



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 069**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/85** (2006.01)

**C04B 41/89** (2006.01)

**F16D 69/02** (2006.01)

**F02K 9/97** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03745838 .7**

86 Fecha de presentación : **09.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1494981**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **12.01.2005**

54

Título: **Protección contra la oxidación de piezas de material compuesto.**

30

Prioridad: **09.04.2002 FR 02 04410**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2007**

73

Titular/es: **Snecma Propulsion Solide  
Le Haillan les Cinq Chemins  
33187 Le Haillan Cédex, FR**

72

Inventor/es: **Thebault, Jacques;  
Diss, Pascal;  
Laxague, Michel y  
Lavasserie, Eric**

74

Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 270 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Protección contra la oxidación de piezas de material compuesto.

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a la aplicación de un revestimiento de protección contra la oxidación sobre unas piezas de materiales compuestos termoestructurales que contienen carbono u otro material sensible a la oxidación a temperatura elevada, tal como el nitruro de boro.

10 Los materiales compuestos termoestructurales están caracterizados por sus propiedades mecánicas que los hacen aptos para constituir unas piezas de estructura y por su capacidad de conservar estas propiedades mecánicas a temperaturas elevadas. Están constituidos por un refuerzo fibroso densificado por una matriz de material refractario que llena por lo menos parcialmente la porosidad del refuerzo fibroso. Los materiales constitutivos del refuerzo fibroso y de la matriz se seleccionan típicamente de entre el carbono y las cerámicas. Unos ejemplos de materiales compuestos termoestructurales son los compuestos carbono/carbono (C/C) y los compuestos con matriz cerámica (CMC) tales como C/SiC (refuerzo de fibras de carbono y matriz carburo de silicio) o C/C-SiC (refuerzo de fibras de carbono y matriz mixta carbono-carburo de silicio), o también C/C-SiC-Si (compuesto C/C siliciurado por reacción con Si).

20 Los materiales compuestos termoestructurales contienen muy frecuentemente carbono, ya sea como constituyente de las fibras, constituyente por lo menos parcial de la matriz, o también constituyente de una capa de interfaz formada sobre las fibras para asegurar una unión adecuada con la matriz. Asimismo, una protección contra la oxidación es indispensable para evitar un rápido deterioro de piezas constituidas por dichos materiales compuestos, cuando estas piezas son utilizadas en atmósfera oxidante a una temperatura superior a 350°C. Esto es válido también cuando el nitruro de boro (BN) es utilizado como constituyente de interfaz entre fibras y matriz cerámicas.

Existe una abundante literatura referente a la formación de revestimientos de protección antioxidante para unas piezas constituidas por lo menos en parte por carbono o grafito.

30 En el caso de piezas de materiales de compuestos termoestructurales que contienen carbono, en particular de compuestos C/C, es conocido formar un revestimiento de protección por lo menos en parte por una composición que contiene boro, y más particularmente una composición que tiene propiedades autocicatrizantes. Por composición autocicatrizante, se entiende una composición que, pasando al estado viscoso a la temperatura de utilización de las piezas, puede colmar unas fisuras que son susceptibles de formarse en el revestimiento de protección. Si no, en atmósfera oxidante, dichas fisuras ofrecerían un acceso al oxígeno del medio ambiente para alcanzar el material compuesto e infiltrarse en la porosidad residual de este. Unas composiciones autocicatrizantes corrientemente utilizadas son unos vidrios borados, en particular unos vidrios borosilicatos. Se podrá hacer referencia por ejemplo al documento US nº 4.613.522.

40 Es conocido también a partir del documento EP 0 609 160 formar un revestimiento de protección contra la oxidación por una mezcla de diboruro de circonio  $ZrB_2$ , de sílice coloidal  $SiO_2$  y de carburo de silicio SiC. Se observará que, en este documento, la utilización del diboruro de titanio  $TiB_2$  es desaconsejada.

45 El óxido  $B_2O_3$  es el elemento esencial de las composiciones de protección boradas. Tiene una temperatura de fusión relativamente baja (aproximadamente 450°C) y humecta bien la superficie carbonada a proteger. Sin embargo, cuando la temperatura es superior a 1.000°C,  $B_2O_3$  se volatiliza y la capacidad de protección disminuye.

Además, debido a su temperatura de fusión relativamente baja, el óxido  $B_2O_3$  puede ser eliminado de la superficie de las piezas mediante soplado por una corriente gaseosa que recorre esta superficie. Además,  $B_2O_3$  es hidrófilo y forma unos hidróxidos de boro que empiezan a volatilizarse a temperaturas relativamente bajas (desde 150°C).

50 Ahora bien, existe una necesidad de protección para piezas utilizadas en entorno húmedo a alta temperatura.

55 Es así en particular para unos divergentes de toberas de motores cohete con hidrógeno y oxígeno, creando el vapor de agua producido y expulsado a través de la tobera no solamente un entorno húmedo y oxidante, sino que barren también la superficie de la pared interna del divergente.

Ocurre lo mismo para unos discos de freno de compuesto C/C tales como los utilizados en aeronáutica, cuando el aterrizaje y la rodadura en el suelo se realizan sobre pistas húmedas.

60 Se conoce asimismo a partir del documento EP 0 550 305 un procedimiento de realización de un revestimiento de protección de piezas de material compuesto que contiene carbono que ofrece una resistencia a la abrasión y al soplado. Este procedimiento comprende la formación, sobre las piezas, de un revestimiento que contiene una mezcla de un polvo cerámico no óxido (tal como un polvo de carburo, nitruro, boruro o siliciuro), de un polvo de óxido refractario que tiene propiedades cicatrizantes por formación de un vidrio (tal como un polvo de una mezcla de sílice/alúmina) y de un ligante constituido por una resina precursora de cerámica (por ejemplo una resina policarbosilano, polititanocarbosilano o análogo, polisilazano, polivinilsilano, o silicona), siendo el precursor a continuación transformado en cerámica. Una capa de protección se obtiene con una fase cerámica no óxido y una fase cicatrizante que constituye dos redes interpenetradas, y que ofrece por ello la resistencia buscada a la abrasión y al soplado.

**Objeto y resumen de la invención**

La invención tiene por objetivo proporcionar un procedimiento de protección contra la oxidación de una pieza de material compuesto que presente una eficacia elevada, particularmente en entorno húmedo.

Este objetivo se alcanza gracias a un procedimiento que comprende: la aplicación sobre la pieza de una composición que contiene una mezcla de por lo menos un boruro en forma de polvo, de por lo menos un óxido refractario vítreo en forma de polvo que tiene propiedades cicatrizantes por formación de un vidrio, y de un ligante que comprende una resina precursora de una cerámica refractaria; y la reticulación de la resina, procedimiento según el cual dicho polvo de boruro está compuesto por lo menos mayoritariamente por diboruro de titanio  $TiB_2$ , y dicho polvo de por lo menos un óxido refractario vítreo comprende mayoritariamente una mezcla borosilicatada.

Por mezcla borosilicatada, o sistema borosilicato, se entiende en este caso una asociación de óxido de boro y de óxido de silicio, es decir un sistema ( $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ).

Además del diboruro de titanio  $TiB_2$ , el polvo de boruro puede comprender por lo menos otro boruro metálico tal como boruro de aluminio, como  $AlB_2$  y/o  $AlB_{12}$  y/o boruro de silicio como  $SiB_4$  y/o  $SiB_6$ .

Como se desprende de los ejemplos dados en la descripción siguiente, dicha composición aporta de forma sorprendente una protección efectiva y duradera contra la oxidación, incluso en entorno húmedo, y esto a pesar de la presencia de  $B_2O_3$ .

El ligante puede consistir en un polímero precursor de cerámica seleccionado de entre los policarbosilanos, polititanocarbosilanos, polisilazanos, polivinilsilanos y resinas siliconas. La reticulación de este polímero se realiza preferente al aire a una temperatura inferior a  $400^\circ C$ .

Ventajosamente, se aplica sobre la pieza una composición que forma, después de reticulación, un espesor comprendido entre 200 y  $700 \mu m$ .

Ventajosamente también, la composición es aplicada sobre la pieza en varias capas sucesivas, con reticulación intermedia.

La ceramización (transformación) del precursor de cerámica refractaria se realiza a temperatura elevada. La ceramización puede ser realizada después de aplicación de la composición y antes de la primera utilización de la pieza mediante un tratamiento térmico a una temperatura típicamente superior a  $600^\circ C$ , en atmósfera neutra. La ceramización puede también ser realizada a mayor temperatura en atmósfera oxidante, preferentemente a una temperatura superior igual a  $800^\circ C$ . La ceramización se realiza entonces durante un tiempo más limitado, por ejemplo por flash-oxidación en un horno de aire o por flameado al aire, o también por acoplamiento inductivo directo con un inductor cuando la naturaleza y la forma de la pieza lo permiten.

Como variante, la ceramización puede ser realizada directamente cuando tiene lugar la primera utilización de la pieza en servicio a alta temperatura.

En el caso en que la pieza a proteger es de compuesto C/C, la aplicación de la composición puede realizarse directamente sobre la pieza o después de la formación de una subcapa refractaria, por ejemplo de SiC.

Dicha subcapa tiene por función formar una barrera suplementaria de protección contra la oxidación, pero está sujeta a fisurado. La subcapa puede estar formada por vía reactiva, por ejemplo con gas SiO, por depósito o filtración química en fase vapor o por ceramización de un precursor, o puede obtenerse por siliciuración del compuesto C/C por el silicio, dando una subcapa de tipo SiC-Si.

Según otra particularidad del procedimiento según la invención, éste comprende una etapa previa de impregnación de la pieza por una composición que contiene por lo menos un fosfato, por ejemplo fosfato de aluminio o de magnesio, siendo la impregnación seguida de un tratamiento térmico a una temperatura superior a  $600^\circ C$ .

A fin de facilitar su aplicación, en particular de ajustar la viscosidad, la composición comprende preferentemente un solvente de la resina precursora de cerámica. La aplicación de la composición puede realizarse por recubrimiento con pincel o con pistola, y después eliminación del solvente por secado y reticulación de la resina.

A fin de aumentar la resistencia del revestimiento de protección al soplado, la composición puede comprender unas cargas suplementarias en forma de fibras cortas, o whiskers, de material refractario, por ejemplo de cerámica, tal como carburo de silicio o alúmina.

La invención tiene asimismo por objeto una pieza de material compuesto que contiene carbono provista de un revestimiento de protección tal como el obtenido mediante el procedimiento definido más arriba. Esta pieza puede ser una pieza de fricción de compuesto C/C o un divergente de tobera de motor-cohete.

**Breve descripción de los dibujos**

La invención se pondrá más claramente de manifiesto a partir de la lectura de la descripción detallada dada a continuación, a título indicativo pero no limitativo. Se hará referencia a los planos anexos, en los cuales:

- la figura 1 muestra unas etapas sucesivas de formación de un revestimiento de protección contra la oxidación según un modo de realización de la invención; y

- las figuras 2 a 4 muestran unas curvas que ilustran el comportamiento de revestimientos de protección obtenidos de acuerdo con la invención en atmósfera oxidante seca y húmeda a temperaturas de 100°C o 1.200°C.

**Descripción detallada de modos de realización**

La invención se describirá a continuación en al marco de su aplicación a la protección contra la oxidación de piezas de material compuesto C/C, en particular de los divergentes de toberas de motores cohete y de las piezas de fricción tales como unos discos de freno de aviones.

Sin embargo, como ya se ha indicado, la invención puede ser aplicada a cualquier material compuesto que contiene carbono, u otro material sensible a la oxidación, en particular unos CMC con refuerzo fibroso de carbono o que presenta una interfaz de carbono o de nitruro de boro (BN) entre fibras del refuerzo y matriz cerámica, por ejemplo de SiC.

Una primera etapa 10 del procedimiento consiste en preparar la composición a aplicar a la superficie de la pieza a proteger.

La composición comprende:

- un polvo de diboruro metálico que comprende por lo menos mayoritariamente (más del 50% en peso) diboruro de titanio  $TiB_2$  en forma finamente dividida, al cual pueden ser añadidas eventualmente uno o varios otros boruros tales como boruro de aluminio  $AlB_2$  y/o  $AlB_{+2}$  y/o boruro de silicio  $SiB_4$  y/o  $SiB_6$ ,
- unos óxidos refractarios en forma finamente dividida (polvo) capaces de producir o formar un vidrio silicatado autocicatrizante a las temperaturas de utilización en servicio previstas para la pieza, óxidos que comprenden mayoritariamente óxido de boro y óxido de silicio,
- una resina precursora de cerámica refractaria que realiza la función de ligante,
- un solvente de la resina, y
- eventualmente unas cargas sólidas en forma de fibras cortas, o whiskers, de cerámica.

Los constituyentes del vidrio de tipo silicatado, además de los óxidos de boro y de silicio, pueden ser unos óxidos que permiten regular el intervalo de temperatura en el cual el vidrio presenta un comportamiento viscoso útil para realizar la función de cicatrización tales como unos óxidos de elementos alcalinos:  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , unos óxidos de bario  $BaO$  o de calcio  $CaO$  o de magnesio  $MgO$ , de alúmina  $Al_2O_3$ , de monóxido de plomo  $PbO$ , un óxido de hierro,...

Así, se podrá utilizar un polvo de vidrio "PYREX" de la sociedad de los Estados Unidos de América "CORNING" cuya composición es principalmente (en porcentajes en masa):

|           |        |
|-----------|--------|
| $SiO_2$   | 80,60% |
| $B_2O_3$  | 12,60% |
| $Na_2O$   | 4,2%   |
| $Al_2O_3$ | 2,25%  |
| Cl        | 0,1%   |
| CaO       | 0,1%   |
| MgO       | 0,05%  |
| $Fe_2O_3$ | 0,04%  |

Se pueden utilizar otros vidrios que están formados mayoritariamente por óxidos de boro y de silicio tales como los producidos por la sociedad alemana "SCHOTT" bajo las referencias "8330", "8337B", "8486" y "88656".

La resina precursora de cerámica refractaria se selecciona por ejemplo de entre: los policarbosilanos (PCS), precursores del carburo de silicio SiC; los polititanocarbosilanos (PTCS) u otros derivados en los cuales el titanio ha sido reemplazado por otro metal (tal como circonio), siendo estos productos precursores de SiC en particular comercializados por la sociedad japonesa UBE; u otros precursores de sistemas Si-C-O o Si-C-N como unos polisilazanos, unos polisiloxanos, unos polivinilsilanos (PVS) o unas resinas siliconas.

## ES 2 270 069 T3

El solvente de la resina se selecciona por ejemplo de entre el xileno, el tolueno, el percloroetileno, el ciclohexano, el octano,...

5 Las cargas suplementarias eventuales en forma de fibras cortas o whiskers son por ejemplo de carburo de silicio SiC, por ejemplo las fibras comercializadas bajo la denominación "NICALON" por la sociedad japonesa Nippon Carbon, o de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por ejemplo las fibras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercializadas por la sociedad británica ICI bajo la denominación "SAFFIL".

10 La composición, preferentemente después de homogeneización por agitación, es aplicada sobre la superficie de la pieza a proteger, siendo la aplicación realizada por ejemplo por recubrimiento con pincel o con pistola (proyección). Preferentemente, la aplicación se realiza en varias capas sucesivas, por ejemplo en dos capas (etapas 20 y 40) ventajosamente separadas por una etapa (30) de secado (eliminación del solvente) y de reticulación de la resina.

15 La cantidad total de composición depositada está preferentemente comprendida entre 25 mg/cm<sup>2</sup> y 110 mg/cm<sup>2</sup>, después de eliminación de solvente por secado en estufa, de manera que se obtenga un revestimiento, después de reticulación, que tiene un espesor comprendido entre 200 μm y 700 μm.

20 La reticulación de la resina la transforma en un polímero insoluble que asegura la cohesión de los granos de polvo de boruro y de vidrio y de los eventuales whiskers y el enganchado de la capa de revestimiento sobre la pieza. La reticulación intermedia, antes del depósito de una capa siguiente, evita una disolución de la capa previamente depositada por el solvente contenido en la capa depositada a continuación y favorece una buena homogeneidad del revestimiento globalmente formado.

25 Una etapa de reticulación final 50 se realiza después de formación y secado de la última capa.

La reticulación de la resina se realiza al aire a una temperatura en función de la naturaleza de ésta, preferentemente inferior a 400°C. En el caso del PCS, la reticulación puede realizarse por elevación de la temperatura hasta 350°C al aire o en presencia de oxígeno.

30 Un tratamiento térmico de ceramización del polímero precursor de cerámica refractaria (transformación del polímero en cerámica) puede realizarse a continuación (etapa 60), elevando la temperatura por encima de 600°C, hasta por ejemplo aproximadamente 900°C, bajo atmósfera neutra. El tratamiento de ceramización puede sin embargo ser realizado en atmósfera oxidante, a condición de ser rápido y a temperatura relativamente elevada, por ejemplo superior o igual a 800°C, por ejemplo mediante flameado al aire, o por flash-oxidación en un horno de aire, o mediante calentamiento local por acoplamiento inductivo con un inductor, cuando la naturaleza y la forma de la pieza lo permiten. El flameado al aire puede ser realizado por medio de un soplete, lo que permite controlar localmente la ceramización.

40 La realización de la ceramización antes de la primera utilización en servicio de la pieza permite obtener una estanqueización y prevenir una utilización a temperatura relativamente baja.

Sin embargo, este tratamiento térmico puede no ser realizado antes de la puesta en servicio de la pieza, produciéndose entonces la ceramización durante la utilización de la pieza, en cuanto es expuesta a una temperatura suficientemente elevada.

45 Después del tratamiento térmico, se obtiene una pieza provista de un revestimiento de protección que comprende una cerámica refractaria, salida de la ceramización de precursor, una fase autocicatrizante de tipo vidrio silicatado que comprende mayoritariamente los óxidos B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> y una carga constituida por lo menos mayoritariamente por granos de TiB<sub>2</sub> y eventualmente de whiskers.

50 El diboruro TiB<sub>2</sub>, constituye un regenerador de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En efecto, como B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene tendencia a volatilizarse a partir de 400°C-500°C, es el TiB<sub>2</sub> que, oxidándose a partir de 550°C, compensará la desaparición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generando B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>. El óxido TiO<sub>2</sub> se dispersa en los óxidos del vidrio silicatado y contribuye a aumentar su viscosidad manteniendo al mismo tiempo su poder cicatrizante.

55 El o los boruros distintos de TiB<sub>2</sub> y presentes minoritariamente son por ejemplo seleccionados de entre unos boruros de aluminio o de silicio que permiten generar B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pero también uno o unos óxidos refractarios. Cuando el boruro de aluminio está presente, la alúmina generada durante la utilización del producto puede entonces reaccionar con la sílice SiO<sub>2</sub> presente y producir unas fases silicoaluminosas, más refractarias, por ejemplo la mullita (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2SiO<sub>2</sub>). Además del refuerzo del carácter refractario del revestimiento formado, esto puede mejorar el comportamiento de éste al soplado.

60 Las cargas suplementarias en forma de fibras cortas o whiskers de cerámica permiten retener el vidrio cuando pasa a un estado viscoso demasiado fluido y aumentan por tanto la resistencia del revestimiento al soplado (caso por ejemplo de divergentes de cohete) y a la centrifugación (caso por ejemplo de discos de freno).

65 La composición del revestimiento final deseado es determinada por la de la composición a aplicar sobre la pieza, observándose que la cantidad de solvente es ajustada para conferir la viscosidad apropiada para realizar la aplicación con pincel o pistola.

## ES 2 270 069 T3

Según una variante del procedimiento, una etapa previa de impregnación de una pieza a proteger se realiza antes de la etapa 20 a fin de formar una protección interna contra la oxidación anclada en la porosidad de la pieza. La impregnación se realiza mediante una composición que contiene por lo menos un fosfato, por ejemplo un fosfato de aluminio  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ . Como se describe en el documento US n° 5.853.821, esta impregnación puede ser realizada después de un tratamiento a fondo de la pieza por una solución que contiene un agente humectante y después secado. Después de la impregnación y secado subsiguiente, se efectúa un tratamiento térmico en atmósfera neutra. Después de la aplicación del revestimiento de protección de acuerdo con la invención, se obtiene una pieza que presenta a la vez un buen comportamiento a la oxidación a temperatura elevada y en atmósfera húmeda y un buen comportamiento a la oxidación a temperaturas más bajas, incluso en presencia de catalizadores de oxidación.

Se observará que, según la aplicación prevista, la composición puede ser aplicada sobre la totalidad o parte de la superficie exterior de una pieza. Por ejemplo, en el caso de discos de freno, la composición puede ser aplicada solamente sobre superficies distintas que la o las superficies de fricción y, en el caso de divergentes de toberas de propulsores, la composición puede ser aplicada solamente sobre la superficie interna del divergente.

### Ejemplo 1

A fin de verificar la eficacia de un revestimiento de protección según la invención, unas muestras de compuesto C/C han sido provistas de un revestimiento de protección en las condiciones siguientes y probadas a temperatura elevada ( $1.000^\circ\text{C}$  o más) bajo aire seco y bajo aire húmedo.

Las muestras son unos bloques de compuesto C/C formado por un refuerzo de fibras de carbono densificado por una matriz de carbono pirolítico obtenida por infiltración química en fase gaseosa.

Se ha realizado la composición siguiente:

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| Polvo de $\text{TiB}_2$ :            | 320 g  |
| Polvo de vidrio "PYREX":             | 83,6 g |
| Resina PCS (en estado seco, sólida): | 100 g  |
| Solvente (xileno):                   | 150 g  |

Después de la homogeneización de la mezcla, la composición ha sido aplicada con pincel sobre toda la superficie exterior de las muestras, realizándose la aplicación en dos capas sucesivas con secado intermedio y en ciertos casos, con reticulación intermedia del PCS.

Después de la reticulación final, las muestras han sido sometidas a un tratamiento térmico de ceramización del PCS siendo llevadas hasta una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  en atmósfera neutra. El tratamiento térmico de ceramización del PCS ha sido realizado en este caso previamente a los ensayos a fin de poder medir la masa inicial de los substratos después del tratamiento térmico y evaluar la variación de masa después de la exposición bajo atmósfera oxidante. Como se ha indicado más arriba, dicho tratamiento térmico de ceramización no es necesario normalmente antes de la utilización de las piezas protegidas.

La tabla I siguiente indica, para diferentes muestras, la masa  $m$  de composición depositada por unidad de superficie, así como la variación relativa de masa de la muestra medida después de 1 hora de exposición bajo aire seco a  $1.200^\circ\text{C}$ .

TABLA I

| Muestra | $m$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) | Reticulación intermedia | Variación de masa (%) |
|---------|---------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| A       | 33                              | no                      | -1,6                  |
| B       | 67                              | no                      | +1,15                 |
| C       | 104                             | no                      | +1,05                 |
| D       | 29                              | sí                      | +1                    |
| E       | 46                              | sí                      | +1,4                  |
| F       | 102                             | sí                      | +1,9                  |

Se constata que aparte de la muestra A, se observa un aumento de masa debida a la oxidación de  $\text{TiB}_2$ .

## ES 2 270 069 T3

Este ensayo muestra el interés de la realización en dos capas con una reticulación intermedia entre las dos capas así como la influencia del espesor total del revestimiento.

La figura 2 muestra la variación de masa relativa medida después de las exposiciones sucesivas, cada una de una duración de 15 min., bajo aire seco y bajo aire húmedo (100% de humedad relativa a 20°C) a 1.000°C para unas muestras revestidas con dos capas con reticulación intermedia del PCS, mientras que la figura 3 muestra la variación de masa relativa medida después de las exposiciones sucesivas, cada una de una duración de 10 min. bajo aire seco y bajo aire húmedo a 1.200°C, para unas mismas muestras.

No se constata ninguna pérdida de masa, lo que demuestra el excepcional comportamiento del revestimiento en la atmósfera húmeda a pesar de la presencia de  $B_2O_3$ .

### Ejemplo 2

Unas muestras de compuesto C/C idénticas a las del ejemplo 1 han sido provistas de un revestimiento de protección por aplicación de una capa o de dos capas (en este último caso secado y reticulación intermedia de la primera capa) de la composición siguiente:

|                         |   |         |
|-------------------------|---|---------|
| Polvo de $TiB_2$        | : | 80 g    |
| Polvo de vidrio "PYREX" | : | 20,9 g  |
| Resina silicona         | : | 31,25 g |
| Solvente (xileno)       | : | 31,25 g |

A título de ejemplo, la resina silicona utilizada es una resina comercializada por la sociedad alemana Wacker Chemie bajo la referencia "H62C".

Después de la reticulación final (tratamiento térmico a 220°C, sin catalizador), las muestras han sido sometidas a un tratamiento térmico de ceramización de la silicona siendo llevadas a 900°C en atmósfera neutra.

La tabla II siguiente indica, para diferentes muestras, el número de capas depositadas y las variaciones de masa relativas medidas  $\Delta m/m$  con respecto a la masa inicial  $m$  después de la ceramización de la silicona, después de 20 minutos a 1200°C bajo aire seco, y después de 5 horas a 650°C bajo aire seco y a continuación también 5 horas a 650°C bajo aire seco.

TABLA II

| Muestra | Número de capas | 20 min. a 1.200°C | 5 h a 650°C | 5 h a 650°C |
|---------|-----------------|-------------------|-------------|-------------|
| G       | 1               | -0,63             | -1,96       | -4,08       |
| H       | 2               | +0,46             | -0,88       | -1,08       |

Este ejemplo confirma la eficacia del revestimiento, en particular cuando está formado por dos capas con reticulación intermedia.

### Ejemplo 3

Unas muestras de compuesto C/C idénticas a las del ejemplo 1 han sido provistas de un revestimiento de protección mediante la aplicación de una capa de la composición del ejemplo 2 (muestras I y J) o de dos capas (muestras K y L), con en este último caso secado y reticulación intermedia de la primera capa.

Después de la reticulación final, las muestras han sido sometidas a un tratamiento térmico de ceramización de la silicona a 900°C.

La figura 4 muestra la variación de masa relativa medida con respecto a la masa inicial, después de la reticulación de la silicona, para las diferentes muestras I, J, K, L expuestas durante unos periodos sucesivos de 15 minutos a 1.000°C bajo aire húmedo (100% de humedad relativa a 20°C).

Se ha constatado también la eficacia del revestimiento, en particular cuando es depositado en dos capas con reticulación intermedia, puesto que no se observa ninguna pérdida de masa después de 105 minutos.

## ES 2 270 069 T3

### Ejemplo 4

Unas muestras de compuesto C/C han sido provistas de un recubrimiento de protección en dos capas reticuladas utilizando la composición de ejemplo 1.

Las muestras han sido ensayadas en una instalación que simula las condiciones de funcionamiento de un motor criotécnico (mezcla gaseosa al 75% H<sub>2</sub>O + 25% H<sub>2</sub> en volumen).

La tabla III siguiente indica las variaciones de masa relativas medidas para diferentes ciclos, habiendo sido uno repetido.

TABLA III

| Ciclo  | Variación de masa (%) |          |          |
|--|-----------------------|----------|----------|
|  | 1 ciclo               | 2 ciclos | 3 ciclos |
| I. Temperatura: 1.000°C<br>Presión absoluta: 60 mbar<br>Duración: 640 s    | +1,8                  |          |          |
| II. Temperatura: 1.300°C<br>Presión absoluta: 65 mbar<br>Duración: 670 s   | +1,5                  |          |          |
| III. Temperatura: 1.400°C<br>Presión absoluta: 210 mbar<br>Duración: 670 s | +1,05                 | +2,08    | +1,29    |
| IV. Temperatura: 1.000°C<br>Presión absoluta: 210 mbar<br>Duración: 640 s  | -1,18                 |          |          |

A título de comparación, un ciclo I ha sido realizado sobre una muestra de compuesto C/C desprovista de revestimiento de protección. Se ha medido una variación relativa de masa de -1,4%.

Este ejemplo muestra la eficacia a alta temperatura de esta protección en un ambiente muy húmedo y en presencia de hidrógeno H<sub>2</sub>.

### Ejemplo 5

Unas mismas muestras de compuesto C/C son provistas de revestimientos de protección según los tres procedimientos siguientes:

Muestras M: según el procedimiento del ejemplo 2, con ceramización final a 900°C;

Muestras N: según el procedimiento de ejemplo 1 del documento US nº 5.853.821 que consiste en sumergir las muestras de compuesto C/C en un depósito con agitación por ultrasonidos que contiene una solución al 0,5% en peso en el agua de un agente humectante comercializado bajo la denominación "MARLOPHEN 89" por la sociedad alemana Hüls, y luego, después de secado, en aplicar a pincel una solución de fosfato de aluminio Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) al 50% en peso en el agua. Después de secado se efectúa un tratamiento térmico bajo nitrógeno elevando progresivamente la temperatura hasta 700°C;

Muestras O: aplicando sucesivamente la protección aplicada a las muestras N según la patente US nº 5.853.821 y después la protección aplicada a las muestras M de acuerdo con la invención.

La tabla IV siguiente da las pérdidas de masa relativas medidas para diferentes ensayos, siendo algunos ensayos realizados en condición de oxidación catalizada por presencia de acetato de potasio.

# ES 2 270 069 T3

TABLA IV

| Condiciones  | Presencia de acetato de K | Muestras M | Muestras N | Muestras O |
|--|---------------------------|------------|------------|------------|
| 5 ciclos de 5 h a 650°C  | no                        | -6,9       | -4,1       | -2,1       |
| 5 ciclos de 5 h a 650°C  | sí                        | -23,9      | -3,4       | -3,3       |
| 5 ciclos de 5 h a 650°C<br>+10 min. a 1.200°C<br>+ 2 ciclos de 5 h a 650°C | no                        | -2,0       | -11,75     | -3,4       |
| 5 ciclos de 5 h a 650°C<br>+10 min. a 1.200°C<br>+ 2 ciclos de 5 h a 650°C | sí                        | -47,8      | -43,20     | -18,0      |

En ausencia de un tratamiento final de ceramización tipo “flash-oxidant” que realiza una estanqueización, este ensayo muestra que la protección de acuerdo con la invención presenta una eficacia menor a temperatura relativamente baja, en particular en presencia de un catalizador de oxidación, en comparación con el comportamiento a temperaturas elevadas en atmósfera húmeda. La protección realizada según la patente US nº 5.853.821 es por el contrario eficaz a temperatura relativamente baja, incluso en presencia de un catalizador de oxidación. Los ensayos sobre las muestras O muestran el efecto de sinergia aportado por la asociación de los dos tipos de protección.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de protección contra la oxidación de una pieza de material compuesto, que comprende: la aplicación sobre la pieza de una composición que contiene una mezcla de por lo menos un boruro en forma de polvo, de por lo menos un óxido refractario vítreo en forma de polvo que tiene propiedades cicatrizantes por formación de un vidrio, y de un ligante que comprende una resina precursora de una cerámica refractaria; y la reticulación de la resina, **caracterizado** porque dicho polvo de boruro está constituido mayoritariamente por diboruro de titanio  $TiB_2$ , y dicho polvo de por lo menos un óxido refractario vítreo comprende mayoritariamente una mezcla borosilicatada.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ligante comprende un polímero precursor de cerámica seleccionado de entre los policarbosilanos, polititanocarbosilanos, polisilazanos, polivinilsilanos, y resinas siliconas.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la reticulación se realiza a una temperatura inferior a  $400^{\circ}C$ .
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se aplica sobre la pieza una composición que forma, después de reticulación, una capa de espesor comprendido entre  $200\ \mu m$  y  $700\ \mu m$ .
- 25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la composición es aplicada sobre la pieza en varias capas sucesivas, con reticulación intermedia.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque comprende una etapa de tratamiento térmico de ceramización mediante la transformación del precursor de cerámica refractaria.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la etapa de tratamiento térmico se realiza a una temperatura superior a  $600^{\circ}C$ , en atmósfera neutra.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque la etapa de tratamiento térmico se realiza a una temperatura superior o igual a  $800^{\circ}C$  en atmósfera oxidante durante un tiempo limitado.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el tratamiento térmico se realiza mediante uno de los procedimientos que consisten en una flash-oxidación en un horno, un flameado al aire o un calentamiento local por acoplamiento inductivo.
- 50 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para la protección de una pieza de material compuesto carbono/carbono, **caracterizado** porque la aplicación de la composición se realiza después de la formación de una subcapa refractaria.
- 55 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque se forma una subcapa refractaria que contiene carburo de silicio.
- 60 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque comprende previamente la impregnación de la pieza por una composición que contiene por lo menos un fosfato.
- 65 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la composición comprende además un solvente de la resina precursora de cerámica, a fin de ajustar la viscosidad de la composición.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la aplicación de composición se realiza por recubrimiento o por pistola, y después eliminación del solvente por secado.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque la composición comprende además unas fibras cortas de material refractario.
16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque dicho polvo de boruro comprende además por lo menos un boruro seleccionado de entre los boruros de aluminio y de silicio.
17. Pieza de material compuesto provista de un revestimiento de protección contra la oxidación que comprende una fase continua de cerámica refractaria, una fase autocicatrizante formada por lo menos por un óxido refractario y una carga formada por lo menos por un boruro refractario, **caracterizada** porque la fase autocicatrizante comprende mayoritariamente un sistema borosilicato, y dicha carga está constituida mayoritariamente por diboruro de titanio  $TiB_2$ .
18. Pieza según la reivindicación 17, **caracterizada** porque dicha carga comprende además por lo menos un boruro seleccionado de entre los boruros de aluminio y de silicio.
19. Pieza según cualquiera de las reivindicaciones 17 y 18, **caracterizada** porque el revestimiento comprende además unas fibras cortas de material refractario.

## ES 2 270 069 T3

20. Pieza según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizada** porque está provista de un revestimiento interno de protección contra la oxidación que comprende por lo menos un fosfato.

5 21. Pieza según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, que constituye una pieza de fricción de material compuesto carbono/carbono.

22. Pieza según la reivindicación 21, **caracterizada** porque está provista de un revestimiento de protección sobre sus superficies distintas de la o las superficies de fricción.

10 23. Pieza según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, que constituye un divergente de tobera de motor cohete del cual por lo menos la superficie interna está provista de un revestimiento de protección contra la oxidación.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

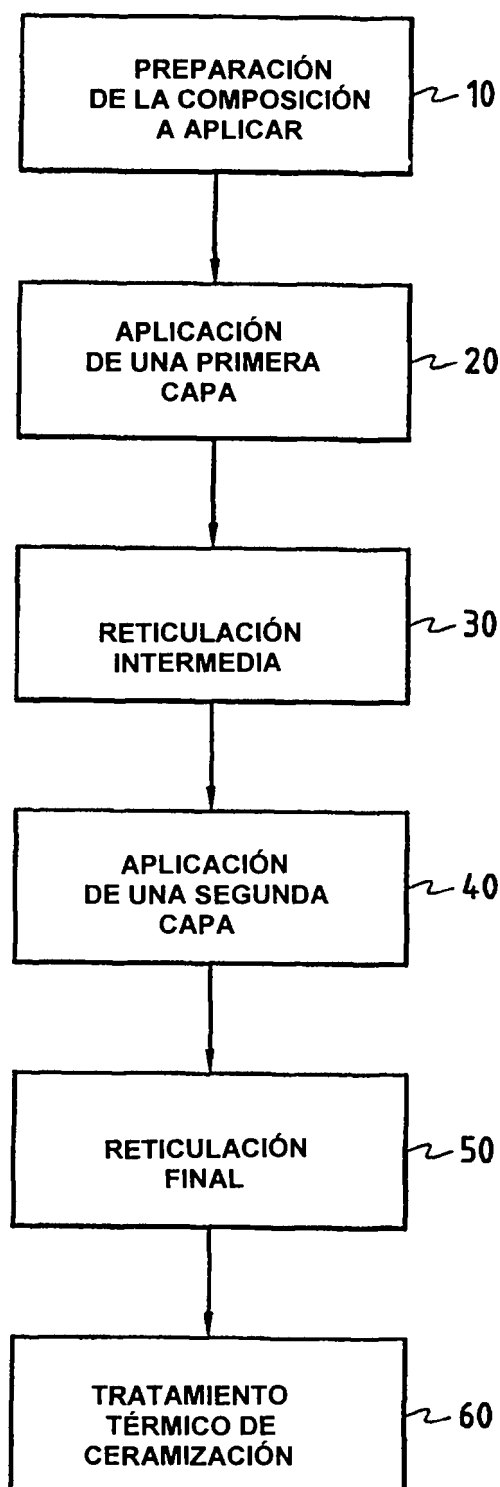


FIG.1

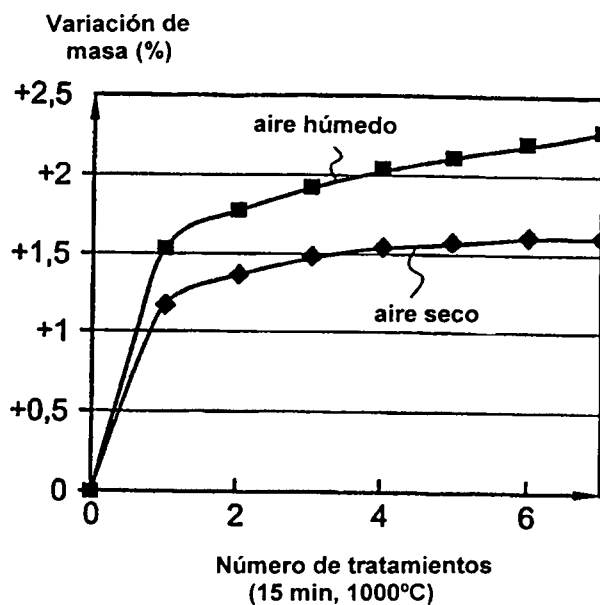


FIG.2

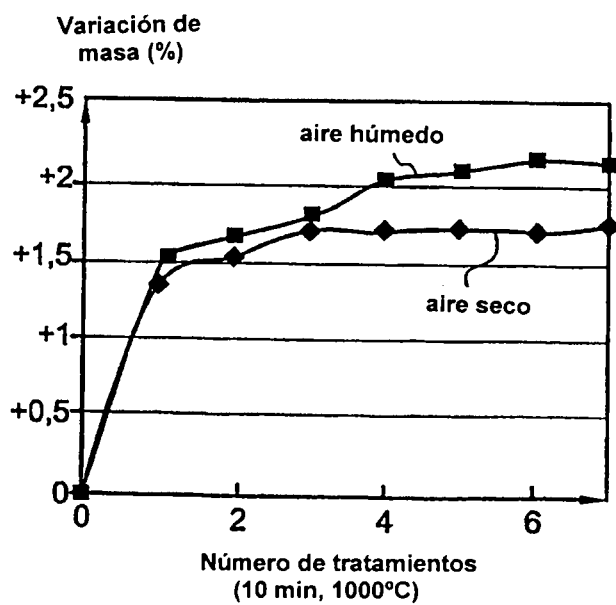


FIG.3

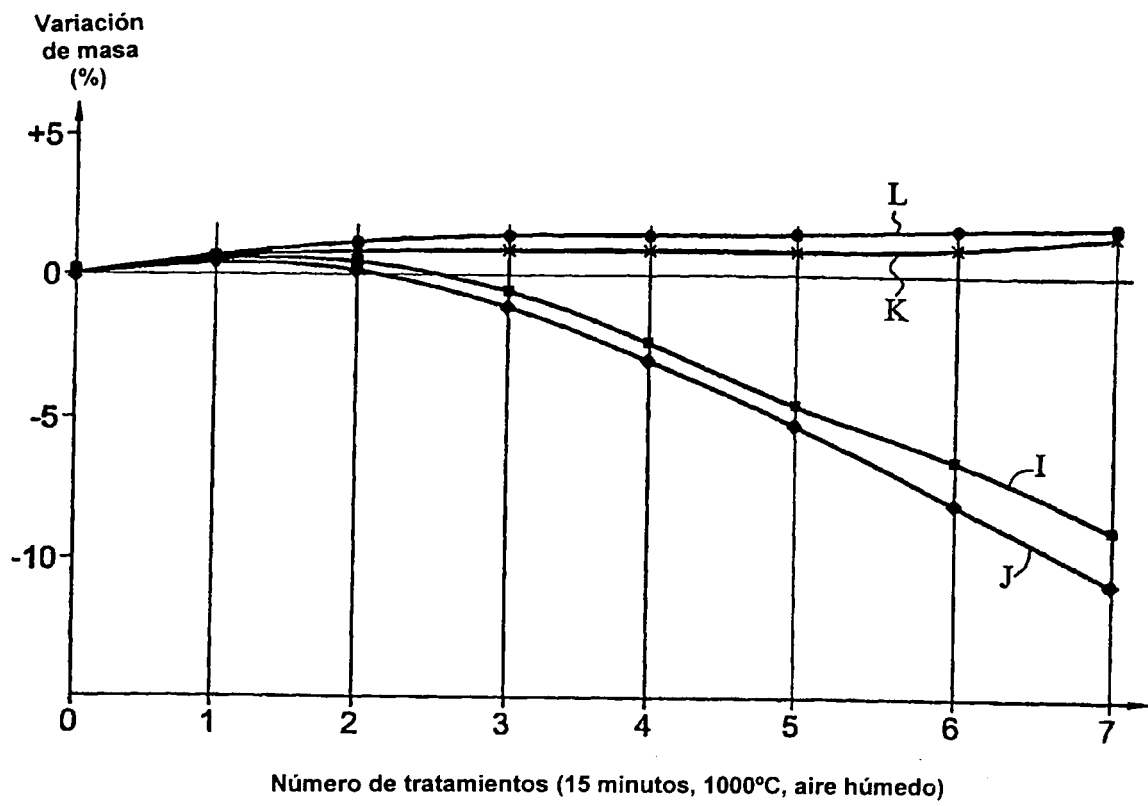


FIG.4