

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 698**

51 Int. Cl.:

**C04B 41/87** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2011 PCT/EP2011/068657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12055865**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2011 E 11778832 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2632877**

54 Título: **Procedimiento para revestir una pieza con un revestimiento de protección contra la oxidación**

30 Prioridad:

**25.10.2010 FR 1058711**

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

**04.12.2018**

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;  
BIANCHI, LUC y  
LE PETITCORPS, YANN**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 692 698 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 revestir una pieza con un revestimiento de protección contra la oxidación

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento para revestir una pieza con un revestimiento de protección contra la oxidación.

10 Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para revestir al menos una superficie de al menos una pieza con al menos un material susceptible de oxidarse, con un revestimiento de protección contra la oxidación.

El campo técnico de la invención se puede definir de forma general como el de la protección contra la oxidación o PAO.

15 El campo técnico de la invención es, concretamente, el de la protección contra la oxidación a alta temperatura, por lo general, a una temperatura superior a 1200 °C de materiales sensibles a la oxidación, tales como los materiales compuestos y especialmente los materiales compuestos de carbono/carbono.

20 **Estado de la técnica anterior**

Los materiales compuestos tales como los materiales compuestos de carbono/carbono (C/C) se conocen desde hace más de treinta años por su excelente comportamiento a temperatura y su resistencia a los choques térmicos. Conservan su solidez a la rotura y su módulo a temperaturas superiores a 2000 °C. Sin embargo, en el marco de un uso prolongado en un medio oxidante, pierden rápidamente todas sus propiedades mecánicas, y esto a partir de los 400 °C. Para mitigar este problema importante que tiene veinte años de antigüedad, se han puesto a punto materiales compuestos con matriz de SiC y fibras de C, inicialmente, después con fibras de SiC cuando estas últimas estuvieron disponibles en el mercado. Sin embargo, aunque los materiales compuestos de SiC/SiC o C/SiC presentan una mejor resistencia a la oxidación que los materiales compuestos C/C, no se pueden utilizar a temperaturas superiores a 1200 °C.

Los revestimientos de protección contra la oxidación de materiales de tipo C y, especialmente, de los materiales compuestos C/C pueden ser de diferentes tipos químicos.

35 Se distinguen especialmente los revestimientos a base de metales nobles, los revestimientos a base de fosfatos; los revestimientos a base de óxido de boro, boratos o boruros; los revestimientos a base de carburos.

Los autores se interesaron en primer lugar en los revestimientos a base de metales nobles.

40 Entre los metales nobles, el iridio es especialmente interesante como protector de la oxidación (PAO), debido a su temperatura de fusión elevada (2440 °C) y su muy baja permeabilidad al oxígeno de hasta aproximadamente 2100 °C.

45 Durante la década de los 60 del siglo pasado, el iridio se estudió especialmente en el marco del programa espacial estadounidense [1]. El principal problema que se suscita durante el uso de iridio para conseguir una PAO es la extrema volatilidad de los óxidos de iridio ( $\text{IrO}_2$  e  $\text{IrO}_3$ ).

Además, la diferencia en el coeficiente de dilatación entre el iridio y el carbono dificulta la obtención de un PAO adherente.

50 Sin embargo, los depósitos densos de iridio, adherentes al carbono, se han podido obtener.

De este modo, el documento [2] describe un procedimiento que comprende en primer lugar el depósito de una barbotina de polvo de iridio finamente dividido sobre un sustrato de grafito, después el calentamiento del sustrato de grafito revestido a una temperatura superior a 2130 °C y durante un tiempo suficiente para obtener un revestimiento de iridio fundido que contiene grafito recristalizado.

60 El documento [3] describe un procedimiento para realizar un revestimiento de iridio sobre un sustrato de grafito sobre el que se deposita una barbotina de polvo de iridio sobre un sustrato de grafito, después se calienta el sustrato de grafito para producir por fritado un revestimiento de iridio aglomerado sobre dicho sustrato de grafito, mostrando este revestimiento, por ejemplo, un espesor de aproximadamente 60  $\mu\text{m}$ . A continuación se realiza un depósito en fase vapor de iridio sobre el revestimiento de iridio aglomerado, por ejemplo, por sublimación de carbonilo o clorocarbonilo de iridio en una atmósfera de dióxido de carbono a presión reducida entre 300 °C y 800 °C. El espesor del depósito de iridio así conseguido es, por ejemplo, de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ . Finalmente, se realiza un depósito por galvanoplastia de una capa de iridio sobre el iridio depositado en fase vapor.

Es posible estimar el espesor del depósito final en aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

La PAO preparada en el documento [3] se sometió a ensayo y resiste a la oxidación en el aire, por ejemplo hasta 2000 °C, durante 10 minutos, sin degradación.

5 Además, de acuerdo con el documento [1], la tasa de recesión del iridio en aire a 2000 °C a presión atmosférica es de aproximadamente 150  $\mu\text{m}/\text{hora}$ .

En conclusión, los inconvenientes de las PAO basadas en metales nobles como el iridio son principalmente el coste y la formación de especies volátiles, tales como  $\text{IrO}_2$  e  $\text{IrO}_3$ , muy inestables.

10 Otra categoría de los revestimientos de protección contra la oxidación está formada por los revestimientos a base de fosfatos.

15 En la bibliografía se describen frecuentemente esmaltes a base de fosfatos, y especialmente en el documento [1], para la protección de materiales carbonáceos.

20 El documento [4] describe un procedimiento para realizar la protección contra la oxidación de un producto de material compuesto que comprende carbono y que presenta una superficie cerámica sobre la que se forma un revestimiento externo con una composición a base de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y, tras secado, se realiza un tratamiento térmico a una temperatura al menos suficiente para transformar el revestimiento externo en un cemento insoluble susceptible de formar un vidrio autocicatrizante.

25 Este tipo de protección a base de fosfatos es, de acuerdo con este documento [1], eficaz para temperaturas hasta 1000 °C.

El inconveniente principal de las PAO a base de fosfatos es que solamente garantizan protección a temperaturas inferiores a 1200 °C.

30 Otros revestimientos de PAO son los revestimientos a base de óxido de boro, boratos o boruros.

Los revestimientos a base de boruro de circonio ( $\text{ZrB}_2$ ) son, de acuerdo con este documento [1], eficaces para proteger, durante un tiempo muy corto, el grafito hasta 2200 °C.

35 El óxido de boro también puede utilizarse para garantizar la cohesión de las partículas refractarias tales como  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$  o  $\text{ZrSi}_2$  para formar un revestimiento impermeable en la superficie del material. Después de 10 horas en aire a 1200 °C, un material compuesto C/C revestido con dicha protección sigue siendo, de acuerdo con este documento [5], completamente íntegro.

40 El inconveniente principal de las PAO a base de boratos, boruros, u óxidos de boro, es que siempre hay formación de  $\text{B}_2\text{O}_3$  que se volatiliza a partir de 1200 °C.

Los revestimientos de PAO también pueden ser igualmente de base de carburos.

45 El carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) es muy interesante para realizar PAO resistentes a temperaturas elevadas, por ejemplo, superiores a 1200 °C, ya que forma con el oxígeno del aire un óxido que, más allá de 1300 °C, tiene la menor permeabilidad al oxígeno de todos los óxidos [1].

50 Además, en determinadas condiciones de temperatura y presión parcial de  $\text{O}_2$ , el  $\text{SiC}$  forma una fase vítrea que permite, al recubrir el carbono, colmar los poros y fisuras posibles.

Esta PAO parece eficaz entre 1000 °C y 1800 °C [1] dependiendo de la presión parcial de oxígeno.

55 La deposición química en fase vapor ("Chemical Vapour Déposition" o CVD por sus siglas en inglés) es el medio más utilizado para depositar el  $\text{SiC}$  para realizar una PAO [1].

60 El documento [6] describe piezas de materiales refractarios preparados mediante compresión en caliente de polvo de  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ,  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{TaB}_2$  o de mezclas de los mismos y 10 % a 35 % en volumen de  $\text{SiC}$ . Un material preferido se prepara por compresión en caliente de polvo de  $\text{ZrB}_2$  y de  $\text{SiC}$ . Estos materiales muestran buena resistencia a la oxidación, a las tensiones térmicas, y a la ablación, y tienen una buena integridad mecánica.

El documento [7] se refiere a composiciones de materiales compuestos de cerámica que resisten la ablación a temperatura elevada y que se pueden utilizar especialmente para la protección térmica exterior de vehículos espaciales tales como transbordadores espaciales.

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

carburos de circonio y de hafnio con carburo de silicio.

Estas cerámicas se preparan por sinterización a presión de una mezcla de polvo a una temperatura generalmente comprendida de 1850 °C a 2250 °C.

5 Se analizaron diferentes composiciones con diferentes flujos térmicos.

La composición compuesta por ZrC (20 %vol), ZrB<sub>2</sub> (16 %vol) y el resto de SiC, tiene, bajo un flujo de 400W/cm<sup>2</sup>, a un presión de 0,075 atm y a una temperatura de 2180 °C, una tasa de ablación de 1,97 µm/min. Se trata del mejor resultado obtenido en el documento [7], en condiciones de oxidación activa del SiC.

10 El documento [8] describe un revestimiento de carburo refractario para una superficie de un sustrato de carbono, sometida a tensiones de temperatura y de abrasión tales como los cuellos de tuberías, álabes de turbinas, escudos térmicos y "estructuras hipersónicas".

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

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

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

25 Esta capa de carburo es resistente al agrietamiento y a la descamación.

Cabe indicar que, de acuerdo con este documento [1], el carburo más refractario, que es el HfC, parece proteger el carbono hasta 1300 °C.

30 Otra técnica igualmente utilizada para depositar capas de carburo es la técnica denominada "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), de un óxido metálico (por ejemplo, alúmina) y un catalizador (por ejemplo,  
35 cloruro de amonio).

A continuación, la mezcla se pone en contacto con la pieza de carbono a revestir, y el conjunto formado por la pieza y la mezcla se lleva a una temperatura de 1000 °C bajo atmósfera de argón. A continuación, el metal reacciona con el sustrato para formar una capa de carburo.

40 El inconveniente principal de las PAO a base de carburos es que es obligatorio, en estas PAO, asociar varios carburos.

45 Efectivamente, ningún carburo puede, por sí mismo, garantizar un comportamiento a una temperatura elevada y una baja oxidación del sustrato.

Otros revestimientos de PAO, adicionales, son los revestimientos multicapa.

50 Efectivamente, de una manera general, una PAO constituida por un único compuesto químico no es funcional a temperatura elevada, es decir, una temperatura generalmente superior a 1200 °C.

Es, efectivamente, 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.

55 El documento [10] describe una estructura refractaria capaz de resistir de manera prolongada temperaturas que superan al menos aproximadamente 2500°F (1371°C) en un entorno oxidante que comprende un sustrato de material compuesto carbono-carbono resistente a temperaturas elevadas y un revestimiento resistente a la oxidación a temperatura elevada (es decir, una PAO) formada *in situ* en la superficie del sustrato, y que comprende capas delgadas alternantes de SiC y de un carburo de un metal del grupo IVB, como HfC o ZrC. Estas capas alternantes  
60 tienen un espesor de 1 a 10 µm y el espesor total de la PAO es de aproximadamente 130 a 500 µm.

La capa en contacto con el CIC es, preferentemente, SiC.

65 La realización de estas capas se hace por deposición química en fase vapor ("CVD") a una temperatura comprendida entre aproximadamente 1090 °C y 1400 °C (más precisamente, a una temperatura de aproximadamente 1198 °C) a una presión comprendida entre aproximadamente 6 mbar y 666 mbar (más

precisamente a una presión de aproximadamente 26 mbares).

El precursor del SiC es el metiltriclorosilano (MTS) y el del HfC es el tetracloruro de hafnio obtenido por barrido de cloro sobre hafnio metálico a 510 °C. La alternancia de las capas se obtiene abriendo o cerrando la llegada de cloro cada 2 minutos.

Los autores indican que una PAO de ese tipo protege eficazmente un C/C durante varias horas a 1760 °C. Para tiempos de protección más cortos, aguanta hasta 1930 °C.

Sin embargo, la preparación de revestimientos multicapa es lenta, compleja y costosa, requiere múltiples etapas y un utillaje complejo.

Por otro lado, se conoce la técnica de sinterización en caliente con campo eléctrico pulsado ("Spark Plasma Sintering" o "SPS" por sus siglas en inglés) que también se conoce con la denominación inglesa de "técnica de sinterización de campo activado" o FAST.

Las primeras solicitudes de patente [11], [12] relativas a esta tecnología fueron presentadas por K. INOUE al fin de la década de los 60 del siglo pasado.

Pero ha sido necesario esperar a finalizar la década de los 90 del siglo pasado para que el número de patentes y publicaciones relativas a la técnica de SPS aumente de forma exponencial. En Europa, el número de equipos SPS solo ha aumentado al principio de los años 2000.

La SPS es una técnica de sinterización que consiste en aplicar simultáneamente sobre la muestra masiva o pulverulenta a densificar, o sobre las piezas a ensamblar, una presión uniaxial e impulsos ("pulsos") de corriente de fuerte intensidad que producen un aumento en la temperatura de la muestra.

La corriente se aplica en forma de trenes de impulsos de corriente, por ejemplo, con un periodo de 3,2 ms, cuya intensidad puede alcanzar varios miles de amperios, por ejemplo, hasta 8000 A, incluso 50000 A.

Los polvos o piezas pueden ser de metal, cerámicas o polímeros.

La corriente se aplica a la muestra mediante un montaje de placas y pistones de grafito, por ejemplo, el polvo se introduce dentro de una empastilladora de grafito.

El montaje formado por la empastilladora, los pistones y las placas es el único, en el recinto a vacío, que aumenta de temperatura.

Más exactamente, se ha representado en la Figura 1 el principio de funcionamiento de un aparato de SPS y sus principales componentes. El polvo (1) se introduce en una camisa de grafito (2), entre dos pistones (3). Se aplica una presión (4) a estos pistones (3), y se aplica una corriente continua (5) a los electrodos (6). El polvo (1), los pistones (3), la camisa de grafito (2) y una parte de los electrodos (6) se introducen en un recinto al vacío (7). En lugar y en el sitio del polvo, entre los dos pistones se pueden situar dos piezas de cerámica a montar para tener en la matriz la sucesión pistón-1ª cerámica-2ª cerámica-pistón.

La temperatura se sigue mediante un pirómetro óptico que controla igualmente la potencia eléctrica inyectada en el montaje. Como se ha indicado más arriba, las corrientes utilizadas durante la sinterización pueden ser de hasta 50000 A.

El principal interés de la tecnología "SPS" es la posibilidad de densificar las muestras en tiempos relativamente cortos de aproximadamente varios minutos, por ejemplo de 5 a 10 minutos.

La rapidez de la sinterización permite frecuentemente minimizar el crecimiento de granos y conseguir para algunos materiales una densidad casi del 100 %.

La utilización de la SPS para preparar un revestimiento para la PAO nunca se ha descrito, ni sugerido en la técnica anterior tal como se ha analizado más arriba.

Efectivamente, este estudio de la técnica anterior pone de manifiesto principalmente tres tipos de procedimientos de preparación e revestimientos de PAO, que son:

- los procedimientos en los que se prepara y deposita una barbotina sobre el sustrato, después se realiza una sinterización clásica. Estos procedimientos se ilustran especialmente en el documento [4];
- los procedimientos en los que se realiza una mezcla de polvos seguido por una sinterización por compresión en caliente. Estos procedimientos se ilustran especialmente en el documento [7];
- los procedimientos de deposición química en fase vapor ("CVD").

Por otro lado, el documento FR-A-2.932.496 se refiere a un procedimiento de depósito de una barrera térmica sobre un sustrato metálico.

5 Esta barrera térmica comprende una subcapa metálica que reviste el sustrato y una capa cerámica que reviste dicha subcapa.

El procedimiento de dicho documento comprende las siguientes etapas:

- 10
- se deposita sobre el sustrato un primer revestimiento metálico con el fin de formar dicha subcapa metálica por interdifusión entre el sustrato y el primer revestimiento,
  - se deposita sobre el primer revestimiento, un segundo revestimiento cerámico, con el fin e formar dicha capa cerámica, y
  - se somete el sustrato y dichos revestimientos a una sinterización ultrarrápida para garantizar la cohesión del conjunto.
- 15

Existe, por tanto, según lo que antecede, una necesidad de un procedimiento de preparación de un revestimiento de protección contra la oxidación sobre una pieza de un material susceptible de oxidarse, siendo este revestimiento un revestimiento monocapa que transmite una protección contra la oxidación a temperaturas elevadas, superiores, por ejemplo, a 1200 °C.

20

Existe, en otras palabras, la necesidad de un procedimiento de preparación de un revestimiento de protección contra la oxidación, monocapa, que sea también refractario, incluso muy refractario.

25 Existe especialmente la necesidad de un procedimiento de preparación de un revestimiento monocapa que garantice una protección eficaz contra la oxidación, a temperaturas elevadas, de piezas de materiales compuestos carbono-carbono.

30 Sigue existiendo necesidad de un procedimiento de este tipo que sea sencillo, fiable, rápido, poco costoso y que permita obtener un revestimiento de calidad, denso y, en la medida de lo posible, exento de fisuras.

El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar un revestimiento de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie de al menos una pieza en al menos un material susceptible a la oxidación que responde, entre otros, a esta necesidad y que no muestra 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.

35

### Exposición de la invención

40 Este objeto, y otros también, se alcanzan, según la invención, con un procedimiento para preparar un revestimiento de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie de al menos una pieza de al menos un material susceptible a oxidarse. Dicho procedimiento es tal como se describe en la reivindicación 1.

45 Por temperatura ambiente, se entiende generalmente una temperatura de 15 °C a 30 °C, preferentemente de 20 °C a 25 °C.

50 Ventajosamente, durante la etapa c), se aplica una presión suficiente a la pieza, y simultáneamente se aplica una corriente eléctrica pulsada a dicha pieza suficiente, para elevar la temperatura de la pieza hasta una temperatura suficiente para producir una sinterización del polvo sobre la superficie de la pieza, después se deja simultáneamente de aplicar la corriente eléctrica y la presión.

Ventajosamente, durante la etapa c), se aplica una presión, de 0,01 a 500 MPa a dicha pieza, y simultáneamente, se aplica una corriente eléctrica pulsada con una intensidad de 1 a 50000 A a dicha pieza para elevar la temperatura de la pieza hasta una temperatura, denominada temperatura de reposo, comprendida entre 1000 °C y 2500 °C.

55 Ventajosamente, el material susceptible a oxidación se selecciona entre los materiales a base de carbono tales como los materiales compuestos de carbono/carbono; los materiales cerámicos tales como los boruros cerámicos como  $HfB_2$ , los carburos cerámicos salvo SiC, como TiC, ZrC, y HfC, los nitruros cerámicos como TiN y ZrN; los materiales compuestos cerámicos como los materiales compuestos SiC/SiC; los metales ultrarrefractarios tales como W o Ta; y los materiales compuestos de carbono/cerámica tales como los materiales compuestos C/SiC.

60

En una primera realización, durante la etapa a), la primera cerámica puede ser una cerámica refractaria y cada una de las partículas del polvo de la primera cerámica se reviste con una primera capa de una segunda cerámica que es una cerámica que resiste la oxidación, diferente de la primera cerámica.

65 En una segunda realización, durante la etapa a), la primera cerámica es una cerámica que resiste la oxidación y cada una de las partículas del polvo de la primera cerámica se reviste con una primera capa de una segunda

cerámica que es una cerámica refractaria, diferente de la primera cerámica.

Ventajosamente, en estas primera y segunda realizaciones, se puede revestir además la primera capa de la segunda cerámica -que se trata de una cerámica refractaria o de una cerámica que resiste la oxidación-, con una segunda capa de un metal refractario.

5 En una tercera realización, durante la etapa a), la primera cerámica es una cerámica que resiste la oxidación, y cada una de las partículas de la primera cerámica se reviste con una primera capa de un metal refractario.

10 Ventajosamente, en esta tercera realización, se puede revestir además la primera capa de metal refractario con una segunda capa de una cerámica que es una cerámica que resiste la oxidación en el caso donde la primera cerámica es una cerámica refractaria o que es una cerámica refractaria en el caso donde la primera cerámica es una cerámica que resiste la oxidación.

15 En dichas tres realizaciones, se puede prever además una o varias capas adicionales, por ejemplo de cerámica refractaria, de cerámica que resiste la oxidación o de metal refractario, sobre la segunda capa, siendo dos capas sucesiva de tipos diferentes.

20 Ventajosamente, el polvo de una primera cerámica, por ejemplo de una primera cerámica refractaria, tiene una granulometría media de 1 nm a 1000  $\mu\text{m}$ .

De acuerdo con la invención, la cerámica que resiste la oxidación es diferente de la cerámica refractaria.

25 En general, la primera cerámica que constituye las partículas es diferente de la segunda cerámica que constituye la primera capa que reviste cada una, de las partículas.

30 La cerámica refractaria se selecciona entre carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb, y VIb de la tabla periódica de los elementos; las mezclas de varios de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb, y VIb de la tabla periódica de los elementos entre sí, y las mezclas de uno o varios de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb, y VIb de la tabla periódica de los elementos y de SiC (con generalmente una proporción minoritaria en masa de SiC); las cerámicas compuestas de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb, y VIb de la tabla periódica de los elementos entre sí, y las cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb, et VIb de la tabla periódica de los elementos y de SiC (con generalmente una proporción minoritaria en masa de SiC).

40 La cerámica que resiste la oxidación se selecciona entre carburos, nitruros, boruros y óxidos diferentes de la cerámicas refractarias anteriormente definidas de las que se ha visto que se seleccionan entre carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos (es decir, que la cerámica que resiste la oxidación se selecciona entre carburos, nitruros, boruros y óxidos de los elementos que no son metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos); las mezclas de estos (preferentemente entre sí); y las cerámicas compuestas por estos (preferentemente entre sí).

45 Preferentemente, la cerámica refractaria se selecciona entre los carburos de metales HfC, ZrC, TiC, TaC, y WC; las mezclas de dichos carburos de metales entre ellos, y las mezclas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC (con generalmente una proporción minoritaria en masa de SiC); las cerámicas compuestas de dichos carburos de metales entre ellos, y las cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC (con generalmente una proporción minoritaria en masa de SiC).

50 Preferentemente, la cerámica que resiste la oxidación se selecciona entre SiC y las cerámicas compuestas de SiC (generalmente con una proporción mayoritaria en masa de SiC).

Ventajosamente, la capa de la segunda cerámica tiene un espesor de 1 nm a 1000  $\mu\text{m}$ .

55 Ventajosamente, el metal refractario se selecciona entre Ti, Cr, Nb, V, Ta, Ir, Mo, Hf, Zr, Pt, Re; sus aleaciones; y las mezclas de estos metales y/o aleaciones.

Ventajosamente, la capa de un metal refractario tiene un espesor de 1 nm a 1000  $\mu\text{m}$ .

60 Ventajosamente, durante la etapa b) el polvo se deposita según un procedimiento seleccionado entre la proyección de plasma, utilizando los procedimientos una suspensión del polvo o barbotina, y la simple puesta en contacto del polvo por vía seca.

65 Es importante resaltar que esta etapa no corresponde a una etapa de sinterización sino a una mera conformación preliminar del polvo.

## ES 2 692 698 T3

Esta etapa garantiza que el polvo se adapta a la forma, incluso compleja, de la superficie de la pieza a revestir, lo que puede resultar muy interesante en el caso de piezas a revestir de formas complejas.

Ventajosamente, se aplica una presión de 10 a 150 MPa, preferentemente de 20 a 100 MPa, mejor de 50 a 75 MPa.

- 5 Ventajosamente, se aplica una corriente eléctrica pulsada con una intensidad de 1 a 50000 A, preferentemente de 1000 a 3000 A.

Ventajosamente, la temperatura de reposo es de 1400 °C a 2000 °C, preferentemente de 1600 °C a 1950 °C, por ejemplo a 1950 °C.

- 10 Ventajosamente, la temperatura de reposo se puede mantener durante un periodo de 0 a 10 minutos, preferentemente de 0 a 7 minutos, por ejemplo de 5 minutos.

Ventajosamente, la duración total del procedimiento puede ser de 10 a 30 minutos, especialmente de 20 minutos.

- 15 Ventajosamente, la pieza se enfría a una velocidad de 5 °C a 600 °C/min, por ejemplo 40 °C/min, preferentemente hasta temperatura ambiente.

- 20 Ventajosamente, la presión y la temperatura aumentan de forma progresiva desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa.

Preferentemente, la temperatura se puede elevar con una rampa, o varias rampas que pueden tener, opcionalmente, pendientes diferentes, hasta llegar a la temperatura de sinterización.

- 25 Ventajosamente, la rampa o dichas rampas tienen una pendiente de 25 °C a 400 °C/min, por ejemplo de 100 °C/min.

Ventajosamente, la presión se puede elevar con una rampa, o varias rampas que pueden tener, opcionalmente, pendientes diferentes, hasta llegar a la presión de sinterización.

- 30 Ventajosamente, la rampa o dichas rampas tienen una pendiente de 1 MPa/min a 20 MPa/min, preferentemente de 5 a 10 MPa/min.

Ventajosamente, la temperatura y la presión se pueden aumentar de forma simultánea con una misma duración.

- 35 Ventajosamente, se realizan varias rampas de presión y varias rampas de temperatura, teniendo las rampas de presión y de temperatura correspondientes la misma duración.

- 40 Ventajosamente, la corriente eléctrica pulsada se puede aplicar en la forma de impulsos de 1 a 5 ms, por ejemplo de 3,3 ms de periodo, unidas en trenes de 1 a 15, por ejemplo de 12 impulsos, estando cada tren separado por de 1 a 15 periodos, por ejemplo por 3 periodos.

El revestimiento monocapa refractario de protección contra la oxidación tiene un espesor de 4 nm a 1000  $\mu$ m, preferentemente de 10 nm a 600  $\mu$ m.

- 45 El procedimiento de acuerdo con la invención se distingue fundamentalmente de los procedimientos de preparación de revestimientos de protección contra la oxidación de la técnica anterior tales como los que ya se han mencionado anteriormente.

- 50 El procedimiento de acuerdo con la invención muestra una sucesión específica de etapas que nunca se ha descrito en la técnica anterior.

Efectivamente, el procedimiento de acuerdo con la invención aplica un polvo único, que se puede denominar como polvo revestido, constituido por partículas de un polvo de una primera cerámica, estando revestidas dichas partículas con al menos una capa seleccionada entre las capas de cerámica y las capas de metal refractario.

- 55 El polvo aplicado en el procedimiento de acuerdo con la invención está constituido por ejemplo por partículas de un polvo de una primera cerámica refractaria revestida con una capa de una segunda cerámica que resiste la oxidación, diferente de la primera cerámica, y no una mezcla de polvos como por ejemplo en el documento [7].

- 60 Como se ha indicado más arriba, este polvo se puede situar directamente sobre el material a revestir, o bien aplicarse en forma de una barbotina o bien proyectarse mediante proyección de plasma, esto con el fin de revestir piezas de formas complejas.

- 65 A continuación, el procedimiento de acuerdo con la invención realiza la sinterización de este polvo específico mediante un procedimiento de "SPS". La utilización de la técnica de "SPS" para realizar tal sinterización de tal polvo y preparar un revestimiento de PAO, que además es un revestimiento de PAO refractario, nunca se ha descrito ni

sugerido en la técnica anterior.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención, como utiliza un polvo único, específico, sinterizado según un procedimiento específico de "SPS", permite por primera vez preparar un revestimiento monocapa que muestra una estructura específica que es una microestructura tridimensional.

10 Este revestimiento, que presenta esta estructura específica, proporciona, a pesar de estar constituido solamente por una capa, una protección contra la oxidación que es eficaz a temperatura elevada, mientras que, hasta el momento, era necesario recurrir a un revestimiento multicapa para que la protección contra la oxidación sea tan eficaz a temperatura elevada, es decir, generalmente superior a 1200 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención conlleva un número limitado de etapas, simples, y fáciles de realizar.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención es mucho más simple, mucho menos largo, y mucho menos costoso que un procedimiento de preparación de un revestimiento multicapa.

20 En resumen, el procedimiento de acuerdo con la invención no tiene 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.

En concreto, el procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a los tres tipos principales de procedimientos de preparación de PAO anteriormente mencionados presenta las ventajas siguientes:

- 25 - es fácil de realizar;
- permite la obtención de depósitos densos;
- teniendo los depósitos obtenidos una microestructura concreta, por ejemplo con las partículas refractarias individualmente rodeadas por una cerámica que muestra un buen comportamiento frente a la oxidación.

30 El revestimiento obtenido según el procedimiento de acuerdo con la invención es un revestimiento de protección contra la oxidación, refractario, incluso muy refractario, no fisurado, y denso, por ejemplo con una densidad mayor o igual al 94 %, incluso mayor o igual al 96 %, en particular cuando el polvo comprende una o varias capas adicionales de metal refractario.

35 En otras palabras, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede definir como un procedimiento en el que se prepara, en primer lugar, un polvo específico, por ejemplo revistiendo un polvo cerámico refractario con un revestimiento que tienen un buen comportamiento frente a la oxidación, o viceversa (es decir, que se reviste un polvo que tenga un buen comportamiento frente a la oxidación, por ejemplo un polvo de SiC, con un revestimiento constituido por una capa de cerámica refractaria, por ejemplo una capa de HfC), después se sinteriza dicho polvo revestido específico, directamente sobre el material a proteger mediante un procedimiento de sinterización específico que es la sinterización por campo eléctrico pulsado.

Este procedimiento permite, de forma sorprendente, y por primera vez, cosinterizar directamente la protección contra la oxidación sobre el material a proteger.

45 El revestimiento de protección contra la oxidación obtenido por este procedimiento muestra, una microestructura tridimensional específica, que combina el comportamiento frente a la oxidación y la ultrarrefractoriedad; esta microestructura original se debe, de forma inherente, al procedimiento que se ha utilizado para prepararla, que aplica un polvo "compuesto" específico y un procedimiento de sinterización específico.

50 No es posible obtener esta microestructura tridimensional específica única por otro procedimiento salvo el procedimiento de la invención, por ejemplo mediante deposición química en fase vapor CVD ya que, como muestra el documento [10], la deposición química en fase vapor solamente puede producir un apilamiento de capas 2D.

55 Se puede decir que el revestimiento de PAO obtenido con el procedimiento de acuerdo con la invención de microestructura tridimensional combina de forma sinérgica dos propiedades ventajosas, es decir, la capacidad refractaria y la resistencia a la oxidación.

60 Incluso en otras palabras, el procedimiento de preparación de un revestimiento de PAO según la invención consiste en sinterizar directamente sobre la pieza a proteger un polvo específico constituido, por ejemplo según la primera realización, de un núcleo refractario, por ejemplo de HfC, revestido de una capa con buen comportamiento frente a la oxidación, por ejemplo una capa de SiC, ella misma revestida, opcionalmente, por una capa metálica, por ejemplo de titanio.

65 Se ha comprobado efectivamente sobre un sustrato de C, o de C/C, que un revestimiento de PAO de ese tipo sinterizado bajo un campo eléctrico pulsado era denso (densidad mayor o igual al 94 %, incluso el 96 %) y no fisurado.

La microestructura obtenida es tridimensional y permite aislar completamente la cerámica refractaria, por ejemplo el carburo refractario, tal como HfC, sensible al oxígeno, mediante un compuesto, como el SiC menos oxidable.

5 O bien, el procedimiento de acuerdo con la invención consiste, según la segunda realización, en sinterizar directamente sobre la pieza a proteger un polvo constituido por un núcleo que tiene un buen comportamiento frente a la oxidación, revestido de una capa refractaria, ella misma revestida, opcionalmente, por una capa metálica, por ejemplo de titanio.

10 Cuando el sustrato es de un material tal como un material compuesto C/C, el procedimiento de acuerdo con la invención permite aunar las propiedades termoestructurales de los materiales compuestos con una protección contra la oxidación eficaz a temperatura elevada, es decir, generalmente superior a 1200 °C.

Otras características y ventajas de la invención serán más evidentes tras la lectura de la descripción que sigue, que se proporciona como ejemplo ilustrativo y no limitativo en referencia a las Figuras anexas, en las que:

15 **Breve descripción de los dibujos**

- La Figura 1 es una vista esquemática en corte vertical de un ejemplo de un aparato de SPS para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención;

20 - Las Figuras 2A et 2B muestran micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) obtenidas con electrones retrodifusos, del polvo de HfC revestido con SiC preparado en el ejemplo 1. La escala representada en la Figura 2A es de 30 µm y la escala representada en la Figura 2B es de 500 µm;

- La Figura 3 es un gráfico que presenta los resultados de un análisis realizado con un espectroscopio Auger de un grano del polvo de HfC revestido con SiC preparado en el ejemplo 1, siendo dicho grano un grano cuyo depósito de SiC no es visible al microscopio electrónico de barrido.

25 En abscisas se representa la profundidad del decapado (en nm) y en ordenadas, se representa el porcentaje atómico (%).  
Las curvas A, B, C, D representan las concentraciones respectivas de C, Hf, Si, y O.

30 - La Figura 4 es un gráfico que presenta los resultados de un análisis realizado con un espectroscopio Auger de un grano del polvo de HfC revestido con SiC preparado en el ejemplo 1, siendo dicho grano un grano cuyo depósito de SiC es visible al microscopio electrónico de barrido.  
En abscisas se representa la profundidad del decapado (en nm) y en ordenadas, se representa el porcentaje atómico (%).  
Las curvas A, B, C, D representan las concentraciones respectivas de C, Hf, Si, y O.

35 - La Figura 5 es una micrografía realizada con el microscopio electrónico de barrido (MEB) de la muestra preparada en el ejemplo 1, en la que un polvo de HfC revestido de SiC, se ha sinterizado sobre un sustrato carbonado mediante "SPS" a 1950 °C. La micrografía de la Figura 5 se ha realizado con un aumento de 200, y la escala representada en la Figura 5 es de 150 µm.

- La Figura 6 es un gráfico que presenta el análisis realizado con un espectroscopio Auger de un grano del polvo de HfC revestido con SiC revestido de titanio preparado en el ejemplo 1.

40 En abscisas se representa la profundidad del decapado (en nm) y en ordenadas se representa el porcentaje atómico (%).  
Las curvas A, B, C, D y E representan las concentraciones respectivas de C, Hf, Ti, O, y Si.

45 - Las Figuras 7A, 7B, y 7C muestran micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB) obtenidas con electrones retrodifusos, de la muestra preparada en el ejemplo 2, en la que un polvo de HfC revestido de SiC revestido de titanio, se ha sinterizado sobre un sustrato carbonado mediante "SPS" a 1950 °C, para formar una PAO sobre dicho sustrato.

La micrografía de la Figura 7A se ha realizado con un aumento de 50, y la escala representada en la Figura 7A es de 1 mm.

50 La micrografía de la Figura 7B se ha realizado con un aumento de 200, y la escala representada en la Figura 7B es de 300 µm.

La micrografía de la Figura 7C se ha realizado con un aumento de 1500, y la escala representada en la Figura 7C es de 40 µm.

55 - La Figura 8 es un gráfico que presenta los resultados de análisis por termogravimetría diferencial realizados sobre un polvo de SiC en bruto, sin revestimiento (curva A), con un polvo de HfC en bruto, sin revestimiento (curva B), y sobre el polvo de HfC revestido de SiC preparado en el ejemplo 1 (curva C).

En abscisas se representa la temperatura (en °C) y en ordenadas, se representa el aumento de masa (en %).

60 **Exposición detallada de realizaciones particulares.**

En la descripción siguiente, la primera realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se describirá más concretamente, sin embargo, el experto en la técnica podrá adaptar fácilmente las informaciones proporcionadas en los sucesivos a otras realizaciones preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención.

65 En esta primera realización preferida, durante la etapa a), la primera cerámica es una cerámica refractaria y cada

una de las partículas del polvo de la primera cerámica se reviste con una primera capa de una segunda cerámica que es una cerámica que resiste la oxidación, diferente de la primera cerámica.

5 Por "cerámica refractaria", se entiende en general una cerámica que tiene una temperatura de sinterización superior a 1300 °C.

La primera cerámica refractaria se puede seleccionar entre óxidos cerámicos, nitruros cerámicos, boruros cerámicos, carburos cerámicos, sus mezclas, y las cerámicas compuestas a partir de los mismos, anteriormente mencionados.

10 Ventajosamente, la primera cerámica refractaria se selecciona entre los carburos de metales tales como HfC, ZrC, TiC, TaC, WC; sus mezclas, es decir, las mezclas de varios de dichos carburos metálicos entre sí, y las mezclas de uno o varios de dichos carburos metálicos con SiC (con generalmente una proporción minoritaria en masa de SiC); y las cerámicas compuestas de dichos carburos metálicos, es decir, las cerámicas compuestas por varios de dichos carburos metálicos entre sí, y las cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos metálicos y de SiC (con  
15 generalmente una proporción minoritaria en masa de SiC).

La primera cerámica se puede calificar por sí misma como una cerámica ultrarrefractaria.

20 Una cerámica ultrarrefractaria de ese tipo tiene generalmente una temperatura de sinterización mayor de 1300 °C.

Un ejemplo de una cerámica ultrarrefractaria de ese tipo es el HfC.

25 El polvo de una primera cerámica refractaria tiene generalmente una granulometría media de 1 nm a 1000 µm, preferentemente de 3 µm a 50 µm.

La segunda cerámica es una cerámica que resiste la oxidación, en otras palabras, que presenta un buen comportamiento frente a la oxidación.

30 Por "cerámica que resiste la oxidación", se entiende generalmente una cerámica que muestra una baja pérdida o captación de masa en presencia de una presión parcial de oxígeno y de temperatura.

Esta baja pérdida o captación de masa en presencia de una presión parcial de oxígeno y de temperatura cambia dependiendo de las cerámicas y es algo que puede determinar el experto en la materia.

35 Por ejemplo el HfC en solitario, en oxidación, se transforma rápidamente a partir de 400 °C en HfO<sub>2</sub> que es poroso con aumento de masa.

40 Por el contrario, SiC se pasiva formando en su superficie una capa de SiO<sub>2</sub> líquido (vidrio) que es una barrera contra la difusión del oxígeno y, por tanto, el SiC queda protegido por su capa de SiO<sub>2</sub>.

En el caso del SiC que resiste bien la oxidación, tendrá, por tanto, una variación de masa, pero muy poca con respecto a la del HfC.

45 Por tanto, una definición más precisa podría ser la siguiente: un carburo, nitruro o boruro cerámico que resiste bien la oxidación es un material cerámico que, cuando se trata al aire a temperaturas comprendidas entre 400 °C y la temperatura de fusión o de descomposición de dicha cerámica muestra en su superficie una capa pasivante del óxido asociado (por ejemplo SiO<sub>2</sub> para SiC) que impide o ralentiza la difusión del oxígeno hacia la cerámica.

50 La segunda cerámica se puede seleccionar generalmente entre los carburos cerámicos, nitruros cerámicos, boruros cerámicos, óxidos cerámicos, (se puede imaginar revestir HfC con SiO<sub>2</sub> por ejemplo); sus mezclas; y las cerámicas compuestas a partir de los mismos, anteriormente mencionados.

Entre los carburos cerámicos, se pueden citar por ejemplo SiC.

55 Es además ventajoso seleccionar como segunda cerámica, una cerámica que tenga un equilibrio termodinámico con la primera cerámica independientemente de la temperatura.

60 El experto en la materia, recurriendo opcionalmente a los datos disponibles en la bibliografía, sabrá determinar fácilmente para una primera cerámica dada, las segundas cerámicas que cumplen estas condiciones de equilibrio termodinámico.

65 A modo de ejemplo, el polvo revestido puede ser un polvo de una cerámica ultrarrefractaria, por ejemplo de HfC, revestido con SiC que muestra un buen comportamiento frente a la oxidación y un equilibrio termodinámico con HfC independientemente de la temperatura, por ejemplo entre 500 °C y 2850 °C.

En general, la capa de la segunda cerámica (independientemente de que sea refractaria o resistente a la oxidación)

tiene un espesor de 1 nm a 1000 µm, preferentemente de 10 nm a 10 µm.

Para revestir las partículas del polvo de la primera cerámica refractaria, con la capa de la segunda cerámica que resiste la oxidación, se puede utilizar cualquier técnica que permita depositar una capa del espesor deseado y, especialmente, del espesor anteriormente citado. Estas técnicas deben permitir preferentemente obtener depósitos homogéneos, finos y adherentes.

Entre estas técnicas, se pueden citar la técnica de deposición química en fase vapor ("CVD"), en concreto la técnica de deposición química en fase vapor en lecho fluidizado, la técnica sol-gel, la técnica de liofilización ("Freeze Drying").

El experto en la materia sabrá seleccionar los precursores adecuados para realizar los depósitos mediante CVD. A modo de ejemplo, un precursor del SiC es hexametildisilano.

Ventajosamente, se puede revestir además la capa de la segunda cerámica con una capa de un metal refractario, en otras palabras, el polvo aplicado en el procedimiento de acuerdo con la invención también puede incluir además del revestimiento de la segunda cerámica tal como se ha descrito anteriormente, un revestimiento metálico refractario.

Por "metal refractario", se entiende en general un metal que tiene una temperatura de sinterización superior a 1000 °C.

Por "metal ultrarrefractario", se entiende en general un metal que tiene una temperatura de sinterización superior a 1600 °C.

El metal refractario se puede seleccionar entre Ti, Cr, Nb, V, Ta, Ir, Mo, Hf, Zr, Pt, Re; sus aleaciones; y las mezclas de estos metales y/o aleaciones.

Ventajosamente, la capa de un metal refractario tiene un espesor de 1 nm a 1000 µm, preferentemente de 10 nm a 3 µm.

La capa opcional de metal refractario se deposita generalmente mediante una técnica análoga a la utilizada para el depósito de la capa de la segunda cerámica, por ejemplo mediante CVD. El experto en la materia sabrá seleccionar los precursores adecuados para realizar los depósitos de metal mediante CVD.

La capa de metal refractario permite, entre otras cosas, facilitar la sinterización (de las partículas de polvo entre sí) y garantiza la adhesión al sustrato. En el caso de sustratos a base de carbono y, especialmente los sustratos de material compuesto carbono/carbono (« C/C »), esta capa suplementaria de metal refractario forma además "in fine", un carburo refractario por carburación con el carbono, especialmente con el carbono del material compuesto C/C.

Un polvo preferido comprende partículas de cerámica refractaria, incluso ultrarrefractaria, por ejemplo de HfC, revestidas de una capa de cerámica que tenga buen comportamiento frente a la oxidación, por ejemplo una capa de SiC, estando a su vez esta capa revestida por una capa de un metal refractario, por ejemplo una capa de Titanio.

Dependiendo de las aplicaciones previstas, el experto en la materia podrá seleccionar fácilmente la capa de cerámica y la capa metálica opcional adecuadas. El polvo de la primera cerámica puede recibir una amplia variedad de capas de segunda cerámica y opcionalmente de capas metálicas.

Sobre la capa de metal refractario se pueden depositar adicionalmente otras capas, por ejemplo de 1 a 100 capas seleccionadas entre capas de cerámica, por ejemplo de cerámica refractaria o de cerámica que resiste la oxidación, y las capas de metal refractario.

Generalmente, en el revestimiento de las partículas, dos capas sucesivas son de tipos diferentes.

La descripción que se ha realizado anteriormente relativa al tipo de la cerámica refractaria, de la cerámica que resiste la oxidación, y del metal refractario; la granulometría del primer polvo, los espesores de las capas; las técnicas de deposición de las capas etc. se aplica cambiando lo que sea necesario a otras realizaciones.

Por ejemplo, el espesor de una capa metálica se encuentra en el intervalo anteriormente indicado, independientemente que esta capa sea, por ejemplo, la primera o la segunda.

Según la invención, se procede a continuación a la deposición del polvo sobre la superficie de la pieza por cualquier procedimiento adecuado.

Por tanto, el polvo se puede depositar según un procedimiento seleccionado entre la proyección de plasma, los procedimientos que utilizan una suspensión del polvo o barbotina, o incluso por mera puesta en contacto del polvo por vía seca directamente con la superficie a revestir.

El depósito del polvo por inmersión de la pieza en una barbotina o mediante proyección de plasma del polvo son muy adecuados para piezas de formas complejas.

- 5 A continuación se procede a la sinterización del polvo así preparado, sobre la superficie de una pieza a revestir con un revestimiento de PAO.

Según la invención, la pieza a revestir es generalmente de un material susceptible a oxidación.

- 10 Por material "susceptible de oxidarse" o "material sensible a la oxidación", se entiende generalmente, 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 por oposición a un material, tal como una cerámica, que resiste a la oxidación como se ha definido anteriormente, especialmente en lo que respecta al concepto de formación de una capa pasivante.

- 15 El material susceptible a oxidación se selecciona generalmente entre los materiales a base de carbono tales como los materiales compuestos de carbono/carbono; los materiales cerámicos tales como los boruros cerámicos como  $HfB_2$ , los carburos cerámicos salvo de SiC como TiC, ZrC, y HfC, los nitruros cerámicos como TiN y ZrN; los materiales compuestos cerámicos como los materiales compuestos SiC/SiC; los metales ultrarrefractarios tales como W o Ta; y los materiales compuestos de carbono/cerámica tales como los materiales compuestos C/SiC.

- 20 Por "material a base de carbono", se entiende generalmente un material que comprende más del 50 %, preferentemente más del 80 %, más preferentemente más del 90 % en masa de carbono, mejor un 100 % en masa de carbono.

- 25 La pieza a revestir puede tener cualquier forma y tamaño, con la condición de que pueda introducirse en una máquina de "SPS".

Según la invención, esta sinterización se realiza mediante la técnica "SPS".

- 30 Efectivamente se ha puesto de manifiesto, según la invención, que era posible, con aplicación de la técnica "SPS", cosinterizar directamente el polvo sobre el material a proteger.

El procedimiento de acuerdo con la invención se aplica generalmente en una máquina, dispositivo de sinterización en caliente por campo eléctrico pulsado ("SPS") clásico, tal como, por ejemplo, el descrito en la Figura 1.

- 35 Por lo general se empieza por introducir la pieza dentro de la matriz, empastilladora, camisa de grafito de la máquina, dispositivo de "SPS", después se coloca el polvo preparado como se ha descrito anteriormente, directamente sobre la superficie a revestir de la pieza.

- 40 En general, se coloca grafito ligero tal como el producto comercializado con la denominación comercial POPYEX<sup>®</sup> por la empresa Carbone Lorraine entre el polvo y los pistones.

La empastilladora, matriz, camisa de grafito y los pistones se introducen a continuación en la máquina de SPS.

- 45 Se aplica una presión suficiente a dicha pieza, y simultáneamente, se aplica una corriente eléctrica pulsada a dicha pieza suficiente para elevar la temperatura de la pieza hasta una temperatura suficiente para producir una sinterización del polvo sobre la superficie de la pieza.

- 50 En otras palabras, cuando todo está en contacto (empastilladora, pistones, pieza), se puede generar una corriente eléctrica para producir una elevación de temperatura. De manera general, el amperaje máximo que puede soportar una matriz está generalmente relacionada con su diámetro. De este modo, para un diámetro de muestra de 8 mm, se pueden aplicar 2000 A sin riesgo de deteriorar la matriz. Para diámetros más grandes, como 20 mm, se pueden aplicar 4000 A o más.

- 55 La corriente eléctrica pulsada aplicada tiene generalmente de 1 A a 50000 A para producir una elevación de temperatura hasta una temperatura (temperatura de reposo) comprendida entre 1000 °C y 2500 °C. La presión que se aplica al mismo tiempo corresponde a una fuerza aplicada de 0,01 MPa a 500 MPa.

- 60 Preferentemente, la presión aplicada es, de acuerdo con la invención, generalmente de 1 a 200 MPa y la intensidad aplicada es preferentemente de 500 a 8000 A. Preferentemente, la presión es de 10 a 150 MPa, más preferentemente de 20 a 100 MPa, mejor de 50 a 75 MPa.

Aún más preferentemente, la intensidad es de 500 a 6000 A, más preferentemente de 1000 a 3000 A.

- 65 Los valores de presión y de intensidad se seleccionan dentro de los intervalos anteriores para que la temperatura del polvo (y/o del sustrato) aumente hasta una temperatura (temperatura de reposo) que permita la sinterización del

## ES 2 692 698 T3

polvo sobre la superficie de la pieza/sustrato, una temperatura de ese tipo es generalmente de 1000 °C a 2500 °C, preferentemente de 1400 °C a 2000 °C, más preferentemente de 1600 °C a 1950 °C, por ejemplo de 1950 °C.

5 La duración durante la que se mantiene dicha temperatura (también llamada temperatura de reposo) por ejemplo de 1950 °C, duración que también se puede denominar duración o tiempo de reposo es generalmente de 0 a 10 minutos, preferentemente de 0 a 7 minutos, por ejemplo de 5 minutos.

10 Cuando el tiempo de reposo es igual a 0, esto significa que se realiza un aumento de la temperatura hasta la temperatura máxima, y que se vuelve a descender hasta la temperatura ambiente sin que se observe un reposo.

Se notará que esta duración del reposo es, en todos los casos, muy baja, en comparación con otros métodos de sinterización.

15 Asimismo, el tiempo de ciclo sin contar el enfriamiento, y la duración global, total del ciclo completo con el enfriamiento, son reducidos.

20 Este tiempo de ciclo es por ejemplo de 10 a 30 minutos, especialmente de 20 a 22 minutos solamente, y la duración del ciclo completo es de aproximadamente una hora, lo que constituye otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención.

Es importante controlar el descenso de temperatura y presión para evitar el agrietamiento del revestimiento de PAO.

25 El enfriamiento de la pieza revestida se realiza generalmente de forma no demasiado brusca, como puede comprender el experto en este campo de la técnica. De este modo, se observará generalmente una velocidad de enfriamiento de 1 a 600 °C por minuto, por ejemplo de 10 a 100 °C/min desde el reposo de temperatura.

30 Preferentemente, el enfriamiento se realiza con rampas sucesivas que tienen pendientes diferentes, de esta forma, el enfriamiento se puede realizar por ejemplo como se indica: 45 °C/min de la temperatura de reposo a 600 °C; después enfriamiento según la inercia de la máquina desde 600 °C hasta ambiente.

35 Es evidente para el experto en la materia, que el ciclo de temperatura-presión se debe optimizar para cada tipo de polvo aplicado. Por el contrario, independientemente de las subidas, las bajadas o las duraciones de los reposos de temperatura y presión, la simultaneidad de la temperatura y presión es indispensable para la buena sinterización del polvo.

40 Ventajosamente, los parámetros de temperatura y, por tanto, de intensidad, y de presión (o de fuerza aplicada, dependiendo la presión de la superficie de apoyo según la bien conocida ecuación  $P = F/S$ ) no se aplican, desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa, de forma brusca, instantánea, sino que se elevan de forma progresiva desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa.

Para la temperatura (regulada por la intensidad), se realizará, por tanto preferentemente, una subida progresiva con una rampa, o varias rampas que tengan opcionalmente pendientes diferentes para llegar hasta la temperatura máxima anteriormente mencionada, también denominada temperatura de reposo o de sinterización.

45 La o dichas rampas de temperatura tienen preferentemente una pendiente de 50 °C a 200 °C/min, por ejemplo de 100 °C/min.

50 Para la presión, se podrá, análogamente, realizar ventajosamente una subida progresiva con una rampa, o varias rampas que pueden tener, opcionalmente, pendientes diferentes, para llegar hasta la presión máxima anteriormente mencionada, también denominada presión de reposo o de sinterización.

la rampa o dichas rampas de presión tienen generalmente una pendiente de 1 MPa/min a 20 MPa/min, preferentemente de 5 a 10 MPa/min.

55 La subida de temperatura y la subida de presión, sean progresivas o no, se realizan preferentemente de manera simultánea, paralela, con una misma duración.

60 Si se realizan varias rampas de presión y varias rampas de temperatura, las rampas de presión y de temperatura correspondientes tienen preferentemente la misma duración.

Cuando se aplican los parámetros de temperatura (y por tanto de intensidad) y/o de presión (y por tanto de fuerza aplicada) de manera progresiva y no brusca, rápida, instantánea, se evita someter la pieza, por tanto, especialmente la pieza de cerámica refractaria, a tensiones demasiado fuertes, y no se debe deplorar la rotura de ninguna pieza.

65 De forma especialmente sorprendente, los inventores han puesto de manifiesto que los resultados eran mejores y que el sinterizado obtenido era incluso de mejor calidad si la presión (o fuerza) necesaria para realizar la

sinterización se aplicaba solamente después de un aumento de temperatura significativo desde la temperatura ambiente, generalmente hasta una temperatura que permita que la superficie de la pieza y el polvo se reblandezcan, estén más blandas, bajo el efecto de esta temperatura. Esta forma de proceder se aplica especialmente al caso donde la capa exterior del polvo sea bien un metal, bien un SiC.

5 Esta temperatura a la que se produce un reblandecimiento del polvo o de la superficie de la pieza es una temperatura que es inferior a la temperatura de reposo, de sinterización, anteriormente definida, pero que debe ser suficiente para permitir dicho reblandecimiento; generalmente, esta temperatura es inferior a de 50 °C a 300 °C, preferentemente de 100 °C a 250 °C, más preferentemente de 150 °C a 200 °C, a la temperatura de reposo, de  
10 sinterización, anteriormente definida.

El reblandecimiento de las superficies en contacto por efecto de la temperatura permite que las superficies se comporten mejor durante la sinterización.

15 Por ejemplo, en el caso donde dicha temperatura de tramo es de 1950 °C, se eleva progresivamente la temperatura del polvo y de la pieza hasta aproximadamente 1850 °C, preferentemente en dos rampas de temperatura sucesivas, y también se eleva progresivamente la presión (fuerza) aplicada a las piezas para que la presión (o presión del tramo) permita la sinterización eficaz del polvo en la superficie de la pieza, es decir, una presión de 75 MPa (para una fuerza aplicada de 13,2 kN sobre una superficie a revestir de 15 mm de diámetro), bien aplicada solamente  
20 cuando la temperatura de las piezas ha alcanzado 1850 °C.

A modo de ejemplo, un aumento de la temperatura, desde la temperatura ambiente (generalmente de 20 °C a 25 °C) hasta 1950 °C, se podrá realizar de la manera siguiente:

- 25 - temperatura ambiente a 300 °C: 1 a 2 minutos aproximadamente;  
- 300 °C a 600 °C: 3 minutos;  
- 600 °C a 1850 °C: 12 minutos;  
- 1850 °C a 1950 °C: 2 minutos;  
- reposo a 1950 °C durante 5 minutos;  
30 - enfriamiento de 1950 °C a 600 °C: 30 minutos;  
- enfriamiento de 600 °C a la temperatura ambiente: duración condicionada por la inercia térmica de la máquina, por ejemplo de 10 minutos a 30 minutos.

Durante ese mismo tiempo, la presión evoluciona de la manera siguiente:

- 35 - de 0 a 5,3 kN 25 MPa: aumento en 1 minuto;  
- reposo a 5,3 kN 25 MPa: 15 minutos;  
- de 5,3 kN 25 MPa a 13,2 kN 75MPa: aumento en 1 minuto;  
- reposo a 13,2 kN 75 MPa: 5 minutos;  
40 - disminución de 13,2 kN 75 MPa a 0 kN: 30 minutos.

El sustrato tiene un diámetro de 15 mm y las fuerzas aplicadas de 5,3 kN y de 13,2 kN corresponden respectivamente a presiones de 25 MPa et 75 MPa.

45 Los aumentos progresivos de temperatura y presión anteriormente descritos, especialmente en la realización preferida de estos aumentos de temperatura, (donde se aplica un calentamiento intermedio hasta una temperatura de reblandecimiento), anteriormente mencionado, permiten ciertamente evitar tener que recurrir a una etapa térmica adicional, como es el caso de la técnica anterior, para obtener la sinterización definitiva, para obtener así  
50 directamente en una sola etapa la sinterización del polvo sobre la superficie, y mejorar aún más la calidad del revestimiento obtenido.

Parecería, además, que la geometría de los "trenes" de impulsos de corriente tenga cierta influencia sobre la calidad del revestimiento obtenido.

55 La corriente se aplica en forma seriada, trenes de impulsos ("pulsos"); casa serie, tren, está formado por un número determinado y regulable de "pulsos". Las series (trenes) están separadas entre sí por un tiempo durante el cual la corriente aplicada es nula.

60 En el procedimiento de acuerdo con la invención, se utilizan generalmente impulsos de 1 a 5 ms, por ejemplo de 3,3 ms de periodo, unidos generalmente en trenes de 1 a 15, por ejemplo 12 impulsos, estando cada tren generalmente separado por de 1 a 15 periodos, por ejemplo 3 periodos, de la duración (tal como 3,3 ms) anterior, sin corriente.

Es posible cambiar estos valores, pero la corriente debe mantener siempre la misma geometría: es decir, trenes de impulsos más o menos numerosos separados por periodos variables sin corriente.

65 La tensión aplicada es de varios voltios, generalmente de 1 a 8 voltios, preferentemente de 2 a 7 voltios,

normalmente 5 voltios.

Al finalizar el enfriamiento, generalmente hasta temperatura ambiente, por ejemplo, de 20 °C a 25 °C, se recupera la pieza provista de su revestimiento de PAO en el aparato de "SPS".

- 5 El procedimiento de acuerdo con la invención es de aplicación en todos los campos donde se desee realizar revestimientos de protección contra la oxidación densos y muy refractarios sobre las superficies de piezas.

- 10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite la elaboración de revestimientos de protección contra la oxidación en campos tan diversos como la aeronáutica, la industria aeroespacial, la industria química y, de forma general, en todos los campos donde aparezcan temperaturas muy altas.

En todos estos campos, la preparación de protecciones contra la oxidación, densas y muy refractarias, no había podido llevarse a cabo.

- 15 La invención va a describirse ahora en referencia a los ejemplos siguientes, proporcionados como ejemplo ilustrativo y no limitativo.

### Ejemplos

- 20 En estos ejemplos, se preparan dos revestimientos de protección contra la oxidación (PAO) con el procedimiento de acuerdo con la invención, sobre sustratos carbonados.

Un primer revestimiento de protección contra la oxidación (PAO) se prepara por sinterización mediante "SPS" de un polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC), sobre un sustrato carbonado.

- 25 Un segundo revestimiento de protección contra la oxidación (PAO) se prepara por sinterización mediante "SPS" de un polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC), revestido de titanio (Ti), sobre un sustrato carbonado.

- 30 Los sustratos carbonados son pastillas de grafito.

El aparato de "SPS" utilizado es un aparato de tipo "SPS 2080" comercializado por la empresa SYNTEX®.

#### Ejemplo 1:

- 35 En este ejemplo, se prepara un revestimiento de protección contra la oxidación (PAO) por sinterización mediante "SPS" de un polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC), sobre un sustrato carbonado.

El polvo de HfC revestido de SiC se preparó a partir de un polvo inicial de HfC que tiene un  $d_{50}$  de 35  $\mu\text{m}$ .

- 40 El revestimiento de SiC del polvo se realiza por deposición química en fase vapor ("CVD") en lecho fluidizado.

El hexametildisilano se utiliza como precursor del SiC para favorecer el depósito de SiC sobre el polvo de HfC.

- 45 La operación de deposición se realiza bajo atmósfera de nitrógeno (que tiene un papel de transporte y de reducción) y bajo atmósfera de nitrógeno (que tiene el papel de gas de fluidización), a aproximadamente 900 °C.

La operación de deposición dura aproximadamente un día teniendo en cuenta la subida y la baja de temperatura.

- 50 Uno de los intereses del polvo de HfC revestido de SiC proviene de la concordancia entre los coeficientes de dilatación del SiC, del HfC y del sustrato.

El interés del SiC es proteger el carburo de hafnio de la oxidación a baja temperatura.

- 55 Los clichés del polvo realizados en el MEB obtenidos por electrones retrodifundidos (véase la Fig. 2A y 2B), y el análisis de Espectrometría de energía ("Energy Dispersive Spectrometry" o EDS), muestran la existencia de dos tipos de granos: los granos más oscuros están revestidos de SiC mientras que el resto de los granos, más claros solamente muestran la presencia de HfC y el depósito de SiC no es visible.

- 60 Estas observaciones del MEB se completan mediante análisis con el espectroscopio Auger que muestran que, en el caso de un grano cuyo depósito de SiC no es visible al MEB (véase la Figura 3), el espesor del depósito de SiC es de aproximadamente 30 nm.

- 65 Por el contrario (véase la Figura 4), en el caso de un grano cuyo depósito de SiC es visible al MEB, su espesor es de aproximadamente 1500  $\mu\text{m}$ .

El polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC) preparado como se ha descrito anteriormente, se sinterizó mediante "SPS" en el aparato anteriormente mencionado, sobre un sustrato carbonado como el que se ha descrito anteriormente, y en las condiciones siguientes:

- 5
- Tren de impulsos: 3,3 ms.
  - Aumento de temperatura de 300 °C a 600 °C en 3 minutos, es decir, una velocidad de 100 °C/min;
  - Aumento de temperatura de 600 °C a 1850 °C en 12 minutos, es decir, una velocidad de 105 °C/min;
  - Aumento de temperatura de 1850 °C a 1950 °C en 2 minutos, es decir, una velocidad de 50 °C/min;
  - Reposo a 1950 °C durante 2 minutos y a 75 MPa;

10 Disminución de temperatura desde 1950 °C a la temperatura ambiente: este enfriamiento está condicionado por la inercia térmica del sistema.

Caracterización del revestimiento de protección contra la oxidación (PAO) preparado.

- 15
- Observación visual.

Los revestimientos obtenidos muestran una buena cohesión. La observación visual no revela defectos.

- 20
- Control destructivo: Observación al microscopio electrónico de barrido.

Se realiza una observación al microscopio electrónico de barrido del revestimiento de PAO sobre el sustrato carbonado, tras decapado y pulido. La Figura 5 muestra una micrografía del revestimiento, obtenida en el MEB sobre superficies pulidas tras preparación metalográfica.

25 En la Figura 5 se puede observar que el depósito está poco agrietado. Las grietas son finas pero atraviesan toda la altura de la capa.

- 30
- Medida de la densidad por pesada hidrostática.

Esta medida se realizó según el siguiente protocolo:

- 35
- Determinar la masa seca;
  - Introducir la muestra en agua;
  - Mantener al vacío varias horas;
  - Determinar la masa en agua así como la masa de la muestra mojada;

Se deduce, gracias al empuje de Arquímedes, la densidad, la porosidad abierta y cerrada del material.

40 Esta medida mostró una densidad del depósito de aproximadamente un 94 %.

#### Ejemplo 2:

45 En este ejemplo, se prepara un revestimiento de protección contra la oxidación (PAO) por sinterización mediante "SPS" de un polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC), revestido de Ti, sobre un sustrato carbonado.

50 El polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC), revestido de Ti, se preparó revistiendo con titanio el polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC) preparado en el ejemplo 1.

El revestimiento de titanio se realiza por deposición química en fase vapor ("CVD") en lecho fluidizado.

El precursor utilizado es el cloruro de titanio, asociado a un agente complejante.

55 La capa de Ti que se proporciona a las partículas del polvo preparado en este ejemplo tienen un doble interés, es decir:

- 60
- la capa de titanio permite facilitar la sinterización;
  - durante la sinterización, el titanio se puede carburar durante el contacto del sustrato carbonado para formar TiC, un carburo refractario, y fomentar la adhesión del revestimiento al sustrato.

El análisis con el espectroscopio Auger del polvo así preparado (Figura 6) muestra un espesor de titanio relativamente bajo, de aproximadamente 100 nm a 200 nm.

65 La capa de SiC muestra un espesor de aproximadamente 1000 nm a 1200 nm.

El polvo de carburo de hafnio (HfC) revestido de carburo de silicio (SiC), revestido de titanio, preparado como se describe anteriormente, se sinterizó mediante "SPS" en el aparato anteriormente mencionado, sobre un sustrato carbonado como el que se ha descrito anteriormente, y en las condiciones siguientes:

- 5 - temperatura de 1950 °C durante 5 minutos y a 75 MPa;
- tren de impulsos: 3,3 ms.
- Aumento de temperatura de 300 °C a 600 °C en 3 minutos, es decir, una velocidad de 100 °C/min;
- Aumento de temperatura de 600 °C a 1850 °C en 12 minutos, es decir, una velocidad de 105 °C/min;
- Aumento de temperatura de 1850 °C a 1950 °C en 2 minutos, es decir, una velocidad de 50 °C/min;
- 10 - Reposo a 1950 °C durante 2 minutos y a 75 MPa;
- Enfriamiento de 1950 °C a 600 °C en 30 minutos, es decir, una velocidad de enfriamiento controlada a 45 °C/min;

Disminución de temperatura desde 600 °C a la temperatura ambiente: Este enfriamiento está condicionado por la inercia térmica del sistema.

15 Durante esta operación de sinterización mediante "SPS", se ha prestado especial atención a la temperatura de aplicación de la presión y a la rampa de enfriamiento.

El ciclo de temperatura ya se ha descrito en detalle anteriormente.

20 Simultáneamente al ciclo de temperatura, el ciclo de presión observada durante la operación de sinterización mediante SPS es el siguiente:

- de 0 a 25 MPa: aumento en 1 minuto;
- 25 - reposo a 25 MPa: 15 minutos;
- de 25 MPa a 75 MPa: aumento en 1 minuto;
- reposo a 75 MPa: 5 minutos;
- disminución de 75 MPa a 0 MPa: 30 minutos.
- Control destructivo: Observación al microscopio electrónico de barrido.

30 Se realiza una observación al microscopio electrónico de barrido del revestimiento de PAO sobre el sustrato carbonado, tras decapado y pulido. Las Figuras 7A, 7B, y 7C muestran micrografías del revestimiento, obtenidas con electrones retrodifusos, sobre superficies pulidas tras preparación metalográfica.

35 Las Figuras 7A, 7B y 7C muestran la microestructura del revestimiento de PAO obtenido sobre el sustrato carbonado a diferentes escalas, más precisamente a aumentos crecientes, respectivamente de 50, 200 y 1500 para las Figuras 7A, 7B y 7C.

Se puede comprobar en las Figuras 7A, 7B y 7C, que el depósito de un espesor de 500 µm no está agrietado.

40 Algunas porosidades, situadas en las uniones entre granos están presentes. Estas porosidades se deben a la elevada granulometría del polvo inicial ( $d_{50}=35\ \mu\text{m}$ ) responsable de un contacto imperfecto entre los granos.

45 Con los electrones retrodifusos (micrografías de las Figuras 7A, 7B y 7C), es posible observar una fase más oscura, repartida de forma homogénea en las uniones entre granos.

- Medida de la densidad por pesada hidrostática.

La medida se realizó siguiendo el protocolo ya descrito anteriormente.

50 Esta medida mostró una densidad del depósito de aproximadamente un 96 %.

- Análisis por difracción de electrones retrodifusos ("Electron Backscatter Diffraction" o EBSD por sus siglas en inglés).

55 Mediante el análisis por EBSD, la fase más oscura, observada al MEB, anteriormente mencionada, se identificó como SiC.

60 Este mismo análisis por EBSD no pudo recuperar trazas de titanio. Sin embargo, la presencia del titanio permite una mejor densificación del depósito (que es un 96 % con titanio frente al 94 % sin titanio en el ejemplo 1).

El ejemplo 2 muestra que es posible obtener una PAO HfC/SiC con una microestructura tridimensional y que muestra una concordancia perfecta con el sustrato, sin fisuras, con un sustrato carbonado.

65 Ejemplo 3:

En este ejemplo, se realizaron análisis termogravimétricos ("ATG") sobre el polvo de HfC en bruto (polvo sin revestimiento descrito en el ejemplo 1) así como sobre el polvo de HfC revestido de SiC (preparado en el ejemplo 1) y sobre un polvo de SiC de granulometría  $d_{50}=35\ \mu\text{m}$  idéntica a las anteriores.

- 5 El analizador es una termobalanza, más concretamente un aparato SETARAM TG 92<sup>®</sup> de un solo horno provisto de un termopar de tipo S.

Con barrido de aire comprimido seco, las muestras se introducen en un vaso de análisis calorimétrico diferencial con compensación de potencia ("Differential Scanning Calorimetry" o DSC por sus siglas en inglés).

10

La temperatura máxima alcanzada es de 1500 °C y la cinética de subida se fijó a 10 °C/min.

La Figura 8 muestra la evolución del aumento de masa en función de la temperatura.

- 15 El aumento de masa se relaciona directamente con la oxidación, cuanto mayor es el aumento de masa, más se ha oxidado el material.

La Figura 8 muestra un aumento de masa de más del 10 % para el HfC en bruto (Curva B), con una oxidación que comienza a 400 °C y que es fatal entre 500 y 600 °C.

20

Por el contrario, como se esperaba, el SiC (Curva A) se oxida muy poco (aproximadamente 1 %). El polvo de HfC revestido de SiC (Curva C) se oxida apenas más que el SiC (aproximadamente 1,5 %). Este resultado muestra que, con un espesor de SiC comprendido entre 30 y 1500 nm (Ejemplo 1), el HfC queda perfectamente protegido contra la oxidación y esto para periodos relativamente largos, ya que la ATG dura 2h30 minutos.

25

#### Referencias

[1] D.W. Mc Kee, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 23, 173 (1991).

[2] US-A-3,503,118.

30

[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.

35

[8] US-A-4,668,583.

[9] K.H. Han, J. Electrochem. Soc. 134,1003 (1987).

[10] R.B. Kaplan and *al.*, US-A-5,283,109 (1994).

[11] US-A-3,241,956.

[12] US-A-3,250,892.

40

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un revestimiento de protección contra la oxidación sobre al menos una superficie de al menos una pieza de al menos un material susceptible a oxidarse, en el que se realizan las etapas sucesivas siguientes:
- a) se reviste cada una de las partículas de un polvo con una primera cerámica seleccionada entre cerámicas refractarias y cerámicas que resisten la oxidación, con al menos una capa seleccionada entre capas de una cerámica refractaria, capas de una cerámica que resiste la oxidación y capas de un metal refractario, con la condición de que el revestimiento y la partícula comprendan al menos una cerámica que resiste la oxidación y al menos una cerámica o un metal refractario;
  - b) se deposita el polvo sobre la superficie a revestir de la pieza;
  - c) se realiza una sinterización del polvo sobre la superficie de la pieza mediante un procedimiento de sinterización en caliente con un campo eléctrico pulsado;
  - d) se enfría la pieza, por ejemplo a una velocidad de 5 °C a 600 °C/minuto, preferentemente hasta temperatura ambiente;
  - e) se recupera la pieza enfriada, revestida sobre al menos una de sus superficies con un revestimiento monocapa refractario de protección contra la oxidación, una microestructura tridimensional; teniendo dicho revestimiento monocapa refractario de protección contra la oxidación preferentemente un espesor de 4 nm a 1000 µm, más preferentemente de 10 nm a 600 µm;
- la cerámica que resiste la oxidación es diferente de la cerámica refractaria;
- la cerámica refractaria se selecciona entre carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos; las mezclas de varios de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos entre sí, y las mezclas de uno o varios de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos y SiC; las cerámicas compuestas de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos entre sí, y las cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos y SiC; preferentemente la cerámica refractaria se selecciona entre los carburos de metales HfC, ZrC, TiC, TaC y WC; las mezclas de dichos carburos de metales entre ellos y las mezclas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC; las cerámicas compuestas de dichos carburos de metales entre ellos y las cerámicas compuestas de uno o varios de dichos carburos de metales con SiC; y
- la cerámica que resiste la oxidación se selecciona entre carburos, nitruros, boruros y óxidos diferentes a los carburos, nitruros, boruros y óxidos de los metales de transición de las columnas IVb, Vb y VIb de la tabla periódica de los elementos; las mezclas de estos; y las cerámicas compuestas de estos; preferentemente la cerámica que resiste la oxidación se selecciona entre SiC y las cerámicas compuestas de SiC.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que, durante la etapa c), se aplica una presión suficiente a la pieza, y simultáneamente se aplica una corriente eléctrica pulsada a dicha pieza, suficiente para elevar la temperatura de la pieza hasta una temperatura suficiente para producir una sinterización del polvo sobre la superficie de la pieza, después se deja simultáneamente de aplicar la corriente eléctrica y la presión; preferentemente durante la etapa c), se aplica una presión de 0,01 MPa a 500 MPa a dicha pieza, y simultáneamente se aplica una corriente eléctrica pulsada con una intensidad de 1 a 50000 A a dicha pieza para elevar la temperatura de la pieza hasta una temperatura, denominada temperatura de reposo, comprendida entre 1000 °C y 2500 °C.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material susceptible a oxidación se selecciona entre los materiales a base de carbono tales como los materiales compuestos de carbono/carbono; los materiales cerámicos tales como los boruros cerámicos como HfB<sub>2</sub>, los carburos cerámicos salvo SiC tales como TiC, ZrC y HfC, los nitruros cerámicos como TiN y ZrN; los materiales compuestos cerámicos como los materiales compuestos SiC/SiC; los metales ultrarrefractarios tales como W o Ta; y los materiales compuestos de carbono/cerámica tales como los materiales compuestos C/SiC.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que, durante la etapa a), la primera cerámica es una cerámica refractaria y cada una de las partículas del polvo de la primera cerámica se reviste con una primera capa de una segunda cerámica que es una cerámica que resiste la oxidación, diferente de la primera cerámica; o bien, durante la etapa a), la primera cerámica es una cerámica que resiste la oxidación y cada una de las partículas del polvo de la primera cerámica se reviste con una primera capa de una segunda cerámica que es una cerámica refractaria, diferente de la primera cerámica.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se reviste además la primera capa de la segunda cerámica con una segunda capa de un metal refractario.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, durante la etapa a), la primera cerámica es una cerámica que resiste la oxidación y cada una de las partículas de la primera cerámica se reviste

con una primera capa de un metal refractario.

- 5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que, se reviste además la primera capa de un metal refractario con una segunda capa de una cerámica que es una cerámica refractaria.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 7, en el que una o varias otras capas se disponen sobre la segunda capa, siendo dos capas sucesivas de naturaleza diferente.
- 10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polvo de una primera cerámica, por ejemplo de una primera cerámica refractaria, tiene una granulometría media de 1 nm a 1000  $\mu\text{m}$ .
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de la segunda cerámica tiene un espesor de 1 nm a 1000  $\mu\text{m}$ .
- 15 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal refractario se selecciona entre Ti, Cr, Nb, V, Ta, Ir, Mo, Hf, Zr, Pt, Re; sus aleaciones; y las mezclas de estos metales y/o aleaciones.
- 20 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de un metal refractario tiene un espesor de 1 nm a 1000  $\mu\text{m}$ .
- 25 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, durante la etapa b), el polvo se deposita según un procedimiento seleccionado entre la proyección de plasma, los procedimientos que utilizan una suspensión del polvo o barbotina y la simple puesta en contacto del polvo por vía seca.
- 30 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, en el que la temperatura de reposo se mantiene durante un periodo de 0 a 10 minutos, preferentemente de 0 a 7 minutos, por ejemplo de 5 minutos.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión y la temperatura aumentan de forma progresiva desde la temperatura ambiente y una presión de 0 MPa; preferentemente la temperatura se eleva con una rampa, o varias rampas que pueden tener, opcionalmente, pendientes diferentes, hasta llegar a la temperatura de sinterización; más preferentemente la presión se eleva con una rampa, o varias rampas que pueden tener, opcionalmente, pendientes diferentes, hasta llegar a la presión de sinterización.
- 35 16. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que la temperatura y la presión se aumentan de forma simultánea con una misma duración.
- 40 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente eléctrica pulsada se aplica en la forma de impulsos de 1 a 5 ms, por ejemplo de 3,3 ms de periodo, unidas en trenes de 1 a 15, por ejemplo de 12 impulsos, estando cada tren separado por de 1 a 15 periodos, por ejemplo por 3 periodos.

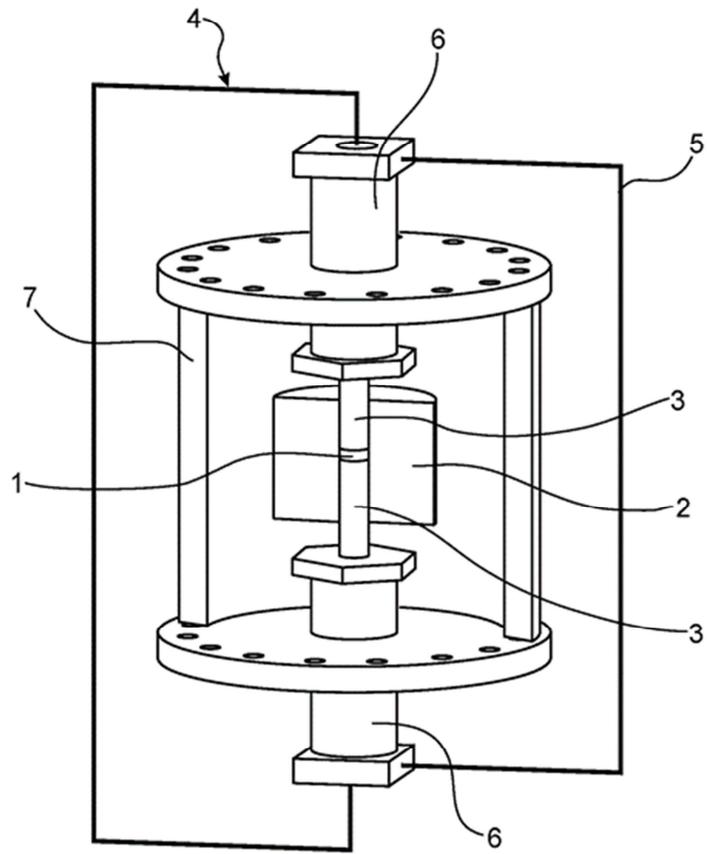


FIG. 1

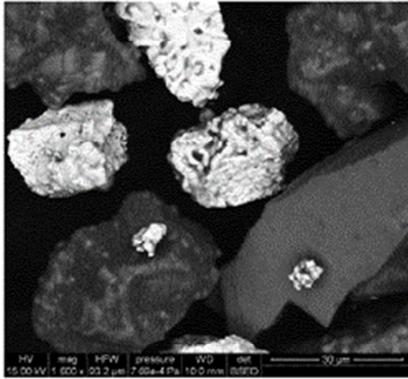


FIG.2A

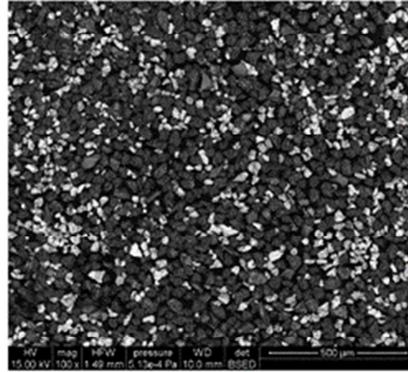


FIG.2B

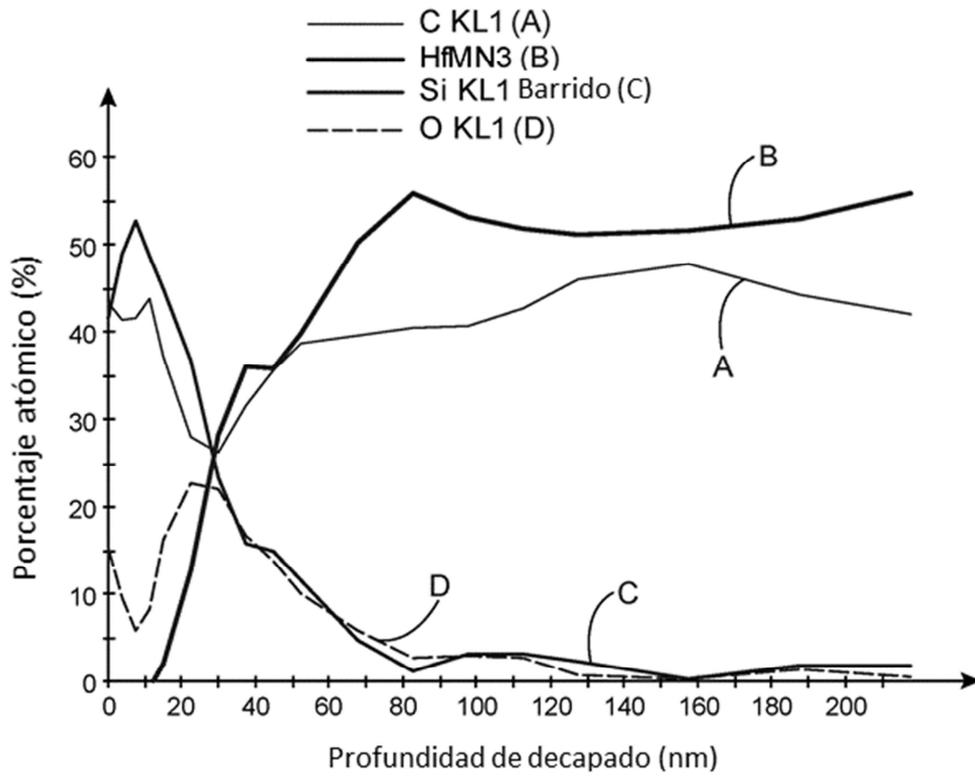


FIG.3

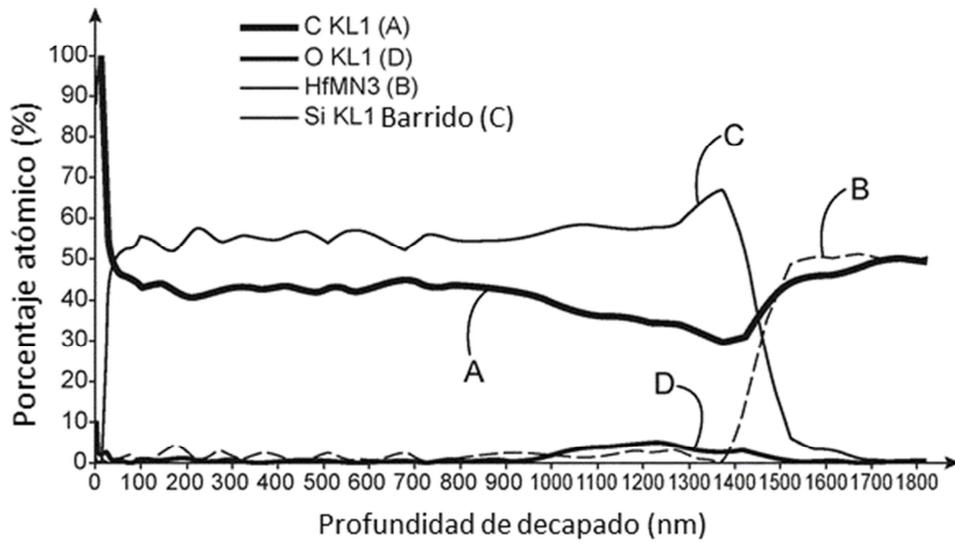


FIG.4

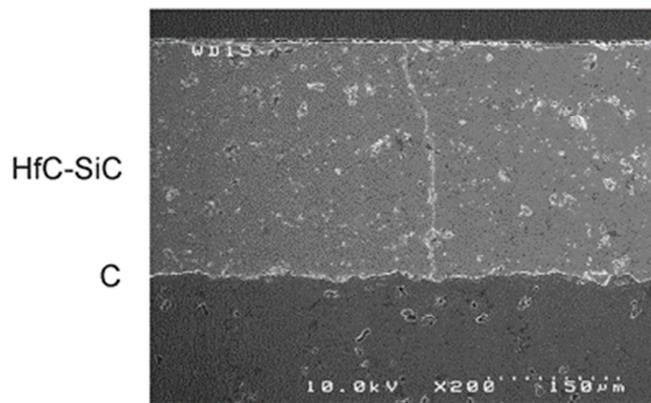


FIG.5

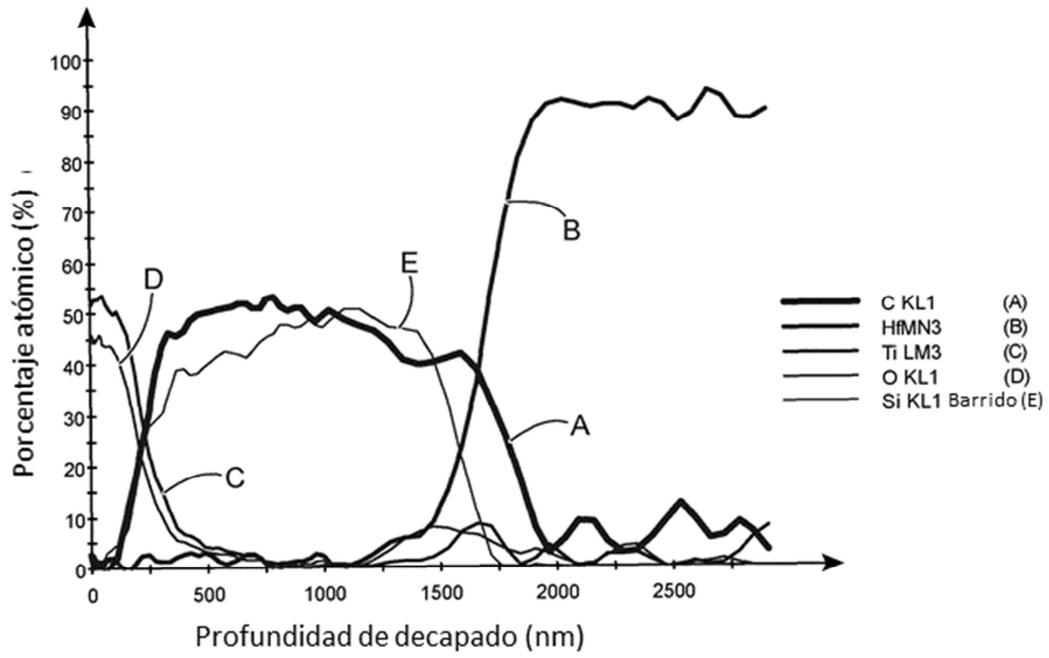


FIG.6

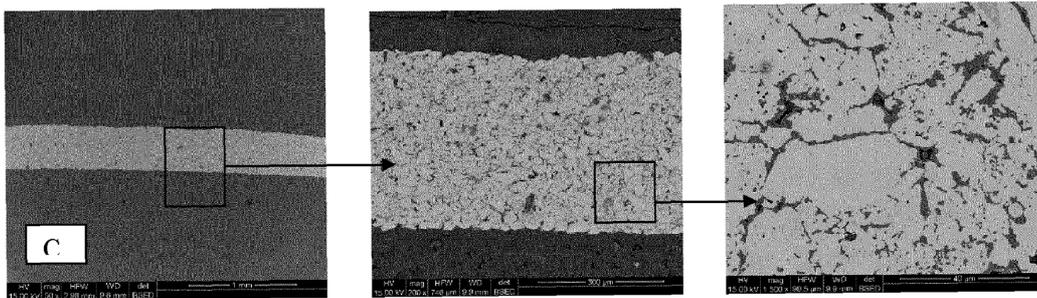


FIG.7A

FIG.7B

FIG.7C

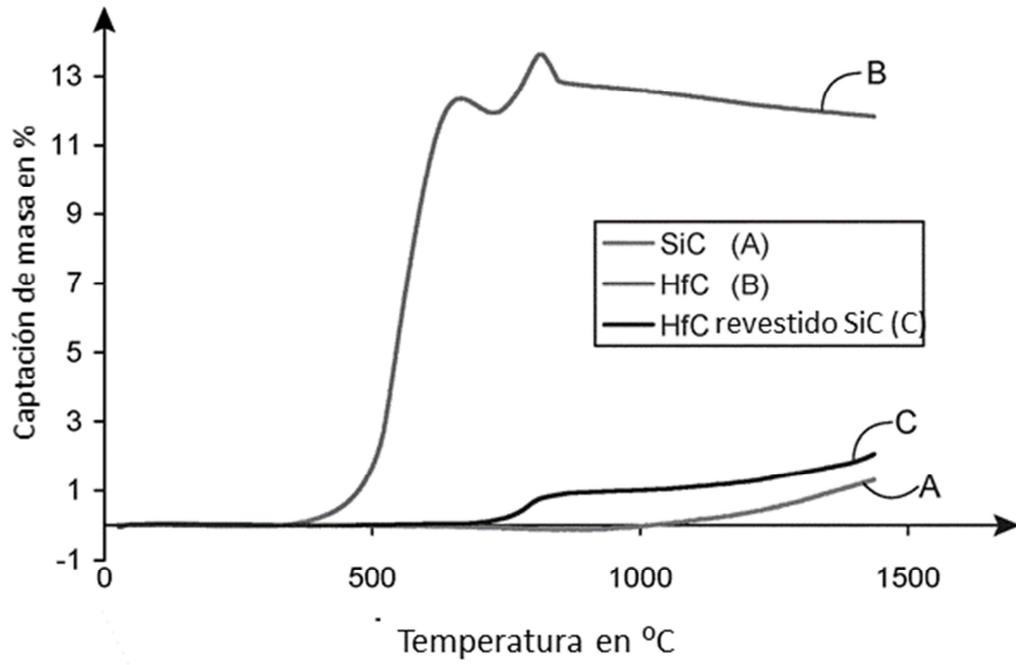


FIG.8