



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 166**

51 Int. Cl.:
C04B 41/52 (2006.01)
F16D 69/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04767813 .1**
96 Fecha de presentación : **29.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1648842**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Protección contra la oxidación de piezas de material compuesto que contienen carbono y piezas así protegidas.**

30 Prioridad: **31.07.2003 FR 03 09424**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

72 Inventor/es: **Diss, Pascal y
Thebault, Jacques**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 311 166 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).

ES 2 311 166 T3

DESCRIPCIÓN

Protección contra la oxidación de piezas de material compuesto que contienen carbono y piezas así protegidas.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a la protección contra la oxidación de piezas de material compuesto que contienen carbono, en particular piezas de material compuesto termoestructural que contienen un refuerzo de fibras de carbono densificado por una matriz por lo menos parcialmente de carbono.

10 Los materiales compuestos termoestructurales están caracterizados por sus buenas propiedades mecánicas y su capacidad de conservarlas a temperaturas elevadas. No obstante, en medio oxidante, esta capacidad de conservar buenas propiedades mecánicas a temperatura elevada está condicionada por la presencia de una protección eficaz contra la oxidación. En efecto, cualquiera que sea el modo de elaboración de dichos materiales, éstos presentan inevitablemente una porosidad interna residual abierta que ofrece al oxígeno del medioambiente un acceso al núcleo del material.

15 Además, en ciertas aplicaciones, en particular discos de freno de material compuesto de carbono/carbono (C/C) utilizados en aeronáutica, la protección contra la oxidación debe conservar su eficacia en presencia de catalizadores de oxidación (presentes en productos descongelantes utilizados en las pistas de aterrizaje) y también en presencia de humedad (aterrizaje y rodaje sobre pistas húmedas).

20 A este efecto, es bien conocida la utilización de protección a base de fosfato de aluminio o, más generalmente, a base de fosfatos metálicos solos o en combinación, tales como fosfatos de aluminio y de zinc. El depósito sobre las piezas a proteger puede controlarse en cantidad y en distribución geométrica, por ejemplo para no aplicar la composición de protección sobre ciertas partes de las piezas, tales como las superficies de rozamiento de discos de freno, en las que la presencia de la composición de protección podría afectar a las propiedades tribológicas. Se utiliza ventajosamente un producto tensioactivo que favorece la penetración en profundidad de la composición de protección y que se aplica previamente o se mezcla directamente con la composición de protección, y se realiza una aplicación de la composición de la misma manera que una pintura. Se podrá hacer referencia, por ejemplo, a los documentos US n° 5.853.821, EP 0 747 334, EP 0 677 499 y EP 0 606 851.

No obstante, la eficacia de dichas composiciones es limitada más allá de un cierto umbral de temperatura, aproximadamente 1000°C, a partir del cual interviene la descomposición de sus compuestos activos.

35 Para mejorar la estabilidad más allá de este umbral, es posible combinar protecciones contra la oxidación a base de fosfato(s) metálico(s) con barreras de difusión que se oponen al acceso del oxígeno hacia el material compuesto a las temperaturas elevadas, tales como fases vítreas cicatrizantes o capas externas estancas, por ejemplo capas externas de carburo de silicio (SiC) obtenidas por depósito químico en fase de vapor o por aplicación de una composición líquida que contiene carburo de silicio en suspensión o un precursor de carburo de silicio (tal como una resina de tipo PCS-policarbosilano - que se transforma en carburo de silicio por tratamiento térmico). No obstante, el proceso de formación de la protección completa contra la oxidación es entonces mucho más complejo, ya que la protección está constituida por dos capas superpuestas que necesitan cada una de ellas un proceso de puesta en práctica específico.

Objetivos y resumen de la invención

45 La invención tiene por objetivo proporcionar un procedimiento que permita proteger contra la oxidación piezas de material compuesto que contiene carbono, de una utilización fácil y de forma eficaz, incluso en presencia de catalizadores de oxidación, en presencia de humedad y en caso de exposición a altas temperaturas, superiores a 1000°C.

50 Este objetivo se alcanza gracias a un procedimiento tal como se define en la reivindicación 1.

55 De forma conocida, el diboruro de titanio TiB_2 se comporta como un depósito para la formación muy progresiva de óxidos, tales como TiO_2 , B_2O_3 , que son capaces de conferir a la protección contra la oxidación un carácter de barrera de difusión frente al oxígeno del medioambiente, permitiendo una estabilidad a alta temperatura, es decir, más allá de 1.000°C, típicamente hasta 1.400°C o más.

60 Pero sobre todo, por la asociación con el elemento fósforo P presente en la composición y con un metal Me resultante del precursor del fosfato empleado o de la exposición a un catalizador de oxidación del carbono que procede del exterior, el TiB_2 es capaz de formar óxidos complejos del tipo Ti-O-P-Me. La formación de dichos óxidos permite así capturar catalizador de oxidación que procede del exterior en forma de un vidrio, es decir, más allá de 1.000°C. El vidrio así formado contribuye además al efecto barrera de difusión al oxígeno hasta por lo menos 1.400°C, siendo a la vez insoluble en agua, es decir, permitiendo al mismo tiempo obtener una protección estable en medio húmedo.

65 La composición de impregnación puede comprender unas cargas sólidas refractarias diferentes del diboruro de titanio, preferentemente cargas diferentes de los boruros, por ejemplo cargas de sílice, alúmina, arcillas, en particular caolín, talco, ventajosamente en forma de polvo.

ES 2 311 166 T3

El fosfato o los fosfatos metálicos contenidos en la composición de impregnación se pueden seleccionar de entre los fosfatos de aluminio, de zinc y de magnesio.

Típicamente, la composición de impregnación puede comprender:

- 5 - entre 20% y 70% en masa de fosfato(s) metálico(s)
- entre 5% y 50% en masa de diboruro de titanio
- 10 - entre 20% y 50% en masa de agua, y
- entre 0% y 40% en masa de cargas sólidas distintas del diboruro de titanio

15 La aplicación de la composición de impregnación se realiza ventajosamente como una pintura, por ejemplo con brocha o por proyección.

Se podrá realizar una etapa preliminar de tratamiento de la pieza de material compuesto por impregnación con una solución acuosa de un agente tensioactivo y secado de la solución acuosa, a fin de conferir al material compuesto una humectabilidad incrementada creciente por la presencia de un agente tensioactivo.

20 Según otra particularidad de realización del procedimiento, éste puede comprender una etapa de aplicación de una solución de por lo menos un fosfato metálico desprovisto de cargas sólidas antes de la aplicación de la composición que contiene por lo menos un fosfato metálico en solución, diboruro de titanio y otras cargas sólidas eventuales. Debido a su poca viscosidad, la solución desprovista de cargas sólidas, en particular de diboruro de titanio, puede penetrar más profundamente en la porosidad residual interna abierta del material compuesto. De este modo, la protección contra la oxidación comprende uno o varios fosfatos metálicos anclados en la profundidad de la porosidad del material compuesto y una asociación de fosfato(s) metálico(s), diboruro de titanio y otras cargas sólidas eventuales más cerca de la superficie de material compuesto.

30 La invención tiene asimismo por objetivo proporcionar una pieza de material compuesto que contiene carbono protegido contra la oxidación.

Este objetivo se alcanza gracias a una pieza tal como se define en la reivindicación 8.

35 La protección contra la oxidación puede comprender además unas cargas sólidas refractivas diferentes del diboruro de titanio.

40 Según una particularidad de la invención, la protección contra la oxidación presenta un contenido de diboruro de titanio más elevado en una parte situada en la proximidad de una superficie de la pieza que en una parte más alejada en profundidad de la superficie de la pieza. Así, la protección contra la oxidación puede estar desprovista de diboruro de titanio en su parte más alejada de la superficie de la pieza.

Breve descripción de los dibujos

45 Otras particularidades y ventajas de la invención se pondrán más claramente de manifiesto a partir de la lectura de la descripción siguiente a título indicativo, pero no limitativo, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 es un ordinograma que muestra un modo de realización de un procedimiento según la invención;
- 50 - la figura 2 muestra una variante del procedimiento de la figura 1; y
- las figuras 3 a 12 muestran unas curvas que representan la pérdida de masa de muestras de material compuesto C/C provistas o no de una protección contra la oxidación de acuerdo con la invención y sometidas a pruebas de oxidación en diversas condiciones.

55 Descripción detallada de modos de realización de la invención

La invención se aplica a piezas de material compuesto que contiene carbono, es decir, a piezas constituidas por un refuerzo fibroso densificado por una matriz, en las cuales las fibras de refuerzo y/o la matriz están realizadas por lo menos parcialmente en carbono. Se trata típicamente de piezas de material compuesto C/C o de piezas de material compuesto de refuerzo de fibras de carbono y de matriz cerámica o matriz mixta carbono-cerámica. Ejemplos de dichas piezas son discos de freno, en particular discos de frenos de aviones.

65 La elaboración de piezas de material compuesto de este tipo comprende la formación de una estructura fibrosa de refuerzo y la densificación de ésta por una matriz. La densificación puede realizarse por vía líquida, es decir, por impregnación de las fibras de refuerzo con una composición líquida que contiene un precursor de la matriz, por ejemplo una composición que contiene una resina, y por transformación del precursor por tratamiento térmico. La densificación se puede realizar asimismo por vía gaseosa, es decir, por infiltración química en fase de vapor.

ES 2 311 166 T3

Cualquiera que sea el modo de elaboración, el material compuesto obtenido presenta una porosidad residual abierta interna, es decir, un conjunto de poros intercomunicantes en el espesor del material.

5 La colocación de una protección contra la oxidación por impregnación por medio de una composición líquida consiste entonces en formar un revestimiento de los poros accesibles del material compuesto sobre una cierta profundidad a partir de una superficie de la pieza sobre la cual se aplica esta composición.

10 En el modo de realización de la figura 1, una primera fase del procedimiento consiste en realizar un tratamiento en profundidad de la pieza por medio de una solución acuosa que penetra en el seno de la porosidad abierta del material (etapa 10) y que contiene un agente tensioactivo o agente humectante. Después del secado (etapa 20), el agente tensioactivo presente sobre la superficie de poros del material confiere a éste una humectabilidad incrementada.

15 Dicha fase preliminar de tratamiento en profundidad de la pieza se describe en el documento US nº 5.853.821 citado anteriormente.

20 Se utiliza ventajosamente un agente tensioactivo soluble en agua y no iónico, tal como un ácido graso oxietileno, un alcohol graso oxietileno, un alquil-fenol oxietileno o un éster de poliol superior. El agente tensioactivo se añade al agua en una proporción que representa preferentemente entre 0,05% y 5% del peso del agua a fin de conservar en la solución acuosa una fluidez que le permita penetrar fácilmente en el núcleo del material.

El tratamiento preliminar de la pieza puede realizarse para limpiar asimismo el material compuesto. A este efecto, la pieza es sumergida, por ejemplo, en una cubeta de ultrasonidos que contiene el agente tensioactivo en solución acuosa.

25 Después del tratamiento preliminar, puede realizarse una primera etapa 30 de impregnación de la pieza de material compuesto con una solución acuosa de por lo menos un fosfato metálico, sin adición de cargas sólidas, en particular sin adición de diboruro de titanio. Se utilizan uno o varios fosfatos seleccionados preferentemente de entre fosfatos de aluminio, de cinc y de magnesio. La proporción en masa de fosfato(s) en la solución está comprendida preferentemente entre 20% y 70%.

30 La etapa siguiente 40, que puede realizarse antes o después del secado de la solución acuosa de fosfato(s) metálico(s), consiste en realizar una nueva impregnación de la pieza, pero utilizando una composición que contiene por lo menos un fosfato metálico en solución acuosa y diboruro de titanio TiB_2 en forma de polvo. Se utiliza por lo menos un fosfato metálico comprendido en el grupo constituido por fosfatos de aluminio, de cinc y de magnesio.

35 Además de TiB_2 , pueden añadirse unas cargas refractarias sólidas suplementarias a la composición de impregnación. Estas cargas contribuyen particularmente al relleno de la porosidad del material compuesto. Preferentemente, las cargas refractarias suplementarias no comprenden boruros. Pueden seleccionarse de entre polvos de sílice, caolín, arcilla y talco.

40 Típicamente, la composición de impregnación contiene, en porcentajes de masa, entre 20% y 70% de fosfato(s) metálico(s), entre 5% y 50% de TiB_2 , entre 20% y 50% de agua y entre 0% y 40% de cargas sólidas suplementarias.

45 A fin de conservar una capacidad de impregnación en profundidad en el material compuesto, la granulometría media del polvo de TiB_2 está comprendida preferentemente entre $0,1 \mu m$ y $200 \mu m$. Esto es lo mismo para la granulometría del polvo o polvos que constituyen las cargas sólidas suplementarias.

50 La solución acuosa, durante la etapa 30, y después la composición de impregnación, durante la etapa 40, pueden aplicarse a la superficie de la pieza de material compuesto a presión atmosférica, por ejemplo por pintura por medio de un pincel o de una brocha o por pulverización. No es necesario recurrir a una sobrepresión o al vacío para forzar la composición de impregnación a penetrar profundamente bajo el efecto de una diferencia de presión. Además, la aplicación de la composición de impregnación puede realizarse fácilmente de forma selectiva sólo en ciertas partes de la pieza. En el caso de discos de freno, esto permite no aplicar protección contra la oxidación en las caras de rozamiento, lo que, si no, podría afectar al comportamiento tribológico.

55 La etapa 30 puede repetirse varias veces consecutivamente, al igual que la etapa 40.

60 Después de la etapa 40, se procede a un secado, por ejemplo en estufa al aire, hasta aproximadamente $350^\circ C$ (etapa 50).

Después del secado, la pieza es tratada térmicamente en un horno bajo atmósfera neutra, por ejemplo bajo atmósfera de nitrógeno (etapa 60), lo que permite formar el compuesto activo para la protección contra la oxidación catalítica del carbono. El tratamiento térmico se realiza elevando la temperatura hasta aproximadamente $700^\circ C$ a $900^\circ C$.

65 Se debe observar que la fase preliminar (etapas 10, 20) y la etapa 30 son opcionales. No obstante, la fase preliminar permite asegurar una impregnación a fondo en el material. En cuando a la etapa 30, ésta permite asegurar la presencia de una protección contra la oxidación a base de fosfato(s) en profundidad en el material, siendo menos fácil la penetración de la composición de impregnación hasta el núcleo del material durante la etapa 40 debido a la viscosidad

ES 2 311 166 T3

más elevada de esta composición de impregnación. Se obtiene así una pieza protegida contra la oxidación con una protección que presenta un contenido de diboruro de titanio más elevado en una parte situada en la proximidad de una superficie de la pieza que en una parte más alejada de la superficie de la pieza. La protección colocada contra la oxidación puede estar desprovista también de diboruro de titanio o de cargas sólidas suplementarias en su parte más alejada de la superficie de la pieza.

Como variante (figura 2), después de la fase de tratamiento preliminar (etapas 10 y 20), se realiza una impregnación (etapa 30') con una composición que contiene por lo menos un fosfato metálico en solución acuosa y diboruro de titanio.

No obstante, la proporción de TiB_2 en la composición de impregnación es preferentemente limitada para permitir una penetración en profundidad. Típicamente, la composición de impregnación comprende, en porcentajes de masa, entre 20% y 70% de fosfato(s) metálico(s) y entre 5% y 30% de TiB_2 , siendo agua el resto. Por la misma razón, se elige un polvo de TiB_2 de granulometría media bastante pequeña, por ejemplo inferior a $100 \mu m$.

El procedimiento se prosigue a continuación con unas etapas 40, 50 y 60 de impregnación, de secado y de tratamiento térmico similares a las del procedimiento de la figura 1.

Los ejemplos proporcionados a continuación muestran que la presencia de TiB_2 conduce a una neta mejora del comportamiento en medio oxidante de las piezas protegidas de acuerdo con la invención, en comparación con el estado de la técnica ilustrado especialmente por el documento US nº 5.853.821, en el caso de exposición a altas temperaturas ($1000^\circ C$ o más), en presencia de humedad y en presencia de catalizadores de oxidación del carbono.

El solicitante cree que, además de la formación de B_2O_3 y TiO_2 por oxidación en el curso de la utilización, la presencia de TiB_2 permite, por asociación con el elemento P y el metal Me resultante del fosfato o fosfatos o de un catalizador de oxidación eventualmente presente, la formación de óxidos complejos Ti-P-O-Me capaces de relevar más allá de $1.000^\circ C$ aproximadamente la acción protectora del fosfato o fosfatos metálicos, incluido en medio húmedo, por una parte por captura del catalizador de oxidación y, por otra parte, por contribución al efecto de barrera de difusión al oxígeno aportado por los óxidos simples B_2O_3 y TiO_2 .

Se debe observar asimismo que estas propiedades no parecen encontrarse con boruros diferentes de TiB_2 , de modo que el empleo o la adición de boruros distintos de TiB_2 como cargas sólidas refractarias suplementarias parece más bien indeseable.

Ejemplo 1

Se han realizado muestras de material compuesto C/C de la forma siguiente.

Unas napas fibrosas unidireccionales de fibras de precursor de carbono (poliacrilonitrilo preoxidado) son superpuestas en direcciones diferentes y unidas entre ellas por punzonado a medida que se va realizando su superposición. La preforma fibrosa así obtenida es sometida a un tratamiento térmico para transformar el precursor de carbono por pirólisis, y después es densificada por una matriz de carbono pirolítico por infiltración química en fase de vapor. Dicho procedimiento es en sí bien conocido. En particular, se podrá hacer referencia al documento US nº 4.790.052. Se cortan muestras paralelepípedicas de dimensiones $20 \times 25 \times 8$ mm en el bloque de material C/C así obtenido.

Varias muestras están provistas de una protección contra la oxidación por un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- (a) tratamiento preliminar de las muestras por inmersión en una cubeta de ultrasonidos que contiene una solución acuosa de agente tensioactivo a base de isonilfenol polietoxilado disponible en la sociedad alemana Hüls bajo la denominación "Marlophen NP9", estando presente el agente tensioactivo en la solución a razón de 5% en peso. Después de la impregnación, se secan las muestras en estufa, dejando los poros del material compuesto tapizados de agente tensioactivo;
- (b) aplicación a pincel sobre las caras de las muestras de una solución acuosa que contiene 50% en peso de dihidrogenofosfato de aluminio $Al(H_2PO_4)_3$, siendo agua el resto, comercializándose tal solución en particular en Francia por la sociedad Europhos bajo la denominación fosfato aluminico (soluciones acuosas de $Al(H_2PO_4)_3$ están disponibles en otros proveedores, en particular la sociedad alemana Chemische Fabrik Budenheim KG);
- (c) después de algunos minutos y antes del secado de la solución de $Al(H_2PO_4)_3$, aplicación a pincel sobre las caras de las muestras de una solución acuosa que contiene 35% en peso de $Al(H_2PO_4)_3$ y 44% en peso de polvo de TiB_2 de granulometría media aproximadamente igual a $10 \mu m$, siendo agua el resto;
- (d) secado en estufa al aire con elevación lenta de la temperatura hasta $350^\circ C$ (aproximadamente $1^\circ C/min$) y escalones de 5 h a $90^\circ C$, 3 h a $150^\circ C$, 1 h a $220^\circ C$ y 1 h a $350^\circ C$; y

ES 2 311 166 T3

(e) tratamiento térmico en un horno bajo atmósfera de nitrógeno según un ciclo que comprende:

- elevación de temperatura hasta 300°C a una velocidad de aproximadamente 5°C/min;
- elevación de 300°C a 700°C a una velocidad de aproximadamente 2°C/min, y
- escalón de 5 h a 700°C.

5

10 Unas muestras así protegidas según un proceso de acuerdo con la invención se han sometido a las pruebas de oxidación respectivas siguientes, realizándose cada prueba en tres muestras:

- (I) Un ciclo de oxidación por exposición al aire a 650°C durante 5 h, retorno a la temperatura ambiente y "contaminación" por inmersión en una solución acuosa que contenía 5% en masa de acetato de potasio, siendo agua el resto, y cuatro ciclos de oxidación por exposiciones sucesivas al aire a 650°C durante 5 h con retornos intermedios a temperatura ambiente (siendo el acetato de potasio un catalizador de oxidación de carbono y un constituyente habitual de composiciones descongelantes para pistas de aeropuerto);
- (II) prueba similar a la prueba (I), pero con ciclos de oxidación que comprendían una exposición al aire a 850°C durante 30 min;
- (III) un ciclo de oxidación por exposición al aire a 650°C durante 5 h, exposición al aire a 1.000°C durante 1 h, contaminación por inmersión en una solución acuosa de acetato de potasio (al 5% en masa) y dos ciclos de oxidación sucesivos por exposición al aire a 650°C durante 5 h;
- (IV) un ciclo de oxidación por exposición al aire a 650°C durante 5 h, exposición al aire a 1.200°C durante 20 min, contaminación por inmersión en una solución acuosa de acetato de potasio (al 5% en masa) y dos ciclos de oxidación sucesivos por exposición al aire a 650°C durante 5 h;
- (V) prueba semejante a la prueba (IV), pero sin contaminación por acetato de potasio;
- (VI) prueba semejante a la prueba (IV), pero sin contaminación por acetato de potasio y con una exposición al aire a 1.400°C durante 10 min (en lugar de 1.200°C durante 20 min) después del primer ciclo de oxidación;
- (VII) prueba semejante a la prueba (IV), pero sustituyendo la etapa de contaminación por acetato de potasio por una etapa de inmersión en agua del grifo a temperatura ambiente durante 24 h;
- (VIII) prueba semejante a la prueba (IV), pero sustituyendo la etapa de contaminación por acetato de potasio por una etapa de inmersión en agua hirviendo durante 1 h.

25

30

35

40

45 A título de comparación, cada prueba se ha realizado también en tres muestras del mismo material compuesto C/C, pero protegidas por el procedimiento de la técnica anterior descrito en el documento US nº 5.853.821, es decir, un procedimiento que comprende etapas tales como las etapas (a), (b) (repetida una vez), (d) y (e) anteriores, y, por tanto, sin impregnación por una composición que contiene TiB₂.

50 La tabla I siguiente y las curvas de las figuras 3 a 10 muestran las pérdidas de masa medidas después de cada prueba, en porcentaje con respecto a la masa inicial, en las muestras protegidas según un proceso de acuerdo con la invención y en las muestras de referencia protegidas según el procedimiento de la técnica anterior.

55

60

65

ES 2 311 166 T3

TABLA 1

Prueba	Pérdida de masa relativa					
	Muestras protegidas de acuerdo con la invención según el ejemplo 1			Muestras protegidas de referencia		
(I) - 1x5h-650°C - contaminación acetato K - 4x5h-650°C	5,5%	6,9%	7,3%	6,7%	7%	8%
(II) - 1 x 30 min-850°C - contaminación acetato K - 4x30min-850°C	5,2%	5,5%	7%	4,4%	6,9%	7,3%
(III) - 1 x 5 h -650°C - 1x1h-1000°C - contaminación acetato K - 2x5h-650°C	9%	9,5%	14%	17,5%	18%	23%
(IV) - 1 x 5 h -650°C - 1x20 min-1200°C - contaminación acetato K - 2x5h-650°C	11%	12%	22%	35%	39%	56%
(V) - 1 x 5 h -650°C - 1x20 min-1200°C - 2x5h-650°C	2,6%	2,6%	3,4%	9,2%	13%	13%
(VI) - 1 x 5 h -650°C - 1x10 min-1400°C - 2x5h-650°C	2%	3%	3,5%	11,5%	27%	43,5%
(VII) - 1 x 5 h -650°C - 1x20 min-1200°C - 24 h inmersión en agua a temperatura ambiente - 2x5h-650°C	6,5%	7,5%	8%	29%	31%	37%

Los resultados de las pruebas muestran que, con respecto a la técnica anterior considerada, la protección contra la oxidación realizada según un procedimiento de acuerdo con la invención presenta las siguientes características:

- una eficacia semejante en presencia de catalizador de oxidación del carbono para una exposición a temperaturas de 650°C y 850°C,
- una eficacia muy sustancialmente incrementada en presencia de catalizador de oxidación después de la oxidación a 1.000°C (de media aproximadamente 11% de pérdida de masa contra 20%) y a 1.200°C (de media aproximadamente 14% de pérdida de masa contra 43%),
- una eficacia considerablemente incrementada en ausencia de catalizador de oxidación después de exposición a 1.200°C (de media aproximadamente 3% de pérdida de masa contra 12%) y 1.400°C (de media aproximadamente 3% de pérdida de masa contra 24% y más dispersión de los resultados),

ES 2 311 166 T3

- una eficacia considerablemente más elevada en ambiente húmedo (de media aproximadamente 7% de pérdida de masa contra 32% después de inmersión en agua a temperatura ambiente durante 24 h y de media aproximadamente 8% de pérdida de masa contra 24% y una fuerte dispersión de los resultados después de inmersión en agua hirviendo durante 1 h).

5

Ejemplo 2

Se procede como en el ejemplo 1, pero utilizando en la etapa (c) una composición de impregnación que contiene, en porcentajes máxicos, 32% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y 56% de ZrB_2 , siendo agua el resto.

Varias muestras protegidas según el procedimiento del ejemplo 2 son sometidas a una prueba de oxidación idéntica a la prueba (V) anterior.

La tabla II siguiente muestra las pérdidas de masa relativas medidas en las diferentes muestras después de la realización de la prueba de oxidación (en porcentaje con respecto a la masa inicial). A título de comparación, se han recogido en la tabla II las pérdidas de masa observadas durante la misma prueba de oxidación en las muestras protegidas según el ejemplo 1 y en unas muestras protegidas de referencia.

20

TABLA II

(Prueba 1x 5 h-650°C + 1x20 min -1200°C +2x5 h -650°C)

25

Muestras	Pérdida de masa
Protegidas según el ejemplo 1	2,6%
	2,6%
	3,4%
Protegidas según el ejemplo 2	10,1%
	11,4%
	12,5%
De referencia	9,2%
	13%
	13%

45

Los resultados muestran que la sustitución de TiB_2 por ZrB_2 en la composición de impregnación se traduce en una pérdida sustancial de eficacia de la protección contra la oxidación, siendo ésta en la proximidad de la observada en una muestra protegida según la técnica anterior.

50

Ejemplo 3

Se utilizan muestras de material compuesto C/C, tales como las utilizadas en el ejemplo 1, y se coloca una protección contra la oxidación modificando el proceso descrito en el ejemplo 1 de la forma siguiente:

55

- utilización, durante la etapa (b), de una composición de impregnación que contiene, en porcentajes máxicos, 44% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y 14% de TiB_2 en polvo de granulometría media aproximadamente igual a 10 μm , siendo agua el resto,

60

- utilización, durante la etapa (c), de una composición de impregnación que contiene, en porcentajes máxicos, 34% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y 39% de TiB_2 en polvo de granulometría media aproximadamente igual a 10 μm .

Ejemplo 4

Se procede como en el ejemplo 3, pero utilizando, durante la etapa (b), una composición que contiene, en porcentajes máxicos, 39% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y 28% de TiB_2 en polvo de granulometría media aproximadamente igual a 10 μm , siendo agua el resto, y, durante la etapa (c), una composición que contiene, en porcentajes máxicos, 35% de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y 44% de TiB_2 en polvo de granulometría media aproximadamente igual a 10 μm .

65

ES 2 311 166 T3

Dos muestras E_3 , E_4 protegidas según los procedimientos de los ejemplos 3 y 4, respectivamente, son sometidas a una prueba de oxidación idéntica a la prueba (IV) anterior.

La tabla III siguiente y la figura 11 muestran las pérdidas de masa relativas medidas (en porcentaje con respecto a la masa inicial) después de la realización de la prueba de oxidación, repitiendo los resultados obtenidos con muestras E_1 , E'_1 , E''_1 protegidas según el ejemplo 1 y unas muestras protegidas de referencia E_R , E'_R , E''_R .

TABLA III

(Prueba 1 x 5h-650°C + 1x20 min-1200°C + contaminación acetato de K + 2x5 h-650°C)

Muestra E_3 protegida según el ejemplo 3	Muestra E_4 protegida según el ejemplo 4	Muestras E_1 , E'_1 , E''_1 protegidas según el ejemplo 1			Muestras E_R , E'_R , E''_R protegidas de referencia		
10%	9,5%	11%	12%	22%	35%	39%	56%

Se constata que la incorporación de TiB_2 en la primera composición de impregnación que contiene fosfato permite obtener una protección eficaz. No obstante, hace menos fácil una impregnación a fondo.

Los ejemplos anteriores demuestran la ventaja determinante aportada por la utilización de TiB_2 como fuente de formación de óxidos capaces de asegurar una función de barrera de protección frente al oxígeno del medio ambiente y capaces de formar con el fósforo y el metal (que procede del fosfato o los fosfatos empleados o de un catalizador de oxidación del carbono) vidrios resistentes a la humedad y que capturan catalizadores de oxidación que proceden del exterior.

Ejemplo 5

Se procede como en el ejemplo 1 con la excepción de la etapa (c) en la que se utiliza una composición que contiene, en peso, 23% de $Al(H_2PO_4)_3$, 37% de polvo de TiB_2 , 9% de polvo de caolín y 30% de agua.

Ejemplo 6

Se procede como en el ejemplo 1 con la excepción de la etapa (c) en la que se utiliza una composición que contiene, en peso, 24% de $Al(H_2PO_4)_3$, 39% de polvo de TiB_2 , 5% de polvo de caolín, 5% de polvo de alúmina y 27% de agua.

Ejemplo 7

Se procede como en el ejemplo 1 con la excepción de la etapa (c) en la que se utiliza una composición que contiene, en peso, 25% de $Al(H_2PO_4)_3$, 40% de polvo de TiB_2 , 10% de hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ y 25% de agua.

Ejemplo 8

Se procede como en el ejemplo 1 con la excepción de la etapa (c) en la que se utiliza una composición que contiene, en peso, 25% de $Al(H_2PO_4)_3$, 40% de polvo de TiB_2 , 10% de fosfato de cinc $Zn_3(PO_4)_2$ y 25% de agua.

Ejemplo 9

Se procede como en el ejemplo 1 con la excepción de la etapa (c) en la que se utiliza una composición que contiene, en peso, 25% de $Al(H_2PO_4)_3$, 40% de polvo de TiB_2 , 10% de metafosfato de aluminio $Al(PO_3)_3$ y 25% de agua.

Unas muestras E_5 y E'_5 protegidas según el ejemplo 5, E_6 , E'_6 y E''_6 protegidas según el ejemplo 6, E_7 y E'_7 protegidas según el ejemplo 7, E_8 y E'_8 protegidas según el ejemplo 8 y E_9 y E'_9 protegidas según el ejemplo 9 son sometidas a una prueba de oxidación idéntica a la prueba (V) anterior.

La figura 12 muestra las pérdidas de masa relativas medidas (en porcentaje con respecto a la masa inicial) para estas muestras diferentes, así como para muestras E_1 , E'_1 , E''_1 protegidas según el ejemplo 1 y para muestras protegidas de referencia E_R , E'_R .

Se constata que las muestras protegidas según los ejemplos 5 a 9 presentan una resistencia a la oxidación mejorada con respecto a las muestras de referencia, aun cuando está más o menos degradada con respecto a las muestras protegidas según el ejemplo 1. Esto demuestra la posibilidad, en el marco de la invención, de utilizar cargas sólidas

ES 2 311 166 T3

inertes (caolín, alúmina) que permiten disminuir el coste, al igual que cargas reactivas (hidróxido de aluminio), fosfatos distintos de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ dotados de propiedades anticatalíticas (tal como fosfato de cinc) o incluso un fosfato de aluminio distinto de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

- 5 La proporción en peso de uno o varios de estos constituyentes distintos de TiB_2 , $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ y H_2O en la composición utilizada para la aplicación de la segunda capa de protección (etapa (c)) está comprendida preferentemente entre 0% y 40%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 311 166 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de protección contra la oxidación de una pieza de material compuesto que contiene carbono y
que presenta una porosidad residual interna abierta, que comprende por lo menos una etapa de impregnación con una
composición que contiene por lo menos un fosfato metálico en solución y unas cargas sólidas, **caracterizado** porque,
para conferir a la pieza de material compuesto una resistencia a la oxidación a una temperatura superior a 1.000°C,
incluso en presencia de catalizador de oxidación del carbono o en presencia de humedad, el procedimiento comprende
10 por lo menos una etapa de aplicación de una composición de impregnación que contiene, en porcentajes en masa,
entre 20% y 70% de fosfato(s) metálico(s), entre 5% y 50% de diboruro de titanio en forma de polvo de granulometría
comprendida entre 0,1 μm y 200 μm , entre 20% y 50% de agua y entre 0% y 40% de cargas sólidas refractarias
distintas del diboruro de titanio.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las cargas sólidas refractarias suplementarias se
seleccionan de entre sílice, alúmina, arcillas, caolín y talco.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la composición de im-
pregnación contiene por lo menos un fosfato metálico seleccionado de entre los fosfatos de aluminio, de cinc y de
magnesio.

20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque comprende una fase pre-
liminar de tratamiento de la pieza de material compuesto por impregnación con una solución que contiene un agente
tensoactivo y de secado, con el fin de conferir al material compuesto una humectabilidad incrementada por la presen-
cia del agente tensoactivo.

25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque comprende por lo menos
una etapa de aplicación de una solución de por lo menos un fosfato metálico desprovista de cargas sólidas, antes de la
aplicación de la composición de impregnación que contiene por lo menos un fosfato metálico en solución y diboruro
de titanio.

30 6. Disco de freno aeronáutico de material compuesto carbono/carbono y provisto de una protección contra la
oxidación obtenida mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

35

40

45

50

55

60

65

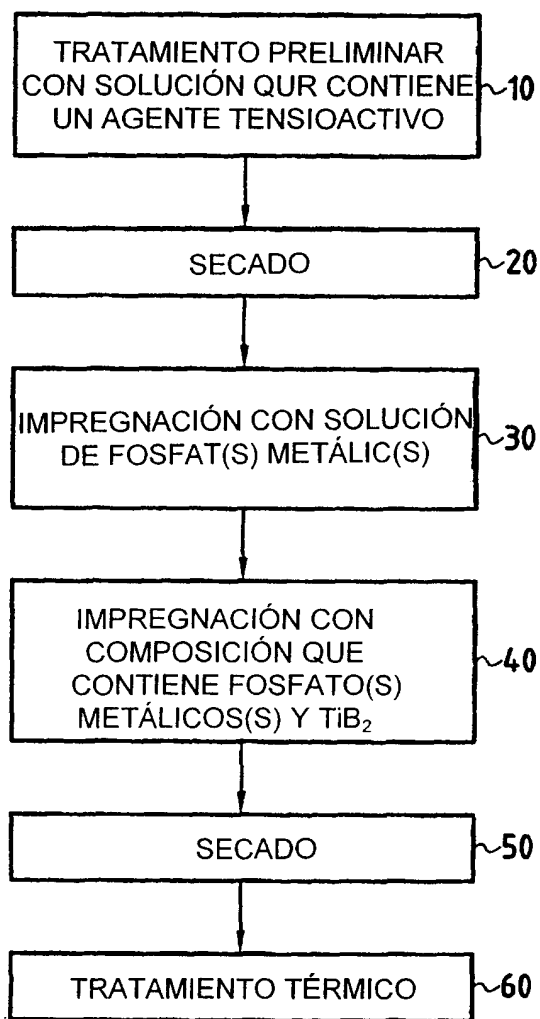


FIG.1

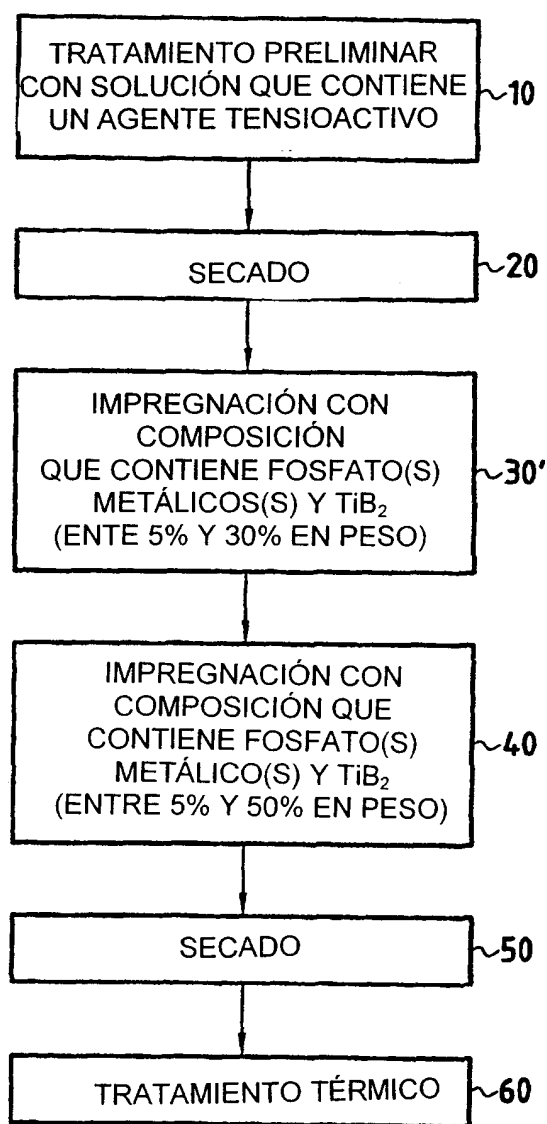
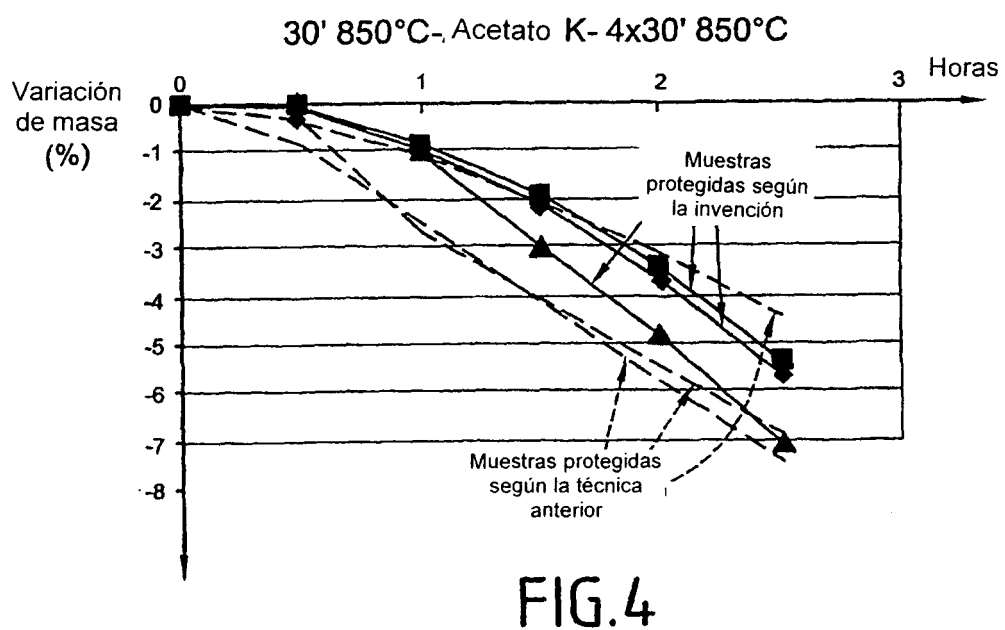
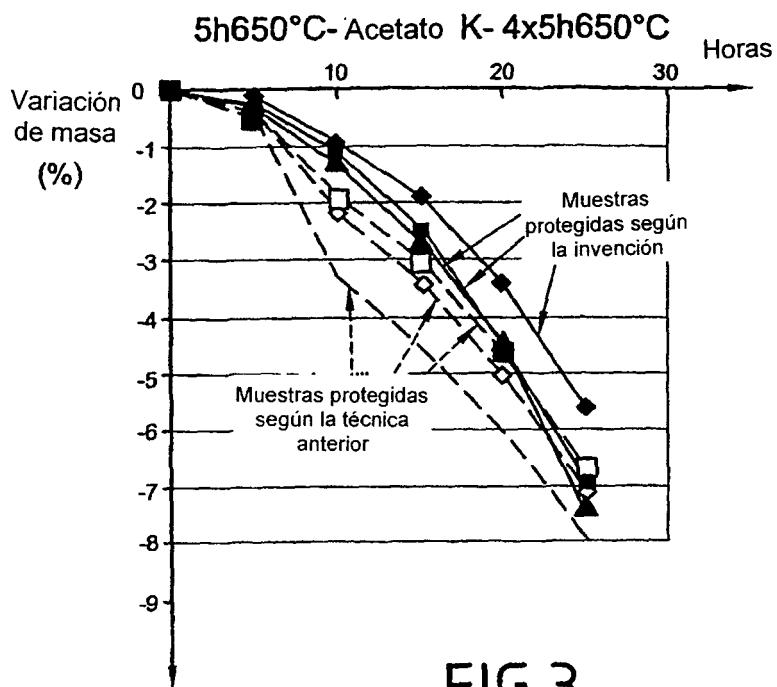


FIG.2



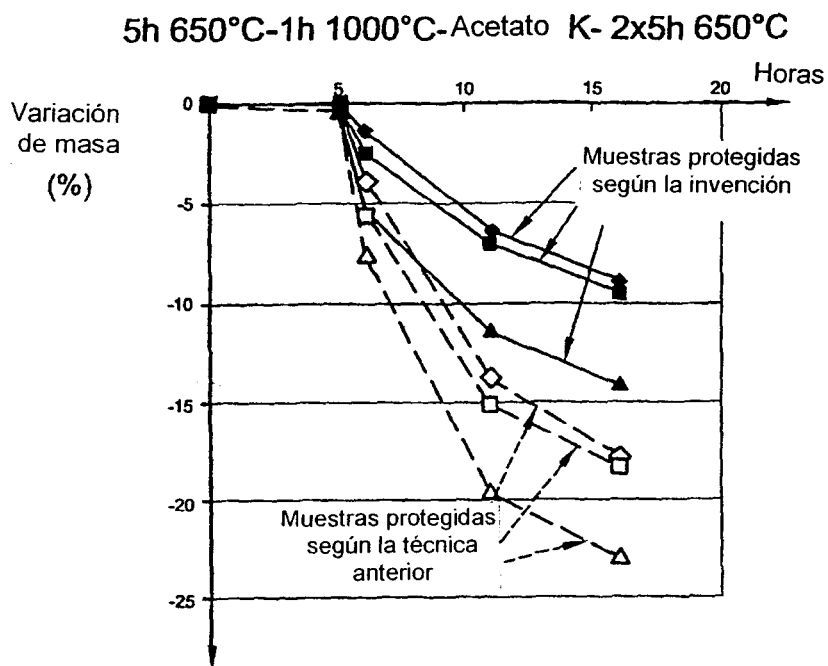


FIG.5

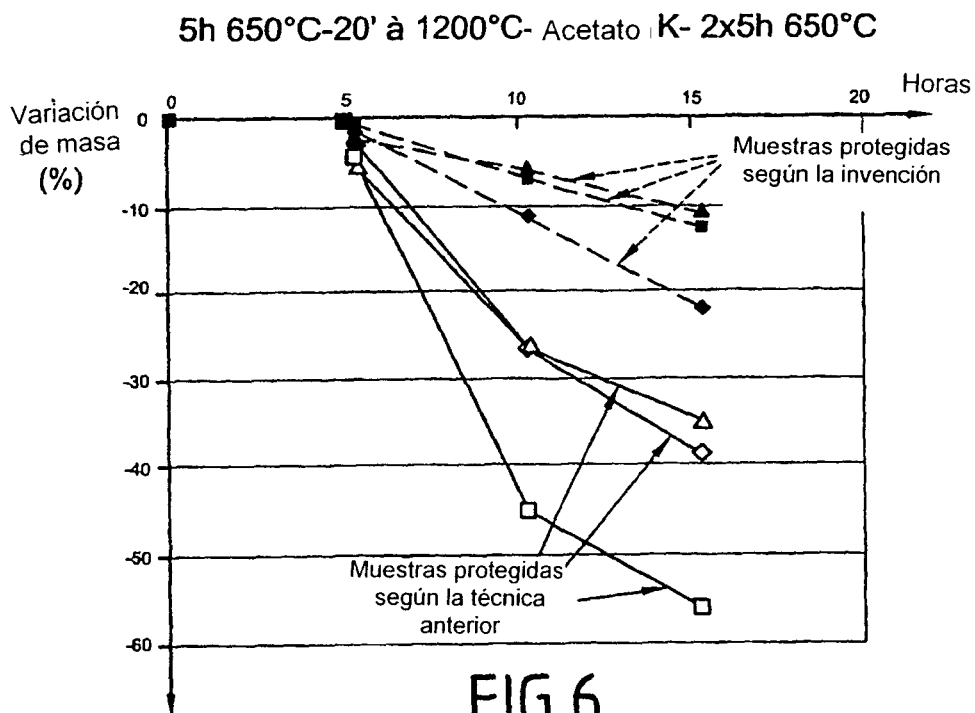


FIG.6

