

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0619453-2 A2**

(22) Data de Depósito: 28/11/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*
C04B 41/85
C04B 41/89
F16D 69/02

(54) **Título:** MATERIAS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO DE PROTEÇÃO CONTRA OXIDAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 29/11/2005 FR 0512060

(73) **Titular(es):** Snecma Propulsion Solide

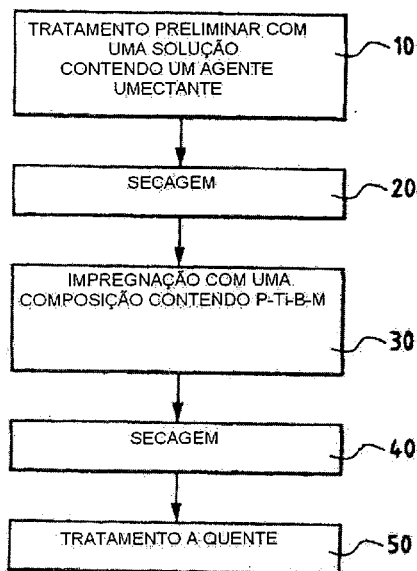
(72) **Inventor(es):** Eric Lavasserie, Pascal Diss

(74) **Procurador(es):** Araripe & Associados

(86) **Pedido Internacional:** PCT FR2006051238 de 28/11/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/063243de 07/06/2007

(57) **Resumo:** MATERIAS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO DE PROTEÇÃO CONTRA OXIDAÇÃO. Peça feita de um material poroso contendo carbono, particularmente um material compósito C/C, é protegido contra oxidação sendo impregnada com uma composição num meio aquoso contendo pelo menos um composto fosforado, titânio elementar, e boro ou um composto de boro outro que diboreto de titânio, para formar na presença de oxigênio e pelo menos um elemento alcalino ou alcalino terroso M que catalisa a oxidação de carbono em pelo menos uma associação do tipo P-O-Ti-M ligada por óxido de boro B_2O_3 e que aprisiona o elemento M.



“MATERIAS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO DE PROTEÇÃO CONTRA OXIDAÇÃO”

Fundamentos da Invenção

A invenção se refere as peças em material compósito contendo carbono protetor contra oxidação, em particular as peças feitas de material compósito termoestructural com reforço em fibra de carbono espessada por uma matriz feita pelo menos em parte sem carbono.

Materiais compósitos termoestructurais são caracterizados por suas boas propriedades mecânicas e por sua habilidade em conservar aquelas propriedades em altas temperaturas. Contudo, num meio oxidante, esta capacidade em conservar as boas propriedades mecânicas em altas temperaturas é condicional que haja proteção efetiva contra oxidação. Na verdade, qualquer que seja o modo pelo que tais materiais são preparados, estes inevitavelmente apresentam poros internos abertos residuais que fornecem oxigênio no meio de acesso ao redor do centro do material.

Em adição, em algumas aplicações, e em particular discos de freio feitos de material compósito carbono/carbono (C/C) como utilizados na aviação, a proteção contra oxidação deve continuar a ser efetiva na presença de catalisadores de oxidação (que estão presentes nos agentes descongelantes utilizados nas pistas) e também na presença de umidade (pouso e taxiamento sobre superfícies úmidas).

Para este propósito, é bem conhecido utilizar proteções baseadas em fosfato de alumínio, ou mais geralmente baseado em fosfatos de metais simplesmente ou em combinação, tal como fosfatos de alumínio e de zinco. A deposição sobre as peças a serem protegidas pode ser controlada em termos de quantidade e distribuição geométrica, por exemplo, para evitar a aplicação de composição protetora em algumas porções de peças tais como superfícies emborrachadas de discos de freio onde a presença da composição protetora poderia afetar as propriedades tribológicas. Vantajosamente, um agente ativo de superfície é utilizado que auxilia a penetração da composição protetora em profundidade e que é aplicado tanto antes ou misturado diretamente com a composição protetora, e a composição é aplicada do mesmo modo como uma tinta é aplicada. Pode-se fazer referência, por exemplo, aos seguintes documentos:

US 5853821; EP 0747334; EP 0677499; EP 0606851; e US 2004/0020728.

No último destes documentos, óxido de boro hidratado pode estar presente em pequenas quantidades junto com ácido fosfórico e fosfatos, como também óxido de titânio TiO_2 , que está presente apenas para conferir uma coloração branca ao revestimento de modo que este possa ser visto. As propriedades de TiO_2 indicam que este não pode contribuir para melhorar o potencial protetor do sistema, se por amaciamento para gerar um filme de proteção – dado que o ponto de fusão de TiO_2 é de cerca de 1850°C , enquanto que as temperaturas de utilização esperadas não excedem a 1600°F , isto é cerca de 870°C – ou por combinação química com as outras espécies presentes, dada a sua estabilidade.

Sob tais circunstâncias, a efetividade de tais composições está limitada acima de uma determinada temperatura limite, cerca de 1000°C , além da qual seus compostos de fosfato ativos decompõem.

Para melhorar o comportamento acima daquele limite, é possível combinar a proteção contra oxidação baseado nos fosfatos metálicos com barreiras de difusão que se opõe a entrada ganha de oxigênio no material compósito em altas temperaturas, tal como fases de cicatrização vítrea ou camadas externas a prova de vazamento, por exemplo, camadas externas de carbetto de silício (SiC) obtidas pela deposição química a vapor ou pela aplicação de uma composição líquida contendo carbetto de silício em suspensão, ou um precursor de carbetto de silício (tal como uma resina tipo polycarbosilano (PCS) diluída num solvente orgânico e transformada em carbetto de silício por tratamento a quente). Particularmente, pode-se fazer referência ao documento US 6740408, que descreve a formação de uma fase de cicatrização vítrea pela aplicação de uma composição contendo uma mistura de diboreto de titânio em pó TiB_2 , óxido vítreo refratário em pó constituído na maior parte por uma mistura de borosilicato, uma resina precursora SiC , e um solvente orgânico para a resina.

Contudo, o fornecimento de proteção contra oxidação é então mais complexo, desde que a proteção seja composto de duas camadas sobrepostas, cada uma requerendo um processo específico para colocá-la no lugar. Adicionalmente, o uso de um solvente orgânico causa problemas em termos de segurança e meio ambiente.

De modo a solucionar aqueles problemas, propostas são feitas no

documento WO 05/012744 para usar uma composição de impregnação contendo pelo menos um fosfato metálico em solução, diboreto de titânio em pó (TiB_2), e possivelmente outros enchimentos sólidos.

5 TiB_2 se comporta como um reservatório que age muito progressivamente para formar B_2O_3 que é capaz de conferir à proteção contra oxidação o caráter de uma barreira de difusão contra oxigênio no meio ao seu redor. Pela geração progressiva de B_2O_2 se torna possível compensar sua eliminação por volatilização acima de 1000°C e assegurar que a proteção efetiva permanece existente até 1400°C ou mais. Além disso, estando associado com o oxigênio e o elemento fósforo P presente na composição, e na
10 presença de um elemento M que catalisa a oxidação do carbono e vindo de fora para ser aprisionado deste modo também contribui para o efeito de barreira de difusão de oxigênio, até pelo menos 1400°C , enquanto também é insolúvel em água, isto é, enquanto torna possível obter proteção que é estável num meio úmido.

Contudo, pode-se encontrar que a incorporação de TiB_2 numa solução
15 aquosa de fosfato metálico é acompanhada por uma grande quantidade de gás irritante e mal cheiroso e resulta numa suspensão que tem um curto tempo de vida de trabalho, e que pode deste modo não ser preparada antecipadamente e armazenada, uma vez que sua viscosidade aumenta rapidamente.

Objetivo e Resumo da Invenção

20 Um objetivo da invenção é fornecer um método que permita peças feitas de materiais compósitos contendo carbono serem protegidos efetivamente contra oxidação, inclusive na presença de catalisadores para a oxidação do carbono, na presença de umidade, e no evento de ser exposto a altas temperaturas acima de 1000°C , enquanto ainda é fácil de implementar sem os problemas acima mencionados.

25 De acordo com a invenção, este objetivo é alcançado por um método em que uma composição de impregnação é usada que contém pelo menos um composto de fósforo, titânio elementar, boro ou um composto com boro outro que não diboreto de titânio, para formar na presença de oxigênio e pelo menos um elemento alcalino ou alcalino terroso M que catalisa a oxidação de carbono, pelo menos uma associação tipo P-
30 O-Ti-M ligada pelo óxido de boro B_2O_3 e que aprisiona o elemento M.

O uso de titânio elementar é particularmente vantajoso devido a sua reatividade auxiliar na formação da associação buscada do tipo P-O-Ti-M.

De acordo com um característico do método, pelo menos um elemento M é introduzido na composição de impregnação, por exemplo, na forma de um sal de metal alcalino ou alcalino terroso. Este produz imediatamente pelo menos uma associação do tipo P-O-Ti-M que confere a capacidade de proteger acima de 1000°C durante o uso inicial da peça protegida.

O titânio elementar é vantajosamente introduzido na composição de impregnação meramente na forma de titânio em pó. Similarmente, o boro pode ser introduzido na composição de impregnação meramente na forma de boro elementar em pó.

De acordo ainda com uma outra característica do método, após impregnação, o tratamento a quente é realizado numa temperatura que fica na faixa de 350°C a 750°C.

A composição de impregnação pode também conter enchimentos sólidos refratários tais como enchimentos de sílica, alumina, argila (em particular caulim), e talco, vantajosamente na forma de pó.

A composição de impregnação pode conter, em porcentagens por peso:

- 3 % a 45 % de fosfatos metálicos e/ou ácido fosfórico;
- 1 % a 20 % de titânio em pó;
- 5 % a 50 % de boro em pó;
- 1 % a 20 % de um sal de metal alcalino ou alcalino terroso;
- 0 % a 40 % de outros enchimentos sólidos refratários; e
- 10 % a 90 % de água.

De acordo ainda com uma outra característica do método, este inclui um estágio preliminar de tratamento da peça com uma solução contendo um agente ativo de superfície e secagem deste de modo a conferir capacidade de umidificação ao material compósito que é aumentada pela presença do agente ativo de superfície.

Breve Descrição dos Desenhos

Outras características e vantagens da invenção surgem com a leitura da

descrição que se segue feita como modo de indicação não limitativa com referência aos desenhos anexos, em que:

- Figura 1 é um fluxograma que mostra uma implementação do método da invenção; e

5 - Figura 2 a 11 mostram curvas que representam a perda de peso das amostras de material compósito C/C fornecidas com proteção contra oxidação de acordo com a invenção ou de acordo com a arte anterior e submetidas a testes de oxidação sob uma variedade de condições.

Descrição Detalhada das Implementações da Invenção

10 A invenção se aplica a peças feitas de material compósito contendo carbono, isto é, peças constituídas por reforço de fibra espessada com uma matriz ou uma matriz combinada de cerâmica e carbono. Exemplos de tais peças são discos de freios, particularmente discos de freios para aeronaves.

15 A preparação de peças em material compósito deste tipo compreende formar uma estrutura de fibra de reforço e espessá-la com uma matriz. O espessamento pode ser realizado pelo uso de uma técnica líquida, isto é, impregnação das fibras de reforço com uma composição líquida que contém um precursor para a matriz, por exemplo, uma composição contendo uma resina, e pela transformação do precursor pelo tratamento a quente. O espessamento pode também ser realizado pelo uso de uma técnica
20 a gás, isto é, infiltração química de vapor.

Qualquer que seja a técnica utilizada, o material compósito obtido apresenta poros abertos internos residuais, isto é, um conjunto de poros intercomunicantes dentro da espessura do material.

25 O fornecimento de proteção contra oxidação por impregnação utilizando uma composição líquida então consiste em revestimento de superfície acessível aos poros do material compósito numa determinada profundidade da superfície da peça sobre a qual a composição é aplicada.

Na implementação da figura 1, um primeiro estágio do método consiste em realizar tratamento em profundidade na peça que utiliza uma solução aquosa que penetra
30 dentro dos poros abertos do material (etapa 10) e contendo um agente ativo de superfície

ou agente umectante. Após a secagem (etapa 20), o agente ativo de superfície presente nas superfícies dos poros no material serve para aumentar a capacidade de umidificação deste.

Tal estágio preliminar de tratamento em profundidade da peça é descrito do documento US 5853821 acima mencionado.

5 Vantajosamente, o agente ativo de superfície usado é solúvel em água e não é iônico, tal como um oxietileno de ácido graxo, e oxietileno de álcool graxo, um oxietileno alquil-fenol, ou um poli-ol éter superior. O agente ativo de superfície é adicionado a água numa proporção preferencialmente na faixa de 0,05% em peso de água de modo a conservar a fluidez da solução aquosa, que possibilita esta penetrar facilmente
10 no centro do material.

O tratamento preliminar da peça também pode ser realizado para limpar o material compósito. Para este propósito, a peça é, por exemplo, imersa num vaso de ultrassom contendo o agente ativo de superfície numa solução aquosa.

Após o tratamento preliminar, uma etapa 30 é realizada de impregnação da
15 peça em material compósito com uma composição num meio aquoso contendo pelo menos um composto de fósforo em solução em água, titânio elementar Ti, boro ou um composto de boro outro que não TiB_2 , e um elemento alcalino ou alcalino terroso M que catalisa a oxidação de carbono, ou um composto de um elemento M.

O composto de fósforo pode ser ácido fosfórico, ou preferencialmente um
20 ou mais fosfatos metálicos selecionados dos fosfatos de alumínio, de zinco, de manganês, Vantajosamente, dihidrogeno fosfato de alumínio $Al(H_2PO_4)_3$ é usado.

O titânio elementar é vantajosamente introduzido na forma de titânio metálico em pó.

O boro é preferencialmente introduzido na forma de boro elementar em pó.
25 Também é possível utilizar um pó de um composto de boro outro que não TiB_2 , por exemplo, B_2O_3 , ou qualquer composto que torna possível formar uma associação do tipo P-O-Ti-M sem perturbar a estabilidade da composição de impregnação.

Como modo de exemplo, o elemento M é selecionado a partir de sódio, potássio, cálcio, magnésio e manganês. É preferível introduzir na forma de um sal tal
30 como um fosfato, um cloreto ou um acetato, dissolvido na composição aquosa, sendo

observado que qualquer sal capaz de permitir a associação P-O-Ti-M ser formada sem perturbar a estabilidade da composição pode ser adequado.

Enchimentos sólidos adicionais refratários podem ser introduzidos na composição de impregnação. Estes enchimentos contribuem particularmente para o enchimento dos poros do material compósito. Estes podem ser selecionados a partir de pós de sílica, alumina, argila (em particular caulim), e talco.

De modo a conservar a capacidade de impregnar em profundidade no material compósito, o tamanho médio do grão do pó introduzido na composição de impregnação preferencialmente fica na faixa de 0,1 micrômetros (μm) a 200 μm .

Tipicamente, a composição de impregnação contém, em porcentagens em peso:

- 3 % a 45 % e preferencialmente de 20 % a 40 % de fosfatos metálicos e/ou ácido fosfórico;

- 1 % a 20 % e preferencialmente de 5 % a 20 % de titânio em pó;

- 5 % a 50 % e preferencialmente de 5 % a 20 % de boro em pó;

- 1 % a 20 % e preferencialmente de 5 % a 20 % de um sal de metal alcalino ou alcalino terroso;

- 0 % a 40 % e preferencialmente de 0 % a 10 % de outros enchimentos sólidos refratários; e

- 10 % a 90 % e preferencialmente de 20 % a 40 % de água.

A preparação da composição de impregnação não dá surgimento a qualquer gás irritante ou nauseante como do tipo que é encontrado quando se implementa o método da arte anterior acima mencionado. Em adição, a composição é suficientemente estável para ser capaz de ser conservado por várias centenas de horas sem um aumento da viscosidade que poderia interferir com o uso desta.

Na etapa 30, a composição de impregnação é aplicada a superfície da peça em material compósito.

A aplicação pode ser realizada sob pressão atmosférica, por exemplo, pela pintura com um pincel ou por spray. Não há necessidade de fazer uso de alta pressão ou um vácuo de modo a forçar a composição de impregnação penetrar profundamente sob o

efeito de uma diferença de pressão. Além disso, a composição de impregnação pode facilmente ser aplicada seletivamente a algumas porções apenas da peça. Com discos de freio, que tornam possível evitar a aplicação da proteção contra oxidação nas faces emborrachadas uma vez que de outro modo isto poderia interferir com seu comportamento tribológico.

A etapa 30 pode ser repetida várias vezes consecutivamente.

Após a etapa 30, a secagem é realizada, por exemplo, num forno a ar até cerca de 350°C (etapa 40), deixando uma camada protetora sobre aquelas superfícies que foram umedecidas pela composição de impregnação.

Após a secagem, a peça pode ser submetida a tratamento a quente num forno sob uma atmosfera inerte, por exemplo, uma atmosfera de nitrogênio (etapa 50), tornando assim possível terminar a formação do composto ativo para fornecer a proteção contra oxidação catalítica de carbono. O tratamento a quente pode ser realizado pela elevação da temperatura até cerca de 700°C a 900°C.

Deve-se observar que o estágio preliminar (etapas 10, 20) é opcional, mas aumenta a impregnação no centro dentro do material.

Os exemplos dados abaixo mostram que peças que foram protegidas de acordo com a presente invenção tiveram uma clara melhora no comportamento num meio oxidante em comparação com a arte anterior, e que isto se aplica a exposições a temperaturas muito altas (1000°C ou mais), na presença de umidade, e na presença de catalisadores para a oxidação de carbono. Este remarcado desempenho é adicionalmente as vantagens apresentadas pela composição de impregnação em termos de trabalho (estabilidade e nenhuma saída de gás).

A presença dos elementos P e Ti tornam possível em associação com o oxigênio do meio ambiente e na presença do elemento M catalisador da oxidação de carbono, formar associações ou óxidos complexos do tipo P-O-Ti-M que são capazes de transmitir acima de 1000°C a ação protetora dos compostos de fósforos por si só, particularmente fosfatos metálicos, enquanto também aprisionam o elemento M. Por causa destas “espécies de transmissão”, a proteção efetiva pode ser obtida sobre uma ampla faixa de temperaturas, por exemplo, que se estende desde 650°C a 1400°C. A formação

da associação do tipo P-O-Ti-M é aumentada pela reatividade do titânio elementar que está presente.

Na descrição detalhada acima, pelo menos um elemento M é introduzido imediatamente na composição de impregnação. Contudo, é possível considerar a omissão de tal elemento M a partir da composição de impregnação, com a associação do tipo P-O-Ti-M sendo formada na presença de um ou mais elementos M liberados pelos agentes externos.

Contudo, deve-se observar que a presença de pelo menos um elementos M na composição de impregnação possibilita associações do tipo P-O-Ti-M serem formadas na proteção conforme inicialmente colocada no lugar. Isto tem a vantagem de tornar possível atingir a efetividade da melhor proteção se a proteção necessita ser reforçada em determinadas temperaturas.

O elemento boro presente na composição de impregnação fornece melhor capacidade de umidificação para as superfícies dos poros no material compósito, em particular superfícies de carbono, e assim assegurar boa ligação com a camada protetora que é formada. O elemento boro reage com oxigênio no meio ambiente para formar o óxido B_2O_3 , que age como um ligante para as associações tipo P-O-Ti-M e contribui para o efeito de barreira de difusão de oxigênio. Apesar desta presença de B_2O_3 , que é ela própria atacada pela água, peças protegidas são contudo observadas se comportarem muito bem na presença de água, sendo plausível que isto seja devido a pouca solubilidade das associações P-O-Ti-M.

Exemplo 1

Amostras de material compósito C/C foram feitas como se segue.

Folhas de fibras unidirecionais de fibras precursoras de carbono (poliacrilonitrila preoxidada) foram sobrepostas em várias direções e unidas por costura progressiva conforme estas eram sobrepostas. A fibra pré-formada obtida daquela maneira foi submetida a tratamento a quente para transformar o precursor em carbono por pirólise, e foi então espessada com uma matriz de carbono pirolítico por meio de infiltração química de vapor. Tal método é ele próprio bem conhecido. Pode-se fazer referência particularmente ao documento US 4790052. Amostras foram cortadas a partir do bloco

resultante de material C/C.

Uma pluralidade de amostras foram providas com proteção contra oxidação por um processo que compreende as seguintes etapas:

5 a) tratamento preliminar das amostras por imersão num vaso de ultra-som contendo uma solução aquosa de um agente ativo de superfície baseado em polietoxil isononil-fenol como disponibilizado pela “German supplier Hüls” sob o nome de “Marlophen NP9”, o agente ativo de superfície estando presente na solução numa concentração de 5% em peso. Após impregnação, as amostras foram secas num forno a cerca de 90°C, deixando os poros do material compósito revestidos com o agente ativo de
10 superfície;

b) uso de um pincel de tinta para aplicar nas faces das amostras uma solução aquosa contendo: 32,5% em peso de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; 15,4% em peso de titânio elementar em pó; 15,4% em peso de boro elementar em pó; 5,1% em peso de diidrogeno fosfato de potássio KH_2PO_4 ; e 32,05% em peso de água; e

15 c) secagem num forno a ar com temperatura elevando-se lentamente até cerca de 350°C.

Amostras A1 (A_{11} , A_{12} , A_{13} e A_{14}) conforme protegidas deste modo de acordo com a invenção foram submetidas aos seguintes testes respectivos de oxidação:

20 I) exposição ao ar a 650°C por seis vezes de 5 horas (com peso sendo medido no final de cada período de 5 horas);

II) exposição ao ar a 650°C por 5 horas, imersão por 24 horas em água a temperatura ambiente, drenagem e exposição ao ar a 650°C por quatro vezes de 5 horas (com peso sendo medido no final de cada período de 5 horas de exposição ao ar);

25 III) exposição ao ar a 650°C por 5 horas, exposição ao ar a 1200°C por 20 minutos, “poluição” com acetato de potássio (por impregnação a vácuo com uma solução de 5% em peso de acetato de potássio) e exposição ao ar a 650°C por duas vezes de 5 horas (com peso sendo medido no final de cada período de 5 horas, no final do período de 20 minutos, e no final dos dois últimos períodos de 5 horas); e

30 IV) exposição ao ar a 650°C por 5 horas, exposição ao ar a 1400°C por 10 minutos, e exposição ao ar a 650°C por duas vezes de 5 horas (com peso sendo medido no

final do primeiro período de 5 horas, no final do período de 10 minutos, e no final dos dois últimos períodos de 5 horas).

Como modo de comparação, cada teste foi também realizado em amostras do mesmo material compósito C/C mas protegidos utilizando métodos da arte anterior, principalmente:

- amostras B1 obtidas pela realização de uma etapa a1) similar a etapa a) acima seguida pela etapa b1) de uso de um pincel de tinta para aplicar uma solução aquosa contendo 50% em peso de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, o restante sendo água; uma etapa de secagem c1) similar a etapa c); e uma etapa de tratamento a quente d1) pela elevação da temperatura até 700°C sob nitrogênio, de acordo com o exemplo 1 do documento US 5853821;

- amostras C1 pelo fornecimento de amostras B1 com um revestimento protetor por:

- aplicação de uma camada de uma composição contendo, em peso, 49% de TiB_2 , 12,8% de vidro "Pyrex" em pó; 19,1% de resina de silicone como vendida pelo fornecedor alemão "Wacker Chemie" sob a referência "H62C"; e 19,1% de solvente resina (xileno);

- cura da resina por tratamento a quente a 220°C sem catalisador; e

- tratamento a quente por formação de cerâmica da resina de silicone a 900°C sob uma atmosfera inerte (de acordo com as amostras O de melhores desempenhos do exemplo 5 do documento US 6741408); e

- amostras D1 pela realização das etapas a2) e b2) similares as etapas acima a) e b1), e seguido por:

- uma etapa de secagem c2) similar a etapa c); e

- uma etapa de tratamento a quente d2) similar a etapa d1), de acordo com o exemplo 1 do documento WO 05/012744.

As curvas das figuras 2 a 5 mostram os resultados obtidos pelos testes I) a IV), respectivamente, para as amostras A1 para pelo menos algumas das amostras B1, C1 e D1, os resultados sendo apresentados em termos de perda relativa de peso (porcentagem de perda de peso medida em relação ao peso da amostra antes do teste).

Em todos os casos, o desempenho de resistência a oxidação obtida pelo

método de acordo com a invenção é remarcado, se em temperaturas muito altas (1200°C e 1400°C), na presença de umidade, ou na presença de um agente para catálise da oxidação de carbono. Apenas no teste IV) (com exposição a 1400°C) que o desempenho levemente menor é observado em comparação com a arte anterior.

5 Exemplos 2 a 5

As amostras A1 a A5 foram obtidas pelo procedimento conforme as amostras A1 do exemplo 1, mas adicionando após a etapa de secagem c), uma etapa de tratamento a quente pela elevação da temperatura até 700°C de maneira similar a da etapa d1), e para as amostras A3 a A5, pela substituição de KH_2PO_4 na composição de
10 impregnação com a mesma porcentagem em peso respectivamente de diidrogeno fosfato de sódio NaH_2PO_4 , cloreto de sódio NaCl , e cloreto de magnésio MgCl_2 .

As curvas da figura 6 mostram os resultados obtidos (perda relativa de peso) para as amostras A2 a A5 quando submetidas ao teste I).

Pode-se ver que o desempenho das amostras A2 a A5 são similares, e em
15 comparação com o desempenho das amostras A1 (figura 2) e A2, que o tratamento a quente até 700°C não produz qualquer melhora.

Exemplo 6

Uma amostra A6 foi obtida pelo procedimento conforme para a amostra A1, mas aumentando a proporção em peso de titânio em pó na composição de
20 impregnação eu então continha: 29% em peso de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; 23,3% em peso de titânio em pó, 14% em peso de boro em pó; 4,7% em peso de KH_2PO_4 ; e 29% em peso de água.

A figura 7 mostra os resultados obtidos (perdas relativas de peso) para as amostras A1 a A6 submetidas ao teste III). A figura 7 também mostra os resultados obtidos para uma amostra A5.

25 A comparação dos resultados obtidos com as amostras A1 e A6 mostra uma degradação do desempenho como um resultado do aumento da proporção relativa de titânio.

A comparação dos resultados obtidos com as amostras A1 e A5 mostra um comportamento melhor na presença de um composto de potássio na amostra A1 provida
30 com proteção que incorpora inicialmente uma associação P-O-Ti-K em comparação com a

amostra A5 provida com proteção que incorpora originalmente uma associação P-O-Ti-Mg, sendo plausível que esta seja a causa da mudança na faixa de efetividade em termos de temperatura (pontos de amaciamento diferentes para a passagem para o estado viscoso).

Exemplo 7

5 Uma amostra A7 foi obtida pelo procedimento como no exemplo A1, mas substituindo o KH_2PO_4 na composição de impregnação por NaH_2PO_4 .

A figura 8 mostra os resultados obtidos (perda relativa de peso) para amostras A1 e A7 submetidas ao teste IV). A figura 8 também mostra os resultados obtidos nos exemplos A4 e A5 (que foram submetidas a tratamento a quente até 700°C).

10 Os resultados obtidos são muito similares a um outro, que mostra que em temperatura muito elevada a natureza do elemento M e a realização ou não realização do tratamento a quente não parece ter qualquer influência sobre a efetividade da proteção.

Exemplo 8

15 As amostras A8 foram obtidas (A8_1 , A8_2 e A8_3) pelo procedimento como nas amostras A1, mas com uma composição de impregnação contendo, em peso: 33,8% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$; 10,8% de titânio em pó; 16,2% de boro em pó; 5,4% de $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ (sulfato de alumínio e potássio); e 33,8% de água.

As figuras 9, 10 e 11 mostram os resultados obtidos (perda relativa de peso) para as amostras A8 submetidas aos testes I), III), e IV), respectivamente.

20 Exemplo 9

Amostras A9 (A9_1 , A9_2 , e A9_3) foram obtidas pelo procedimento conforme as amostras A8 mas substituindo $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ por NaI (iodeto de sódio) na composição de impregnação das proporções por peso que permanecem as mesmas.

25 As figuras 9, 10 e 11 mostram os resultados obtidos (perdas relativas de peso) para as amostras A9 submetidas aos testes I), III) e IV), respectivamente.

Exemplo 10

As amostras A10 (A10_1 , A10_2 e A10_3) foram obtidas pelo procedimento conforme para os exemplos A8, mas substituindo $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ por $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sódio) na composição de impregnação, as proporções em peso permanecem as mesmas.

30 As figuras 9, 10 e 11 mostram os resultados obtidos (perdas relativas de

peso) para as amostras A10 submetidas aos testes I), III), e IV), respectivamente.

Exemplos 8, 9 e 10 em associação com os exemplos anteriores mostram a existência de uma ampla faixa de opções para o elemento M entre sais alcalinos e alcalinos terrosos, enquanto conserva o bom desempenho em termos de proteção contra oxidação.

- 5 A tabela abaixo resume as condições para a obtenção de amostras A protegidas de acordo com a invenção nos exemplos acima. A quantidade indicada de composição de proteção aplicada por unidade de área (miligramas por centímetro quadrado (mg/cm^2)) se aplica a quantidade após a realização do tratamento a quente na preparação da amostra (isto é, após secagem num forno a 350°C ou após subsequente
- 10 tratamento a quente a 700°C quando esta foi realizada).

Tabela

Amostras	Composição de proteção (% em peso)	Densidade de aplicação da composição (mg/cm^2)	Tratamento a quente
A1 ₁	32,05 % $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$	18,1	
A1 ₂	32,05 % H_2O	19,1	
A1 ₃	15,4 % Ti em pó 15,4 % B em pó	18,9	350°C
A1 ₄	5,1 % KH_2PO_4	18,5	
A2	= A1	19,2	700°C
A3	32,05 % $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 32,05 % H_2O 15,4 % Ti em pó 15,4 % B em pó 5,1 % NaH_2PO_4	17,8	700°C
A4	32,05 % $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 32,05 % H_2O 15,4 % Ti em pó 15,4 % B em pó 5,1 % NaCl	19,2	700°C

A5	32,05% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 32,05% H_2O 15,4% Ti em pó 15,4% B em pó 5,1% MgCl_2	18,9	700°C
A6	29% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 29% H_2O 23,3% Ti em pó 14% B em pó 4,7% KH_2PO_4	18,5	350°C
A7	=A3	17,9	350°C
A8 ₁	33,8% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 33,8% H_2O	16,7	350°C
A8 ₂	10,8% Ti em pó 16,2% B em pó	15,8	
A8 ₃	5,4% $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$	15,1	
A9 ₁	33,8% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 33,8% H_2O	15,2	350°C
A9 ₂	10,8% Ti em pó 16,2% B em pó	14,9	
A9 ₃	5,4% NaI	15,9	
A10 ₁	33,8% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 33,8% H_2O	16,7	350°C
A10 ₂	10,8% Ti em pó 16,2% B em pó	15,8	
A10 ₃	5,4% $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15,7	

REIVINDICAÇÕES

1. Método de proteção de uma peça feita em materiais porosos contendo carbono contra oxidação por impregnação com uma composição num meio aquoso contendo um composto fosforado, titânio, e boro, o método sendo, **CARACTERIZADO** pela composição de impregnação que é utilizada conter pelo menos um composto fosforado, titânio elementar, e boro ou um composto com boro outro que não diboreto de titânio, para formar na presença de oxigênio e pelo menos um elemento alcalino ou alcalino terroso M que catalisa a oxidação de carbono em pelo menos uma associação do tipo P-O-Ti-M ligada por óxido de boro B_2O_3 e que aprisiona o elemento M.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por pelo menos um elemento M ser introduzido na composição de impregnação.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo elemento M ser introduzido na forma de um sal.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo titânio elementar ser introduzido na composição na forma de titânio em pó.

5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo boro ser introduzido na composição na forma de boro elementar em pó.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** por após a impregnação, tratamento a quente ser realizado numa temperatura que fica na faixa de $350^{\circ}C$ a $750^{\circ}C$.

7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pela composição de impregnação ainda conter enchimentos sólidos refratários.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADO** pela composição de impregnação conter, nas porcentagens por peso:

- 3% a 45% de fosfatos metálicos e/ou ácido fosfórico;

- 1% a 20% de titânio elementar em pó;

- 5% a 50% de boro elementar em pó;
- 1% a 20% de um sal de metal alcalino ou alcalino terroso;
- 0% a 40% de outros enchimentos sólidos refratários; e
- 10% a 90% de água.

5 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADO** por incluir um estágio preliminar de tratamento da peça com uma solução que contém um agente ativo de superfície e secagem desta de modo a conferir capacidade de hidratação ao material compósito que é aumentada pela presença do agente ativo de superfície.

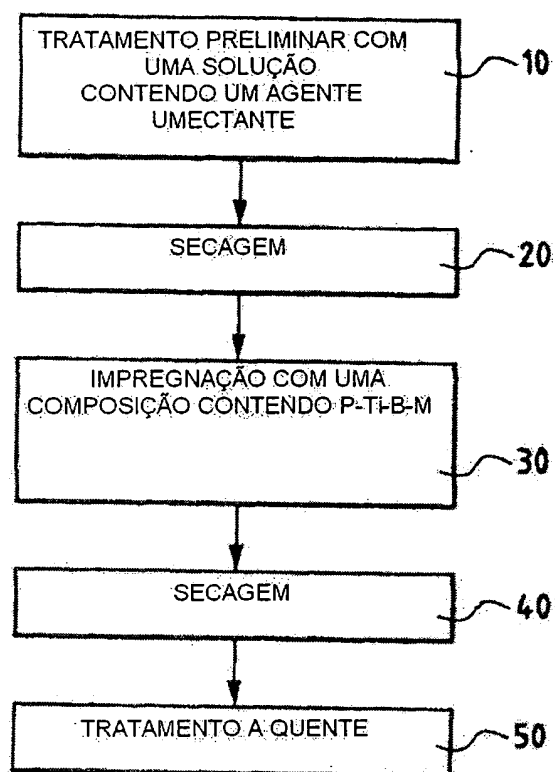


FIG.1

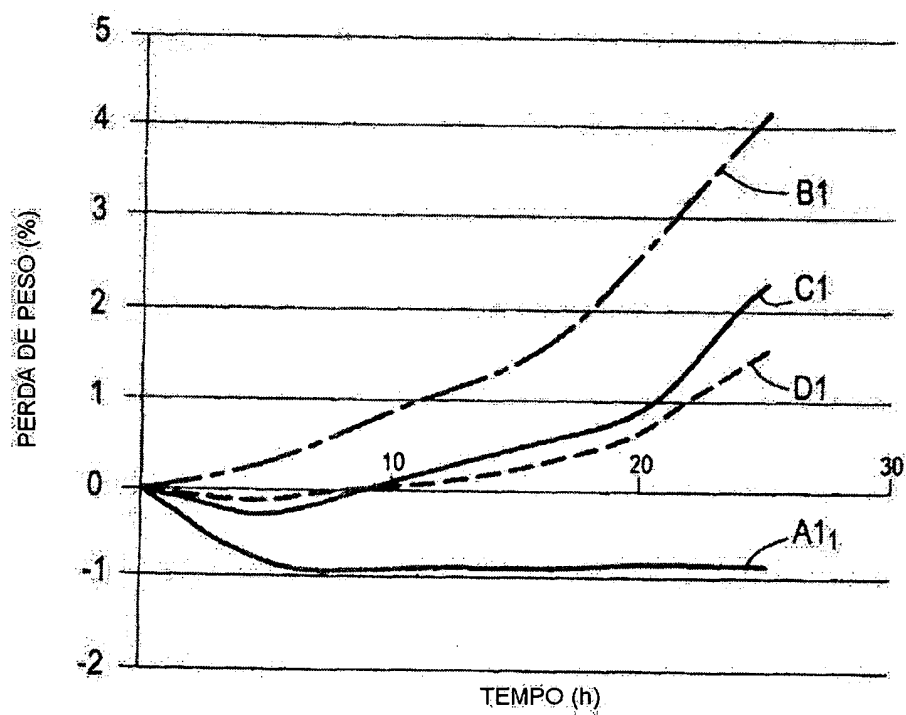


FIG.2

FIG.3

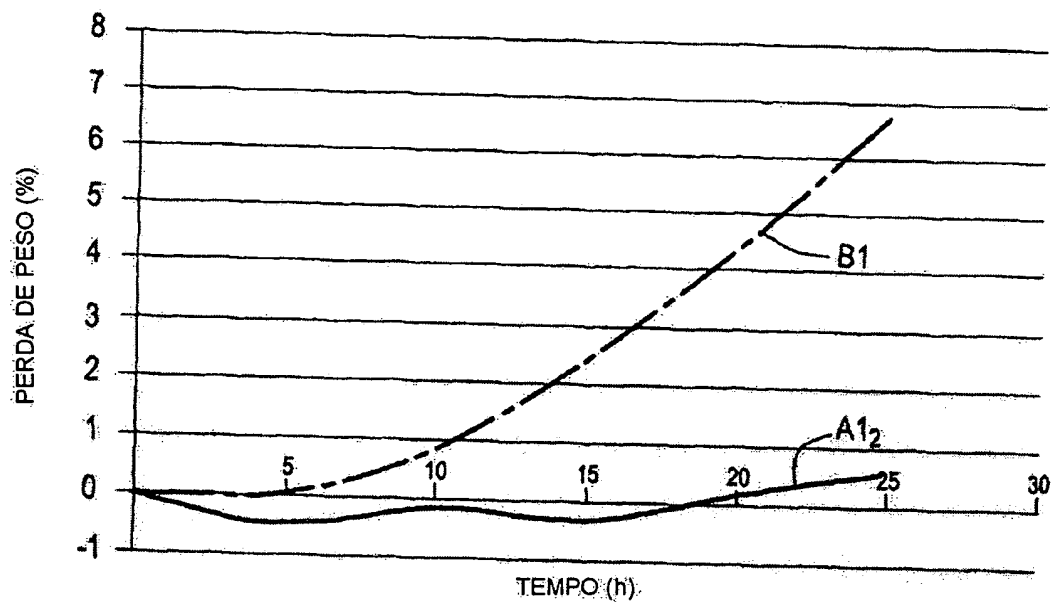
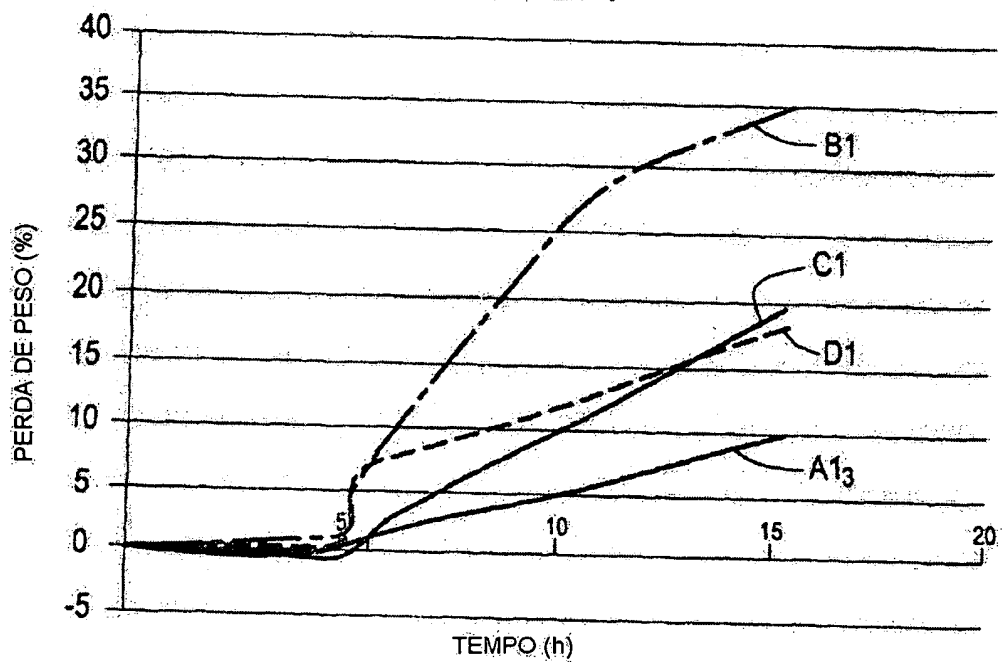


FIG.4



3/6

FIG.5

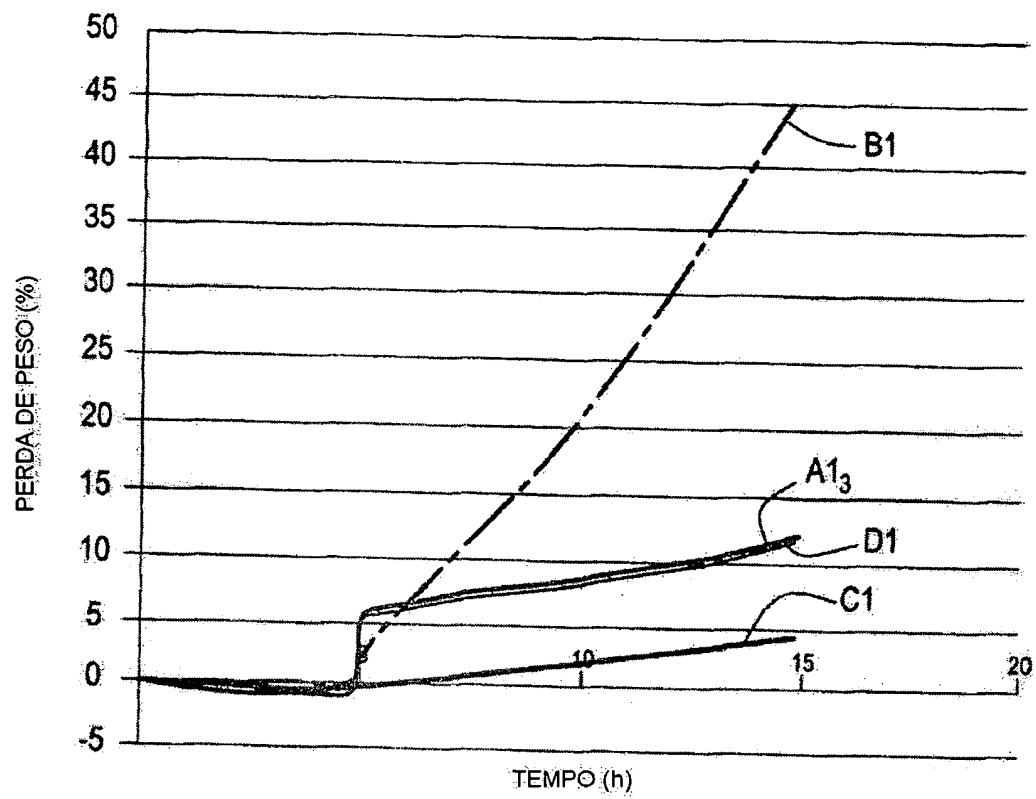


FIG.6

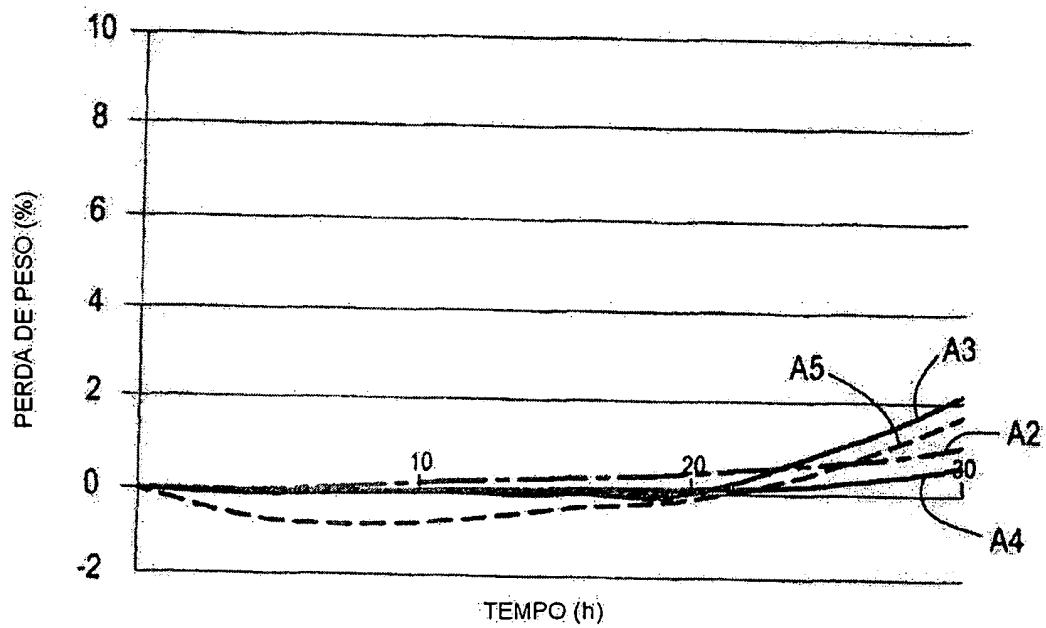


FIG.7

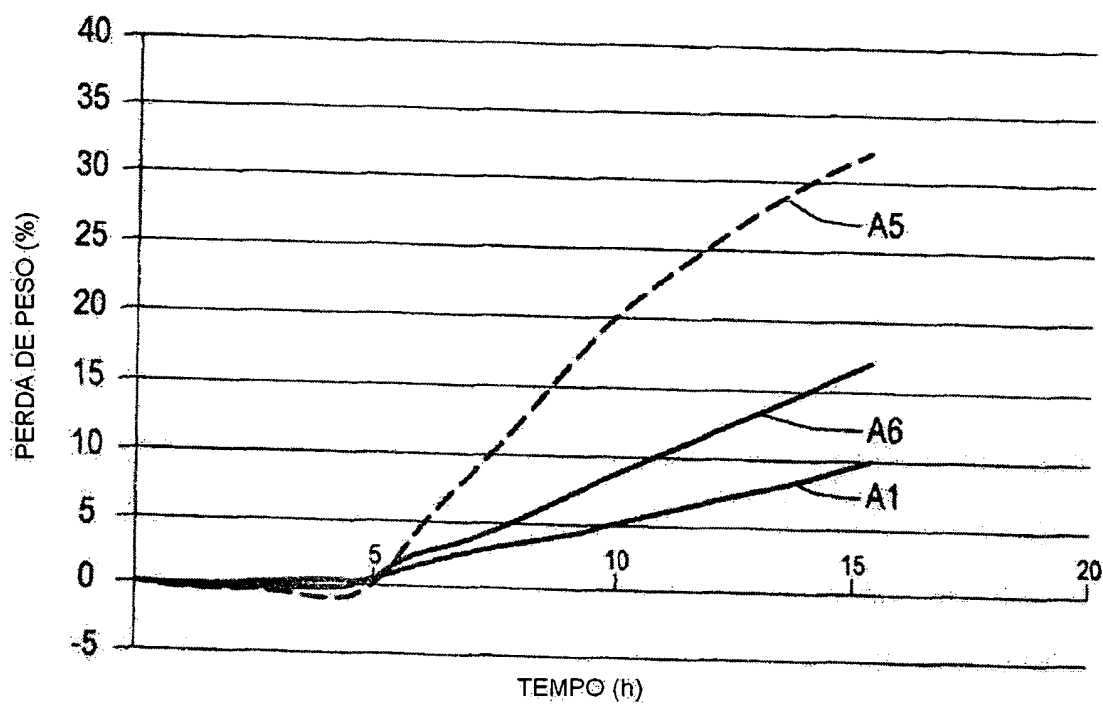


FIG.8

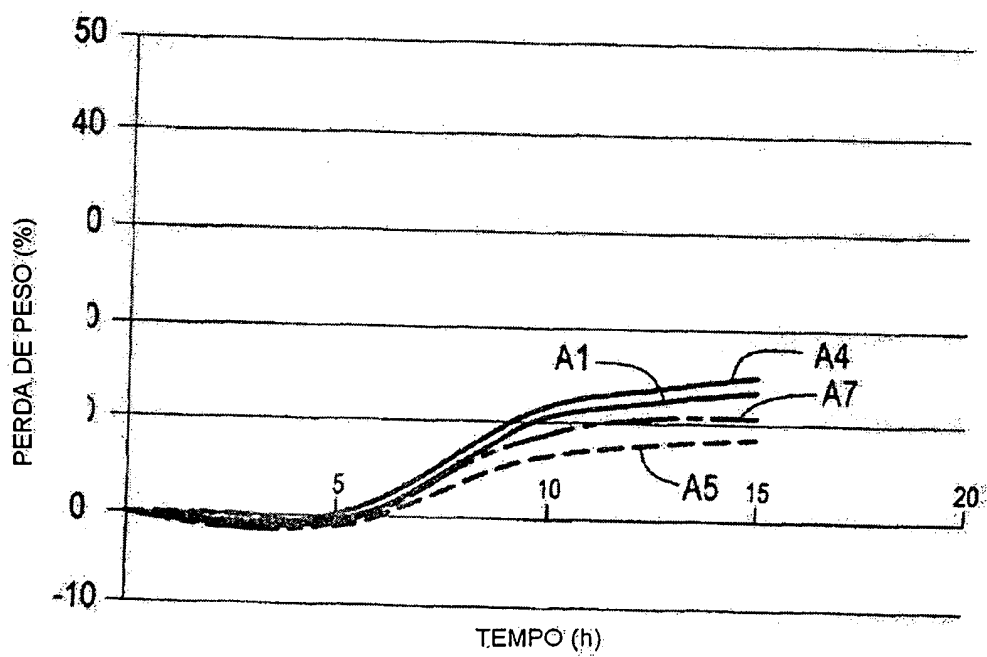


FIG.7

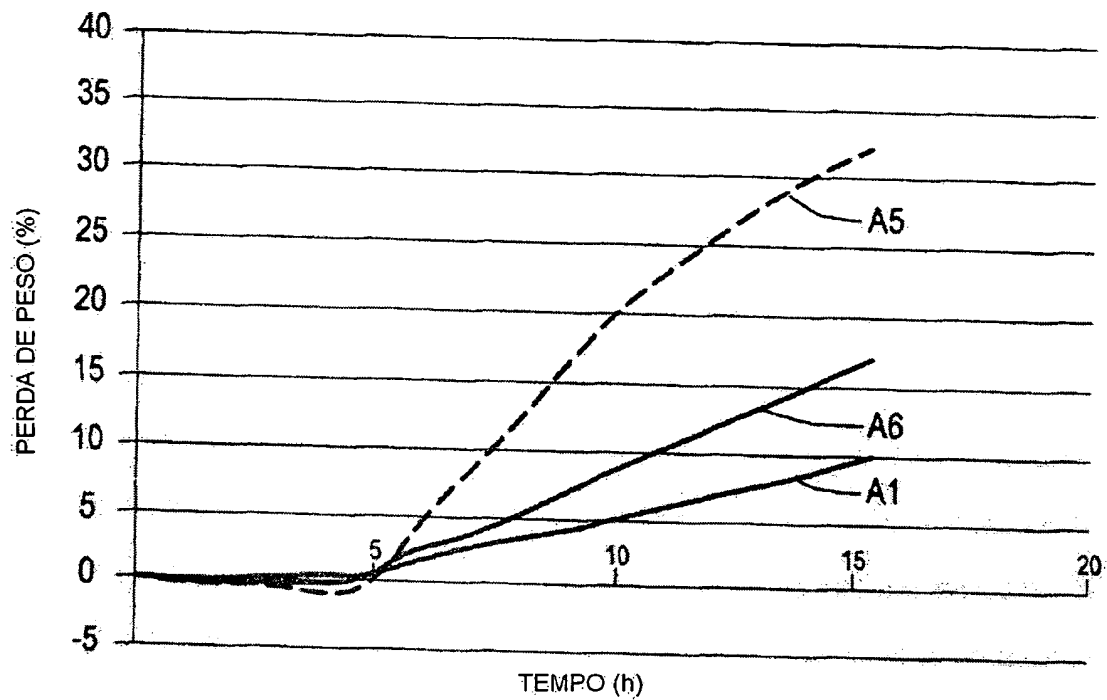


FIG.8

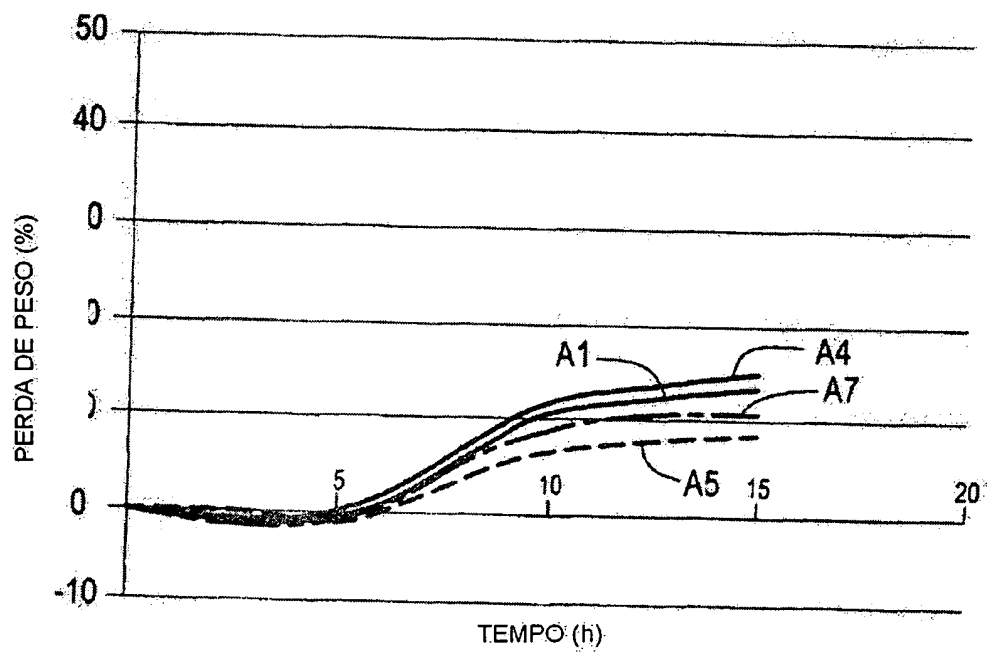


FIG.9

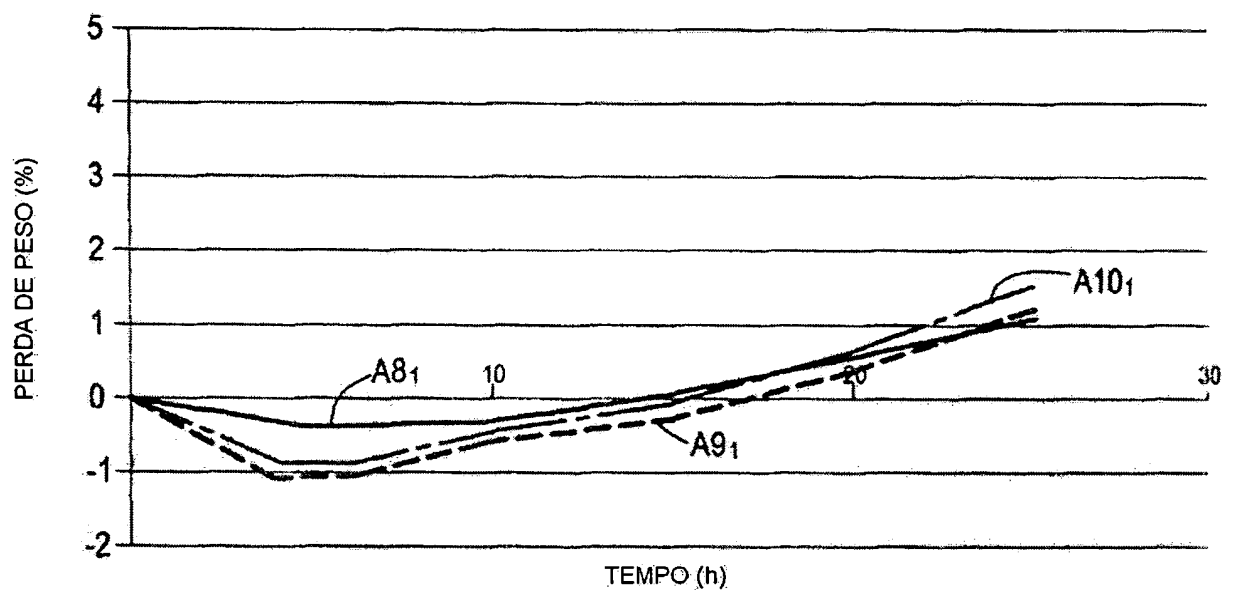


FIG.10

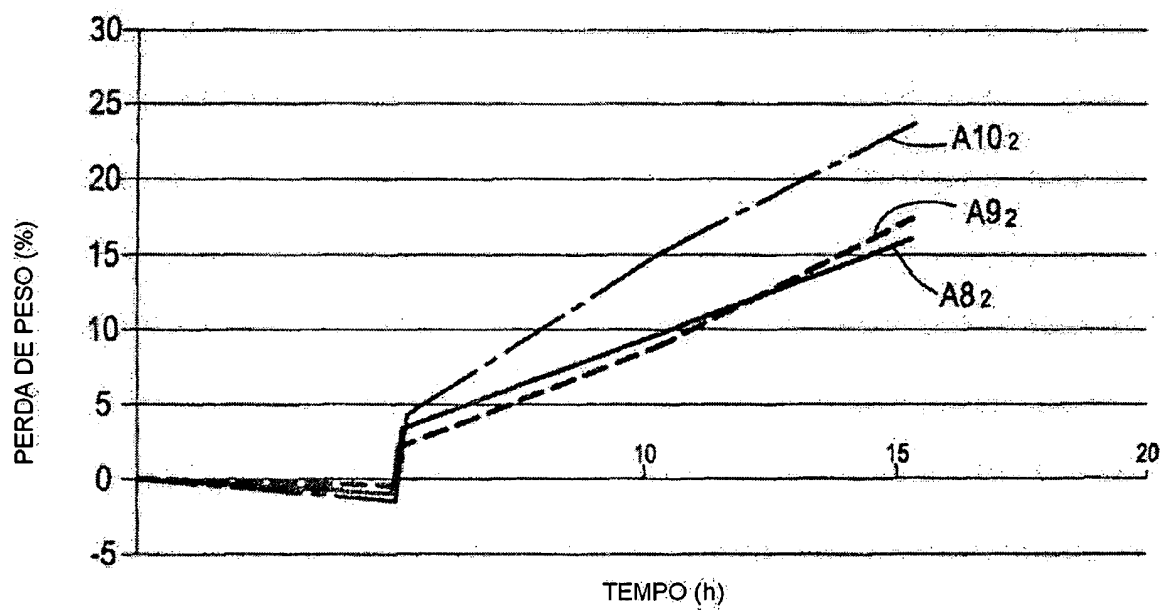
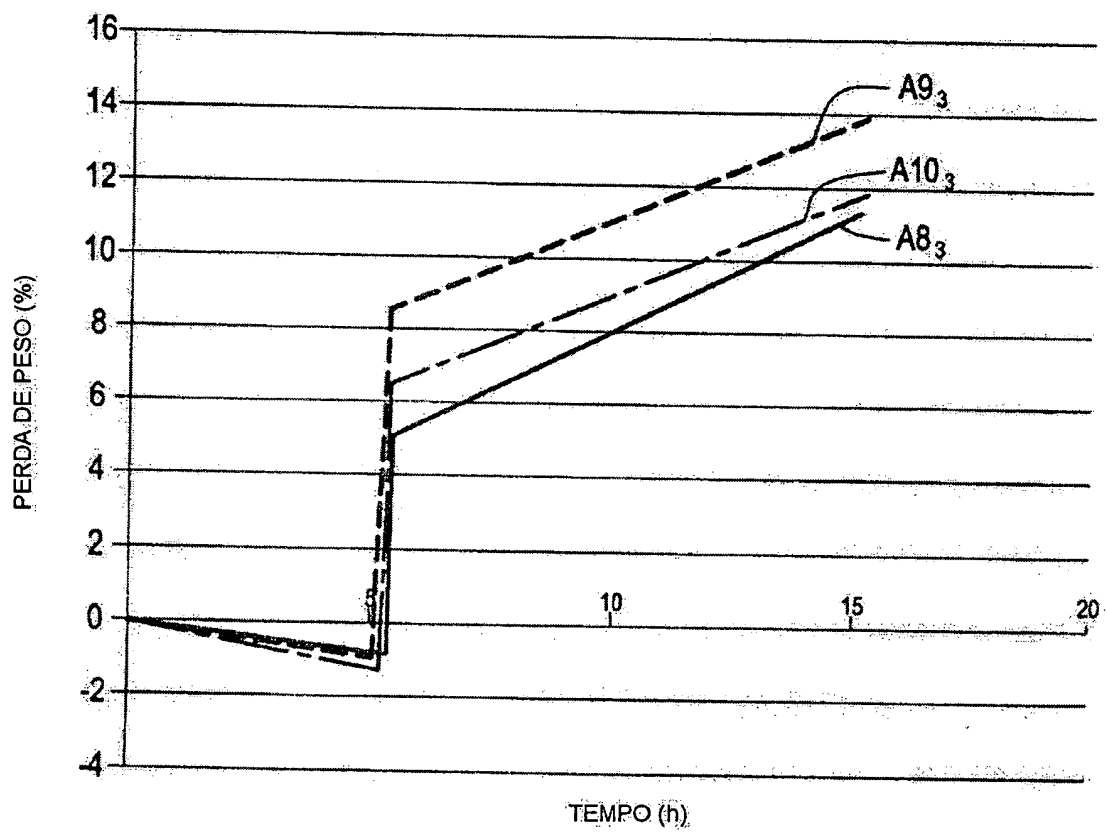


FIG.11



RESUMO**“MATERIAS COMPÓSITOS CONTENDO CARBONO DE PROTEÇÃO CONTRA OXIDAÇÃO”**

Peça feita de um material poroso contendo carbono, particularmente um

5 material compósito C/C, é protegido contra oxidação sendo impregnada com uma composição num meio aquoso contendo pelo menos um composto fosforado, titânio elementar, e boro ou um composto de boro outro que diboreto de titânio, para formar na presença de oxigênio e pelo menos um elemento alcalino ou alcalino terroso M que catalisa a oxidação de carbono em pelo menos uma associação do tipo P-O-Ti-M ligada por óxido

10 de boro B_2O_3 e que aprisiona o elemento M.