

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 742**

51 Int. Cl.:

C25D 5/18	(2006.01)
C25D 15/02	(2006.01)
C25D 21/12	(2006.01)
C25D 21/14	(2006.01)
C25D 5/20	(2006.01)
C25D 5/50	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2010 PCT/US2010/001677**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10144145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10737391 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2440692**

54 Título: **Recubrimientos y revestimientos funcionalmente graduados para la protección contra la corrosión y las altas temperaturas**

30 Prioridad:

11.06.2009 US 186057 P

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

09.10.2017

73 Titular/es:

**MODUMETAL, LLC (100.0%)
1443 N. Northlake Way
Seattle, WA 98103, US**

72 Inventor/es:

**LOMASNEY, CHRISTINA;
WHITAKER, JOHN D.;
FLINN, BRIAN;
BORDIA, RAJENDRA, KUMAR y
UNGER, JESSE, A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 636 742 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

Recubrimientos y revestimientos funcionalmente graduados para la protección contra la corrosión y las altas temperaturas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional estadounidense n.º 61/186.057, presentada el 11 de junio de 2009, titulada 'Recubrimientos y revestimientos funcionalmente graduados para la protección contra la corrosión y las altas temperaturas'.

10 Se describe un proceso para la deposición de materiales y estructuras funcionalmente graduados para la fabricación de materiales que poseen el rendimiento de resistencia a la corrosión y las altas temperaturas de cerámicas y vidrios mientras que, al mismo tiempo, eliminan los desemparejamientos comunes encontrados cuando se aplican a metal estructural o sustratos de compuestos. Un ejemplo de la estructura de un recubrimiento funcionalmente graduado se muestra en la Figura 1. Un ejemplo de la estructura de recubrimiento funcionalmente graduado se aplica a un tubo se muestra en la Figura 2.

15 La deposición electrolítica describe la deposición de recubrimientos metálicos sobre metal u otros sustratos conductores y puede usarse para depositar materiales metálicos y/o cerámicos mediante métodos electrolíticos y electroforéticos. Véanse, por ejemplo, el documento DE 10 301 135 B4 y Low y col., Surface & Coating Technology, 20 (2006) 371-378. La electrodeposición, que es un método de bajo coste para la formación de un recubrimiento denso y cualquier sustrato conductor y que puede usarse para depositar imprimadores orgánicos (es decir, tecnología de «cataforesis» y recubrimientos cerámicos.

20 Las realizaciones descritas en el presente documento incluyen métodos y materiales utilizados en la fabricación de recubrimientos o revestimientos funcionalmente graduados para al menos una de protección contra la corrosión, tribológica y a las altas temperaturas de un sustrato subyacente. La tecnología descrita en el presente documento también se dirige a artículos que incluyen un recubrimiento resistente al desgaste, resistente a la corrosión y resistente a las altas temperaturas que incluye una matriz funcionalmente graduada.

25 La presente invención se dirige a un método para la producción de un recubrimiento funcionalmente graduado, que comprende:

- (a) exponer un mandril o un sustrato que va a recubrirse a un electrolito que contiene uno o más iones metálicos, y que contiene una o más partículas de polímero precerámico;
- 30 (b) aplicar una corriente eléctrica para depositar electrolíticamente el uno o más metales y depositar electroforéticamente la una o más partículas de polímero precerámico, y cambiar en el tiempo una o más de: una amplitud de la corriente eléctrica, una amplitud de una potencia eléctrica, una temperatura electrolítica, una concentración relativa de iones metálicos o partículas en el electrolito, o una agitación electrolítica, para cambiar una relación del uno o más metales respecto a la una o más partículas de polímero precerámico en la composición electrodepositada; y
- 35 (c) promover el crecimiento del recubrimiento funcionalmente graduado hasta que se logre un espesor deseado del recubrimiento, variándose la composición electrodepositada en todo el espesor deseado del recubrimiento.

La presente invención se dirige además a un recubrimiento funcionalmente graduado, que comprende:

- una primera zona interior de metal; y
- una segunda zona exterior de polímero precerámico,
- 40 en el que se dispone una zona no discreta entre la primera zona y la segunda zona, siendo la zona no discreta una combinación de la primera zona y la segunda zona. Asimismo, la presente invención se dirige además a un artículo que comprende el recubrimiento funcionalmente graduado.

Las realizaciones de la presente invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

45 Una realización proporciona un método que permitirá el crecimiento controlado de una matriz funcionalmente graduada de metal y polímero o metal y cerámica sobre la superficie de un sustrato, que puede corroerse, o de otra manera degradarse, tal como un metal.

50 Otra realización proporciona un método que incluye la deposición electroforética de relaciones controladas de prepolímero cerámico y agentes de expansión a escala atómica para formar una cerámica (después de la pirólisis). Esta forma de deposición electroforética puede acoplarse después con deposición electrolítica para formar una estructura híbrida está funcionalmente graduada y cambia en la concentración de metal (electrolíticamente depositado) a cerámica, polímero o vidrio (electroforéticamente depositado).

Las realizaciones de los métodos descritos en este caso proporcionan un material de alta densidad, resistente a la

corrosión y al calor (por ejemplo, cerámica, vidrio, polímero) que se deposita sobre la superficie de un sustrato para formar un recubrimiento funcionalmente graduado de polímero:metal, cerámica:metal, o vidrio:metal. El resultado es un recubrimiento, de densidad, composición, dureza, conductividad térmica, resistencia al desgarre y/o resistencia a la corrosión controlados, que ha crecido directamente sobre una superficie.

- 5 El recubrimiento funcionalmente graduado preparado según los métodos divulgados en el presente documento puede ser resistente a la espalación debido a un desparejamiento en cualquiera de: coeficiente de expansión térmica, dureza, ductilidad, tenacidad, elasticidad u otra propiedad (en conjunto «propiedad de interfaz»), entre el sustrato y la cerámica, polímero, polímero precerámico (con o sin cargas) o vidrio (en conjunto «fase inerte») ya que el recubrimiento incorpora un material en la interfaz de sustrato, que coincide más estrechamente con la propiedad de interfaz del sustrato.

En general, los recubrimientos preparados según los métodos descritos en el presente documento son resistentes al desgaste, a la corrosión y/o al calor debido a la naturaleza dura, resistente a la abrasión, no reactiva y/o estable al calor de la fase inerte.

- 15 Las cerámicas derivadas de polímeros que incorporan cargas activas (por ejemplo, estaño, disiliciuro de titanio, y otros) para mejorar la densidad, han demostrado ser prometedoras como manera de procesar una diversidad de fases inertes, que son más densas que las cerámicas derivadas de polímeros que no incorporan estas cargas. Se han demostrado compuestos cerámicos derivados de polímero para aplicaciones, que incluyen resistencia a la oxidación y barreras térmicas, debido a su alta densidad y bajo volumen de poros abiertos (por ejemplo, la cerámica tiene menos del 1,5, 10, 20, 30, 40 o 50 por ciento de huecos en base al volumen). Véase, JD Torrey y RK Bordia, 20 Journal of European Ceramic Society 28 (2008) 253-257. Estas cerámicas derivadas de polímeros pueden depositarse electroforéticamente. La deposición electroforética es un proceso de dos etapas. En una primera etapa, se fuerza a que las partículas suspendidas en un líquido se muevan hacia uno de los electrodos mediante la aplicación de un campo eléctrico a la suspensión (electroforesis). En una segunda etapa (deposición), las partículas se acumulan en uno de los electrodos y forman un depósito consistente sobre el mismo. Puesto que la composición local del depósito está directamente relacionada con la concentración y composición de la suspensión en el momento de la deposición, el proceso electroforético permite un procesamiento continuo de materiales funcionalmente graduados. Las cerámicas derivadas de polímeros son el método usado en la producción comercial de fibras Nicalon® y Tiranno.

- 30 En las realizaciones, la tecnología de esta divulgación incluye el uso de procesos de deposición electroquímica para producir recubrimientos funcionalmente graduados de composición controlada a través del control químico y electroquímico de la suspensión inicial. Este proceso de deposición se denomina deposición electroforética y faradaica en capas (LEAF). Mediante el control de la composición y evolución de corriente durante el proceso de deposición, la LEAF proporciona los medios para elaborar composiciones continuamente graduadas y graduadas por etapas; véanse las Figuras y las gráficas de referencia que muestran la dependencia de Ni y Si en función de la química de solución y la densidad de corriente. El control de la evolución de corriente y la dirección del campo eléctrico también ofrece la posibilidad de orientar los polvos anisotrópicos permitiendo un control íntimo tanto de la densidad como de la morfología de la fase inerte (por ejemplo, el contenido y la organización de materiales añadidos de cerámica, polímero o vidrio incorporados en un recubrimiento funcionalmente graduado electrodepositado). Por ejemplo, en una realización, mediante el control de la evolución de corriente y la dirección del campo eléctrico en una solución que incluye polímero precerámico, la densidad resultante de cerámica puede variar a través de los recubrimientos para producir una morfología variable de la composición cerámica/metal.

Descripción breve de los dibujos

- La Figura 1 es una ilustración de un material funcionalmente graduado.
 La Figura 2 es una ilustración de un tubo en base al material funcionalmente graduado mostrado en la Figura 1.
 45 La Figura 3 es una gráfica que ilustra la pérdida de masa de un sustrato por área con el paso del tiempo para varios materiales expuestos a ácido sulfúrico concentrado a 200 °C.
 La Figura 4 ilustra la pirólisis controlada de carga activa.
 La Figura 5 ilustra el proceso de deposición electroforética LEAF sobre una malla de fibra.
 La Figura 6 ilustra la concentración de Si y níquel en los depósitos hallados por el cambio de la densidad de corriente. Si es el elemento más a la izquierda de cada par de gráfico de barras y el níquel el elemento más a la derecha de cada par de gráfico de barras medido a una densidad de corriente específica.
 La Figura 7 ilustra la concentración de Ni en los aumentos de emulsión de izquierda a derecha. Si es el elemento más a la izquierda de cada par de gráfico de barras y el níquel el elemento más a la derecha de cada par de gráfico de barras preparado con la concentración de solución de níquel indicada.
 55 La Figura 8 es una SEM de una suspensión de polímero precerámico con carga de SiC en las fibras de SiC.
 La Figura 9 es una imagen de SEM de la superficie de fractura de haz cerámico recubierto por inmersión reticulada a 260 °C durante 2 horas.

Descripción detallada

Las cerámicas derivadas de polímeros han demostrado ser prometedoras como manera novedosa para procesar las cerámicas de baja dimensión, incluyendo matrices, fibras y recubrimientos. Se han demostrado compuestos cerámicos derivados de polímero para aplicaciones que incluyen barreras de oxidación, debido a su alta densidad y bajo volumen de poros abiertos. Véase, Torrey y RK Bordia, Journal of European Ceramic Society 28 (2008) 253-257.

La pirólisis controlada de carga activa (AFCoP), de cerámicas derivadas de polímero, ofrece muchos beneficios sobre los métodos de procesamiento de cerámica tradicionales que incluye:

- forma líquida con baja temperatura de reticulación
- reactivos de alta pureza
- composición ajustable, microestructura, nanoestructuras y propiedades
- capacidad para producir fases cristalina y beta-SiC

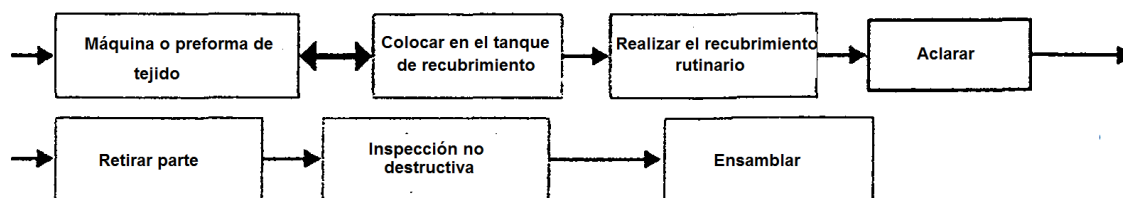
Las cerámicas derivadas de polímeros se ven afectadas por determinadas limitaciones de rendimiento. Una de tal limitación es la aparición de contracción de volumen (hasta el 50 %, tras la sinterización). Para evitar esto, y con el fin de aumentar la densidad de matrices de PDC, se emplea el proceso de AFCoP, tal como se muestra en la Figura 4.

Para producir matrices cerámicas totalmente densas, se puede ocluir el aditivo de carga activa en el polímero líquido antes del moldeo y la sinterización. Durante la sinterización, este aditivo actúa como agente de expansión, dando como resultado una parte totalmente densa con pérdida de volumen casi cero (por ejemplo, no hay huecos presentes). Las cargas activas incluyen Si, Al, Ti y otros metales, que en la pirólisis forman SiC, Al₂O₃ o TiSi₂, por ejemplo. Una de las limitaciones de este proceso, tal como se pone en práctica actualmente, es la reactividad limitada de las cargas. En muchos casos, debido a limitaciones cinéticas, incluso para los polvos más finos disponibles, la conversión de carga es incompleta. Tal como se mostrará en los procesos descritos en el presente documento, la «carga» reactiva y el polímero se mezclarán a escala molecular, conduciendo a una conversión altamente eficaz de la carga a la fase de producto.

Las cerámicas derivadas de polímeros y, en particular, las cerámicas de AFCoP, han demostrado ser prometedoras como manera novedosa para procesar una diversidad de formas de cerámicas, incluyendo matrices, fibras y recubrimientos. Se han demostrado los compuestos cerámicos derivados de polímero para aplicaciones, que incluyen resistencia a la oxidación y barreras térmicas, debido a su alta densidad y bajo volumen de poros abiertos. Véase, JD Torrey y RK Bordia, Journal of European Ceramic Society 28 (2008) 253-257. En algunas realizaciones de esta divulgación, el concepto de AFCoP y el proceso de deposición LEAF se combinan para permitir una capacidad de producción que puede producir compuestos y partes de SiC_f/SiC ajustables, de bajo coste, y de rendimiento ultra alto.

El proceso de producción de deposición electroforética y faradaica en capas (LEAF) empleado en el presente documento permite la producción de bajo coste de matrices cerámicas ajustadas. Un esquema de una realización del proceso descrito en el Esquema A.

Esquema A



Partiendo de los polvos de SiC y la fibra, una primera parte del proceso de LEAF consiste en la deposición directa de polvos de SiC, las emulsiones de polímero precerámico (incluyendo las cargas activas) o una combinación de estos sobre la fibra de SiC. La deposición electroforética es un proceso de dos etapas. En una primera etapa, se fuerza a que las partículas suspendidas en un líquido se muevan hacia uno de los electrodos mediante la aplicación de un campo eléctrico a la suspensión (electroforesis). En una segunda etapa (deposición), las partículas se acumulan en uno de los electrodos y forman un depósito consistente sobre el mismo. Puesto que la composición local del depósito está directamente relacionada con la concentración y composición de la suspensión en el momento de la deposición, el proceso electroforético permite el procesamiento continuo de materiales funcionalmente graduados.

Puede emplearse una diversidad de sustratos para preparar la composición descrita en el presente documento. En

una realización, las composiciones se preparan mediante el proceso de deposición electroforética LEAF indicado anteriormente sobre la malla de fibra, tal como se ilustra en la Figura 5.

5 El proceso de LEAF ofrece la capacidad de producir de manera fiable cerámicas de composición controlada de color verde (aún no sinterizadas) a través del control químico y electroquímico de la suspensión inicial. Mediante el conformado de la fibra de partida, que sirve como mandril, la LEAF proporciona un medio para fabricar partes independientes de geometría compleja, y materiales híbridos y ajustados con resistencia.

10 Mediante el control de la composición y la evolución de corriente durante el proceso de deposición, la LEAF proporciona los medios para elaborar composiciones continuamente graduadas y graduadas por etapas. El control de la evolución de corriente y la dirección del campo eléctrico ofrece la posibilidad de orientar los polvos anisotrópicos permitiendo un control íntimo tanto de la densidad como de la morfología del depósito de cerámica.

15 El espesor de capa puede controlarse mediante, entre otras cosas, la aplicación de corriente en el proceso de electrodeposición. En algunas realizaciones, la densidad de corriente puede variar dentro del intervalo entre 0,5 y 2.000 mA/cm². También son posibles otros intervalos de densidades de corriente, por ejemplo, una densidad de corriente puede variar dentro del intervalo entre aproximadamente 1 y 20 mA/cm²; aproximadamente 5 y 50 mA/cm²; aproximadamente 30 y 70 mA/cm²; 0,5 y 500 mA/cm²; 100 y 2.000 mA/cm²; superior a aproximadamente 500 mA/cm²; y aproximadamente 15 y 40 mA/cm² en base al área superficial del sustrato o mandril que va a recubrirse. En algunas realizaciones, la frecuencia de las formas de onda puede ser de aproximadamente 0,01 Hz a aproximadamente 50 Hz. En otras realizaciones, la frecuencia puede ser de: aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 Hz; 0,02 a aproximadamente 1 Hz o de aproximadamente 2 a 20Hz; o de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 Hz.

En algunas realizaciones, la potencia eléctrica empleada para preparar los recubrimientos está en el intervalo de 5 V y 5.000 V. En otras realizaciones, la potencia eléctrica está dentro del intervalo seleccionado de 5 y 200 V; aproximadamente 50 y 500 V; aproximadamente 100 y 1.000 V; 250 y 2.500 V; 500 y 3.000 V; 1.000 y 4.000 V; y 2.000 y 5.000 V.

25 Además de la deposición electroforética directa de prepolímeros de SiC sobre las fibras de SiC, los estudios también han demostrado la codeposición de aditivos de densificación. Esto es similar al proceso de AFCoP descrito anteriormente. Estos aditivos de carga activa permiten la densificación de baja temperatura sin ningún perjudicial sobre las fibras, ya que muchos aditivos de densificación pueden sinterizarse bien por debajo de la temperatura de recristalización del SiC_f. Véase A.R. Boccaccini y col., Journal of European Ceramic Society 17 (1997) 1545-1550.

30 Mediante la combinación de estos aditivos en el proceso de LEAF, es posible producir matrices cerámicas de alta densidad y densidad graduada.

35 La gradación de densidad permite el diseño y el desarrollo de una interfaz altamente optimizada de fibra de SiC:matriz de SiC. La gradación de densidad proporciona un medio para equilibrar la optimización de la resistencia de interfaz, manteniendo al mismo tiempo una alta densidad y, en algunas realizaciones, una matriz herméticamente sellada e impermeable a los gases. La impermeabilidad a los gases es especialmente importante en la protección contra la corrosión cuando un alto nivel de difusión de gas a través del recubrimiento puede dar lugar a un ataque de sustrato. El proceso de LEAF permite el control y la gradación de la densidad de manera que una zona de alta densidad cercana al sustrato puede proteger al sustrato del ataque, mientras que una zona de baja densidad cercana al sustrato puede reducir la conductividad térmica del recubrimiento.

40 Se cree que es posible unir cerámicas no de óxido usando polímeros precerámicos con cargas activas en base al trabajo de Bordia. Véase, JD Torrey y RK Bordia, Journal of European Ceramic Society 28 (2008) 253-257. Con respecto a las realizaciones descritas en el presente documento, el refinamiento de la microestructura de cerámica unida mediante los procesos de LEAF conduce a resistencias de enlace más altas en una realización de la tecnología, una composición de muestra puede controlarse mediante el control de la tensión. De manera específica, mediante la transición lenta de un régimen de deposición electrolítica de baja tensión a un régimen de deposición electroforética de alta tensión, puede ser posible crear un material funcionalmente graduado que cambie gradualmente de metal a cerámica o polímero. Se podría lograr lo mismo mediante el control de la corriente para depositar de manera selectiva una especie de tipo iónico (metal) y/o una especie de partículas cargadas (fase inerte). Para crear un material compuesto de SiC funcionalmente graduado de metal:cerámica aumentaría de manera significativa la resistencia a la corrosión, la resistencia al desgaste, la tenacidad, la durabilidad y la estabilidad de temperatura de una estructura recubierta de cerámica.

55 En otra realización, la composición de recubrimiento puede estar funcionalmente graduada mediante la modificación de la concentración de metal en la solución electrolítica durante la deposición electroquímica. Este enfoque proporciona un medio adicional para controlar la composición del recubrimiento funcionalmente graduado, y permite que se produzca la deposición a tensiones y densidades de corriente inferiores, lo que produce una mejor calidad en los compuestos depositados. El sistema de emulsión catódica estándar, en el que las partículas de emulsión

comprenden polímero, polímero precerámico, cerámica o una combinación de los mismos, puede ajustarse mediante la adición de cantidades mayores de níquel a la solución. Esta realización se describe en el Ejemplo n.º 3.

5 En otras realizaciones, esta divulgación proporciona un recubrimiento resistente a la corrosión, que cambia de composición a lo largo de su profundidad, de una concentración alta de metal en la interfaz con el sustrato a la que se aplica a una fase inerte en la superficie.

En otra realización, la presente divulgación proporciona un recubrimiento resistente al calor, que cambia de composición a lo largo de su profundidad, de una concentración alta de metal en la interfaz con el sustrato a la que se aplica a una fase inerte en la superficie.

10 Tal como se usa en el presente documento «fase inerte» significa cualquier polímero, cerámica, polímero precerámico (con o sin cargas) o vidrio, que puede depositarse electroforéticamente. Esta fase inerte puede incluir Al_2O_3 , SiO_2 , TiN , BN , Fe_2O_3 , MgO , y TiO_2 , SiC , TiO , TiN , polímeros de silano, polihidrirometilsilazano y otros.

15 En algunas realizaciones, las partículas de cerámica pueden incluir uno o más óxidos de metal que pueden seleccionarse de Zr_xO_x , YtO_x , Al_xO_x , SiO_x , Fe_xO_x , TiO_x , MgO en el que $x=1-4$, y pueden incluir óxidos de metal mixtos con la estructura M_xY , en la que M es un metal e Y es Zr_xO_x , YtO_x , Al_xO_x , SiO_x , Fe_xO_x , TiO_x , MgO . En otra realización, M se selecciona de Li, Sr, La, W, Ta, Hf, Cr, Ca, Na, Al, Ti, Zr, Cs, Ru, y Pb.

20 Tal como se usa en el presente documento, «metal» significa cualquier metal, aleación de metal u otro compuesto que contiene un metal. Estos metales pueden comprender uno o más de Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg y Cr. En las realizaciones en las que se depositan metales, el porcentaje de cada metal puede seleccionarse de manera independiente. Los metales individuales pueden estar presentes en aproximadamente el 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 o 100 por ciento de la especie/composición electrodepositada.

25 En otras realizaciones, el recubrimiento puede tener un espesor de recubrimiento que varía según las propiedades del material que se va a proteger mediante el recubrimiento, o según el entorno al que se somete el recubrimiento. En algunas realizaciones, el recubrimiento puede variar de 0,2 y 250 milímetros, y en otras realizaciones, el intervalo puede variar de 0,2 a 25 milímetros, 25 a 250 milímetros, o puede ser superior a aproximadamente 25 milímetros e inferior a aproximadamente 250 milímetros. En otras realizaciones adicionales, el espesor de recubrimiento puede variar de 0,5 a 5 milímetros, 1 a 10 milímetros, 5 a 15 milímetros, 10 a 20 milímetros, y 15 a 25 milímetros. En otras realizaciones adicionales, el espesor global del recubrimiento funcionalmente graduado puede variar considerablemente tal como, por ejemplo, entre 2 micrómetros y 6,5 milímetros o más. En algunas realizaciones, el espesor global del recubrimiento funcionalmente graduado también puede estar entre 2 nanómetros y 10.000 nanómetros, 4 nanómetros y 400 nanómetros, 50 nanómetros y 500 nanómetros, 100 nanómetros y 1.000 nanómetros, 1 micrómetro a 10 micrómetros, 5 micrómetros a 50 micrómetros, 20 micrómetros a 200 micrómetros, 200 micrómetros a 2 milímetros (mm), 400 micrómetros a 4 mm, 200 micrómetros a 5 mm, 1 mm a 6,5 mm, 5 mm a 12,5 mm, 10 mm a 20 mm, 15 mm a 30 mm.

35 Los recubrimientos funcionalmente graduados descritos en el presente documento están disponibles para el recubrimiento de una diversidad de sustratos que son susceptibles al desgaste y a la corrosión. En una realización, los sustratos son particularmente adecuados para el recubrimiento de sustratos preparados de materiales que pueden corroerse y desgastarse tales como hierro, acero, aluminio, níquel, cobalto, hierro, manganeso, cobre, titanio, aleaciones de los mismos, compuestos reforzados y similares.

40 Los recubrimientos funcionalmente graduados descritos en el presente documento pueden emplearse para la protección contra numerosos tipos de corrosión, incluyendo, pero sin limitación, la corrosión causada por la oxidación, reducción, tensión (corrosión por tensión), disolución, descincificación, ácido, base, sulfuración y similares.

45 Los recubrimientos funcionalmente graduados descritos en el presente documento pueden emplearse para la protección contra la degradación térmica. En una realización, los recubrimientos tendrán una conductividad térmica inferior a los sustratos (por ejemplo, las superficies de metal) a los que se aplican.

50 Los recubrimientos descritos en el presente documento pueden emplearse para la protección contra numerosos tipos de corrosión, incluyendo, pero sin limitación, la corrosión causada por la oxidación, reducción, tensión (corrosión por tensión), disolución, descincificación, ácido, base, sulfuración y similares. En una realización, los recubrimientos son resistentes a la acción de ácidos minerales fuertes, tales como ácidos sulfúricos, nítricos y clorhídricos.

Ejemplos

Ejemplo 1. La preparación de un recubrimiento funcionalmente graduado que comprende una fase inerte y un metal formado utilizando una combinación de deposición electrolítica (faradaica) y electroforética incluye las siguientes etapas:

- 5
 1. adquirir el material de sustrato deseado y cortarlo hasta que tenga su tamaño adecuado
 2. pulir el sustrato en una pulidora circular usando tres etapas para lograr un acabado 600 Grit
 - a. 120 Grit
 - b. 420 Grit
 - c. 600 Grit
- 10
 3. moler por atrición el polvo de TiSi_2 durante 10 horas o más
 - a. añadir isopropanol al polvo de TiSi_2 para ayudar en la trituration
 - b. cuanto más largo sea el período de tiempo, menor será el tamaño de partícula
 - c. aclarar con isopropanol
 - d. secar a 100 °C durante 8 horas
- 15
 4. mezclar el polímero precerámico con el disolvente
 - a. polímero precerámico, polihidrometilsilazano (PHMS): 5,25 g
 - b. añadir al disolvente, n-octano: 6,25 ml
 - c. añadir una especie de metal electrodepositable (por ejemplo, Ni) a la suspensión
 - d. la relación de volumen total de suspensión:n-octano es 3:5
- 20
 5. mezclar el polvo de TiSi_2 al 30 % de volumen con PHMS de la Etapa 4 para crear la suspensión
 6. suspender en molino de bolas durante 4 horas con 200 perlas de vidrio 5/32" de diámetro
 7. disolver el catalizador de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en n-octano
 - a. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 2,63 mg
 - b. n-octano: 6,25 ml
- 25
 - c. combinar la mezcla con la suspensión
 8. introducir en molino de bolas para la completa suspensión de la etapa 7 durante 30 minutos
 9. recubrir por inmersión la suspensión sobre el sustrato preparado
 - a. sumergir el sustrato en la solución
 - b. aplicar una corriente para alterar la deposición electrolítica del contenido de metal del recubrimiento
 - c. aumentar la corriente para alterar la deposición electroforética del contenido de cerámica del recubrimiento
 - d. unir el sustrato al cabezal de Instron
 - e. opcionalmente, sumergir el sustrato en la solución y retirarlo a una velocidad de 50 cm/min
- 30
 10. reticular las muestras en aire húmedo
 - a. extraer los sustratos sumergidos en un recipiente cargado 1/5 con agua
 - b. temperatura: 150 °C
 - c. tiempo: 2 horas
- 35
 11. pirolizar las muestras sumergidas con flujo de aire
 - a. extraer las muestras de un soporte cerámico y colocarlas en el horno
 - b. velocidad de rampa: 2 °C/min
 - c. temperatura de mantenimiento: 800 °C
 - d. tiempo de mantenimiento: 2 horas
 - e. descenso de rampa: 2 °C/min
- 40
 12. retirar la muestra completada del horno.

En la Figura 3 se muestra la resistencia de un recubrimiento cargado con $TiSi_2$ y un recubrimiento no cargado a la degradación por ácido sulfúrico concentrado a 200 °C. Una muestra estándar de aleación 20 y acero inoxidable 316 se proporcionan para la referencia. El recubrimiento cargado mostró la menor pérdida de peso.

5 **Ejemplo 2.** Mejoras en la tenacidad empleando los procesos LEAF para incorporar un bajo contenido de aglutinante de metal en los compuestos

Con el fin de mejorar la tenacidad, los procesos de LEAF pueden incorporar un contenido bajo de un aglutinante de metal (por ejemplo, níquel en este Ejemplo) a los compuestos. Tal como se muestra en la Figura 6, la concentración de níquel en los depósitos puede controlarse mediante el cambio de la densidad de corriente empleada.

Ejemplo 3. Un recubrimiento funcionalmente graduado

10 Con el fin de crear un recubrimiento funcionalmente graduado, se añadió un baño de recubrimiento de níquel estándar a la emulsión de polímero en incrementos del 1 % en volumen hasta el 10 %.

A continuación, se expusieron las muestras a una corriente continua durante un período fijo. El baño se suspendió y se agitó al final de cada ensayo con el fin de asegurar una mezcla y suspensión de la solución adecuada.

15 Se confirmaron las observaciones obtenidas con la imagen óptica de las muestras mediante el análisis composicional por EDX. La composición de Ni del recubrimiento aumentaba a medida que aumentaba la concentración de Ni en la solución. Estos resultados demuestran una vez más la viabilidad de crear un material compuesto funcionalmente graduado de cerámica:metal mediante el control de la concentración de metal y de las fases inertes en el electrolito durante el proceso de deposición.

20 Además, los datos demostraron que el contenido de silicio en el depósito se mantiene constante a lo largo del tiempo. Este resultado era de esperar como resultado de la naturaleza orientada a la tensión de la deposición electroforética, y se usaron una densidad de corriente constante y tensiones similares. El sistema de emulsión de níquel puede optimizarse a través de la alteración de la concentración y la modulación de la corriente y la tensión para crear un material estructural adecuado que sea resistente a la corrosión, resistente al desgaste, resistente al calor y otras aplicaciones.

25 **Ejemplo 4.** El níquel, las partículas de polímero precerámico en base a siloxano y las partículas de SiC de cerámica se añaden a un electrolito orgánico. Se debe indicar que, en este caso, el polímero no se deposita como una emulsión, sino directamente como una laca. Se conectaron un cátodo y un ánodo a una fuente de alimentación. El sustrato se conectó al cátodo y los ánodos inertes se conectaron al ánodo. Se aplicó un potencial a través de los ánodos y el cátodo, cuyo potencial ascendió de una tensión baja (aproximadamente 5-100 V) a una tensión alta (aproximadamente 100-1.000 V). La tensión alta se mantuvo durante un período de tiempo. En una SEM de la estructura resultante, en la que las masas de color gris son las fibras de SiC, las zonas de color gris más oscuras son una matriz mixta de SiOC y SiC. El SiOC está presente debido al tratamiento térmico en un entorno en el que está presente oxígeno. Las zonas de color blanco son en las que el níquel fue capaz de infiltrarse en las grietas y reforzar la estructura del material.

35 La adición de las partículas de carga de SiC al polímero precerámico condujo a la densificación y al fortalecimiento de la muestra de ensayo reduciendo la contracción en la formación. El tamaño submicrónico de las partículas de carga facilitaron el flujo y la migración de la matriz alrededor de las fibras de SiC. La esquina superior derecha de la imagen contiene una vista ampliada de la interfaz alrededor de una fibra. Todos los huecos presentes se cargaron y se reforzaron mediante la deposición de metal de níquel.

40 El análisis de rotura de fibra se realizó en una selección de muestras que contenían la estructura de metal:SiC funcionalmente graduado para determinar las características de tenacidad y fractura de diversos haces de SiC. La tenacidad de la matriz de fibra puede determinarse a través de la inspección visual de la extracción de la fibra durante la fractura. Esto se observó en las imágenes por SEM de la superficie de fractura de un haz de cerámica recubierta por inmersión reticulada a 260 °C durante 2 horas.

45 Las descripciones anteriores de las realizaciones de métodos y composiciones son ilustrativas de la presente tecnología.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un recubrimiento funcionalmente graduado, que comprende:
 - (a) exponer un mandril o un sustrato que va a recubrirse a un electrolito que contiene uno o más iones metálicos, y que contiene una o más partículas de polímero precerámico;
 - 5 (b) aplicar una corriente eléctrica para depositar electrolíticamente el uno o más metales y depositar electroforéticamente la una o más partículas de polímero precerámico, y cambiar en el tiempo una o más de: una amplitud de la corriente eléctrica, una amplitud de una potencia eléctrica, una temperatura electrolítica, una concentración relativa de iones metálicos o partículas en el electrolito, o una agitación electrolítica, para cambiar una relación del uno o más metales respecto a la una o más partículas de polímero precerámico en la composición electrodepositada; y
 - 10 (c) promover el crecimiento del recubrimiento funcionalmente graduado hasta que se logre un espesor deseado del recubrimiento, variándose la composición electrodepositada en todo el espesor deseado del recubrimiento.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho electrolito comprende además una o más cargas de metal reactivas.
- 15 3. El método de las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además el tratamiento térmico del recubrimiento para causar la sinterización parcial o completa de un polímero precerámico aplicado a dicho mandril o sustrato mediante dicha aplicación de dicha corriente eléctrica.
4. El método de la reivindicación 3, en el que el tratamiento térmico tiene una temperatura de tratamiento térmico entre 200 °C y 1.300 °C.
- 20 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los polímeros precerámicos comprenden uno o más de: silóxidos, silanos, organosilanos, siloxanos, silsesquioxanos oligoméricos poliédricos, polidimetilsiloxanos, y polidifenilsiloxanos.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que las cargas de metal reactivas comprenden uno o más de: disiliciuro de titanio, disiliciuro de itrio, disiliciuro de níquel, disiliciuro de niobio, disiliciuro de tántalo, disiliciuro de vanadio, disiliciuro de cromo, y disiliciuro de molibdeno.
- 25 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho sustrato comprende hierro, acero, níquel, cobalto, titanio, cobre, manganeso, o aluminio.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que dicho sustrato comprende carbono, grafito, o un epoxi y dicho tratamiento térmico se lleva a cabo.
- 30 9. Un recubrimiento funcionalmente graduado electrodepositado, que comprende:
 - una primera zona interior de metal; y
 - una segunda zona exterior de polímero precerámico,
 - en el que se dispone una zona no discreta entre la primera zona y la segunda zona, siendo la zona no discreta una combinación de la primera zona y la segunda zona.
- 35 10. El recubrimiento funcionalmente graduado de la reivindicación 9, en el que dicha zona no discreta tiene un gradiente de concentración de metal que aumenta monotónicamente.
11. El recubrimiento funcionalmente graduado de la reivindicación 9, en el que dicha zona no discreta tiene un gradiente de concentración de metal que disminuye monotónicamente.
- 40 12. El recubrimiento funcionalmente graduado de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, después del tratamiento térmico a 200-1.300 °C, en el que dicho tratamiento térmico convierte el polímero precerámico en una cerámica y dicho recubrimiento funcionalmente graduado es resistente a la corrosión o sustancialmente resistente a la corrosión.
- 45 13. El recubrimiento funcionalmente graduado de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que dicho metal comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en: Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, y Cr.
14. El recubrimiento funcionalmente graduado de la reivindicación 12, en el que dicha cerámica comprende uno o más óxidos de metal, carburos, nitruros, o combinaciones de los mismos.

15. El recubrimiento funcionalmente graduado de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que el polímero precerámico comprende uno o más de: silóxidos, silanos, organosilanos, siloxanos, silsesquioxanos oligoméricos poliédricos, polidimetilsiloxanos, y polidifenilsiloxanos.

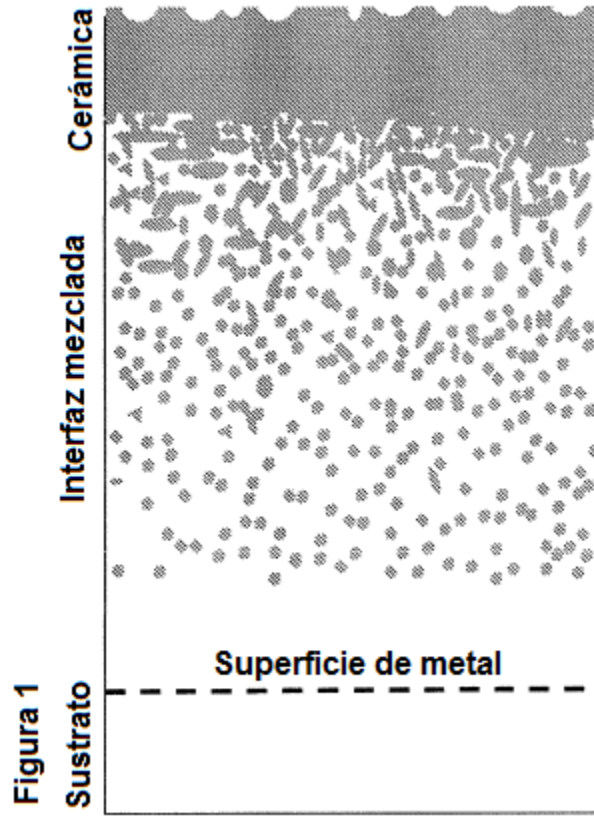
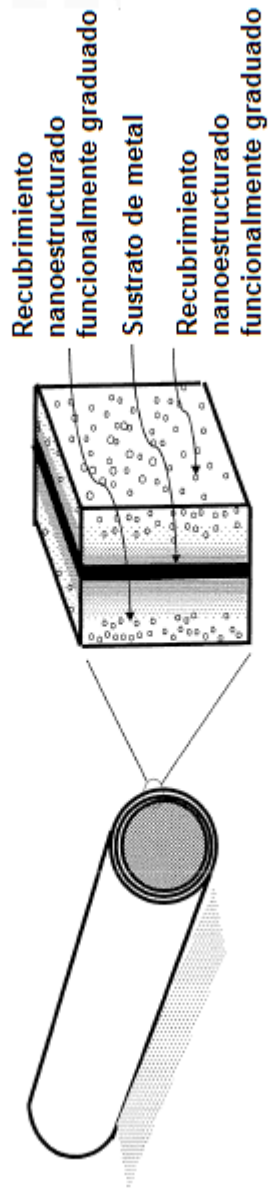


Figura 2



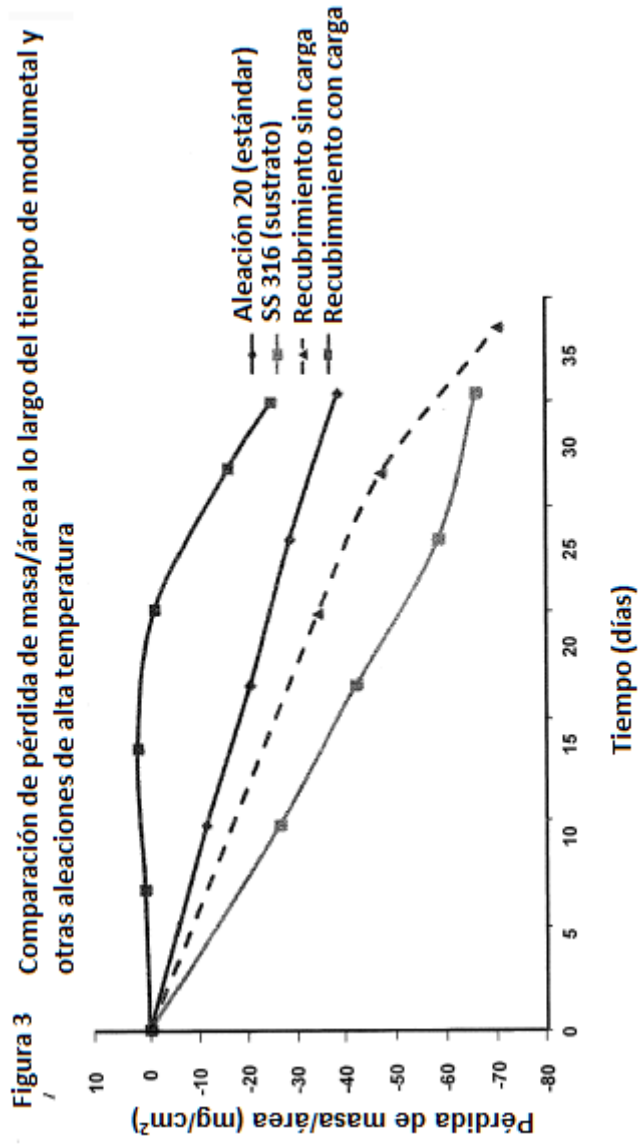
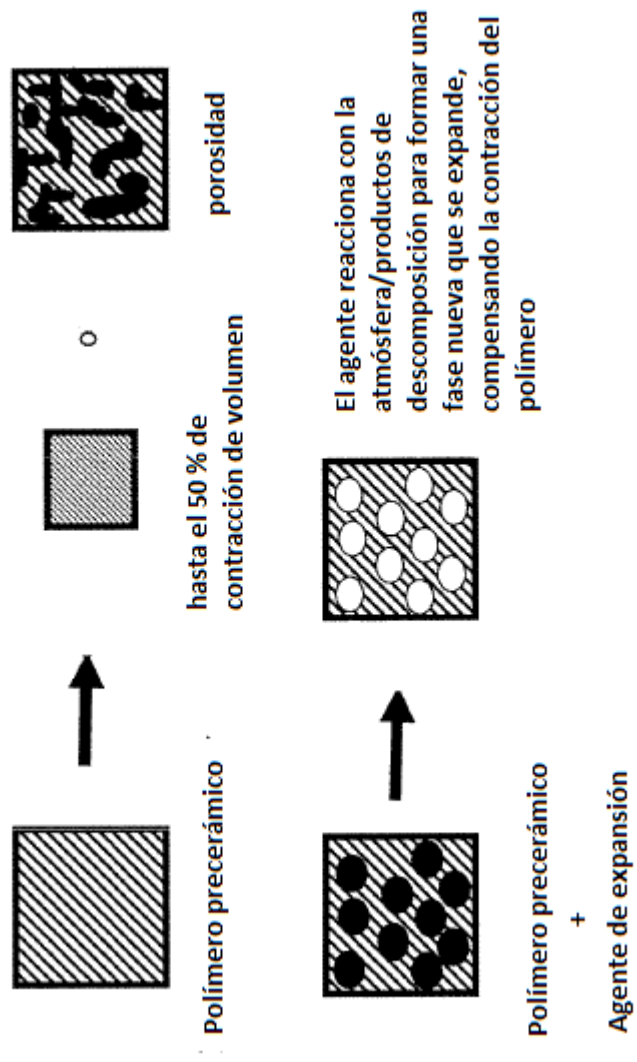


Figura 4



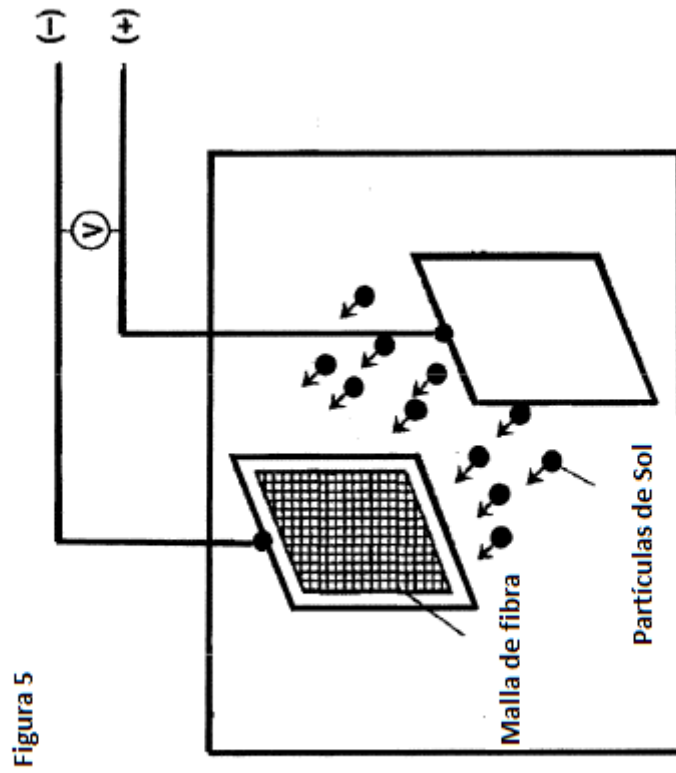


Figura 5

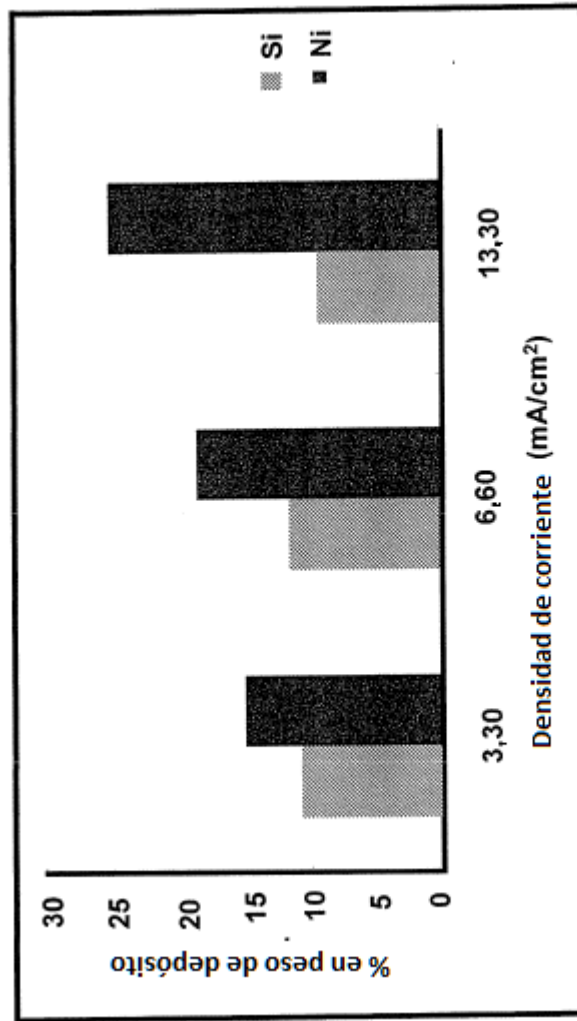


Figura 6. Densidad de corriente frente a la composición de depósito en el 6 % de emulsión de polímero de Ni

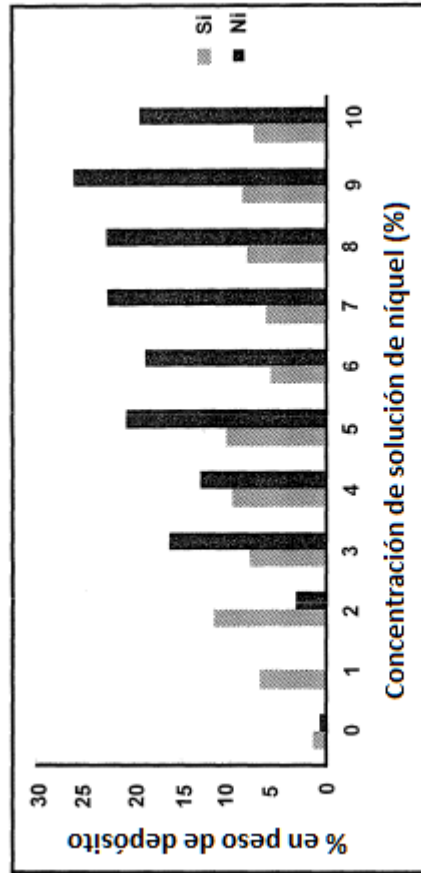


Figura 7. Concentración de metal en el depósito en función de la concentración de la solución

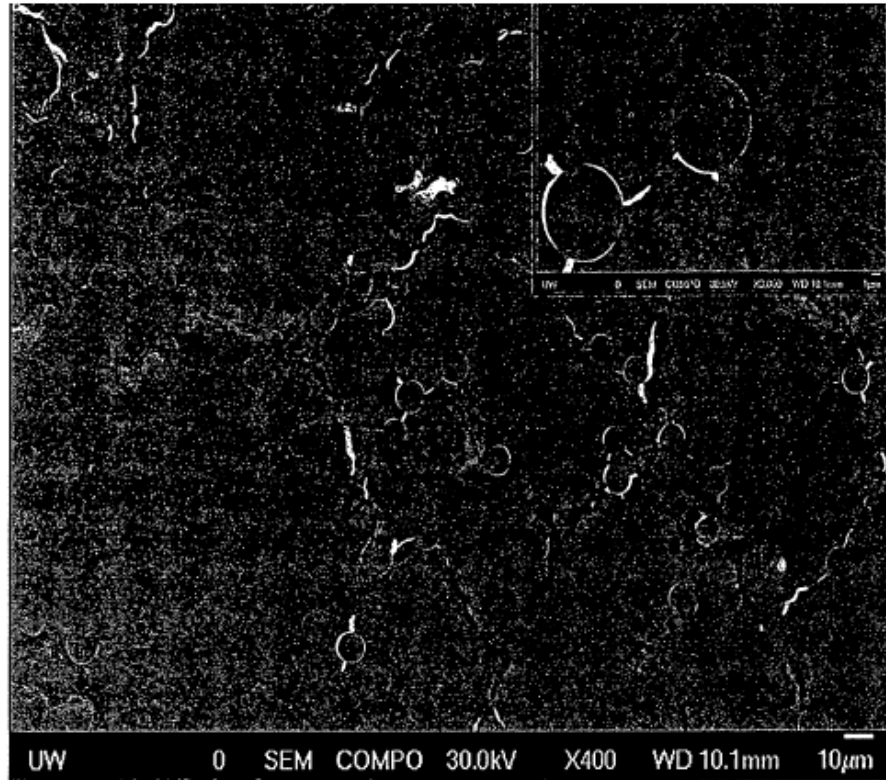


Figura 8 · Polímero precerámico a base de níquel/siloxano (SEM de la suspensión de polímero precerámico con la SEM de carga de SiC sobre fibras de SiC)
(PRIMERA IMAGEN DE SEM)

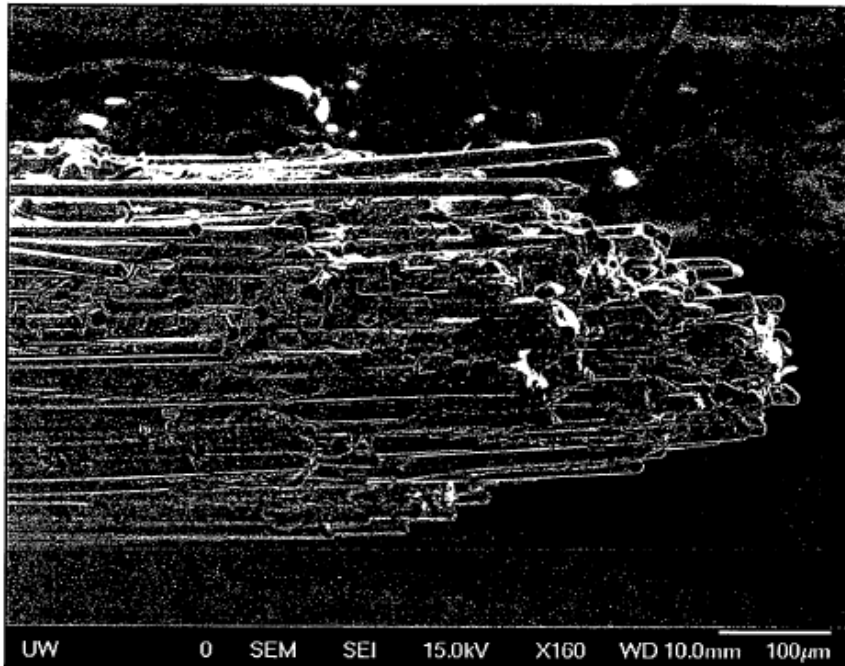


Figura 9
Una imagen de SEM de la superficie de fractura de un haz cerámico recubierto por inmersión reticulado a 260 °C durante 2 horas.

(PRIMERA IMAGEN DE SEM)