presente una densidad comprendida entre aproximadamente 700 kg/m^3 y 900 kg/m^3 , y porque la pieza moldeada semielaborada se trata con silicio después de la pirólisis de tal manera, que el elemento de construcción de cerámica sea un elemento de construcción de cerámica SiSiC con una proporción definida en C libre.

15 La ventaja especial de los materiales de partida que contienen fibras, que contienen lignocelulosa, de conformidad con la invención, reside en su elevada isotropía.

De manera especial, la pieza moldeada semielaborada está constituida por partículas aleatorias, es decir dispersadas de manera estadística en el espacio, preferentemente enlazadas por medio de polímeros, que conducen a propiedades isotrópicas del cuerpo moldeado que debe ser sometido a la pirólisis. Las partículas pueden estar constituidas por fibras, así como también pueden estar constituidas por partículas planas que, por su parte, presenten extensiones idénticas o esencialmente idénticas en el plano ocupado por la partícula correspondiente. En este caso, la pieza moldeada se fabrica de tal manera, que sea adecuada para un tratamiento ulterior con silicio de tal manera, que pueda fabricarse un elemento de construcción de cerámica de SiSiC con una proporción definida en C libre.

25 De manera preferente, se ha previsto la utilización de una placa de fibras con una densidad de $800 \leq \rho \leq 1.100 \text{ kg/m}^3$ y con una distribución homogénea de la densidad a lo largo de sus diagonales espaciales especialmente con $\Delta\rho \leq 10 \text{ kg/m}^3$, en concepto de pieza moldeada semielaborada.

De manera especial, se lleva a cabo una pirólisis con exclusión del aire, a una temperatura T con $400^\circ\text{C} \leq T \leq 2.300^\circ\text{C}$, especialmente $T \leq 1.600^\circ\text{C}$, encontrándose especialmente la velocidad de calentamiento en el intervalo de temperaturas entre 250°C y 550°C , entre $0,1 \text{ K/minuto}$ y $0,5 \text{ K/minuto}$, de manera especial comprendida entre $0,3$ y $0,5 \text{ K/minuto}$. De igual modo, deben eliminarse los compuestos gaseosos y volátiles, que se forman en el recinto de la reacción, con una corriente de un gas no oxidante o bien con un gas inerte tal como nitrógeno o argón.

35 De manera especial, para la fabricación de elementos de construcción de cerámica de gran superficie, a partir de carbono o de carburo de silicio, deben emplearse placas que contengan lignocelulosa, que comprendan fibras, virutas y/o recortes con un espesor D con $1 \text{ mm} \leq D \leq 50 \text{ mm}$ y/o con una densidad ρ con $\rho \geq 500 \text{ kg/m}^3$. De manera preferente el espesor D debería ser $2 \text{ mm} \leq D \leq 20 \text{ mm}$ y/o la densidad debería ser $\rho \geq 650 \text{ kg/m}^3$.

40 De manera especial, se moldea una mezcla constituida por agente aglutinante y por fibras en un proceso de prensado en caliente para la fabricación de una placa de fibras, en concepto de pieza moldeada semielaborada. Mediante el empleo de una prensa en caliente puede elegirse un ciclo de prensado considerablemente más corto que en el caso de un procedimiento de prensado en frío de tal manera, que se producen ventajas económicas. En este caso, se establecen de manera específica la estructura deseada y la textura deseada mediante el grado de compactación y mediante la
45 elección de las diversas fases de prensado. La compactación puede estar constituida por varios procesos de apertura y de cierre con una fase subsiguiente de mantenimiento, debiendo tomar un valor al menos una presión de compresión P_1 específica, a ser aplicada en la primera fase de compactación: $P_1 \geq 5 \text{ N/mm}^2$. En este caso se aprovecha la propiedad de que la madera se plastifica bajo la acción del calor y de vapor. En la fase de mantenimiento debería prolongarse el proceso de prensado hasta el endurecimiento del agente aglutinante. Desde luego, puede reducirse la presión de compresión por medio de sistemas de regulación, de conformidad con el grado de plastificación alcanzado. De este
50 modo, se asegura que no se destruyan las uniones formadas entre las fibras. Así pues, se evitan grietas en la pieza moldeada semielaborada y se excluyen perturbaciones dañinas en la continuidad del material.

Las placas, fabricadas de manera correspondiente, son geométricamente estables y autoportantes, incluso a densidades por debajo de 700 kg/m^3 . Se consiguen resultados correspondientes no sólo con fibras, sino también con virutas o con recortes. Cuando se utilice, en lugar de fibras, recortes con un grado de finura mayor que 80 y si se desiste de una orientación espacial a la hora de formarse el velo, se formarán placas con una excelente isotropía.

Puede ser ventajosa para determinados campos de aplicación, una cierta anisotropía presente en los tableros con filamentos orientados OSB (Oriented Strand Board), en las tablonas con filamentos paralelos PSL (Parallel Strand Lumber), en los tablonas con filamentos laminados LSL (Laminated Strand Lumber), los tablonas con filamentos chapeados VSL (Veneered Strand Lumber) o en los tableros de virutas uniformes. Sin embargo, independientemente de ello, el procedimiento de prensado debería corresponder al que ha sido llevado a cabo a partir de las fibras para la fabricación de las piezas moldeadas semielaboradas de conformidad con la invención.

65 Independientemente de que la placa en concepto de pieza moldeada semielaborada, especialmente en forma de una placa de fibras, presente una extensión plana en el intervalo comprendido, de manera preferente, entre $0,1 \text{ m}^2$ y 3 m^2 , que es suficiente en la mayoría de los casos de aplicación, se ha previsto en un desarrollo especialmente señalable de la

invención, que se lleve a cabo una elaboración de la placa como paso previo a su pirólisis para conseguir una estructura deseada en el elemento de construcción acabado. En este caso, la elaboración puede llevarse a cabo con arranque de viruta y sin arranque de viruta. De la misma manera, pueden llevarse a cabo moldeos deseados especialmente durante el prensado. En este caso, existe también la posibilidad de que la elaboración o bien el moldeo se lleven a cabo de manera simultánea para varias placas colocadas de manera apilada.

Las placas elaboradas - en caso dado también sin elaborar - en concepto de piezas moldeadas semielaboradas, se someten a continuación al proceso de pirólisis, aplicándose de manera preferente temperaturas comprendidas entre 400 y 2.300°C, especialmente temperaturas comprendidas entre 800 y 1.600°C con exclusión del aire, para transformar las piezas moldeadas semielaboradas en la cerámica de carbono.

La contracción del material, relacionada con el proceso de pirólisis, puede tenerse en consideración en este caso ya en el moldeo inicial del artículo semielaborado para la configuración de las dimensiones finales. En este caso, debe tenerse en consideración que la contracción en longitud y en anchura está comprendida aproximadamente entre un 20 y un 25% y que, en altura, está comprendida aproximadamente entre un 30 y un 40%. De igual modo, se reduce el espesor de la pieza moldeada semielaborada como consecuencia del proceso de pirólisis aproximadamente en un 70 hasta un 80% del espesor de la placa de partida.

Las tasas de contracción y las modificaciones de la densidad dependen, en conjunto, del tipo de la placa, del tipo del material, del tipo de la madera, del tipo del agente aglutinante, del contenido en agente aglutinante, de las condiciones de la pirólisis y de las dimensiones geométricas.

De la misma manera, las enseñanzas de la presente invención tienen previsto que la pirólisis de la placa se lleve a cabo de tal manera que los productos volátiles de la pirólisis formados tales como el agua, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tal como la bencina, la naftalina o bien los alcoholes, las cetonas, los aldehídos puedan llegar sin impedimento hasta los gases de escape. En este caso, se requieren tiempos de pirólisis correspondientemente prolongados, que pueden extenderse en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250°C y 550°C, sin más a varios días, necesitándose, de la misma manera, cavidades libres entre las placas, en tanto en cuanto se sometan simultáneamente a pirólisis varias placas. Para simplificar la desgasificación, otra proposición de la invención ha previsto que se aporte un agente adicional a la pieza moldeada semielaborada, que actúe como formador de poros bajo la acción del calor.

Una vez realizada la pirólisis, se lleva a cabo un enfriamiento de la placa que está constituida ahora preponderantemente por carbono, bajo atmósfera de gas inerte hasta la temperatura ambiente, lo cual se evita un autoencendido de las piezas de carbono.

Existe también la posibilidad, sin abandonar la invención, de someter a un tratamiento químico final a los elementos de construcción de cerámica correspondientes. De este modo, pueden aplicarse superficialmente capas inhibitoras de la oxidación tales como de dióxido de silicio, de carburo de silicio o de silicatos. De la misma manera, es posible una infiltración con silicio líquido o gaseoso, con lo cual se forman materiales compuestos de SiC o de Si/SiC/C.

Las placas de fibras de alta densidad (HDF) con una densidad ρ con $\rho \geq 800 \text{ kg/m}^3$ se utilizan para la formación de placas homogéneas de carbono mediante pirólisis en corriente de gas inerte. Estas placas de fibras pueden presentar tanto fibras de madera así como, también, fibras vegetales en concepto de material fibroso. En concepto de fibras vegetales entran en consideración, de manera especial, lino, cáñamo, sisal, carrizo de China u ortiga. Tras la pirólisis se alcanzan densidades comprendidas entre 700 y 900 kg/m^3 .

Los elementos de construcción de cerámica, fabricados de manera correspondiente mediante pirólisis, son geoméricamente estables, autoportantes y perfectamente manipulables. Puede llevarse a cabo un apilado sin problemas. De la misma manera, es posible una elaboración mecánica final y una incorporación en instalaciones. La resistencia a la rotura por flexión de los elementos de construcción de carbono correspondientes se encuentra comprendida entre 20 y 50 MPa y la de los elementos de construcción de carburo de silicio llega hasta 350 MPa inclusive. Las placas fabricadas presentan una buena homogeneidad en cuanto a las propiedades mecánicas, tales como la densidad y la resistencia, que constituyen una condición previa para una propiedad autoportante.

Las placas, fabricadas con las enseñanzas de conformidad con la invención, pueden presentar dimensiones superficiales deseadas. De manera preferente, deben citarse superficies de hasta 3 m² inclusive, pudiéndose conseguir incluso superficies mayores.

Los artículos de cerámica, fabricados de conformidad con la invención, pueden emplearse como revestimiento para hornos, en intercambiadores de calor, como soportes para cochración y para sinterización o como sistemas de soporte y de carga. Otras posibilidades de aplicación son elementos y sistemas de fricción, juntas de estanqueidad y sistemas de construcción ligeros. De la misma manera, debe citarse un empleo como material de sustrato y agente auxiliar para el proceso en la ingeniería solar.

Los elementos de construcción de cerámica pueden fabricarse económicamente como productos en serie. De la misma manera, existe también la posibilidad, como se ha citado, de transformar los elementos de construcción de cerámica con silicio mediante el tratamiento con silicio en fase líquida o bien en fase gaseosa para dar materiales

ES 2 305 331 T3

compuestos que contengan SiC para emplear entonces los productos de SiC/C/Si formados de este modo, también como sistemas de soporte y sistemas de carga, soportes para cochración y para sinterización. De igual modo, es posible un empleo para frenos, para embragues, para elementos de fricción, para elementos filtrantes, para elementos de calefacción, para blindajes de protección o similares.

5

Otras particularidades, ventajas y características de la invención se desprenden, no solamente, de las reivindicaciones, de las características que se desprenden de las mismas - de manera independiente y/o en combinación -, sino también a partir de los ejemplos siguientes descritos con mayor detalle.

10 Ejemplo 1

Ejemplo de referencia

Se fabricó una placa de fibras de densidad media (MDF), encolándose fibras de madera, con una longitud de 2 mm y con una humedad residual del 4%, con una resina de urea-formaldehído en una instalación de ensayo, constituida por un hervidor, un encolado de tipo Blowline y un secadero giratorio, éstas se secaron y, a continuación, se sometieron a una compactación previa en frío hasta una densidad de 150 kg/m³ y, a continuación, se prensaron en caliente a una temperatura de 200°C para aumentar la densidad y para el endurecimiento del agente aglutinante según un régimen especial de prensado. La placa MDF presentaba una densidad de 800 kg/m³ y un espesor de 8 mm. A partir de esta placa MDF se desprendió un trozo de placa con unas dimensiones de 300 x 300 mm² y éste se sometió a un proceso de pirólisis hasta 1.700°C. La pirólisis se llevó a cabo en un horno de cámaras bajo nitrógeno seco con una velocidad de flujo de 15 l/min, quemándose los productos volátiles de la pirólisis tales como el metano, el hidrógeno, los hidrocarburos inferiores y el monóxido de carbono en una instalación de combustión final. Los productos difícilmente volátiles de la pirólisis tales como los hidrocarburos alifáticos y aromáticos se separaron en un separador cargado con aceite. El tiempo necesario para la pirólisis fue de 38 horas en total, encontrándose la velocidad de calentamiento en el intervalo correspondiente a una pérdida máxima de masa de 30 Kh⁻¹.

La placa de fibras pirolizada estaba constituida en un 98,8% por carbono y presentaba una densidad de 630 kg/m³ y una porosidad abierta del 57%. La contracción de la placa fue de un 23,2% a lo largo y a lo ancho y de un 36,5% en altura. La disminución de masa frente a la placa de fibras de partida fue del 73,5%. La placa de carbono obtenida de este modo con unas dimensiones de 230 x 230 x 5,1 mm³ no presentaba apariciones de distorsión, era completamente plana así como autoportante. La placa pudo elaborarse perfectamente por vía mecánica (taladrado, corte, fresado), sin que se produjesen roturas ni desconchados. La resistencia de las muestras, que se separaron a partir de la placa de carbono, con unas dimensiones de 10 x 4,5 x 64 mm³, tenía un valor de 21 ± 3 MPa, medida según el método de flexión de 3 puntos (apoyo 50 mm).

Ejemplo 2

Se fabricó una placa de fibras de alta densidad (HDF) de manera análoga a la del ejemplo 1, siendo de 210°C la temperatura durante el prensado en caliente. La placa HDF presentó una densidad de 1.000 kg/m³ y un espesor de 8 mm. A partir de esta placa HDF se separó una placa con unas dimensiones de 300 x 300 mm² y se sometió a un proceso de pirólisis a 1.700°C, de conformidad con el ejemplo 1. La placa de fibras de madera pirolizada, que estaba constituida en un 99,1% por carbono, presentó una densidad de 810 kg/m³ y una porosidad abierta del 43%. La contracción de la placa fue de un 23,4% a lo largo y a lo ancho y de un 35,8% en altura. La disminución de masa fue del 70% frente a la placa de partida.

La placa de carbono obtenida no presentó muestras de distorsión, era plana y autoportante y pudo elaborarse perfectamente por vía mecánica y sin rotura. La resistencia de las muestras, cortadas a partir de la placa de carbono, con unas dimensiones de 10 x 4,5 x 64 mm³ presentó un valor de 33 ± 3 MPa, medida según el método de flexión de 3 puntos (apoyo 50 mm).

Se fabricó una muestra de carburo de silicio a partir de una muestra de carbono fabricada de manera paralela, de la misma placa, llevándose a cabo un tratamiento con silicio líquido a una temperatura de 1.600°C según el procedimiento Docht. Esta muestra de SiC presentó las mismas dimensiones externas que la muestra de carbono, presentó una densidad de 2,84 g/cm³ y no tenía porosidad abierta. La resistencia a la rotura por flexión fue de 268 ± 40 MPa, medida según el método de flexión en 4 puntos. El módulo E fue de 270 ± 10 GPa.

Ejemplo 3

60 Ejemplo de referencia

Se fabricó una placa para tablero de filamentos orientados OSB (Oriented Strand Board), elaborándose madera de pino silvestre por medio de una cortadora de virutas de disco en filamentos OSB usuales con unas dimensiones correspondientes a una longitud comprendida entre 60 y 150 mm, a una anchura comprendida entre 15 y 30 mm y a un espesor comprendido entre 0,4 y 1 mm y los filamentos se encolaron con una resina de polifenilmetanodiisocianato, a continuación e sometieron a una compactación previa en frío y seguidamente se compactaron en caliente a 200°C. La densidad de la placa OSB fue de 650 kg/m³. El espesor de la placa fue de 18 mm. A partir de la placa OSB se cortó un trozo con unas dimensiones de 300 x 300 mm² y éste se sometió a un proceso de pirólisis hasta 1.700°C de

ES 2 305 331 T3

conformidad con el ejemplo 1: la placa OSB pirolizada estaba constituida en un 99,4% por carbono y presentó una densidad de 480 kg/m³. El trozo de la placa presentó después de la pirólisis unas dimensiones de 230 x 230 x 11,7 mm³, no presentó muestras de distorsión y era autoportante. Pudo elaborarse mecánicamente sin rotura. La pérdida de masa de la placa de carbono obtenida fue del 72% con respecto a la pieza de la placa antes de la pirólisis.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un elemento de construcción de cerámica a base de carbono mediante el empleo de una pieza moldeada semielaborada que contiene celulosa, en particular que contiene lignocelulosa, que se piroliza en atmósfera gaseosa no oxidante, **caracterizado** porque se emplea, para la fabricación del elemento de construcción de cerámica una placa de fibras de alta densidad (HDF) en concepto de pieza moldeada semielaborada con una distribución homogénea de la densidad a través de las diagonales de la placa con una desviación de la densidad $\Delta\rho$ con $\Delta\rho \leq 20 \text{ kg/m}^3$, porque la placa de fibras de alta densidad se compacta y, a continuación, se piroliza de tal manera que la pieza moldeada semielaborada presente una densidad comprendida entre aproximadamente 700 kg/m^3 y 900 kg/m^3 , y porque la pieza moldeada semielaborada se somete a un tratamiento con silicio después de la pirólisis.

2. Procedimiento para la fabricación de un elemento de construcción de cerámica a base de carbono mediante el empleo de una pieza moldeada semielaborada que contiene celulosa, en particular que contiene lignocelulosa, que se piroliza en atmósfera gaseosa no oxidante, **caracterizado** porque se emplea, en concepto de pieza moldeada semielaborada una pieza moldeada, en forma de placa, constituida por partículas que contienen celulosa y/o que contienen lignocelulosa, en forma de una placa de fibras de alta densidad (HDF), estando distribuidas las partículas de manera estadística en la pieza moldeada semielaborada de tal manera, que la pieza moldeada semielaborada presente propiedades isotrópicas, porque la placa de fibra de alta densidad se compacta y a continuación se piroliza de tal manera, que la pieza moldeada semielaborada presente una densidad comprendida entre aproximadamente 700 kg/m^3 y 900 kg/m^3 , y porque la pieza moldeada semielaborada se trata con silicio, tras la pirólisis, de tal manera, que el elemento de construcción de cerámica sea un elemento de construcción de cerámica de SiSiC con una proporción definida en C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se emplea en concepto de placa de fibras una pieza moldeada plana o moldeada de manera tridimensional.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se emplea en concepto de placa de fibras una pieza moldeada enlazada con polímero.

5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se emplea en concepto de placa de fibras una placa de fibras con propiedades isotrópicas, especialmente con una distribución homogénea de la densidad a través de sus diagonales de la placa con una desviación de la densidad $\Delta\rho$ con, preferentemente, $\Delta\rho \leq 10 \text{ kg/m}^3$.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se piroliza bajo exclusión del aire a una temperatura T con $400^\circ\text{C} \leq T \leq 2.300^\circ\text{C}$, de manera especial $800^\circ\text{C} \leq T \leq 1.600^\circ\text{C}$.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se calienta en el intervalo de temperaturas desde aproximadamente 250°C hasta aproximadamente 550°C con una velocidad de aproximadamente $0,1 \text{ K/min}$ hasta $0,5 \text{ K/min}$.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se eliminan del recinto de la reacción con una corriente de gas inerte tal como con nitrógeno o con argón los compuestos volátiles gaseosos, liberados en el recinto de la reacción durante la pirólisis.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se emplea una placa de fibras con un espesor D con $1 \text{ mm} \leq D \leq 50 \text{ mm}$, especialmente $2 \text{ mm} \leq D \leq 20 \text{ mm}$.

10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se aportan aditivos formadores de poros a la mezcla de partida para la placa de fibras.

11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se fabrica mediante fases de prensado sucesivas.

12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se somete a un tratamiento químico final tras la pirólisis y/o tras su elaboración final.

13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras pirolizada se dota con una capa inhibidora de la oxidación, tal como de dióxido de silicio, de carburo de silicio o de silicato.

14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque la placa de fibras pirolizada se somete a un tratamiento con silicio tal como un tratamiento con silicio en fase líquida o en fase gaseosa para conseguir un cuerpo cerámico SiSiC con la proporción deseada de C libre hasta prácticamente el 0%.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el tratamiento con silicio se lleva a cabo a una temperatura T_2 con $T_2 \geq 1.420^\circ\text{C}$.

ES 2 305 331 T3

16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se fabrica a partir de fibras de madera y/o de fibras vegetales tales como lino, cáñamo, sisal, carrizo de China u ortiga.

5 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se elabora con arranque de viruta o sin arranque de viruta.

18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se moldea de manera tridimensional como paso previo a la pirólisis.

10 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque se incorporan taladros, escotaduras y cortes por fresado en la placa de fibras como paso previo a la pirólisis teniéndose en consideración el comportamiento a la contracción de la pieza moldeada semielaborada durante la pirólisis.

15 20. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque para la fabricación de la placa de fibras se obtienen partículas en forma de fibras mediante desintegración bajo presión, mediante una desintegración mecánica, mediante una desintegración termomecánica o mediante una desintegración termomecánica por vía química.

20 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque para la fabricación de la placa de fibras se aportan a la mezcla empleada pegamentos que contiene isocianato.

25 22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la placa de fibras se fabrica mediante la suspensión de las fibras en agua y a continuación mediante sedimentación y subsiguiente prensado.

30

35

40

45

50

55

60

65