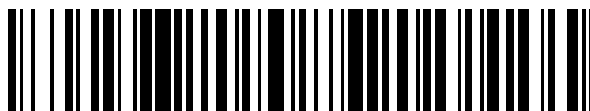


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 102**

51 Int. Cl.:

C04B 41/89 (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 16/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2012 E 12795394 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2782886**

54 Título: **Procedimiento para recubrir una pieza con un recubrimiento de protección contra la oxidación mediante una técnica de deposición química en fase de vapor, y recubrimiento y pieza**

30 Prioridad:

25.11.2011 FR 1160815

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.10.2016

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ALLEMAND, ALEXANDRE;
SZWEDEK, OLIVIER;
EPHERRE, JEAN-FRANÇOIS y
LE PETITCORPS, YANN**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 585 102 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

Procedimiento para recubrir una pieza con un recubrimiento de protección contra la oxidación mediante una técnica de deposición química en fase de vapor, y recubrimiento y pieza

5 **Campo técnico**

La invención trata de un procedimiento para recubrir una pieza con un recubrimiento de protección contra la oxidación mediante una técnica de deposición química en fase de vapor ("*Chemical Vapour Deposition*" o CVD en inglés).

Más precisamente, la invención trata de un procedimiento para recubrir al menos una superficie de al menos una pieza de al menos un material susceptible de oxidarse con un recubrimiento de protección contra la oxidación.

15 La invención trata igualmente de un recubrimiento de protección contra la oxidación y de una pieza provista de dicho recubrimiento.

El campo técnico de la invención puede definirse de manera general como el de la protección contra la oxidación o PAO.

20 El campo técnico de la invención es en particular el de la protección contra la oxidación a alta temperatura, generalmente a una temperatura superior a 1.200 °C, de materiales sensibles a la oxidación tales como materiales compuestos y especialmente materiales compuestos de carbono/carbono.

25 **Estado de la técnica anterior**

Los materiales compuestos tales como materiales compuestos de carbono/carbono (C/C) son conocidos desde hace más de 30 años por su excelente estabilidad ante la temperatura y resistencia a los choques térmicos. Conservan su tensión de rotura y su módulo a temperaturas superiores a 2.000 °C. Sin embargo, en el marco de un uso prolongado en medio oxidante, pierden rápidamente todas sus propiedades mecánicas, y esto a partir de 400 °C. Es para paliar este importante problema que hace veinte años se pusieron a punto compuestos de matriz de SiC y fibras de C, en primer lugar, y después de fibras de SiC cuando estas últimas estuvieron disponibles en el mercado. Aunque los compuestos de SiC/SiC o C/SiC presentan una mejor estabilidad ante la oxidación que los compuestos de C/C, no pueden usarse a temperaturas superiores a 1.200 °C.

Los recubrimientos de protección de la oxidación de materiales basados en C, y especialmente de materiales compuestos de C/C, pueden ser de diferentes naturalezas químicas.

Se distinguen especialmente los recubrimientos basados en metales nobles, los recubrimientos basados en fosfatos, los recubrimientos basados en óxido de boro, boratos o boruros y los recubrimientos basados en carburos.

En primer, lugar, interesan los recubrimientos basados en metales nobles.

Entre los metales nobles, el iridio es particularmente interesante como protección de la oxidación (PAO) a causa de su temperatura de fusión elevada (2.440 °C) y su muy baja permeabilidad al oxígeno hasta aproximadamente 2.100 °C.

En el transcurso de los años 60, se estudió particularmente el iridio en el marco del programa espacial de Estados Unidos [1]. El principal problema que se plantea en el uso de iridio con el fin de realizar una PAO es la volatilidad extrema de los óxidos de iridio (IrO₂ y IrO₃).

Además, la diferencia de coeficiente de dilatación entre el iridio y el carbono hace difícil la obtención de una PAO adherente.

Sin embargo, se han obtenido depósitos densos de iridio adherentes al carbono.

Así, el documento [2] describe un procedimiento que comprende en primer lugar la deposición de una barbotina de polvo de iridio finamente dividido sobre un sustrato de grafito, y después del calentamiento del sustrato de grafito recubierto a una temperatura superior a 2.130 °C y durante un periodo suficiente para obtener un recubrimiento de iridio fundido que contiene grafito recristalizado.

El documento [3] describe un procedimiento para realizar un recubrimiento de iridio sobre un sustrato de grafito, en el que se deposita una barbotina de polvo de iridio sobre un sustrato y grafito y se calienta después el sustrato de grafito, produciendo por sinterización un recubrimiento de iridio aglomerado sobre este sustrato de grafito, presentando este recubrimiento por ejemplo un grosor de aproximadamente 60 µm. Se procede a continuación a una deposición en fase de vapor del iridio sobre el recubrimiento de iridio aglomerado, por ejemplo mediante

sublimación de iridiocarbonilo o clorocarbonilo en una atmósfera de óxido de carbono a presión reducida a entre 300 y 800 °C. El grosor del depósito de iridio así realizado es por ejemplo de aproximadamente 15 µm. Se realiza por último una deposición por galvanoplastia de una capa de iridio sobre el iridio depositado en fase de vapor.

5 Es posible estimar el grosor del depósito final en aproximadamente 100 µm.

Se ha ensayado la PAO preparada en el documento [3] y resiste a la oxidación al aire, por ejemplo hasta 2.000 °C, durante 10 minutos sin degradación.

10 Por otro lado, según el documento [1], el índice de recesión de iridio al aire a 2.000 °C a presión atmosférica es de aproximadamente 150 µm/hora.

En conclusión, los inconvenientes de las PAO basadas en metales nobles como iridio son principalmente el coste y la formación de especies volátiles tales como IrO₂ e IrO₃, muy inestables.

15 Otra categoría de recubrimientos de protección contra la oxidación está constituida por los recubrimientos basados en fosfatos.

20 Los esmaltes basados en fosfatos se describen a menudo en la bibliografía, y especialmente en el documento [1], para la protección de materiales carbonados.

25 El documento [4] describe un procedimiento para realizar la protección contra la oxidación de un producto de material compuesto que comprende carbono y presenta una superficie cerámica, en el que se forma sobre la superficie cerámica un recubrimiento externo con una composición basada en P₂O₅-SiO₂-Al₂O₃, y después del secado, se realiza un tratamiento térmico a una temperatura al menos suficiente para transformar el recubrimiento externo en un cemento insoluble susceptible de formar un vidrio autocicatrizante.

30 Este tipo de protección basada en fosfatos es eficaz, según el documento [1], para temperaturas que van hasta los 1.000 °C

El inconveniente principal de las PAO basadas en fosfatos es que solo aseguran protección a temperaturas inferiores a 1.200 °C.

35 Son otros recubrimientos de PAO los recubrimientos basados en óxido de boro, boratos o boruros.

Los recubrimientos basados en boruro de circonio (ZrB₂) son eficaces, según el documento [1], para proteger durante un tiempo muy corto al grafito hasta 2.200 °C.

40 El óxido de boro puede emplearse igualmente para asegurar la cohesión de partículas refractarias tales como ZrB₂, HfB₂ o ZrSi₂ con el fin de formar un recubrimiento impermeable en la superficie del material. Después de 10 horas al aire a 1.200 °C, un compuesto de C/C recubierto con dicha protección sigue íntegro, según el documento [5].

45 El inconveniente principal de las PAO basadas en boratos, boruros u óxidos de boro es que siempre hay formación de B₂O₃ que se volatiliza a partir de 1.200 °C.

Los recubrimientos de PAO pueden estar igualmente basados en carburos.

50 El carburo de silicio (SiC) es muy interesante para realizar PAO resistentes a altas temperaturas, por ejemplo superiores a 1.200 °C, pues forma con el oxígeno del aire un óxido que, por encima de 1.300 °C, tiene la menor permeabilidad al oxígeno de todos los óxidos [1].

Además, en ciertas condiciones de temperatura y presión parcial de O₂, el SiC forma una fase vítrea que permite, cubriendo el carbono, tapar los poros y fisuras eventuales.

55 Esta PAO parece eficaz a entre 1.000 y 1.800 °C [1] en función de la presión parcial de oxígeno.

La deposición química en fase de vapor ("*Chemical Vapour Deposition*" o CVD en inglés) es el medio más comúnmente empleado para depositar SiC con vistas a realizar una PAO [1].

60 El documento [6] describe piezas de materiales refractarios preparadas mediante compresión en caliente de polvos de TiB₂, ZrB₂, HfB₂, NbB₂, TaB₂ o mezclas de los mismos y de 10% a 35% en volumen de SiC. Se prepara un material preferido mediante compresión en caliente de polvos de ZrB₂ y SiC. Estos materiales presentan una buena resistencia a la oxidación, a las tensiones térmicas y a la ablación, y poseen una buena integridad mecánica.

65 El documento [7] trata de composiciones de cerámica compuestas que resisten la ablación a alta temperatura y que pueden usarse especialmente para la protección térmica exterior de vehículos espaciales tales como naves

espaciales.

5 Estas composiciones comprenden especialmente mezclas de diboruro de circonio y carburo de circonio con carburo de silicio, mezclas de diboruro de hafnio y carburo de hafnio con carburo de silicio y mezclas de diboruros y/o carburos de circonio y hafnio con carburo de silicio.

Estas cerámicas se preparan por sinterización a presión de una mezcla de polvos a una temperatura que va generalmente de 1.850 a 2.250 °C.

10 Se ensayan diferentes composiciones a diferentes flujos térmicos.

La composición constituida por ZrC (20% en vol), ZrB₂ (16% en vol) y el resto de SiC presenta, a un flujo de 400 W/cm², una presión de 7,6 kPa y una temperatura de 2.180 °C, un índice de ablación de 1,97 μm/min. Se trata aquí del mejor resultado obtenido en el documento [7], en condiciones de oxidación activa de SiC.

15 El documento [8] describe un recubrimiento de carburo refractario para una superficie de un sustrato de carbono sometida a tensiones de temperatura y abrasión, tal como gargantas de toberas, paletas de turbinas, escudos térmicos y "estructuras hipersónicas".

20 El sustrato de carbono puede ser de carbono pirolítico, o de un compuesto de carbono-carbono.

El recubrimiento se prepara calentando el sustrato en un horno a vacío e introduciendo un halogenuro de un metal que forma carburo en el horno. El metal forma un carburo con el carbono en una primera parte de la superficie del sustrato. A continuación, se añade un hidrocarburo gaseoso al halogenuro y se forma así una capa continua de carburo sobre la primera parte.

El carburo preferido es carburo de hafnio HfC, pero pueden usarse también carburo de silicio SiC, carburo de tantalio TaC, carburo de circonio ZrC y carburos mixtos de silicio, tantalio o circonio con el hafnio.

30 Esta capa de carburo resiste a la fisuración y el agrietamiento.

Ha de observarse que, según el documento [1], el carburo más refractario, que es el HfC, parece proteger al carbono hasta 1.300 °C.

35 Otra técnica igualmente usada para depositar capas de carburo es la técnica llamada de "cementación en paquete".

Esta técnica, que se describe especialmente en el documento [9], consiste en preparar una mezcla de un polvo de metal refractario (por ejemplo cromo), un óxido de metal (por ejemplo alúmina) y un catalizador (por ejemplo cloruro de amonio).

40 La mezcla se pone en contacto a continuación con la pieza de carbono para recubrir, y se lleva el conjunto formado por la pieza y la mezcla a una temperatura de 1.000 °C en atmósfera de argón. El metal reacciona entonces con el sustrato, formando una capa de carburo.

45 El inconveniente principal de las PAO basadas en carburo es que es obligatorio en estas PAO asociar varios carburos.

Efectivamente, ningún carburo puede, por sí solo, asegurar la estabilidad a una temperatura elevada y una baja oxidación del sustrato.

50 Son otros recubrimientos de PAO también los recubrimientos multicapa.

Efectivamente, de manera general, una PAO constituida por un solo compuesto químico es inoperante a alta temperatura, es decir una temperatura generalmente superior a 1.200 °C.

55 Efectivamente, es preferible para paliar los problemas de difusión de oxígeno, de compatibilidad con el carbono y de acuerdo con los coeficientes de dilatación, realizar una PAO multicapa o multisequenciada.

60 El documento [10] describe una estructura refractaria capaz de resistir de manera prolongada temperaturas que superan al menos aproximadamente 1.371 °C en un entorno oxidante que comprende un sustrato compuesto de carbono/carbono resistente a temperaturas elevadas y un recubrimiento resistente a la oxidación a alta temperatura (a saber, una PAO) formado *in situ* sobre la superficie del sustrato, y que comprende capas finas alternadas de SiC y un carburo de un metal del grupo IVB, tal como HfC o ZrC. Estas capas alternadas tienen un grosor de 1 a 10 μm y el grosor total de la PAC es de aproximadamente 130 a 500 μm.

65 La capa en contacto con C/C es de preferencia de SiC.

- 5 La realización de estas capas se hace mediante deposición química en fase de vapor ("CVD") a una temperatura comprendida entre aproximadamente 1.090 y 1.400 °C (más precisamente a una temperatura de aproximadamente 1.198 °C) a una presión comprendida entre aproximadamente 0,6 y 66,7 kPa (más precisamente a una presión de aproximadamente 2,6 kPa).
- 10 El precursor de SiC es el metiltriclorosilano (MTS) y el de HfC es el tetracloruro de hafnio obtenido por barrido de cloro sobre hafnio metálico a 510 °C. Se obtiene la alternancia de capas abriendo o cortando la entrada de cloro cada 2 minutos.
- 15 Los autores indican que dicha PAO protege eficazmente a un C/C durante varias horas a 1.760 °C. Para tiempos más cortos de reacción, esta resiste hasta 1.930 °C.
- La preparación de recubrimientos multicapa, especialmente mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor, es sin embargo largo, complejo y costoso, necesita múltiples etapas y un equipo complicado.
- 20 Por otro lado, se conocen procedimientos de preparación de fibras cortas también llamadas "triquitas" o "filamentos", especialmente de SiC.
- 25 De manera general, el procedimiento usado para hacer crecer los filamentos de SiC, es decir monocristales cortos, finos y alargados típicamente de 5 a 80 µm de longitud y de 0,4 a 0,7 µm de diámetro, es un procedimiento de deposición química en fase de vapor ("*Chemical Vapour Deposition*", o "CVD" en inglés) o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor ("*Chemical Vapour Infiltration*" o "CVI" en inglés) puesto en práctica en presencia de catalizadores o disolventes.
- 30 En general, se usan como catalizador los metales de transición Fe, Ni, Cr, Mn... o bien otros elementos tales como Al o La, que pueden encontrarse en formas químicas diversas, por ejemplo en forma de óxidos de estos metales o elementos.
- 35 Como disolvente, se usan generalmente agua o etanol.
- El papel del catalizador o del disolvente es formar en el transcurso del proceso de CVD/CVI una solución en forma de una masa fundida, de tipo Me-Si-C, representando Me el metal o metales que desempeñan el papel de disolvente o catalizador, en la que están presentes silicio y carbono.
- 40 En estas condiciones, la deposición química en fase de vapor tiene lugar de forma predominante en la superficie de las gotitas de masa fundida según el mecanismo llamado VLS ("*Vapour-Liquid-Solid Process*" en inglés), lo que asegura el crecimiento axial del SiC.
- 45 Así, el documento FR-A1-2716208 [11] describe un procedimiento de preparación de triquitas o filamentos de carburo de silicio, y más particularmente de triquitas o filamentos de carburo de silicio que pueden alcanzar por ejemplo hasta 100 mm, y de esteras de los mismos sobre un sustrato, mediante tratamiento térmico a una temperatura de 1.250 °C a 1.500 °C de una mezcla gaseosa que comprende hidrógeno y fuentes de átomos de Si y C que están en forma de al menos un compuesto desprovisto de oxígeno, en presencia de un catalizador elegido del grupo de los metales. En el periodo de crecimiento de este procedimiento, se introduce un catalizador de dos componentes, Al-Fe, en la fase gaseosa en la zona de reacción mediante una reducción con carbono de las cerámicas de tipo aluminosilicato, las cuales cerámicas comprenden al menos un 73% en peso de alúmina y de 0,3% a 3% en peso de óxidos de hierro; y el sustrato es un tejido de carbono basado en fibra de rayón carbonizada, habiéndose pretratado dicho tejido antes de la carbonización mediante una solución de bórax y una solución de fosfato de diamonio hasta que la cantidad de boro en el tejido no alcanza más de un 4% en peso y la cantidad de fósforo no alcanza más de un 2% en peso.
- 50 Las triquitas o filamentos preparados se separan fácilmente del sustrato de crecimiento.
- 55 Se precisa que las triquitas o filamentos preparados pueden usarse como materiales de refuerzo mediante la incorporación a composiciones basadas en metales, cerámicas industriales, herramientas de corte de cerámica, aislamientos térmicos, etc.
- 60 El documento [11] trata por tanto esencialmente de un procedimiento de preparación de triquitas o filamentos de SiC y de la recuperación de estas triquitas o filamentos procedentes del procedimiento con vistas a su uso posterior.
- El recubrimiento de estas triquitas o filamentos con otra cerámica no se describe ni se sugiere en este documento.
- 65 De la misma manera, ni se describe ni se sugiere en el documento [11] la puesta en práctica de estas triquitas o filamentos para preparar un recubrimiento para PAO, y especialmente para constituir la primera capa de un recubrimiento de PAO multicapa.

El documento [12] divulga un sustrato de material de carbono/carbono provisto de un recubrimiento constituido por una alternancia de capas de SiC y HfC.

- 5 El documento [13] divulga un compuesto de carbono/carbono que está recubierto con una primera capa de filamentos de carburo de silicio formada sobre una capa de catalizador depositada previamente que comprende níquel y aluminio y después con una segunda capa de carburo de silicio.

10 Existe por tanto, a la vista de lo precedente, la necesidad de un procedimiento de preparación de un recubrimiento multicapa de protección contra la oxidación sobre una pieza de material susceptible de oxidarse, siendo este recubrimiento un recubrimiento que confiere protección contra la oxidación a altas temperaturas, superiores por ejemplo a 1.200 °C, y que pueden ir hasta 2.000 °C, incluso 2.500 °C, durante un periodo prolongado que puede alcanzar varios minutos, por ejemplo 10 minutos.

- 15 En otros términos, existe la necesidad de un procedimiento de preparación de un recubrimiento de protección contra la oxidación que sea igualmente refractario, incluso más refractario.

20 Existe en particular la necesidad de un procedimiento de preparación de un recubrimiento que asegure una protección eficaz contra la oxidación a temperaturas elevadas de piezas de materiales compuestos de carbono-carbono.

Existe también la necesidad de dicho procedimiento de recubrimiento multicapa que sea sencillo, fiable, rápido, poco costoso y que permita obtener un recubrimiento de calidad, denso y en lo posible exento de fisuras.

- 25 El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar un recubrimiento multicapa de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie de al menos una pieza de al menos un material susceptible de oxidarse que responda entre otras a esta necesidad, que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los procedimientos de la técnica anterior y que resuelva los problemas de los procedimientos de la técnica anterior.

30 **Exposición de la invención**

Se alcanza este objetivo, y otros también, de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para preparar un recubrimiento multicapa de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie del al menos una pieza de al menos un material susceptible de oxidarse, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:

- 35 a) se deposita sobre la superficie una capa de un catalizador que permite el crecimiento de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 40 b) se hace crecer sobre la superficie, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, una primera capa constituida por partículas de una cerámica que resiste a la oxidación, comprendiendo dichas partículas una mayoría de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 45 c) se recubre la primera capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI de manera totalmente homogénea, fibra a fibra y sin dejar porosidades, con una segunda capa de una cerámica refractaria;
- 50 d) se recubre la segunda capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, con una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 55 e) eventualmente, se recubre la tercera capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, con una cuarta capa de una cerámica refractaria;
- 60 f) eventualmente, se recubre la cuarta capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, con una quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 65 g) eventualmente, se repiten de 1 a 100 veces, de preferencia de 1 a 50 veces, las etapas e) y f);
- h) se recupera la pieza, recubierta sobre al menos una de sus superficies con un recubrimiento refractario de protección contra la oxidación, presentando dicho recubrimiento una microestructura tridimensional hasta la tercera capa o hasta la quinta capa eventual; siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria.

ES 2 585 102 T3

Más exactamente, se podría decir que las cerámicas que resisten a la oxidación son diferentes de las cerámicas refractarias.

- 5 Se entiende generalmente por cerámica que resiste a la oxidación “diferente” de la cerámica refractaria que la cerámica que resiste a la oxidación es de una naturaleza química diferente de la cerámica refractaria.

Se precisa que las capas eventualmente depositadas en la etapa b) son capas bidimensionales.

- 10 Se precisa que el procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD no es fundamentalmente diferente del procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI.

- 15 El procedimiento de CVD se diferencia sin embargo del procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI por el hecho de que la presión puesta en práctica en un procedimiento de CVD es de manera general más elevada que la presión puesta en práctica en un procedimiento de CVI.

Así, en el caso de un procedimiento de CVI, la presión puesta en práctica es generalmente de 0,1 a 5 kPa, mientras que es generalmente de más de 5 kPa y hasta la presión atmosférica en el caso de un procedimiento de CVD.

- 20 Ventajosamente, dichas partículas de la primera capa comprenden un 100% de fibras cortas. En otros términos, dichas partículas son todas fibras cortas.

- 25 Ventajosamente, las fibras cortas comprenden una proporción mayoritaria de fibras cortas que son casi perpendiculares, o perpendiculares, a la superficie, de preferencia todas las fibras cortas, es decir un 100% de las fibras cortas, son casi perpendiculares o perpendiculares a la superficie.

Se entiende por “casi perpendicular” que el ángulo entre las fibras y la superficie es de 90° más o menos 5°.

- 30 Ventajosamente, el material susceptible de oxidarse se elige entre materiales basados en carbono tales como materiales compuestos de carbono/carbono; cerámicas tales como cerámicas de boruros como HfB_2 ; cerámicas de carburos con excepción de SiC como TiC, ZrC y HfC; cerámicas de nitruros como TiN y ZrN; cerámicas compuestas tales como cerámicas compuestas de SiC/SiC; metales ultrarrefractarios tales como W o Ta y compuestos de carbono/cerámica tales como compuestos de C/SiC.

- 35 Generalmente, el material susceptible de oxidarse es ciertamente diferente de la cerámica que resiste a la oxidación que constituye las partículas de la primera capa (etapa b)).

- 40 Ventajosamente, el catalizador que permite el crecimiento de fibras cortas se elige entre partículas de diamante, partículas de al menos un metal tales como partículas de Cu, Cr, Fe, Ni y Al, y partículas de sus mezclas y aleaciones.

Ventajosamente, las fibras cortas tienen una longitud de 1 nm a 200 μm y un diámetro de 50 nm a 1 μm .

- 45 Ventajosamente, la segunda capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , más de preferencia de 2 a 3 μm .

Ventajosamente, la tercera capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , más de preferencia de 2 a 3 μm .

- 50 Ventajosamente, la cuarta capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , más de preferencia de 2 a 3 μm .

Ventajosamente, la quinta capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , más de preferencia de 2 a 3 μm .

- 55 De preferencia, todas las capas a partir de la segunda capa tienen el mismo grosor.

Como ya se ha indicado, la cerámica que resiste a la oxidación es diferente de la cerámica refractaria.

- 60 Ventajosamente, la cerámica refractaria se elige entre las cerámicas de óxidos, las cerámicas de nitruros, las cerámicas de boruros, las cerámicas de carburos, sus mezclas (de preferencia entre ellas) y las cerámicas compuestas de las mismas (de preferencia entre ellas).

- 65 Ventajosamente, la cerámica que resiste a la oxidación se elige entre las cerámicas de carburos, las cerámicas de nitruros, las cerámicas de boruros, las cerámicas de óxidos, sus mezclas (de preferencia entre ellas) y las cerámicas

compuestas de estas (de preferencia entre ellas); siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria.

5 De preferencia, la cerámica refractaria se elige entre carburos de metales con excepción de SiC, tales como HfC, ZrC, TiC, TaC y WC; mezclas de dichos carburos de metales entre ellos y mezclas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC (generalmente con una proporción minoritaria en masa de SiC); cerámicas compuestas de dichos carburos de metales entre ellos y cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC (generalmente con una proporción minoritaria en masa de SiC).

10 De preferencia, la cerámica que resiste a la oxidación se elige entre de SiC, TiN, ZrN, HfB₂, ZrB₂; sus mezclas y las cerámicas compuestas de las mismas.

En una forma de realización particularmente preferida, la cerámica que resiste a la oxidación es de SiC y la cerámica refractaria es de HfC.

15 Ventajosamente, las partículas de la primera capa, la tercera capa, la quinta capa y las capas de una cerámica que resiste a la oxidación eventuales preparadas en la etapa g) están constituidas por una misma cerámica, de preferencia de SiC; y la segunda capa, la cuarta capa y las capas de una cerámica refractaria eventuales preparadas en la etapa g) están constituidas por una misma cerámica, de preferencia de HfC.

20 Ventajosamente, el recubrimiento refractario de protección contra la oxidación tiene un grosor de 4 nm a 1.000 µm, de preferencia de 10 nm a 600 µm.

25 Ventajosamente, las etapas b) a g) se realizan todas en continuo en un mismo reactor de deposición química en fase de vapor CVD o de infiltración química en fase de vapor CVI.

Ventajosamente, las etapas b) a g) se realizan todas a una misma presión de 0,5 a 50 kPa, por ejemplo de 5 kPa, y una misma temperatura de 500 a 1.500 °C, por ejemplo de 1.000 °C.

30 El procedimiento según la invención se distingue fundamentalmente de los procedimientos de preparación de recubrimiento de protección contra la oxidación de la técnica anterior tales como los que se mencionan anteriormente.

35 El procedimiento según la invención presenta una serie específica de etapas específicas que nunca se ha descrito en la técnica anterior.

40 Ninguno de los documentos de la técnica anterior citados anteriormente menciona un procedimiento de preparación de un recubrimiento multicapa para PAO en el que se depositen alternadamente mediante una técnica de deposición química en fase de vapor capas de una cerámica que resiste a la oxidación y capas de una cerámica refractaria, siendo la primera capa depositada una capa que comprende, de preferencia constituida por, fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación, siendo las fibras cortas de preferencia todas casi perpendiculares a la superficie.

45 Es especialmente esta etapa b) del procedimiento según la invención, en el transcurso de la cual se deposita un "bosque" de fibras cortas igualmente llamadas "filamentos", lo que diferencia fundamentalmente el procedimiento según la invención de los procedimientos de la técnica anterior.

50 Esta primera capa se recubre a continuación con una segunda capa de cerámica refractaria c) y después de una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación d). Se puede depositar eventualmente a continuación una cuarta capa de una cerámica refractaria e) y después una quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación f), y después eventualmente repetir las etapas e) y f) tantas veces como sea necesario para obtener el grosor de PAO deseado.

55 En el procedimiento según la invención, poniendo aparte la etapa a) de deposición de una capa de catalizador, todas las etapas b) a g) de deposición de diferentes capas de recubrimiento multicapa se hacen mediante una misma técnica de deposición química en fase de vapor CVD/CVI, lo que simplifica en gran medida el procedimiento según la invención.

60 Esta técnica de deposición aporta numerosas ventajas, especialmente una baja contaminación de las capas, la obtención de depósitos densos y de composición controlada, la posibilidad de preparar un recubrimiento multicapa, por ejemplo HfC:SiC en capas finas, por ejemplo de un grosor de 1 nm a 10 µm, de preferencia de 100 nm a 5 µm, de más preferencia de 2 a 3 µm.

65 Se entiende generalmente por "depósitos densos" que estos depósitos tienen una densidad de más de un 95%, de preferencia de más de un 98%, incluso de un 100% de la densidad teórica del material: se habla entonces de densificación total. Estos depósitos densos son generalmente sin porosidades visibles al microscopio de barrido

electrónico (MEB).

En resumen, el procedimiento según la invención no presenta los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de los procedimientos de la técnica anterior y aporta una solución a los problemas de los procedimientos de la técnica anterior.

Especialmente, el procedimiento según la invención, con relación a los principales tipos de procedimientos de preparación de PAO mencionados anteriormente, presenta las ventajas siguientes:

- 10 - es fácil de poner en práctica;
- permite la obtención de depósitos densos tales como se definen anteriormente;
- 15 - los depósitos obtenidos poseen una microestructura tridimensional particular, con una primera capa específica que comprende, de preferencia constituida por, un bosque de fibras cortas o filamentos de una cerámica que resiste a la oxidación.

El recubrimiento de protección contra la oxidación obtenido mediante este procedimiento presenta una microestructura tridimensional específica que liga de manera sinérgica la estabilidad ante la oxidación con la ultrarrefractoriedad; esta microestructura original es debida de manera inherente al procedimiento que se ha usado para prepararla y especialmente a la etapa b) de este procedimiento, en el transcurso de la cual se realiza la deposición de una primera capa específica que comprende, de preferencia constituida por, un "bosque de fibras".

No es posible obtener esta microestructura tridimensional específica única mediante otro procedimiento que el procedimiento de la invención.

En particular, el procedimiento según la invención permite sorprendentemente obtener la totalidad de esta microestructura tridimensional específica mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD, mientras que hasta ahora, y como se muestra en el documento [10], se pensaba que la deposición química en fase de vapor CVD solo podía producir un apilamiento de capas en 2D.

Según la invención, se realiza así la alternancia de capas no ya como un simple apilamiento de capas en dos dimensiones, como es el caso en el documento [10], sino empezando por la deposición, como primera capa, de una capa específica que comprende, de preferencia constituida por, un bosque de fibras cortas que se recubre a continuación de manera homogénea y sin porosidad con una segunda capa de una cerámica refractaria y después con una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación y eventualmente con la cuarta y quinta capas, y eventualmente también con una alternancia de capas de 2D.

Ha de observarse que el recubrimiento de vuelve bidimensional "2D" a partir de la cuarta capa, o a partir de la alternancia de capas que sigue a la quinta capa eventual.

Hasta la tercera capa, o hasta la quinta capa si esta última está presente, el recubrimiento posee una microestructura tridimensional. Se obtiene así, gracias al procedimiento de la invención, un recubrimiento de PAO de microestructura tridimensional global que combina de manera sinérgica dos propiedades ventajosas, a saber la refractoriedad y la estabilidad ante la oxidación.

Se ha mostrado efectivamente sobre un sustrato de C o C/C que dicho recubrimiento de PAO era denso (densidad superior o igual al 95%, incluso superior o igual al 98%, hasta igual al 100%) y no fisurado.

50 Cuando el sustrato es de un material tal como un material compuesto de C/C, el procedimiento según la invención permite ligar con las propiedades termoestructurales de los compuestos una protección contra la oxidación eficaz a alta temperatura, a saber generalmente superior a 1.200 °C, y puede alcanzar 2.000 °C o hasta 2.500 °C, durante un periodo prolongado, por ejemplo hasta 10 minutos.

55 El recubrimiento de PAO preparado mediante el procedimiento según la invención presenta una resistencia a la oxidación muy superior a los recubrimientos de PAO de la técnica anterior y especialmente a los recubrimientos de PAO bidimensionales tales como los descritos en el documento [10]. Así, se muestra en los ejemplos siguientes que un recubrimiento de PAO obtenido con el procedimiento según la invención era eficaz después de un tratamiento de oxidación al aire realizado a una temperatura que puede ir hasta 2.000 °C y durante un largo periodo de 205 segundos, mientras que el recubrimiento de PAO bidimensional del documento [10] no era ya eficaz a partir de 1.800 °C.

65 En conclusión, el procedimiento según la invención desemboca en un recubrimiento cuya microestructura es globalmente tridimensional, lo que tiene como efecto mejorar el agarre del recubrimiento sobre el sustrato y además, en la oxidación, esta microestructura conduce a una sinergia entre las cerámicas refractarias por una parte y las cerámicas que resisten a la oxidación por otra parte, especialmente cuando estas cerámicas son cerámicas de

carburos, y en particular cuando la cerámica refractaria es de HfC y la cerámica que resiste a la oxidación es de SiC.

5 La reacción química entre el O₂ y las dos cerámicas, especialmente las dos cerámicas de carburos, en particular de SiC y HfC, conduce local y simultáneamente a la formación de dos compuestos de óxido en uno de los cuales el oxígeno está en estado de oxidación 4 y que es líquido por debajo de 2.000 °C. En el caso en que las dos cerámicas sean de SiC y HfC, estos dos compuestos son HfO₂, que es sólido a 200 °C y muy refractario, y otro óxido, HfSiO₄, que es líquido a 2.000 °C y que va a rellenar las porosidades de HfO₂.

10 En el caso de capas solamente bidimensionales (documento [10]), la reacción es solamente sucesiva y por tanto menos "íntima" que con la microestructura tridimensional obtenida según la invención.

La invención se refiere además a un recubrimiento refractario multicapa de protección contra la oxidación que comprende una sucesión de las capas siguientes:

15 - una primera capa constituida por partículas de una cerámica que resiste a la oxidación, comprendiendo dichas partículas una mayoría de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación;

20 - una segunda capa de una cerámica refractaria que recubre la primera capa de manera totalmente homogénea, fibra a fibra y sin dejar porosidad;

- una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación;

- eventualmente, una cuarta capa de una cerámica refractaria;

25 - eventualmente, una quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación;

- eventualmente, una sucesión repetida de 1 a 100 veces, de preferencia de 1 a 50 veces, de una capa de una cerámica refractaria y de una capa de una cerámica que resiste a la oxidación;

30 presentando dicho recubrimiento una microestructura tridimensional hasta la tercera capa o hasta la quinta capa eventual; siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria.

Más exactamente, se podría decir que las cerámicas que resisten a la oxidación son diferentes de las cerámicas refractarias.

35 Este recubrimiento es intrínsecamente nuevo y presenta propiedades ventajosas que se han expuesto ya en gran medida anteriormente.

40 La invención trata por último de una pieza de al menos un material susceptible de oxidarse recubierta sobre al menos una de sus superficies con dicho recubrimiento refractario multicapa de protección contra la oxidación.

Se deducirán mejor otras características y ventajas de la invención con la lectura de la descripción siguiente.

45 En esta descripción detallada, se completa especialmente la descripción que se ha hecho anteriormente del procedimiento según la invención, se describe la instalación usada para poner en práctica el procedimiento según la invención y los ejemplos de realización de recubrimientos de PAO mediante el procedimiento según la invención así como un recubrimiento comparativo.

Esta descripción se da solo a título ilustrativo y no limitativo con referencia a las figuras adjuntas en las que:

50 **Breve descripción de los dibujos**

- La figura 1 es una vista esquemática de una instalación para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

55 - La figura 2 es una vista esquemática en corte vertical del aparato de cloración que permite producir el compuesto HfCl_x precursor de HfC.

60 - La figura 3 es una vista esquemática en corte vertical de un horno de deposición química en fase de vapor CVD puesto en práctica para la deposición de capas de cerámica en el procedimiento de la invención.

65 - La figura 4 presenta fotos tomadas con microscopio electrónico de barrido (MEB) a 800 aumentos (A) o 5.000 aumentos (B) de las cinco primeras capas depositadas sobre una superficie de un sustrato de compuesto de carbono/carbono C/C en el ejemplo 1 (muestra 1). La escala representada en la figura 4A es de 100 μm, y la escala representada en la figura 4B es de 10 μm.

- La figura 5 presenta fotos tomadas con microscopio electrónico de barrido (MEB) a 3.000 (A) y 6.000 (B y C) aumentos del recubrimiento de PAO depositado en el ejemplo 2 (muestra 2) según la invención. La figura 5A muestra la microestructura del recubrimiento después de la deposición sucesiva de cinco capas de carburo. La figura 5B es una vista parcial de la figura 5A que muestra el crecimiento de fibras de SiC. La figura 5C es una vista parcial de la figura 5A que muestra la alternancia de las 5 capas depositadas sucesivamente. La escala representada en la figura 5A es de 20 μm .

- La figura 6 presenta una foto tomada con microscopio electrónico de barrido (MEB) a 2.400 aumentos del recubrimiento de PAO depositado en el ejemplo 3 (muestra 3) según la invención y constituido por 10 capas de SiC/HfC alternadas. La escala representada en la figura 6 es de 30 μm .

- La figura 7 es una gráfica que muestra los perfiles de temperatura (en $^{\circ}\text{C}$) y de flujo (en MW/m^2) usados en los experimentos de oxidación a alta temperatura realizados con la ayuda de un horno de arco de imágenes en las muestras 1 y 3 preparadas anteriormente.

- La figura 8 es una fotografía del estado de la superficie de la muestra 1, que es una muestra de 10 capas de tipo 2D, después de un tratamiento de oxidación a alta temperatura (1.800 $^{\circ}\text{C}$) durante un periodo de 160 segundos.

- La figura 9 es una fotografía del estado de la superficie de la muestra 3, que es una muestra de 10 capas de tipo 3D, después de un tratamiento de oxidación a alta temperatura (2.000 $^{\circ}\text{C}$) durante un periodo de 205 segundos.

Exposición detallada de modos de realización particulares

El procedimiento según la invención es un procedimiento para preparar un recubrimiento multicapa de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie de al menos una pieza de al menos un material susceptible de oxidarse que comprende las etapas sucesivas a) a h) mencionadas anteriormente.

En el transcurso de la etapa a) del procedimiento según la invención, se deposita sobre dicha superficie de la pieza una capa de un catalizador que permite el crecimiento de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación.

Según la invención, la pieza para recubrir es generalmente de un material susceptible de oxidarse.

Se entiende generalmente por material "susceptible de oxidarse" o "material sensible a la oxidación", en el sentido de la invención, un material cuya pérdida o ganancia de masa es significativa después de un tratamiento térmico en presencia de oxígeno en contraposición a un material, tal como una cerámica, que resiste a la oxidación tal como se definirá más adelante especialmente con relación al concepto de formación de una capa pasivante.

El material susceptible de oxidarse se elige generalmente entre materiales basados en carbono tales como materiales compuestos de carbono/carbono; cerámicas tales como cerámicas de boruros como HfB_2 ; cerámicas de carburos con excepción de SiC, como TiC, ZrC y HfC; cerámicas de nitruros como TiN y ZrN; cerámicas compuestas tales como compuestos de SiC/SiC; metales ultrarrefractarios tales como W o Ta y compuestos de carbono/cerámica tales como compuestos de C/SiC.

Se entiende generalmente por "material basado en carbono" un material que comprende más de un 50%, de preferencia más de un 80%, más de preferencia más de un 90% en masa de carbono, mejor un 100% en masa de carbono.

La pieza para recubrir puede tener una forma y un tamaño cualesquiera, a condición sin embargo de que pueda disponerse en un reactor de deposición química en fase de vapor CVD.

Generalmente, el material susceptible de oxidarse es ciertamente diferente de la cerámica que resiste a la oxidación constituyente de las partículas de la primera capa (etapa b)).

El catalizador que favorece el crecimiento de fibras cortas se presenta generalmente en forma de partículas elegidas entre partículas de diamante y partículas de al menos un metal elegido de preferencia entre Cu, Cr, Fe, Ni, Al y sus mezclas y aleaciones.

La deposición de la capa de catalizador puede realizarse por ejemplo sumergiendo, empapando la superficie en un baño de una suspensión (barbotina) que contiene las partículas de catalizador.

Por ejemplo, se podrá empapar la superficie durante un periodo de por ejemplo 15 minutos en una barbotina acuosa de partículas finas (es decir, cuya dimensión mayor tal como el diámetro es generalmente de 10 nm a 3 μm) de un metal elegido, por ejemplo, entre Ni, Fe, Al, Cr, Cu y sus mezclas y aleaciones.

Es igualmente posible usar una solución de al menos una sal de metal, por ejemplo una sal de uno de los metales citados anteriormente tales como nitrato de níquel o nitrato de aluminio, por ejemplo a una concentración de 2×10^{-2}

mol/l, y empapar la superficie con esta solución por ejemplo durante un periodo de 15 minutos. A continuación, se somete a un tratamiento térmico la superficie para transformar la sal depositada en partículas metálicas catalíticas. La capa de partículas de catalizador tiene generalmente un grosor de 1 nm a 5 µm, de preferencia de 20 nm a 3 µm.

- 5 La capa de partículas de catalizador puede ser continua o discontinua, con las partículas de catalizadores depositadas de manera discreta sobre la superficie.

A continuación, se hace crecer sobre la superficie recubierta de la capa de catalizador, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, un primera capa constituida por partículas de una cerámica que resiste a la oxidación, comprendiendo dichas partículas una mayoría de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación.

Como ya se ha indicado anteriormente, dichas partículas comprenden de preferencia un 100% de fibras cortas.

- 15 De preferencia, además, las fibras cortas comprenden una proporción mayoritaria de fibras cortas que son casi perpendiculares a la superficie, de preferencia todas las fibras cortas son casi perpendiculares a la superficie.

Para simplificar, en adelante se llama a la primera capa "capa de fibras" cortas aunque esta primera capa no esté siempre constituida exclusivamente por fibras cortas.

20 Las fibras cortas son de una cerámica que resiste a la oxidación, en otros términos de una cerámica que presenta una buena estabilidad ante la oxidación.

25 Se entiende generalmente por "cerámica que resiste a la oxidación" una cerámica que presenta una baja pérdida o toma de masa en presencia de una presión parcial de oxígeno y de temperatura.

Esta baja pérdida o toma de masa en presencia de una presión parcial de oxígeno y de temperatura cambia según las cerámicas y puede determinarse por el especialista en la materia.

30 Por ejemplo, el HfC solo, sin oxidación, se transforma rápidamente a partir de 400 °C en HfO₂ que es poroso, con ganancia de masa.

En contraposición, el SiC se pasiva formando en su superficie una capa de SiO₂ líquida (vidrio) que es una barrera para la difusión de oxígeno, y el SiC está por tanto protegido por su capa de SiO₂.

35 En el caso de SiC que resiste bien a la oxidación, habrá por tanto una variación de masa pero muy baja con relación a la de HfC.

40 Una definición más precisa podría ser por tanto la siguiente: una cerámica de óxido o bien una cerámica de carburo, nitruro o boruro que resiste bien a la oxidación es una cerámica que, tratada con aire a temperaturas comprendidas entre 400 °C y la temperatura de fusión o descomposición de esta cerámica, presenta en su superficie una capa pasivante de óxido asociada (por ejemplo SiO₂ para SiC) que impide o ralentiza toda difusión de oxígeno hacia la cerámica.

45 La cerámica que resiste a la oxidación se elige generalmente entre cerámicas de carburos, cerámicas de nitruros, cerámicas de boruros, cerámicas de óxidos (puede imaginarse recubrir HfC con SiO₂ por ejemplo); sus mezclas (de preferencia entre ellas) y las cerámicas compuestas de las mismas (de preferencia entre ellas); siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria.

50 Entre las cerámicas de carburos, se pueden citar por ejemplo SiC, ZrC, HfC y TaC; entre las cerámicas de nitruros, se pueden citar TiN y ZrN; entre las cerámicas de boruros, se pueden citar HfB₂ y ZrB₂.

Es además ventajoso elegir como cerámica que resiste a la oxidación una cerámica que presente un equilibrio termodinámico con la cerámica refractaria que constituye la segunda capa a cualquier temperatura.

55 El especialista en la materia, recurriendo eventualmente a los datos disponibles en la bibliografía, sabrá determinar fácilmente para una cerámica que resiste a la oxidación dada las cerámicas refractarias que cumplen estas condiciones de equilibrio termodinámico y viceversa.

60 Las fibras cortas de la primera capa son de preferencia de SiC.

Según la invención, las fibras cortas de la primera capa, y de preferencia todas las fibras cortas de la primera capa, están dispuestas de manera casi perpendicular, y de preferencia de manera perpendicular, a la superficie y puede así compararse esta primera capa con un "bosque" de fibras cortas, en el que las fibras serían como los troncos de árboles.

65

Estas fibras cortas tienen generalmente una longitud de 1 nm a 200 µm.

Estas fibras cortas tienen generalmente una sección circular o casi circular con un diámetro de por ejemplo 50 nm a 1 µm.

5 Según la invención, el crecimiento de la primera capa de fibras cortas sobre la superficie de la capa de catalizador se realiza mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI.

10 Dicho procedimiento de deposición química en fase de vapor es bien conocido por el especialista en la materia.

Consiste en poner en contacto la superficie de la capa de catalizador con gases reactivos que reaccionan con las partículas de catalizador formando formar fibras cortas.

15 Los gases reactivos comprenden generalmente un gas de al menos un compuesto precursor de la cerámica que resiste a la oxidación, y eventualmente al menos un gas reductor.

El compuesto o compuestos precursores y el gas reductor pueden elegirse fácilmente por el especialista en la materia en función de la cerámica que resiste a la oxidación que constituye las fibras.

20 Así, en el caso en que la cerámica que resiste a la oxidación sea de SiC, los gases reactivos comprenden un gas de un compuesto precursor elegido generalmente entre los silanos tales como metiltriclorosilano (MTS) y al menos un gas reductor que es generalmente hidrógeno.

25 El hidrógeno interviene en la deposición química en fase de vapor del SiC al reducir sucesivamente el precursor.

Los gases reactivos se transportan generalmente sobre la superficie en forma de una mezcla con un gas vector neutro o inerte elegido generalmente entre los gases raros como argón, nitrógeno y sus mezclas.

30 El crecimiento de la primera capa de fibras cortas se realiza generalmente en un reactor u horno de CVD, en las condiciones siguientes:

- Presión en el reactor: de 0,5 a 50 kPa, de preferencia 5 kPa;

35 - Temperatura: de 700 a 1.500 °C, de preferencia 1.000 °C;

- Caudales:

40 • caudal de gas del compuesto o compuestos precursores: de 0,02 a 1 l/min;

• caudal del gas o gases reductores: de 0,2 a 2 l/min;

• caudal del gas vector: de 0 a 2 l/min;

45 • relación de caudal del gas o gases reductores/caudal de gas del compuesto o compuestos precursores de 1 a 10.

Los caudales de gas y la relación de caudales mencionada anteriormente varían según el gas o gases reductores y el compuesto o compuestos precursores.

50 Así, en el caso de la deposición de una capa de fibras cortas de SiC, la relación de caudal del gas o gases reductores/caudal de gas del compuesto o compuestos precursores, por ejemplo caudal de hidrógeno/caudal de metiltriclorosilano, es 4.

- Duración de la deposición de esta capa: de 10 min a 5 horas, de preferencia 2 horas.

55 Se recubre a continuación la primera capa de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, de manera totalmente homogénea, fibra a fibra y sin dejar porosidad con una segunda capa de una cerámica refractaria.

60 La cerámica refractaria de la segunda capa es diferente de la cerámica que resiste a la oxidación de la primera capa de fibras cortas.

65 Se entiende generalmente por "cerámica refractaria" una cerámica que posee una temperatura de sinterización superior a 1.300 °C.

La cerámica refractaria puede elegirse entre las cerámicas de óxidos, las cerámicas de nitruros, las cerámicas de boruros, las cerámicas de carburos, sus mezclas (de preferencia entre ellas) y las cerámicas compuestas de las mismas (de preferencia entre ellas).

5 Ventajosamente, la cerámica refractaria se elige entre carburos de metales con la excepción de SiC, tales como HfC, ZrC, TiC, TaC y WC; mezclas de dichos carburos de metales entre ellos y mezclas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC (generalmente con una proporción en masa minoritaria de SiC; cerámicas compuestas de dichos carburos de metales entre ellos y cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos de metales como SiC (generalmente con una proporción en masa minoritaria de SiC).

La cerámica refractaria puede ser también una cerámica calificada de cerámica "ultrarrefractaria".

Dicha cerámica ultrarrefractaria presenta generalmente una temperatura de sinterización superior a 1.300 °C.

Es un ejemplo de una de dichas cerámicas ultrarrefractarias la de HfC.

A modo de ejemplo, la segunda capa puede ser una capa de una cerámica ultrarrefractaria, por ejemplo de HfC, ZrC o TaC, que recubre una primera capa de SiC que presenta una buena estabilidad ante la oxidación y un equilibrio termodinámico con HfC a cualquier temperatura, por ejemplo entre 500 y 2.850 °C.

La segunda capa de una cerámica refractaria tiene generalmente un grosor de 1 nm a 10 µm, por ejemplo de 2 micrómetros.

La deposición de la segunda capa de una cerámica refractaria se realiza generalmente en un reactor u horno de CVD/CVI de la misma manera que la deposición de la primera capa, eligiendo ciertamente los gases reactivos adecuados que permitan la deposición de una capa de la cerámica refractaria querida.

Así, en el caso en que la cerámica refractaria sea de HfC, los gases reactivos comprenden un gas de un compuesto precursor elegido generalmente entre HfCl_x, en que x es un número entero de 1 a 4 (HfCl_x representa una mezcla de cloruros en la que el cloruro HFCl₄ es generalmente mayoritario), metano y al menos un gas reductor que es generalmente hidrógeno. El suministro de HFCl₄ se efectúa con la ayuda de un horno de cloración "ex-situ".

Las condiciones de esta deposición son análogas a las mencionadas para la primera capa, especialmente en lo referente a la temperatura, la presión y la duración de la operación de deposición.

Como se ha indicado anteriormente, los caudales de gas y la relación de caudales mencionados anteriormente varían según el gas o gases reductores y el compuesto o compuestos precursores.

Así, en el caso de deposición de una capa de cerámica refractaria que es de HfC, la relación de caudal de gas o gases reductores/caudal de gas del compuesto o compuestos precursores, por ejemplo caudal de hidrógeno/caudal de HfCl_x, es de 8,5.

En buenas condiciones de temperatura y presión tales como las definidas anteriormente, es posible realizar una infiltración de la cerámica refractaria de la segunda capa.

En la deposición de la segunda capa el precursor (los precursores) no son líquidos sino gases (debido al principio mismo de los procedimientos de CVD o CVI). El precursor gaseoso puede penetrar absolutamente en todas las porosidades de la primera capa de fibras cortas, lo que da un material denso tal como se define anteriormente, por ejemplo un material con una densidad del 100% (densificación total, es decir, igual a un 100% de la densidad teórica del material), sin etapa de postratamiento térmico (véanse las figuras).

Se recubre a continuación la segunda capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento CVI, con una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación. Esta cerámica que resiste a la oxidación se elige entre las cerámicas que resisten a la oxidación ya mencionadas anteriormente.

La cerámica que resiste a la oxidación de la tercera capa es ciertamente diferente de la cerámica refractaria de la segunda capa.

De preferencia, la cerámica que resiste a la oxidación de la tercera capa es la misma cerámica que resiste a la oxidación que la de la primera capa de fibras cortas, por ejemplo esta cerámica es de SiC. O bien la cerámica que resiste la oxidación de la tercera capa puede ser diferente de la cerámica que resiste a la oxidación de la primera capa.

La deposición de la tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación se realiza generalmente en un reactor u horno de CVD/CVI, de la misma manera que la deposición de la primera capa y la deposición de la segunda capa,

eligiendo ciertamente los gases reactivos adecuados que permitan la deposición de una capa de la cerámica querida.

5 Así, como ya se ha visto anteriormente, en el caso en que la cerámica que resiste a la oxidación sea de SiC, los gases reactivos comprenden un gas de un compuesto precursor elegido generalmente entre los silanos tales como metiltriclorosilano (MTS) y al menos un gas reductor que es generalmente hidrógeno.

10 Las condiciones de esta deposición de la tercera capa son análogas a las mencionadas para la primera capa, especialmente en lo referente a la temperatura, la presión y la duración de la operación de deposición y los caudales.

La tercera capa tiene generalmente un grosor de 1 nm a 10 μm .

15 Eventualmente, se recubre la tercera capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento CVI, con una cuarta capa de una cerámica refractaria que es generalmente la misma cerámica que la cerámica refractaria de la segunda capa, por ejemplo de HfC. O bien, la cerámica refractaria de la cuarta capa es diferente de la cerámica refractaria de la segunda capa.

20 La cerámica refractaria de la cuarta capa es ciertamente diferente de la cerámica que resiste a la oxidación de la tercera capa.

La deposición de la cuarta capa se realiza exactamente de la misma manera que la deposición de la segunda capa.

25 La cuarta capa tiene generalmente un grosor de 1 nm a 10 μm .

Por último, en una última etapa, se deposita eventualmente, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento CVI, una quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación que es de preferencia idéntica a la cerámica de la tercera capa y de la primera capa, tal como de SiC.

30 Pero la cerámica que resiste a la oxidación de la quinta capa puede ser diferente de la cerámica de la tercera capa y/o de la primera capa.

35 La cerámica que resiste a la oxidación de la quinta capa es ciertamente diferente de la cerámica refractaria de la cuarta capa.

La deposición de esta quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación se realiza exactamente de la misma manera que la deposición de la primera y tercera capas.

40 Esta quinta capa tiene generalmente un grosor de 1 nm a 10 μm .

Se recupera al término de la deposición de la última capa la pieza, recubierta sobre al menos una de sus superficies por un recubrimiento refractario de protección contra la oxidación (PAO) de microestructura tridimensional.

45 La PAO así obtenida presenta una alternancia de al menos tres capas (en el caso en que no se proceda a la deposición de la cuarta y quinta capas) de cerámicas que tienen una buena estabilidad ante la oxidación (de tipo SiC) y de cerámica refractaria (de tipo HfC).

50 La microestructura así obtenida, a causa de la deposición de fibras cortas y especialmente de un bosque de fibras cortas en la primera etapa, presenta una microestructura que se puede calificar de microestructura tridimensional alternada.

55 De preferencia, todas las etapas de deposición de capas por CVD o CVI, es decir las etapas de deposición por CVD o CVI de la primera, segunda y tercera capas, de la cuarta y quinta capas eventuales, se realizan todas en continuo en un mismo reactor de deposición química en fase de vapor CVD o de infiltración química en fase de vapor CVI, cambiando solamente un número limitado de parámetros entre las etapas.

En otros términos, la deposición de estas capas puede realizarse en una sola etapa y en continuo cambiando un mínimo de parámetros entre las deposiciones de capas.

60 Generalmente, la presión, temperatura y duración de cada una de estas etapas de deposición de capa son idénticas y solo cambian la naturaleza de los gases de los compuestos precursores y de los gases reductores y el caudal de estos gases.

65 Es posible, en la PAO tridimensional obtenida al término de la quinta capa, continuar apilando capas bidimensionales, a semejanza de lo que se describe en la patente [19], a cuya descripción se podrá hacer referencia.

Así, se podrá depositar sobre la quinta capa una alternancia de capas de una cerámica refractaria análoga a la segunda o cuarta capas, y capas de una cerámica que resiste a la oxidación análogas a la tercera capa.

- 5 Para depositar esta alternancia de capas, las etapas sucesivas de deposición de la segunda y después de la tercera capa pueden repetirse de 1 a 100 veces, de preferencia de 1 a 50 veces.

Por ejemplo, en una PAO tridimensional de 5 capas, se pueden depositar también 10 capas bidimensionales.

- 10 De preferencia, todas las cerámicas que resisten a la oxidación que se depositan en estas etapas son idénticas a la cerámica de la tercera capa y de la primera capa tal como de SiC, y todas las cerámicas refractarias que se depositan en estas etapas son idénticas a la cerámica refractaria de la cuarta capa y de la segunda capa, tal como de HfC.

- 15 Más adelante, se da una descripción de la instalación usada para poner en práctica el procedimiento según la invención, más precisamente se describe la instalación de dicha instalación de CVD o de CVI que se usa para realizar la deposición sobre el sustrato de la primera capa de fibras cortas y de las capas siguientes de cerámica refractaria o de cerámica resistente a la oxidación (etapas b) a g) del procedimiento según la invención).

- 20 La etapa a) del procedimiento según la invención, en el transcurso de la cual se deposita sobre la superficie del sustrato una capa de un catalizador que permite el crecimiento de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación, se realiza previamente en una instalación separada y el sustrato del que se ha recubierto así al menos una superficie con una capa de catalizador se trata a continuación en las etapas b) a g) en la instalación de CVD o CVI que se describe a continuación.

- 25 La instalación que se describe más adelante es más particularmente una instalación que permite la deposición de un recubrimiento que comprende capas alternadas de SiC y HfC, pero dicha instalación podría usarse igualmente para la deposición de recubrimientos que comprenden capas de cerámicas distintas de SiC y HfC mediante algunas adaptaciones eventuales al alcance del especialista en la materia en este campo de la técnica.

- 30 Además, los gases reactivos y los precursores mencionados en la descripción más adelante son gases reactivos y precursores usados para la preparación de capas de SiC y HfC, pero estos gases reactivos y precursores solo se dan a modo de ejemplos, y el especialista en la materia podrá elegir fácilmente la naturaleza de los gases reactivos y precursores con el fin de preparar capas de otras cerámicas.

- 35 La figura 1 presenta una vista global del conjunto de la instalación. Esta puede descomponerse en tres partes, un sistema de alimentación de gases precursores, gas vector y gas reductor; el horno de deposición por CVD/CVI y por último un sistema de tratamiento de efluentes y productos gaseosos que no han reaccionado.

- 40 • Sistema de alimentación de gases precursores, gas vector y gas reductor.

- Los gases precursores y el gas reductor se transportan directamente al cabezal del horno de CVD/CVI (101) mediante un sistema de tubos: es el caso de metano (102), gas reductor hidrógeno y metiltriclorosilano (MTS) precursor de SiC; o bien se producen en un dispositivo de cloración *ex situ* (104) y se transportan después hacia el horno de CVD a través de una canalización (105): es el caso del HfCl_x precursor de HfC.

- En la figura 1, se representan igualmente los circuitos de alimentación del gas vector argón (106) o nitrógeno (107) y de HCl (108) que alimentan el dispositivo de cloración (104).

- 50 - Dispositivo de cloración

El dispositivo de cloración u horno de cloración también llamado clorador, que permite producir el compuesto HfCl_x precursor del HfC, se representa en la figura 2.

- 55 Este dispositivo de cloración está ligado al horno de deposición por CVD/CVI.

Se trata de un horno resistivo cilíndrico (201) de un diámetro de 300 mm y una altura de 700 mm de doble vaina interna (202) y externa (203) y de paredes calientes cuyo interior es de grafito.

- 60 La cloración se realiza inyectando una mezcla de HCl y argón (flecha 204), usado como gas vector, en un lecho de hafnio metálico (205) dispuesto en el interior del dispositivo (201).

Esta mezcla (204) reacciona con el lecho de hafnio metálico (205) formando cloruros metálicos HfCl_x e hidrógeno.

- 65 La mezcla de HfCl_x e hidrógeno se transporta a continuación en una corriente de gas vector (flecha 206) hacia el horno de deposición por CVD, a través de una canalización calentada (207).

ES 2 585 102 T3

Se inyecta igualmente argón (flechas 208) en el espacio (209) definido entre las dos vainas externa (203) e interna (202) del dispositivo de cloración para inertizar el dispositivo y para evitar que el HCl o los cloruros metálicos penetren en este espacio (209).

5 Se enfría igualmente la vaina externa (203) mediante un circuito de fluido refrigerante tal como agua.

La temperatura máxima de calentamiento en el horno de cloración es de 800 °C. Se proporciona por cordones calentadores (201) que rodean la vaina interna (202).

10 Con el fin de no favorecer la condensación de cloruros, especialmente en el interior o a la salida del horno, la temperatura mínima en toda la instalación en la puesta en práctica del procedimiento deberá ser superior a la temperatura de condensación de los cloruros.

15 El cloruro HfCl_4 , mayoritario, condensa a 320 °C aproximadamente a presión atmosférica y a 230 °C a presión reducida. Con el fin de asegurar un margen de seguridad y con la preocupación de evitar fenómenos de taponamiento a la salida del procedimiento, se ha fijado la temperatura mínima en 400 °C. Así, la salida del clorador, primer punto frío a la salida del horno, se calienta por una abrazadera calentadora resistiva (211) a 400 °C y se aplica una temperatura de 500 °C a la canalización calentada (207, 10%) que liga el clorador (201, 104) con el horno de CVD (101).

20 Esta canalización calentada (207, 105) puede estar constituida por un tubo de acero inoxidable alrededor del cual se va a enrollar un cordón calentador (212) de aproximadamente 3 metros a una temperatura máxima de calentamiento de 900 °C.

25 No obstante, esta canalización conlleva varios puntos fríos, posibles sitios de fenómenos de condensación.

Además de la arquitectura curvada de la línea, se ha colocado una válvula de alta temperatura (109), que aísla el clorador (104, 201) del horno de CVD (101) para aislar el clorador en la deposición de SiC por razones de seguridad, que constituye un punto frío importante. Se ha enrollado un cordón calentador (400 °C) alrededor de esta válvula (109).

30 La carga metálica usada (205) es hafnio de pureza electrolítica. Dicho hafnio está disponible por ejemplo en la compañía CEZUS® con la referencia SAQM 1032.

35 Se dispone esta carga (205) en un cartucho de grafito intercambiable mecanizado de cada lado de manera que deje penetrar los gases.

40 El umbral de impurezas (excluido el circonio) contenidas en la carga y notificado por el proveedor es inferior al 0,4% y el índice de oxígeno, fuente principal de contaminación, es del orden de 500 ppm.

Al ser la granulometría de las partículas desigual y comprendida generalmente entre 0,85 y 55 mm, fue necesario una selección de la fracción granulométrica más elevada, a saber de 5 a 55 mm.

45 - Sistema de alimentación de precursor de SiC.

Paralelamente al equipo que permite la deposición de HfC, se incluye un dispositivo que permite la deposición de SiC en el mismo horno de deposición (101) desde la perspectiva de una deposición de alternancia de capas de HfC y de SiC por CVD.

50 Para hacer esto, se provee una estufa (110) que contiene el precursor de deposición de SiC, tal como metiltriclorosilano (MTS), que contiene dos tanques de mezclado de H_2 /precursor (MTS), reduciendo sucesivamente el precursor el hidrógeno que interviene en la CVD del SiC.

55 Este dispositivo (110) se mantiene en servicio a 50 °C en el caso en que el precursor sea MTS, con el fin de mantener el MTS en forma gaseosa (el MTS es efectivamente líquido a temperatura ambiente). Se observa que la canalización de H_2 (111) es común a los dos procedimientos de deposición de HfC y SiC.

• Horno de deposición mediante CVD/CVI.

60 La deposición de HfC mediante deposición química en fase de vapor CVD o infiltración química en fase de vapor CVI se realiza en un horno (301) de paredes calientes de doble vaina interna (302) y externa (303) de una altura total de 180 cm (véase la figura 3).

65 La zona de reacción está delimitada por un tubo de silicio de 120 mm de diámetro que forma la vaina interna (302), dentro de la cual circulan los gases reactivos.

Se inyecta nitrógeno en el espacio (304) definido entre las dos vainas externa (303) e interna (302) con el fin de realizar un barrido por flujo de nitrógeno en este espacio (304) e inertizar el dispositivo.

5 La vaina externa (303) se enfría igualmente mediante un circuito de fluido refrigerante tal como agua.

Además, se sitúa un sistema inductivo de espiras (305), aislantes y un susceptor en el espacio (304) entre la vaina interna (302) y la vaina externa (303).

10 La figura 3 esquematiza el dispositivo de deposición CVD y detalla la entrada y la circulación de gases dentro del reactor.

15 Se efectúa el transporte de los productos de la reacción de cloración de hafnio (a saber, HfCl_x , especialmente HfCl_4 y H_2) en el gas vector (argón) (flecha 306) al cabezal del horno (307) a través de una varilla calentadora (308) llevada a una temperatura de 500 °C, que va a sumergirse aproximadamente 20 cm en el horno (301) y permite evitar la condensación de cloruros a la entrada del horno. Esta varilla (308) está constituida por la línea de gas de 6,35 mm recubierta con el cordón calentador de 3 m (véase anteriormente), estando todo aislado del horno por la carcasa de acero inoxidable de la varilla.

20 Se introduce igualmente el gas precursor metano (flecha 309) por el cabezal del horno (301) a través de una canalización (310).

Asimismo, se introduce el gas reductor hidrógeno (flecha 311) por el cabezal del horno (301) a través de una canalización (312).

25 Se asegura el mezclado de los 4 tipos de gas, a saber en el caso de deposición de HfC, los dos gases precursores HfCl_x y CH_4 , el gas reductor H_2 y el gas vector argón, mediante un sistema de obstáculos sucesivos que permiten su homogeneización.

30 Más precisamente, los baffles o deflectores, por ejemplo de Papyex® hermético (313), fuerzan a los gases a atravesar filtros antirradiación (314) y después se aseguran los mezclados sucesivos mediante un dispositivo de combinación de gases (315) que comprende baffles o deflectores de grafito.

35 Se dispone el sustrato (316) en medio de la zona caliente del horno, por ejemplo a aproximadamente 15 cm de altura, que se ha determinado previamente mediante la realización del perfil térmico del horno.

- Sistema de tratamiento de efluentes y productos gaseosos que no han reaccionado.

40 El sistema de tratamiento y neutralización de efluentes procedentes del horno (101) comprende (véase la figura 1) dos trampas (112, 113) enfriadas con nitrógeno líquido dispuestas en serie, por detrás del horno (101).

Estas trampas (112, 113) permiten atrapar especialmente una gran cantidad de cloruros metálicos que no han reaccionado.

45 Estas trampas se aíslan del horno (101) mediante una válvula manual (114) que permite la evacuación de los efluentes al final del experimento.

Por último, un sistema de bombeo constituido por dos bombas dispuestas en paralelo asegura el vacío del dispositivo durante la puesta en práctica del procedimiento, así como el tratamiento de los efluentes restantes.

50 Se usa una bomba de paletas (115) para el vacío primario antes y después del procedimiento de deposición, mientras que funciona una bomba seca (116) durante la deposición.

55 Las bombas (115, 116) están ligadas a la trampa (113) a través de una canalización provista de una válvula motorizada (117).

- Intervalo y gestión de los parámetros experimentales

60 En la instalación para la puesta en práctica del procedimiento según la invención, es posible variar varios parámetros que regulan este procedimiento, y en particular la temperatura, la presión y los caudales de gas.

El control de las temperaturas en la instalación se efectúa en cinco lugares diferentes, a saber:

- en el clorador (104);

65 - en la abrazadera calentadora (211);

- en los dos cordones calentadores sobre la canalización calentada y la válvula;

- en el horno de CVD/CVI (101) donde la potencia de calentamiento se controla por un regulador de la temperatura.

5 La presión en el conjunto de la instalación es ajustable a entre 2 kPa y la presión atmosférica gracias a una válvula de mariposa motorizada situada por delante del sistema de bombeo.

10 La subida hasta la presión deseada en la puesta en práctica del procedimiento de deposición se efectúa gracias a una inyección progresiva de argón en lo referente a la deposición de HfC, o bien gracias a una inyección progresiva de H₂ en lo referente a la deposición de SiC.

15 Es interesante observar que se ha instalado una compuerta de sobrepresión por delante del horno del clorador en caso de taponamiento y que el conjunto de la instalación está sometido a una parada eventual de los gases y los sistemas de calentamiento.

Todos los valores de caudales están controlados por caudalímetros máxicos, excepto para N₂ cuyo caudal está regulado por un caudalímetro de bolas.

20 La tabla 1 siguiente de los intervalos de caudal (l/min) de los gases usados en el procedimiento según la invención.

Tabla 1: Intervalo de caudal (l/min) de los gases usados

Gas considerado	Intervalo de caudal mínimo - máximo (l/min)
Metano	0 - 2
Hidrógeno	0 - 2
Cloruro de hidrógeno	0 - 1
Argón (gas vector)	0 - 1
Argón (doble vaina)	0 - 4
Metiltriclorosilano	0 - 0,5

25 El procedimiento según la invención encuentra aplicación en todos los campos en que se deseen realizar recubrimientos de protección contra la oxidación densos y muy refractarios sobre superficies de piezas.

30 El procedimiento según la invención permite la elaboración de recubrimientos de protección contra la oxidación en campos tan diversos como la aeronáutica, la industria aeroespacial y química, y de manera general en todos los campos en que se encuentran temperaturas muy altas.

En todos estos campos, no se había podido realizar hasta entonces la preparación de protecciones de la oxidación densas y muy refractarias mediante un procedimiento de CVD/CVI.

35 La invención se va a describir ahora con referencia a los ejemplos siguientes, dados a modo ilustrativo y no limitante.

Ejemplos

Ejemplos 1 a 3

40 En estos ejemplos, se preparan tres muestras denominadas muestra 1, muestra 2 y muestra 3 y se observan después estas muestras al microscopio electrónico de barrido (MEB).

45 Cada una de estas muestras está constituida por un sustrato circular de 15 mm de diámetro y un grosor de 5 mm de material compuesto de carbono/carbono (C/C) denso (densidad superior al 90%) provisto de un recubrimiento de protección contra la oxidación (PAO) constituido por una alternancia de capas de SiC y HfC.

50 La muestra 1 es una muestra preparada con fines de comparación mediante un procedimiento que no es conforme al procedimiento según la invención. La muestra 1 comprende un sustrato que no ha experimentado ningún tratamiento de superficie previamente a la deposición del recubrimiento, estando provisto este sustrato de un recubrimiento constituido por una alternancia de 10 capas de SiC y HfC.

ES 2 585 102 T3

La muestra 2 es idéntica a la muestra 1, a diferencia sin embargo de que en la muestra 2 el sustrato ha recibido previamente a la deposición del recubrimiento un tratamiento de superficie previo. El sustrato se ha recubierto efectivamente de forma previa a la deposición del recubrimiento con una capa de catalizador mediante empapado simple en un baño que contenía catalizadores. La muestra 2 difiere además de la muestra 1 en que el recubrimiento del que está provisto el sustrato solo comprende 5 capas según la siguiente sucesión: SiC-HfC-SiC-HfC-SiC.

La muestra 3 es idéntica a la muestra 2, a diferencia sin embargo de que está provista de 5 capas suplementarias de SiC y HfC alternadas, o sea en total 10 capas de SiC y HfC alternadas.

La muestra 3 solo difiere por tanto de la muestra 1 por el hecho de que el sustrato ha recibido, previamente a la deposición del recubrimiento que presenta el mismo número de capas (10), un tratamiento de superficie previo.

Los equipos usados para la deposición de los tres recubrimientos de las tres muestras son similares a los que se han descrito anteriormente.

Los parámetros de deposición usados para la deposición de los tres recubrimientos de las tres muestras son idénticos.

Estos parámetros de deposición son los siguientes:

- Presión constante: 5 kPa
- Temperatura del sustrato: 1.000 °C
- Caudales: $Q_{H_2}/Q_{MTS}=4$ para las capas de SiC, $Q_{H_2}/Q_{HfCl_4}=8,5$ para las capas de HfC
- Tiempo de deposición de cada capa: 2 horas.

Esto hace, sin contar los tiempos de purgado, un periodo de 10 horas para realizar un recubrimiento de 5 capas.

Las capas de SiC de tres recubrimientos de las tres muestras se depositan según el modo operativo siguiente:

Cuando el horno está a la temperatura de trabajo de 1.000 °C, manteniendo siempre el horno a vacío, se abre la válvula de H₂ de forma que se obtenga una presión en el horno de 5 kPa, que se regula gracias a la válvula motorizada.

Cuando se alcanza esta presión, se introduce el MTS.

Al cabo de un periodo de 2 horas, que es el periodo necesario para obtener el grosor de deposición pretendido de 2 μm, se corta la alimentación de gases reactivos.

Se hace a continuación un vacío dinámico durante varios minutos.

Se depositan las capas de HfC de tres recubrimientos de las tres muestras según el modo operativo siguiente:

Se abre la válvula a alta temperatura que liga el clorador con el horno de CVD, habiéndose puesto en funcionamiento previamente el clorador y las líneas calentadas.

Se efectúa un barrido de argón de forma que se obtenga una presión de 5 kPa regulada por la válvula motorizada. Cuando se alcanza esta presión, se introduce el hidrógeno y después el metano y por último el HCl.

Es necesario un periodo de 2 horas para obtener un grosor de depósito de aproximadamente 2 μm.

Se cortan entonces todas las alimentaciones de gases reactivos (HCl, CH₄ y H₂).

Se efectúa a continuación un barrido de argón durante varios minutos y después se hace un vacío dinámico durante una decena de minutos antes de depositar una segunda capa de SiC.

Ejemplo 1 (comparativo)

En este ejemplo, se prepara la muestra 1 tal como se describe anteriormente. La muestra 1 comprende un sustrato que no ha experimentado ningún tratamiento de superficie previamente a la deposición del recubrimiento, y se deposita sobre este sustrato un recubrimiento constituido por una alternancia de 10 capas de SiC y HfC mediante el modo operativo tal como se describe anteriormente.

El grosor del recubrimiento global de 10 capas es de 20 μm.

La figura 4 (A y B) muestra las observaciones de corte de la microestructura obtenida después de 5 capas e indica una buena integridad del material de 10 μm de grosor para 5 capas.

- 5 En la figura 4B, que es una foto de MEB realizada a 5.000 aumentos, son claramente visibles el sustrato, las tres capas de SiC y las dos capas de HfC.

10 Es interesante subrayar que el conjunto de material multisequenciado ha podido penetrar en las porosidades de superficie del sustrato, mostrando que las condiciones de deposición empleadas son propicias a la infiltración (figura 4A).

Ejemplo 2 (según la invención)

15 En este ejemplo, se prepara la muestra 2 tal como se describe anteriormente.

Previamente a la deposición del recubrimiento, se empieza por recubrir el sustrato con una capa de catalizador mediante empapado simple del sustrato durante 15 minutos en un baño de catalizador constituido por una barbotina acuosa de partículas finas (de un tamaño de partícula de 10 μm a 3 μm) de Cu y Ni.

- 20 Se deposita a continuación sobre este sustrato un recubrimiento constituido por una alternancia de 5 capas de SiC y HfC mediante el modo operativo tal como se describe anteriormente.

El grosor del recubrimiento es de 20 μm .

- 25 En otros términos, en este ejemplo se realizan 5 deposiciones alternadas de SiC y HfC como en el ejemplo 1 sobre un sustrato de compuesto C/C idéntico al del ejemplo 1, con la diferencia de que el sustrato ha experimentado un tratamiento de superficie en un baño de catalizadores de forma que se favorezca la creación de un "bosque" de fibras cortas de SiC en la superficie del sustrato en la primera etapa de deposición de SiC.

- 30 Este tratamiento de superficie del sustrato provoca un crecimiento más rápido de la primera capa de SiC en forma de fibras cortas y de partículas finas.

35 La microestructura de estos depósitos, presentada en la figura 5 (A, B, C), es diferente de la estructura plana obtenida en el caso de la muestra preparada en el ejemplo 1, comparativo, sin tratamiento de superficie (figura 4).

Efectivamente, se obtiene un depósito de un grosor total de aproximadamente 20 μm constituido por un entrelazamiento de carburo de silicio que ha crecido inicialmente en diversas formas como fibras (figura 5B) o partículas finas. Este conjunto se ha recubierto a continuación con 4 capas, a saber 2 capas de HfC y 2 capas de SiC, estando alternadas las capas de HfC y las capas de SiC, poniendo en evidencia la estructura multisequenciada buscada en el marco de la elaboración de una PAO (figura 5C).

45 Desde la perspectiva de someter estos recubrimientos a un entorno oxidante, este tratamiento ha permitido alcanzar grosores de depósito global suficientemente elevados (una veintena de micrómetros aproximadamente frente a diez micrómetros sin tratamiento de superficie inicial) para exponer a temperaturas muy elevadas. Esto ha sido posible mediante un crecimiento preferencial de la primera capa de SiC en las dos formas expuestas anteriormente.

Es igualmente interesante observar que estos depósitos sucesivos han llevado a un recubrimiento denso.

50 Además, puede subrayarse que las condiciones de elaboración usadas (5 kPa y 1.000 $^{\circ}\text{C}$) son favorables a la infiltración del compuesto en las cavidades de este último. Es posible que este fenómeno sea beneficioso para la adherencia del recubrimiento en su conjunto, permitiendo una mejor resistencia al entorno oxidante.

Ejemplo 3 (según la invención)

55 En este ejemplo, se prepara la muestra 3 tal como se describe anteriormente.

Previamente a la deposición del recubrimiento, se empieza, como en el ejemplo 2, por recubrir el sustrato con una capa de catalizador mediante empapado simple en un baño de catalizador tal como se describe anteriormente.

60 Se deposita a continuación sobre este sustrato un recubrimiento idéntico al de la muestra 1 constituido por una alternancia de 10 capas de SiC y HfC mediante el modo operativo tal como se describe anteriormente. La muestra 3 es por tanto idéntica a la muestra 2, pero ha recibido además 5 capas suplementarias de SiC y HfC alternadas; esto con el objetivo de obtener una PAO óptima que presente una microestructura compleja con una microestructura tridimensional tal como se describe para la muestra 2, y además una microestructura multicapa plana tal como se describe para la muestra 1.

65

Esta microestructura compleja se presenta en la figura 6, donde se distingue claramente la microestructura tridimensional constituida por las capas alternadas de SiC y HfC y la microestructura multicapa plana externa constituida por las 5 capas suplementarias de SiC y HfC alternadas.

5 Aunque quedan algunas porosidades que lamentar (debidas a una velocidad de deposición demasiado elevada de la 4ª capa de SiC), este recubrimiento permite por tanto combinar dos conceptos de PAO, a saber:

(1) una alternancia 2D hermética y continua para el plan de multisequenciación de capas de carburos por la parte externa;

10 (2) una mezcla 3D más compleja basada en el entrelazamiento de varias estructuras adherentes e incluso penetrantes en el sustrato.

15 El alto grosor total de esta PAO, que es de aproximadamente 50 μm , podrá permitir una protección más eficaz en condiciones de requerimientos extremos.

Ejemplos 4 a 5

20 En estos ejemplos, se realizan experimentos de oxidación a alta temperatura, a saber a una temperatura más allá de 1.500 °C, de las muestras 1 y 3 preparadas anteriormente.

Estos experimentos de oxidación a más de 1.500 °C se han realizado a través de un horno de arco de imágenes.

25 Este horno está equipado con 6 lámparas de una potencia de 7 kW cada una, y permite la irradiación de piezas planas. Consta además de un obturador para detener cuando se desee el flujo luminoso emitido por las lámparas y de un medidor de flujo para medir este flujo.

30 Este dispositivo, que permite alcanzar temperaturas al aire del orden de 3.000 °C, puede funcionar hasta densidades de flujo de 30 MW/m² sin limitación temporal, con tiempos de subida y bajada de flujo muy rápidos, que son por ejemplo de 0,2 a 5 segundos para la subida de flujo y de varios segundos para la bajada de flujo.

Para el estudio del comportamiento al aire, se ha requerido a las dos muestras una temperatura máxima de 2.000 °C (-0°C/+50°C).

35 Las temperaturas se miden con la ayuda de termopares colocados dentro de la muestra, en el sustrato, cercanos a la superficie del sustrato.

La figura 7 presenta el gradiente de guía del flujo que se ha aplicado a todas las muestras.

40 Se observa una meseta de 100 s a 1,4 MW/m² y después mesetas de 20 s a 1,6 MW/m², a 1,8 MW/m² y a 2 MW/m².

Una cámara permite seguir en directo la evolución del material. Se detiene el experimento cuando se consume la PAO.

45 Ejemplo 4

En este ejemplo, se estudia la oxidación a alta temperatura de la muestra nº 1 comparativa, y se presentan los resultados de esta oxidación.

50 La muestra nº 1, que presenta un concepto de 10 capas 2D del tipo descrito en el documento [10], presenta una estabilidad eficaz hasta 1.800 °C. Efectivamente, protege eficazmente al C/C durante 160 s, lo que corresponde a una temperatura máxima de 1.800 °C (-0 °C/+50 °C) (véase la Fig. 7). Más allá, la PAO se consume totalmente y el C/C al desnudo se deteriora instantáneamente.

55 La figura 8 presenta una fotografía del estado de la superficie del material después de 160 s. Es posible distinguir que ha desaparecido la casi totalidad de la PAO y que el sustrato de material compuesto C/C está al desnudo.

Ejemplo 5

60 En este ejemplo, se estudia la oxidación a alta temperatura de la muestra nº 3, según la invención, y se presentan los resultados de esta oxidación.

65 La muestra nº 3, que presenta una PAO de 10 capas de tipo 3D según la invención, presenta una PAO eficaz hasta 2.000 °C (-0/+50 °C). Efectivamente, protege eficazmente al sustrato de C/C durante 205 s, tiempo que corresponde a una temperatura de 2.000 °C. La figura 9 presenta una fotografía de la superficie del C/C recubierto sobre la que es posible distinguir la PAO fuertemente oxidada pero aún adherente. Sin embargo, el C/C empieza a aparecer.

Referencias

- [1] D.W. Mc Kee, "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 23, 173 (1991).
- [2] US-A-3.503.118.
- [3] FR-A-1475529.
- [4] WO-A-93/013033.
- [5] D.W. McKee, Carbon, 25, 551 (1987).
- [6] US-A-3.775.137.
- [7] US-A-5.750.450.
- [8] US-A-4.668.583.
- [9] K.H. Han, J. Electrochem. Soc. 134, 1003 (1987).
- [10] R.B. Kaplan *et al.*, US-A-5.283.109 (1994).
- [11] FR-A-2716208.
- [12] US-B-6582779
- [13] CN-A-102.167.623

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un recubrimiento multicapa de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie de al menos una pieza de al menos un material susceptible de oxidarse, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:
- 5 a) se deposita sobre la superficie una capa de un catalizador que permite el crecimiento de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 10 b) se hace crecer sobre la superficie, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, una primera capa constituida por partículas de una cerámica que resiste a la oxidación, comprendiendo dichas partículas una mayoría de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 15 c) se recubre la primera capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI de manera totalmente homogénea, fibra a fibra y sin dejar porosidades, con una segunda capa de una cerámica refractaria;
- 20 d) se recubre la segunda capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, con una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 25 e) eventualmente, se recubre la tercera capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, con una cuarta capa de una cerámica refractaria;
- 30 f) eventualmente, se recubre la cuarta capa, mediante un procedimiento de deposición química en fase de vapor CVD o un procedimiento de infiltración química en fase de vapor CVI, con una quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 35 g) eventualmente, se repiten de 1 a 100 veces, de preferencia de 1 a 50 veces, las etapas e) y f);
- h) se recupera la pieza, recubierta sobre al menos una de sus superficies con un recubrimiento refractario de protección contra la oxidación, presentando dicho recubrimiento una microestructura tridimensional hasta la tercera capa o hasta la quinta capa eventual; siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dichas partículas de la primera capa comprenden un 100% de fibras cortas.
- 40 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que las fibras cortas comprenden una proporción mayoritaria de fibras cortas que son casi perpendiculares, o perpendiculares, a la superficie, de preferencia todas las fibras cortas son casi perpendiculares, o perpendiculares, a la superficie.
- 45 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material susceptible de oxidarse se elige entre materiales basados en carbono tales como materiales compuestos de carbono/carbono; cerámicas tales como cerámicas de boruro como HfB_2 , cerámicas de carburos con excepción de SiC, como TiC, ZrC y HfC, cerámicas de nitruros como TiN y ZrN; cerámicas compuestas tales como las cerámicas compuestas de SiC/SiC; metales ultrarrefractarios tales como W o Ta y compuestos de carbono/cerámica tales como los compuestos de C/SiC.
- 50 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador que permite el crecimiento de fibras cortas se elige entre partículas de diamante, partículas de al menos un metal tales como partículas de Cu, Cr, Fe, Ni y Al y partículas de sus mezclas y aleaciones.
- 55 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las fibras cortas tienen una longitud de 1 nm a 200 μm y un diámetro de 50 nm a 1 μm .
- 60 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , más de preferencia de 2 a 3 μm ; la tercera capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , más de preferencia de 2 a 3 μm ; la cuarta capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm , de más preferencia de 2 a 3 μm y la quinta capa tiene un grosor de 1 nm a 10 μm , de preferencia de 100 nm a 5 μm y de más preferencia de 2 a 3 μm .
- 65 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que todas las capas a partir de la

segunda capa tienen el mismo grosor.

- 5 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cerámica refractaria se elige entre cerámicas de óxidos, cerámicas de nitruros, cerámicas de boruros, cerámicas de carburos, sus mezclas y cerámicas compuestas de las mismas; de preferencia la cerámica refractaria se elige entre carburos de metales, con la excepción de SiC, tales como HfC, ZrC, TiC, TaC y WC; mezclas de dichos carburos de metales entre ellos y mezclas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC; cerámicas compuestas de dichos carburos de metales entre ellos y cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC.
- 10 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cerámica que resiste a la oxidación se elige entre cerámicas de carburos, cerámicas de nitruros, cerámicas de boruros, cerámicas de óxidos, sus mezclas y cerámicas compuestas por las mismas; siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria; de preferencia la cerámica que resiste a la oxidación se elige entre SiC, TiN, ZrN, HfB₂, ZrB₂; sus mezclas y las cerámicas compuestas de las mismas.
- 15 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cerámica que resiste a la oxidación es de SiC y la cerámica refractaria es de HfC.
- 20 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las partículas de la primera capa, la tercera capa, la quinta capa y las capas de una cerámica que resiste a la oxidación eventuales preparadas en la etapa g) están constituidas por una misma cerámica, de preferencia de SiC; y la segunda capa, la cuarta capa y las capas de una cerámica refractaria eventuales preparadas en la etapa g) están constituidas por una misma cerámica, de preferencia de HfC.
- 25 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento refractario de protección contra la oxidación tiene un grosor de 4 nm a 1.000 μm, de preferencia de 10 nm a 600 μm.
- 30 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas b) a g) se realizan todas en continuo en un mismo reactor de deposición química en fase de vapor CVD o de infiltración química en fase de vapor CVI; de preferencia las etapas b) a g) se realizan todas a una misma presión de 0,5 a 50 kPa, por ejemplo de 5 kPa, y a una misma temperatura de 700 a 1.500 °C, por ejemplo de 1.000 °C.
- 35 15. Recubrimiento refractario multicapa de protección contra la oxidación, que comprende la sucesión de capas siguientes:
- 40 - una primera capa constituida por partículas de una cerámica que resiste a la oxidación, comprendiendo dichas partículas una mayoría de fibras cortas de una cerámica que resiste a la oxidación;
- una segunda capa de una cerámica refractaria que recubre la primera capa de manera totalmente homogénea, fibra a fibra y sin dejar porosidades;
- 45 - una tercera capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- eventualmente, una cuarta capa de una cerámica refractaria;
- 50 - eventualmente, una quinta capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- eventualmente, una sucesión repetida de 1 a 100 veces, de preferencia de 1 a 50 veces, de una capa de cerámica refractaria y de una capa de una cerámica que resiste a la oxidación;
- 55 presentando dicho recubrimiento una microestructura tridimensional hasta la tercera capa o hasta la quinta capa eventual; siendo la cerámica que resiste a la oxidación diferente de la cerámica refractaria.
16. Pieza de al menos un material susceptible de oxidarse, recubierto sobre al menos una de sus superficies con un recubrimiento refractario multicapa de protección contra la oxidación según la reivindicación 15.

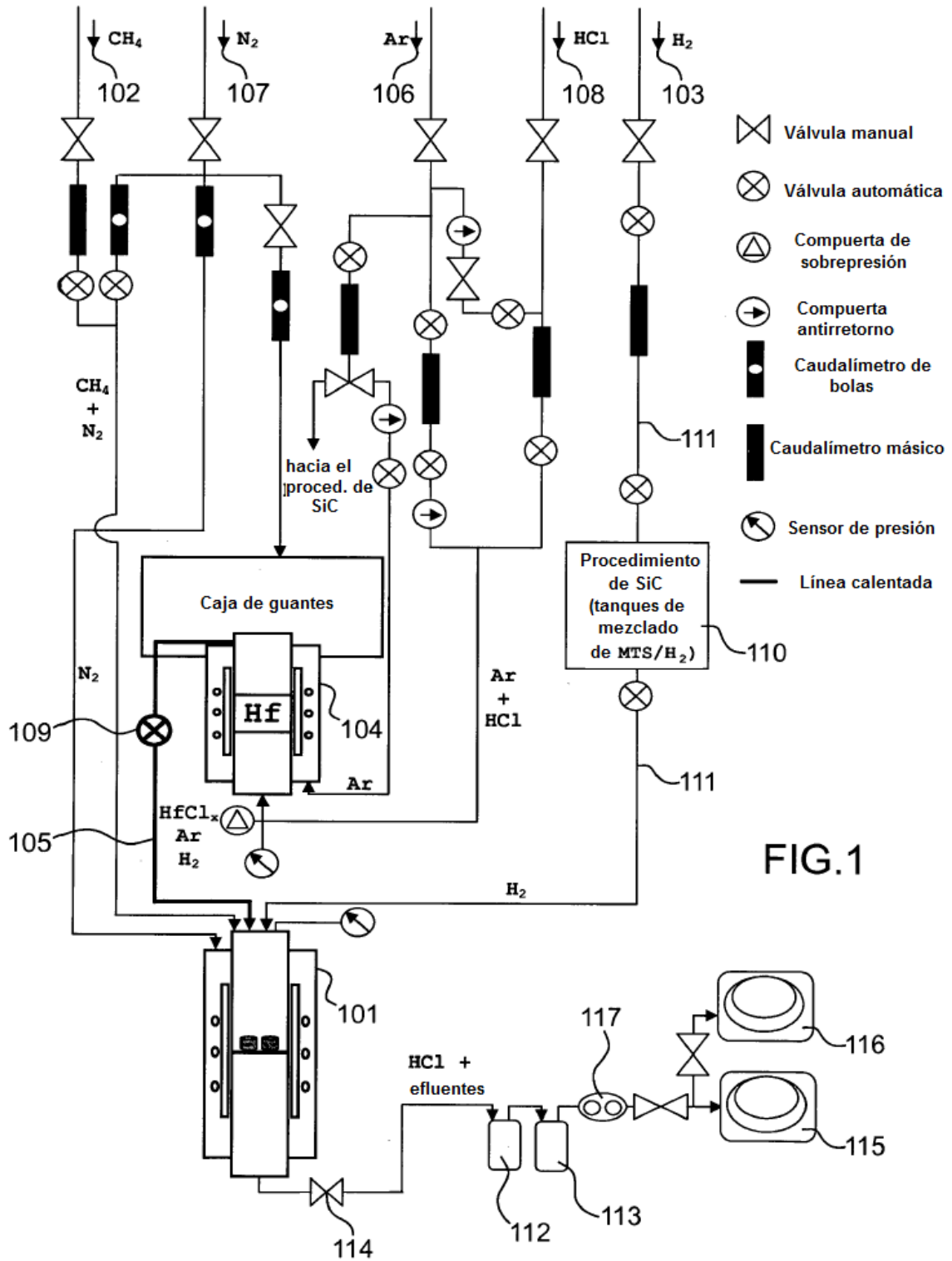


FIG.1

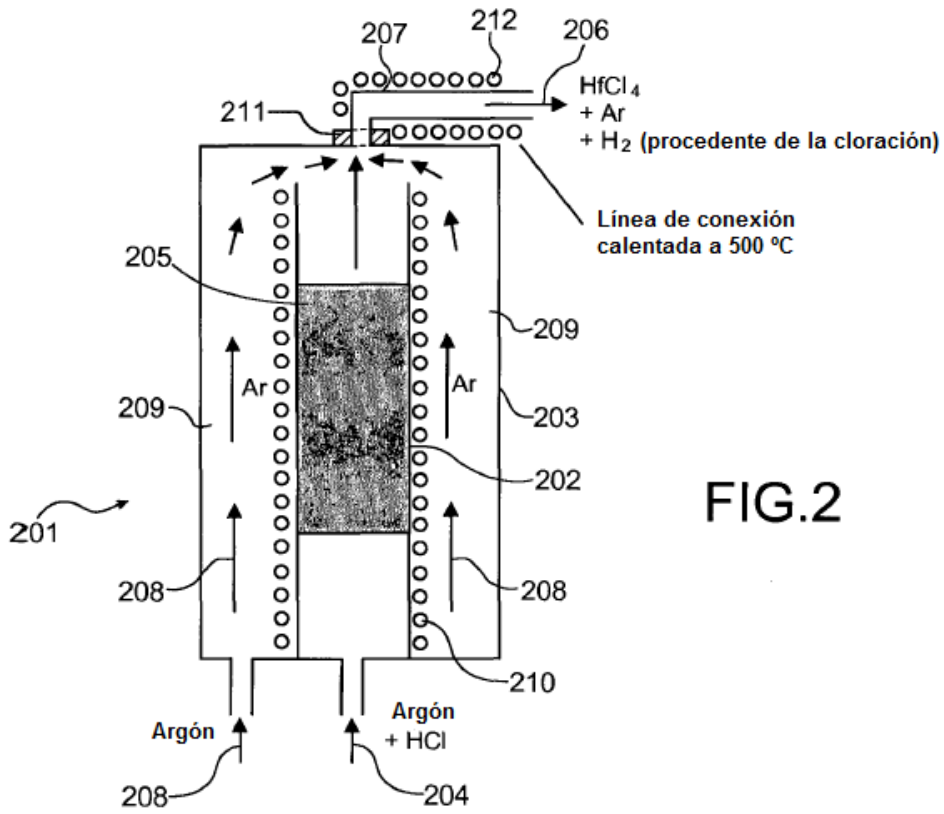


FIG.2

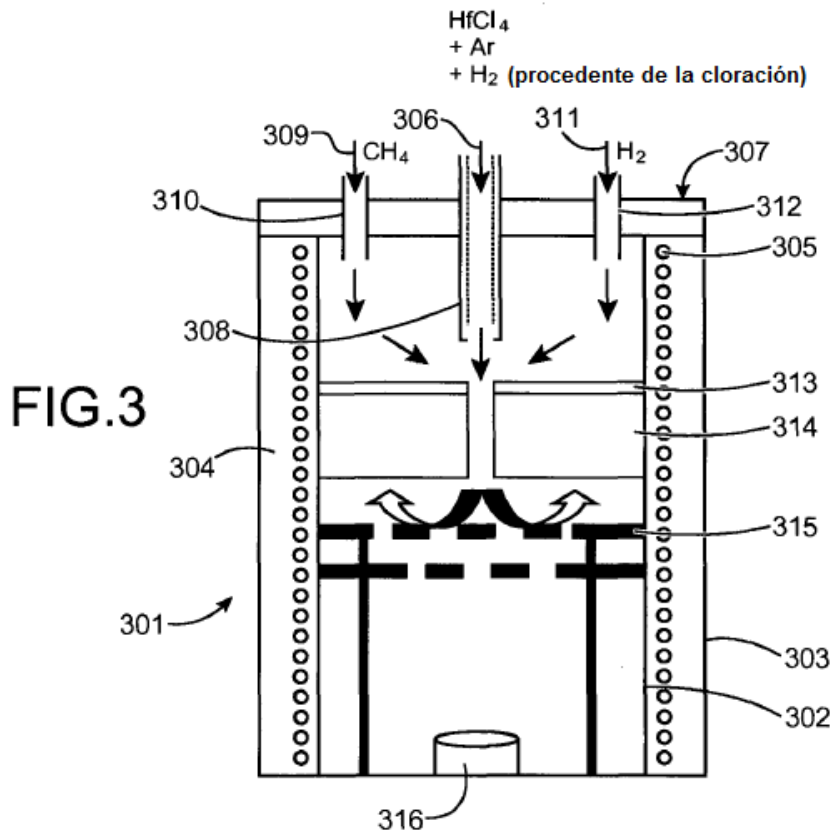


FIG.3

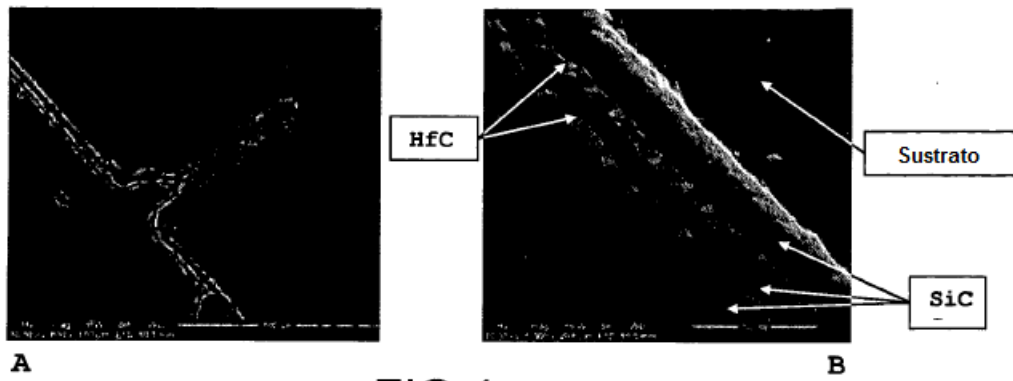


FIG.4

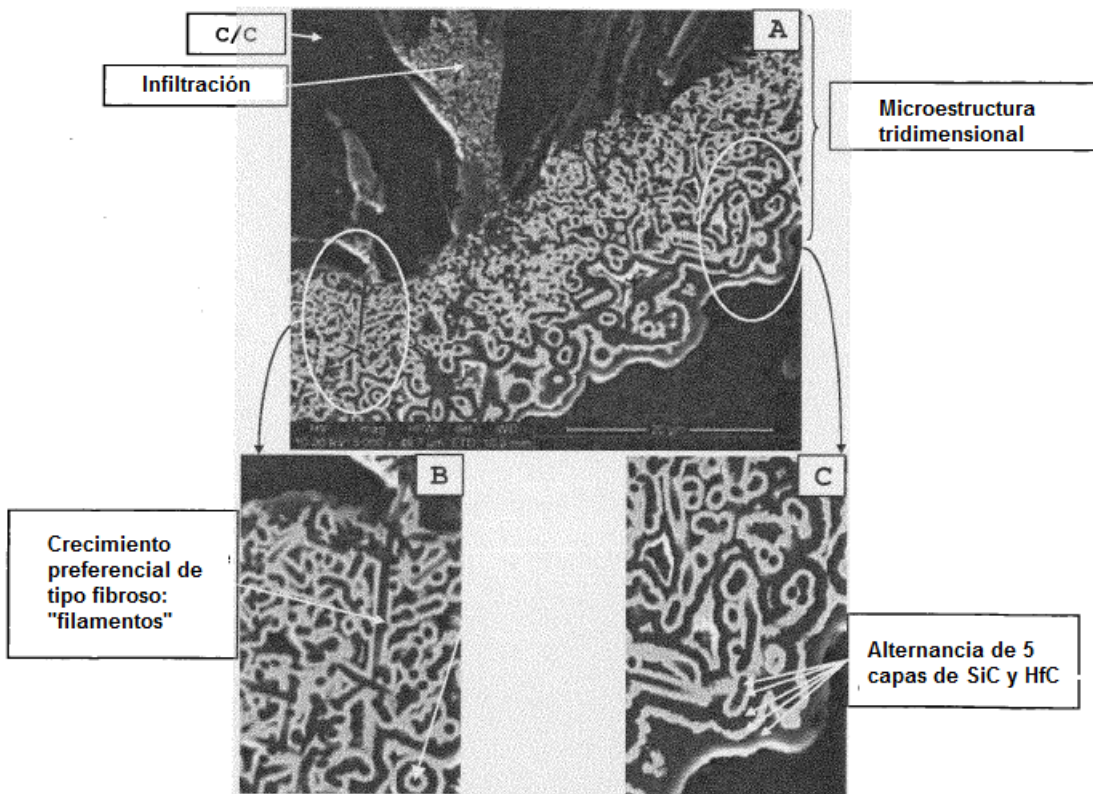


FIG.5

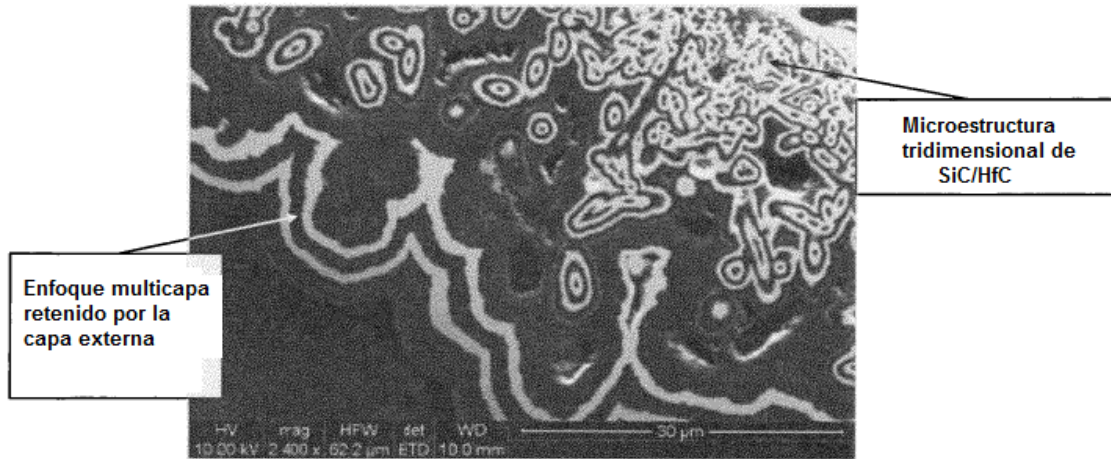


FIG.6

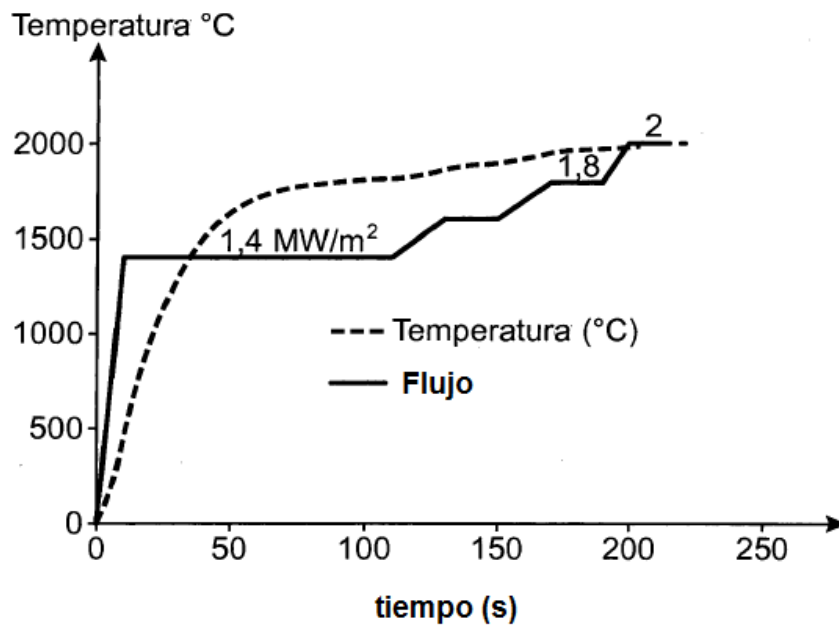


FIG.7

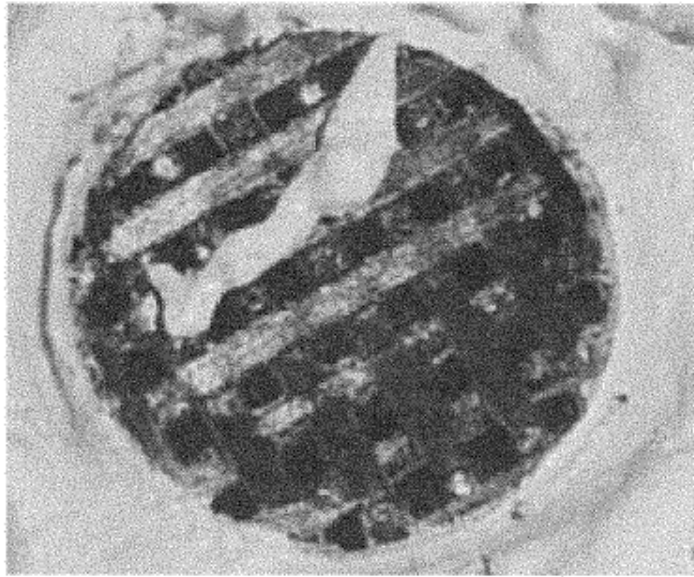


FIG.8

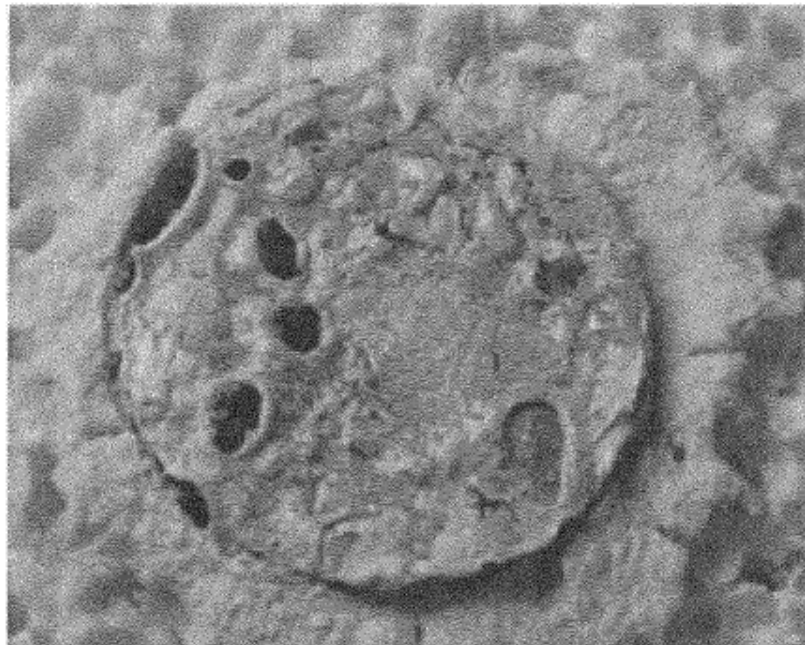


FIG.9