

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 976**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

C23C 4/04 (2006.01)

C23C 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15194467 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 3023248**

54 Título: **Recubrimientos de barrera a base de carbono para materiales compuestos de matriz polimérica de alta temperatura**

30 Prioridad:

18.11.2014 US 201414543948

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

17.07.2019

73 Titular/es:

**THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 North Riverside Plaza
Chicago, IL 60606-1596, US**

72 Inventor/es:

TSOTSIS, THOMAS KARL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 976 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 de barrera a base de carbono para materiales compuestos de matriz polimérica de alta temperatura

Campo técnico

5 Esta descripción se refiere en general a recubrimientos para materiales compuestos y, más particularmente, a recubrimientos de barrera basados en carbono para materiales compuestos de matriz polimérica de alta temperatura ("HTPMC") y métodos para mejorar la protección de HTPMC de la degradación termooxidativa.

Antecedentes

10 Los materiales compuestos de matriz polimérica ("PMC"), tales como HTPMC, se usan típicamente en la industria aeronáutica y aeroespacial para las reducciones de peso que ofrecen cuando se usan para reemplazar componentes metálicos. Sin embargo, la exposición a altas temperaturas (por ejemplo, 1.176-371 °C (350 grados Fahrenheit a 700 grados Fahrenheit)) en presencia de aire puede reducir las propiedades mecánicas de PMC y HTPMC, y puede causar la degradación termooxidativa de los PMC y HTPMC, limitando su uso a tiempos más cortos y/o ambientes de temperaturas más bajas. Por ejemplo, el HTPMC típicamente tiene una vida limitada de aproximadamente 1000 horas y 3000 horas a temperaturas tan altas en presencia de aire, principalmente debido a reacciones de oxidación, que degradan severamente el HTPMC. Evitar que el oxígeno y/o la humedad puedan penetrar la superficie de HTPMC a altas temperaturas reduciría o retrasaría significativamente la aparición de la degradación termooxidativa.

15 Se han realizado varios intentos para prolongar la vida útil de los sustratos de PMC y HTPMC con diversos materiales de recubrimiento. Se han desarrollado recubrimientos o capas de barrera a base de cerámica, recubrimientos o capas de barrera a base de metal y recubrimientos o capas de barrera contra el oxígeno, que previenen, reducen, retrasan o inhiben la permeación de un sustrato seleccionado con un gas, vapor, compuesto químico y/o aroma para su uso con sustratos de PMC y HTPMC.

20 Sin embargo, los recubrimientos conocidos adolecen de propiedades de barrera insuficientemente bajas que permiten que el oxígeno y la humedad penetren y reaccionen muy fácilmente con el sustrato de HTPMC, y también son deficientes en otros aspectos. Los recubrimientos de barrera a base de cerámica no evitan la degradación termooxidativa, no evitan la difusión de oxígeno y, si los tiempos de exposición son suficientemente largos, no reducen la temperatura de manera adecuada. Los recubrimientos de barrera a base de cerámica tampoco han demostrado los intervalos de durabilidad deseados en las corrientes de aire de alto flujo, como las encontradas en estructuras de aeronaves sometidas a gases de escape. Además, si un sustrato de HTPMC se expone a un calentamiento localizado, se desea la capacidad de dispersar el calor para reducir las temperaturas locales del sustrato, pero los recubrimientos de barrera a base de cerámica solo proporcionan aislamiento y no pueden proporcionar una dispersión térmica. Los recubrimientos de barrera contra el oxígeno no pueden resistir el uso a altas temperaturas en el intervalo de 176°C a 371°C (350°F a 700°F) durante períodos prolongados sin agrietamiento, desprendimiento, despegamiento y/o erosión.

25 Además, los recubrimientos de barrera a base de cerámica y a base de metal tienen coeficientes de expansión térmica (CTE) que son lo suficientemente diferentes (o incompatibles con) con los CTE de PMC y HTPMC, lo que puede causar un desajuste de deformación entre el recubrimiento de barrera a base de cerámica o a base de metal y el sustrato de PMC o HTPMC que puede hacer que el recubrimiento se agriete, se desprenda y se despegue del sustrato, exponiendo así el sustrato al ambiente, lo que resulta en la degradación del PMC o HTPMC. Los recubrimientos de barrera de base metálica y cerámica también tienen altas densidades y pueden agregar cantidades inaceptables de peso.

30 Los recubrimientos de polímeros orgánicos e inorgánicos también se han utilizado como recubrimientos de barrera, pero tienen una permeabilidad inaceptablemente alta que permite que el oxígeno alcance el sustrato HTPMC y provoque una degradación termooxidativa. Los recubrimientos multicapa que incluyen recubrimientos de carbono sobre sustratos poliméricos no son adecuados para el recubrimiento de HTPMC.

35 Por consiguiente, hay cabida para mejorar los recubrimientos de barrera para sustratos de HTPMC y métodos para mejorar la protección de los sustratos de HTPMC de la degradación termooxidativa que proporcionan ventajas sobre los recubrimientos y métodos de barrera conocidos.

Sumario

40 Los propósitos anteriores, así como otros, se logran mediante la aplicación de un recubrimiento de barrera delgada, conductora a base de carbono con baja permeabilidad a una superficie de un sustrato de HTPMC para proteger el sustrato de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire y evite la degradación termooxidativa, prolongando así la vida útil del sustrato de HTPMC de entre 1.000 horas y 3.000 horas a entre aproximadamente 10.000 horas y aproximadamente 15.000 horas, o incluso hasta 60.000 horas.

45 Los sustratos de HTPMC recubiertos con los recubrimientos de barrera conductores a base de carbono descritos en el presente documento se pueden usar en una amplia variedad de ambientes de larga duración, alta temperatura y alta velocidad de flujo, como en aeronaves, naves espaciales, embarcaciones, y otras embarcaciones, góndolas de

5 motor, conductos de entrada, alerones de sustentación, estructuras sometidas a gases de escape, áreas cerca de equipos generadores de calor, tal como unidades de potencia auxiliar (APU), componentes de estructura caliente para estructuras de vehículos supersónicos, hipersónicos y de reentrada del espacio de alto desempeño, y también con sistemas de propulsión como turbinas de generación de energía, motores de automóviles y otros vehículos, góndolas de motor y conductos de entrada, aplicaciones de energía alternativa y tecnologías relacionadas. Los recubrimientos de barrera a base de carbono descritos para sustratos de HTPMC también pueden incorporarse como una barrera contra oxígeno atómico para aplicaciones espaciales.

10 Los recubrimientos de barrera delgada a base de carbono proporcionan protección de barrera con pesos muy ligeros y con buena flexibilidad, lo que resulta en un intervalo más amplio, menores costos de combustible, mayor capacidad de carga y/o mejor desempeño operativo dependiendo del entorno en el que se use un HTPMC con un recubrimiento de barrera a base de carbono. El uso de materiales a base de carbono en un recubrimiento de barrera proporciona una mejor compatibilidad de expansión térmica con materiales compuestos reforzados con fibra de carbono, tales como HTPMC, para evitar que el recubrimiento se agriete, se separe, se desprenda, se despegue o se desuna del sustrato de HTPMC a altas temperaturas.

15 En una realización, un método para proteger una estructura de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire comprende aplicar un recubrimiento de barrera conductor a base de carbono a una superficie del sustrato de HTPMC como se reivindica en la reivindicación 1.

20 La aplicación del recubrimiento de barrera a base de carbono se puede realizar después de la fabricación del sustrato de HTPMC y antes de su uso en el entorno deseado, o el recubrimiento de barrera a base de carbono se puede aplicar después del ensamblaje de una estructura hecha de sustrato de HTPMC o para reparar, mantener o reacondicionar un sustrato de HTPMC. El recubrimiento de barrera a base de carbono comprende grafeno, o una mezcla que comprende una combinación de grafeno y carbono amorfo, y se puede aplicar a la estructura de HTPMC mediante el método definido en la reivindicación 1. El recubrimiento de barrera a base de carbono se puede aplicar en la superficie de la estructura de HTPMC en una o más capas delgadas con un espesor total de aproximadamente 10 a 25 aproximadamente 100.000 nanómetros (o de 0,01 a 100 micrómetros y un peso de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 gramos por metro cuadrado. El recubrimiento de barrera a base de carbono tiene permeabilidad en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 unidades de permeabilidad al gas y un primer coeficiente de expansión térmica que es menos de 10 veces el segundo coeficiente de expansión térmica de la estructura de HTPMC para evitar que el recubrimiento de barrera a base de carbono se agriete, se desprenda o se 30 despegue de la estructura de HTPMC.

En otras realizaciones, el recubrimiento de barrera a base de carbono puede comprender además un componente de barrera a la erosión, o se puede aplicar una capa adicional de barrera a la erosión sobre el recubrimiento de barrera a base de carbono para protegerlo de la abrasión, impacto u otros encuentros físicos que pueden dañar el recubrimiento de barrera a base de carbono.

35 Los sustratos de HTPMC que tienen un recubrimiento de barrera a base de carbono y una aeronave que comprende sustratos de HTPMC que tienen un recubrimiento de barrera a base de carbono también se consideran dentro del alcance de la presente descripción. Otros objetos, características y ventajas de las diversas realizaciones en la presente descripción se explicarán en la siguiente descripción detallada con referencia a los dibujos adjuntos.

Además, la descripción comprende realizaciones de acuerdo con las siguientes cláusulas:

40 Cláusula 1. Un método para proteger un sustrato de material compuesto de matriz polimérica de alta temperatura (HTPMC) de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire, que comprende:

aplicar un recubrimiento de barrera a base de carbono a una superficie del sustrato de HTPMC.

45 Cláusula 2. El método de la cláusula 1, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono comprende un material de carbono seleccionado del grupo que consiste en grafeno, carbono amorfo y una mezcla que comprende una combinación de grafeno y carbono amorfo.

Cláusula 3. El método de la cláusula 2, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono se aplica a la estructura de HTPMC mediante un método de aplicación seleccionado del grupo que consiste en atomización, recubrimiento por rotación, deposición de lodos, extrusión, cocurado, unión secundaria, deposición de vapor, deposición por pulverización catódica y atomización por plasma.

50 Cláusula 4. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono se aplica para tener un espesor de 10 a 100.000 nanómetros (o 0,01 a 100 micras) en la superficie del sustrato de HTPMC.

Cláusula 5. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono se aplica para tener un peso de 0,1 a 20 gramos por metro cuadrado.

55 Cláusula 6. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono tiene una permeabilidad de 0 a 100 unidades de permeabilidad al gas.

Cláusula 7. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono tiene un coeficiente de expansión térmica 10 veces menor al coeficiente de expansión térmica del sustrato de HTPMC.

Cláusula 8. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono se aplica en una sola capa.

5 Cláusula 9. El método de cualquier cláusula anterior, que además comprende:

aplicar un recubrimiento de barrera contra la erosión en la parte superior del recubrimiento de barrera a base de carbono para proteger el recubrimiento de barrera a base de carbono de la abrasión y/o impacto que pueda dañar el recubrimiento de barrera a base de carbono.

10 Cláusula 10. El método de la cláusula 9, en el que la aplicación de un recubrimiento de barrera contra la erosión comprende la aplicación de una serie de capas delgadas con diferentes coeficientes de expansión térmica y/o módulo diferente para formar un recubrimiento funcionalmente graduado que tiene propiedades de barrera contra la erosión.

Cláusula 11. El método de cualquier cláusula anterior, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono comprende un componente de barrera contra la erosión.

15 Cláusula 12. El método de cualquier cláusula precedente, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono comprende una película de grafeno cocurada o unida de manera secundaria al HTPMC.

Cláusula 13. Un sustrato de material compuesto de matriz polimérica de alta temperatura (HTPMC) que comprende un recubrimiento de barrera a base de carbono en una superficie del sustrato de HTPMC para proteger al HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire.

20 Cláusula 14. El sustrato de HTPMC de la cláusula 13, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono comprende un material de carbono seleccionado del grupo que consiste en grafeno, carbono amorfo y una mezcla que comprende una combinación de grafeno y carbono amorfo.

Cláusula 15. El sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-14, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono tiene un espesor de 10 a 100.000 nanómetros (o de 0,01 a 100 micras) en la superficie de la estructura del HTPMC.

25 Cláusula 16. El sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-15, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono tiene un peso de 0,1 a 20 gramos por metro cuadrado.

Cláusula 17. El sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-16, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono tiene una permeabilidad de 0 a 100 unidades de permeabilidad al gas.

30 Cláusula 18. El sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-17, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono tiene un coeficiente de expansión térmica 10 veces menor al coeficiente de expansión térmica de la estructura de HTPMC.

Cláusula 19. El sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-18, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono comprende un componente de barrera contra la erosión.

35 Cláusula 20. El sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-19, que además comprende un recubrimiento de barrera contra la erosión en la parte superior del recubrimiento de barrera a base de carbono.

Cláusula 21. El sustrato HTPMC de la cláusula 20, en el que el recubrimiento de barrera a la erosión comprende una serie de capas delgadas que tienen cada una un coeficiente diferente de expansión térmica y/o un módulo diferente para formar un recubrimiento funcionalmente graduado que tiene propiedades de barrera contra la erosión.

Cláusula 22. Una aeronave que comprende el sustrato de HTPMC de cualquiera de las cláusulas 13-21.

40 Breve descripción de los dibujos.

La Figura 1 es una ilustración de un ejemplo de sustrato de HTPMC con un recubrimiento de barrera a base de carbono.

La Figura 2 es una ilustración de otro ejemplo de sustrato de HTPMC con un recubrimiento de barrera a base de carbono.

45 La Figura 3 es una ilustración de aún otro ejemplo de sustrato de HTPMC con un recubrimiento de barrera a base de carbono.

La Figura 4 es una ilustración de un diagrama de flujo de un ejemplo de un método para proteger los sustratos de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire.

La Figura 5 es una ilustración de un diagrama de flujo de otro ejemplo del método para proteger los sustratos de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire.

La Figura 6 es una ilustración de una aeronave en la que se pueden usar sustratos de HTPMC con recubrimientos de barrera a base de carbono.

5 Descripción detallada

En la siguiente descripción detallada, se describen varias realizaciones de un sustrato de HTPMC recubierto con un recubrimiento de barrera conductora a base de carbono y métodos relacionados para proteger los sustratos de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire con referencia a las estructuras aeroespaciales para ilustrar los principios generales en la presente descripción. Un experto en la técnica reconocerá que la presente descripción puede ponerse en práctica en otras aplicaciones o entornos análogos y/o con otras variaciones análogas o equivalentes de las realizaciones ilustrativas. Por ejemplo, el recubrimiento de barrera conductora a base de carbono y el método para proteger el sustrato de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire podrían usarse en la industria automotriz en aplicaciones de motores, o en la industria de perforación de pozos en aplicaciones de pozos petroleros que experimentan altas temperaturas. Un experto en la técnica reconocerá y apreciará que el sustrato de HTPMC recubierto con un recubrimiento de barrera conductora a base de carbono y los métodos relacionados para proteger los sustratos de HTPMC de la descripción se pueden usar en cualquier número de aplicaciones que involucren tales vehículos y estructuras. También se debe tener en cuenta que los métodos, procedimientos, componentes o funciones que son comúnmente conocidos por personas con experiencia ordinaria en el campo de la descripción no se describen detalladamente en este documento.

La descripción proporciona un sustrato de HTPMC recubierto con un recubrimiento de barrera conductora a base de carbono (o "sustrato de HTPMC recubierto") y métodos relacionados para proteger los sustratos de HTPMC de la degradación termooxidativa. Para los fines de esta solicitud, "proteger" significa que el oxígeno y la humedad no pueden penetrar el recubrimiento de barrera a base de carbono.

Con referencia más particularmente a los dibujos, la Figura 1 es una ilustración de una de las realizaciones de un sustrato 20A de HTPMC recubierto de la descripción. El sustrato 20A de HTPMC recubierto comprende un sustrato 22 de HTPMC que tiene una primera superficie 24 y una segunda superficie 25, y un primer coeficiente de expansión térmica (CTE). Para los propósitos de esta solicitud, el coeficiente de expansión térmica se define como el cambio en la dimensión por unidad de cambio en temperatura para un material dado. Diferentes materiales tienen diferentes tasas de expansión. Cuanto más bajo sea el coeficiente de expansión térmica, menor será el cambio en tamaño que experimenta el material cuando se somete a cambios de temperatura. El coeficiente de expansión térmica se mide típicamente en la unidad de expansión k^{-1} en partes por millón (ppm) por grados Celsius ($^{\circ}C$) de temperatura. El sustrato de HTPMC puede comprender una HTPMC de poliimida, una HPTMC de bismaleimida, polímeros inorgánicos y otros polímeros de alta temperatura tales como polibenzoxazoles, polibenzoxazinas, polieteretercetonas u otros materiales compuestos adecuados de matriz polimérica. Los CTE de poliimididas típicas pueden estar en el intervalo de aproximadamente 20 ppm/ $^{\circ}C$ a aproximadamente 70 ppm/ $^{\circ}C$. Los CTE de polímeros inorgánicos típicos pueden estar en el intervalo de aproximadamente 5 ppm/ $^{\circ}C$ a aproximadamente 300 ppm/ $^{\circ}C$. Los CTE de polímeros orgánicos típicos pueden estar en el intervalo de aproximadamente 15 ppm/ $^{\circ}C$ a aproximadamente 100 ppm/ $^{\circ}C$.

El sustrato 20A de HTPMC recubierto además comprende un recubrimiento 26 de barrera conductora a base de carbono aplicado a la primera superficie 24 del sustrato 22 de HTPMC en una o más capas que tienen un espesor total de aproximadamente 10 a aproximadamente 100.000 nanómetros (o de 0,01 a 100 micrómetros) y un peso de aproximadamente 0,1 a unos 20 gramos por metro cuadrado. Opcionalmente, se puede aplicar una barrera 28 contra la erosión a la superficie 27 exterior del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono para proteger el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono de la abrasión, impacto u otros efectos ambientales que pueden dañar físicamente el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. Alternativamente, el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono puede comprender un componente de barrera contra la erosión mezclado con el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. Para las aplicaciones que requieren una barrera 28 contra la erosión, la capa más externa del sustrato 20A de HTPMC recubierto debe tener propiedades de barrera a la erosión.

El recubrimiento 26 de barrera a base de carbono de la invención comprende un material de carbono seleccionado del grupo que consiste en grafeno, y una mezcla que comprende una combinación de grafeno y carbono amorfo. El grafeno es una matriz hexagonal de átomos de carbono que se extiende sobre dos dimensiones (es decir, es un material laminar de un átomo de espesor). Cada átomo de carbono en el grafeno está unido covalentemente a otros tres átomos de carbono, lo que proporciona una lámina de grafeno con una resistencia y conductancia térmica extraordinarias. Las láminas de grafeno pueden colocarse en capas y mantenerse juntas con espacio entre cada lámina mediante fuerzas electrostáticas llamadas enlaces de van der Waals. El carbono amorfo es carbono que no tiene ninguna forma clara, forma o estructura cristalina. Se forma cuando un material que contiene carbono se quema sin suficiente oxígeno para que se queme completamente. Este hollín negro, también conocido como negro de humo, negro de gas, negro canal o negro de humo de gas natural, se utiliza para hacer tintas, pinturas y productos de caucho, y puede ser prensado para formar una amplia variedad de productos, como los núcleos de la mayoría de las baterías de celdas secas.

El recubrimiento 26 de barrera a base de carbono se aplica al sustrato 22 de HTPMC según el método de acuerdo con la reivindicación 1.

Antes de la aplicación del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono, la primera superficie 24 del sustrato 22 de HTPMC se trata con uno de los siguientes ejemplos de tratamiento u otro tratamiento adecuado para optimizar la reactividad de unión con el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono: ataque químico para elaborar el sustrato 22 de HTPMC y el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono químicamente compatibles, volviendo ácida o básica la primera superficie 24 para mejorar la reactividad, volviendo polar la primera superficie 24 de modo que se carga para mejorar la reactividad, añadiendo grupos funcionales a la primera superficie mediante la colocación de grupos funcionales reactivos en la superficie, erosionando físicamente la primera superficie 24 oxidando la primera superficie 24, o una combinación de tales tratamientos para maximizar la durabilidad y la eficacia de la unión entre el sustrato 22 de HTPMC y el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono.

Alternativamente, se puede aplicar una capa metalizada intermedia, tal como un metal atomizado a la llama o similar, como se describe en la patente de Estados Unidos Nº 8.778.498 de propiedad común. La capa intermedia es preferiblemente un material de módulo bajo que puede deformarse sin crear tensión. Además, se pueden hacer recubrimientos muy finos de manera que se puedan deformar fácilmente sin romperse o desprenderse. Elaborar capas muy delgadas de materiales tradicionalmente quebradizos (por ejemplo, cerámicas) puede producir materiales muy flexibles y resistentes porque la reducción del espesor conduce a una reducción en presencia de imperfecciones, que controlan la resistencia del material y, por lo tanto, la fragilidad.

Según la invención, se pueden usar diversas formas de grafeno que están disponibles comercialmente para formar el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. Por ejemplo, la deposición química de vapor (CVD) se puede usar para crear una película de grafeno que puede ser cocurado o unido de forma secundaria al sustrato 22 de HTPMC. La CVD es un proceso químico utilizado para producir materiales sólidos de alta pureza y alto rendimiento. El proceso se utiliza a menudo en la industria de los semiconductores para producir películas delgadas. En la CVD típica, la oblea (sustrato) se expone a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y/o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Con frecuencia, también se producen subproductos volátiles, que se eliminan por el flujo de gas a través de la cámara de reacción. Los procesos de microfabricación utilizan ampliamente CVD para depositar materiales en diversas formas, que incluyen: monocristalina, policristalina, amorfa y epitaxial. Estos materiales incluyen: silicio, fibra de carbono, nanofibras de carbono, fluorocarburos, filamentos, nanotubos de carbono, SiO₂, silicio-germanio, tungsteno, carburo de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, nitruro de titanio y varios dieléctricos de alto k.

De acuerdo con la invención, el sustrato 22 de HTPMC puede tener un recubrimiento metalizado que tiene una solución de óxido de grafeno depositada sobre él con el metal actuando posteriormente como un reductor químico para convertir el óxido de grafeno en grafeno convertido químicamente.

En otra realización, el carbono tipo diamante se puede depositar directamente sobre una primera superficie 24 tratada de un sustrato 22 de HTPMC mediante deposición de plasma, pulverización iónica por haz de iones o vaporización por láser, seguido de un tratamiento con un haz de iones de baja energía para convertirlo en grafeno como se describe, por ejemplo, en Tinchev, SS, "Crystallization of Diamond-Like Carbon to Graphene Under Low-Energy Ion Beam Modification", Instituto de Electrónica, Academia Búlgara de Ciencias. Tinchev utilizó iones de argón para irradiar más de un nanómetro de una película tipo diamante. La implantación de iones de una fuente de plasma o deposición química de vapor mejorada mediante plasma generado por radiofrecuencia se puede usar para depositar carbono tipo diamante directamente sobre sustratos poliméricos. Ejemplos de estos métodos se describen, por ejemplo, en Stoica, A et al., "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Diamond-like Carbon Coatings on Polymer Substrates", WDS'09 Proceedings of Contributed Papers, Parte III, 169-174, 2009 y N.K. Cuong, "Diamond-like carbon films deposited on polymers by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Surface and Coatings Technology, 174-175 (2003) 1024-1028. También se pueden usar otras tecnologías para tratar una superficie de HTPMC, tales como la tecnología de fabricación ofrecida por Modumetal, Seattle, Washington, para el crecimiento de estructuras de nanolaminadas. Véase www.modumetal.com/technology.

El carbono amorfo se aplica directamente sobre un sustrato "activado" mediante deposición de plasma a baja presión. Se conocen métodos de deposición a baja presión para aplicar carbono amorfo o similar a diamante a sustratos de HTPMC en general, y se pueden usar para depositar una capa de carbono sobre un sustrato 22 de HTPMC. Posteriormente, la capa de carbono se convierte *in situ* para contiene suficiente contenido de grafeno para que actúe como una barrera contra oxígeno suficiente para formar el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. Dependiendo del nivel de conversión, la relación de grafeno a carbono amorfo se puede ajustar o adaptar. Véase, por ejemplo, el artículo de Tinchev al que se hizo referencia anteriormente.

Una vez aplicado, el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono tiene una permeabilidad de aproximadamente 0 a aproximadamente 100 unidades de permeabilidad al gas para proporcionar una barrera eficaz contra el oxígeno y la humedad. El recubrimiento 26 de barrera a base de carbono también tiene un segundo coeficiente de expansión térmica (CTE) suficientemente cercano al primer CTE del sustrato 22 de HTPMC para permitir el cocurado sin desprendimiento, agrietamiento o descamación. En realizaciones preferidas, el segundo CTE del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono es 10 veces menor al primer CTE del sustrato 22 de HTPMC. El recubrimiento 26 de barrera

a base de carbono también tiene una buena flexibilidad, con base en el módulo y el elongación, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 500 GPa. Más preferiblemente, el módulo varía entre aproximadamente 5 y aproximadamente 100 GPa. La elongación está preferiblemente entre el 1% y el 10%, y más preferiblemente entre el 1% y el 5%. Debido al material de carbono conductor en el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono, el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono tiene la capacidad de propagar el calor y reducir la temperatura del sustrato 22 de HTPMC.

Se puede aplicar una barrera 28 contra la erosión sobre el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono cuando se desee proteger el recubrimiento de barrera a base de carbono contra la abrasión o el impacto de objetos físicos, típicamente en aplicaciones que involucran un alto flujo de aire. Las aplicaciones que no involucran un alto flujo de aire, pero que involucran altas temperaturas, como las APU, no requieren una barrera 28 contra la erosión. La barrera 28 contra la erosión puede aplicarse con cualquier tipo de método de aplicación adecuado descrito anteriormente. Los ejemplos de barreras 28 adecuadas contra la erosión incluyen cerámicas delgadas o recubrimientos de base metálica aplicados a la superficie 27 exterior del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono, tales como (1) multicapas SixCy/DLC depositadas por deposición química de vapor (CVD); (2) WC/TaC/TiC procesado por deposición por electroerosión; y (3) mezclas cerámicas poliméricas aplicadas mediante una síntesis acuosa. En aplicaciones que requieren una barrera 28 contra la erosión, la capa más externa de los sustratos 20A, 20B y 20C de HTPMC recubiertos deben tener propiedades de barrera contra la erosión.

La Figura 4 es una ilustración de un diagrama de flujo de una de las realizaciones de un método 100 para proteger un sustrato 22 de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire y evitar la degradación termooxidativa del sustrato 22 de HTPMC. En esta realización, el sustrato de HTPMC se fabrica y cura antes de la aplicación del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. El método 100 comprende la etapa 102 de fabricación de un sustrato 22 de HTPMC curado con un primer CTE y una primera superficie 24 y una segunda superficie 25. En la etapa 104, la primera superficie 24 del sustrato 22 de HTPMC se trata con uno de los siguientes ejemplos de tratamientos u otro tratamiento adecuado para optimizar la reactividad de unión con el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono: ataque químico para hacer que el sustrato 22 de HTPMC y el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono sean químicamente compatibles, haciendo que la primera superficie 24 sea ácida o básica para mejorar la reactividad, haciendo que la primera superficie 24 sea polar para que se cargue para mejorar la reactividad, introduciendo grupos funcionales en la primera superficie colocando grupos funcionales reactivos en la superficie, sometiendo a abrasión física la primera superficie 24, oxidando la primera superficie 24, o una combinación de dichos tratamientos para maximizar la durabilidad y la eficacia de la unión entre el sustrato 22 de HTPMC y el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. Alternativamente, una capa intermedia puede aplicarse, tal como un material flexible, de bajo módulo, capaz de acomodar las diferencias de deformación entre el recubrimiento y el HTPMC o similares. En la etapa 106, se aplica un recubrimiento 26 de barrera conductora, a base de carbono, sobre la primera superficie 24 del sustrato 22 de HTPMC de acuerdo con los métodos de aplicación descritos en este documento.

El método 100 comprende además las etapas 108 y 110 opcionales de tratamiento de una superficie 27 exterior del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono como se describe en este documento (etapa 108) y la aplicación de una barrera 28 contra la erosión en la superficie 27 externa del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono (etapa 110).

Con referencia a la Figura 2, en una realización alternativa de un sustrato 20B de HTPMC recubierto, la superficie 27 externa del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono puede activarse químicamente mediante ataque químico, tratamiento con plasma o similares. Posteriormente, una capa 30 intermedia de alta elongación o bajo módulo puede aplicarse como se describió anteriormente antes de la aplicación de una barrera 28 durable contra la erosión duradera. Alternativamente, refiriéndose al sustrato 20C de HTPMC recubierto que se muestra en la Figura 3, se puede aplicar una serie de capas 32 muy finas por encima del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono con cada una de las capas 32 muy finas con un coeficiente de expansión térmica y/o de módulo ligeramente diferente para formar un recubrimiento 36 funcionalmente graduado con el material más duradero en la superficie 34 exterior del recubrimiento 36 funcionalmente graduado. El recubrimiento 36 funcionalmente graduado debe proporcionar suficiente resistencia a la erosión, por lo que no es necesaria una barrera 28 separada contra la erosión en esta realización. Es decir, el recubrimiento 36 funcionalmente graduado actúa como el recubrimiento 28 de barrera contra la erosión. En esta realización alternativa, la activación química de la superficie 27 exterior del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono y cada una de las capas 32 muy finas se realiza según sea necesario para asegurar la adhesión entre las capas adyacentes. El recubrimiento 36 funcionalmente graduado se deposita utilizando deposición capa por capa (LBL) con cada una de las capas 32 muy delgadas que poseen una carga eléctrica diferente (polaridad) que la capa por encima o por debajo de ella. Una referencia que muestra un material híbrido que podría ser parte de un recubrimiento funcionalmente graduado se encuentra en A.N Banerjee, "Ambient-temperature fabrication of microporous carbon terminated with graphene walls by sputtering process for hydrogen storage applications", *Thin Solid Films* 537 (2013) 49 -57, que describe un híbrido de metal/grafeno formado *in situ*.

La Figura 5 es una ilustración de un diagrama de flujo de otro método 200 para proteger un sustrato 22 de HTPMC de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire y prevenir la degradación termo oxidativa del sustrato 22 de HTPMC. En esta realización, el sustrato de HTPMC se fabrica y se cocura con un recubrimiento 26 de barrera a base de carbono. El método 200 comprende la etapa 202 de fabricación y cocurado de un sustrato 22 de HTPMC con un

primer CTE y una primera superficie 24 y una segunda superficie 25 con un recubrimiento 26 de barrera conductora a base de carbono.

5 El método 200 comprende además las etapas 204 y 206 opcionales de tratamiento de una superficie 27 exterior del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono (etapa 204) y la aplicación de una barrera 28 contra la erosión en la superficie 27 exterior del recubrimiento 26 de barrera a base de carbono (etapa 206) como se describió anteriormente con respecto a las etapas 108 y 110 en el método 100 y las Figuras 2 y 3.

10 En un ejemplo de un campo de uso, la Figura 6 muestra una aeronave 10 en la que se pueden implementar realizaciones ventajosas de los sustratos 20A, 20B y 20C de HTPMC recubiertos y el método de la descripción (véanse las Figuras 1-3). La Figura 6 muestra la aeronave 10 que comprende una estructura 12 de aeronave, que incluye un cuerpo 14 alargado, al menos un ala 16 que se extiende lateralmente desde el cuerpo 14, y al menos una cola 18 que se extiende longitudinalmente desde el cuerpo 14. Además de la fabricación del sustrato 20A, 20B y 20C de HTPMC recubierto como se describe en este documento también se pueden usar los métodos para reparar o mantener los sustratos 22 de HTPMC utilizados en la aeronave 10. Por ejemplo, el recubrimiento 26 de barrera a base de carbono se puede aplicar a sustratos 22 de HTPMC ya en servicio para extender la vida útil de los sustratos.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para proteger un sustrato de material compuesto de matriz polimérica de alta temperatura (HTPMC) de la exposición a altas temperaturas en presencia de aire, que comprende:
- 5 aplicar un recubrimiento de barrera a base de carbono a una superficie del sustrato de HTPMC, el recubrimiento de barrera a base de carbono que consiste en grafeno o una mezcla que consiste en una combinación de grafeno y carbono amorfo, en donde el recubrimiento de barrera de carbono está formado por:
- (A) proporcionar un recubrimiento metalizado en la superficie del sustrato de HTPMC y depositar una solución de óxido de grafeno sobre la misma, por lo que el metal actúa como un reductor químico para convertir el óxido de grafeno en grafeno químicamente convertido; o
- 10 (B)
- (i) tratar la superficie del sustrato de HTPMC para optimizar la reactividad de unión con el recubrimiento de barrera a base de carbono; y
- (ii) depositar carbono tipo diamante directamente sobre la superficie tratada mediante deposición por plasma, pulverización catódica o vaporización con láser, seguido de un tratamiento con un haz de iones de baja energía para convertirlo en grafeno, o
- 15 depositar una capa de carbono de carbono amorfo directamente sobre la superficie tratada mediante deposición por plasma a baja presión y convertir la capa de carbono *in situ* para formar grafeno.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa B (i) de activación de la superficie del sustrato de HTPMC es por medio de una o más de las siguientes técnicas:
- 20 ataque químico de la superficie;
- volver la superficie ácida o básica;
- volver la superficie polar;
- agregar grupos funcionales a la superficie colocando grupos funcionales reactivos en la superficie;
- someter a abrasión física la superficie; y
- 25 oxidar la superficie.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de barrera a base de carbono se aplica en una sola capa.
4. El método de cualquier reivindicación anterior, que comprende además:
- 30 aplicar un recubrimiento de barrera contra la erosión en la parte superior del recubrimiento de barrera a base de carbono para proteger el recubrimiento de barrera a base de carbono de la abrasión y/o impacto que pueda dañar el recubrimiento de barrera a base de carbono.
5. El método de la reivindicación 4, en el que la aplicación de un recubrimiento de barrera contra la erosión comprende la aplicación de una serie de capas delgadas que tienen diferentes coeficientes de expansión térmica y/o diferente módulo para formar un recubrimiento funcionalmente graduado que tiene propiedades de barrera contra la erosión.
- 35 6. Un sustrato de material compuesto de matriz polimérica de alta temperatura (HTPMC) obtenible por el método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

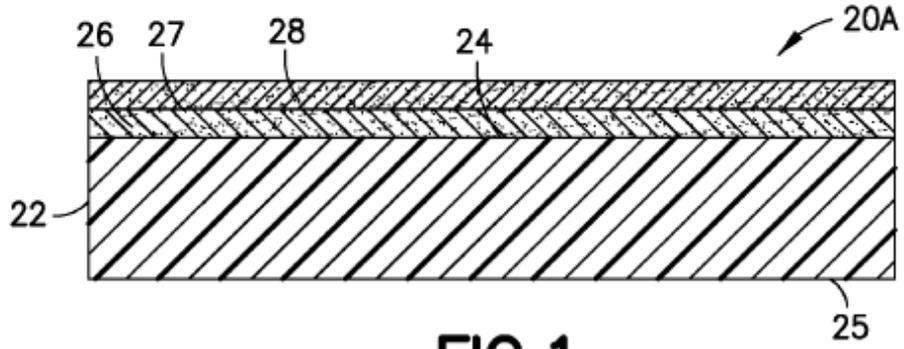


FIG.1

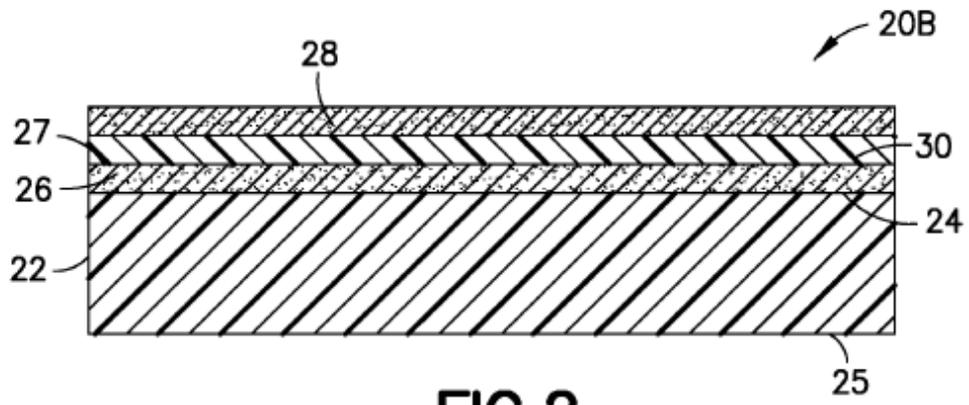


FIG.2

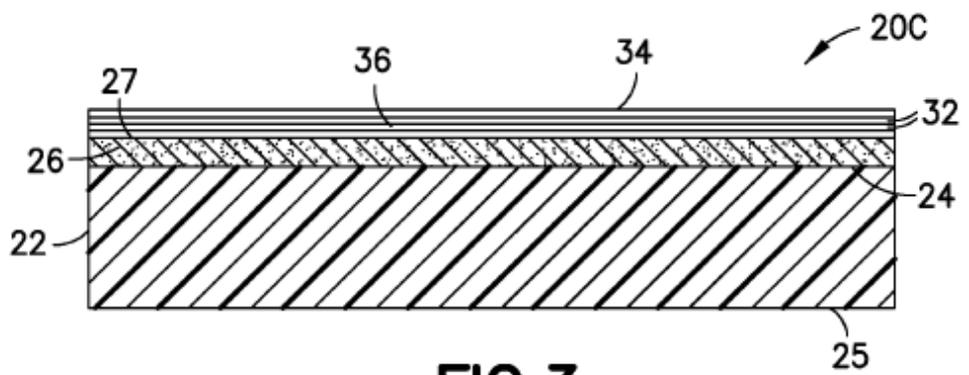


FIG.3

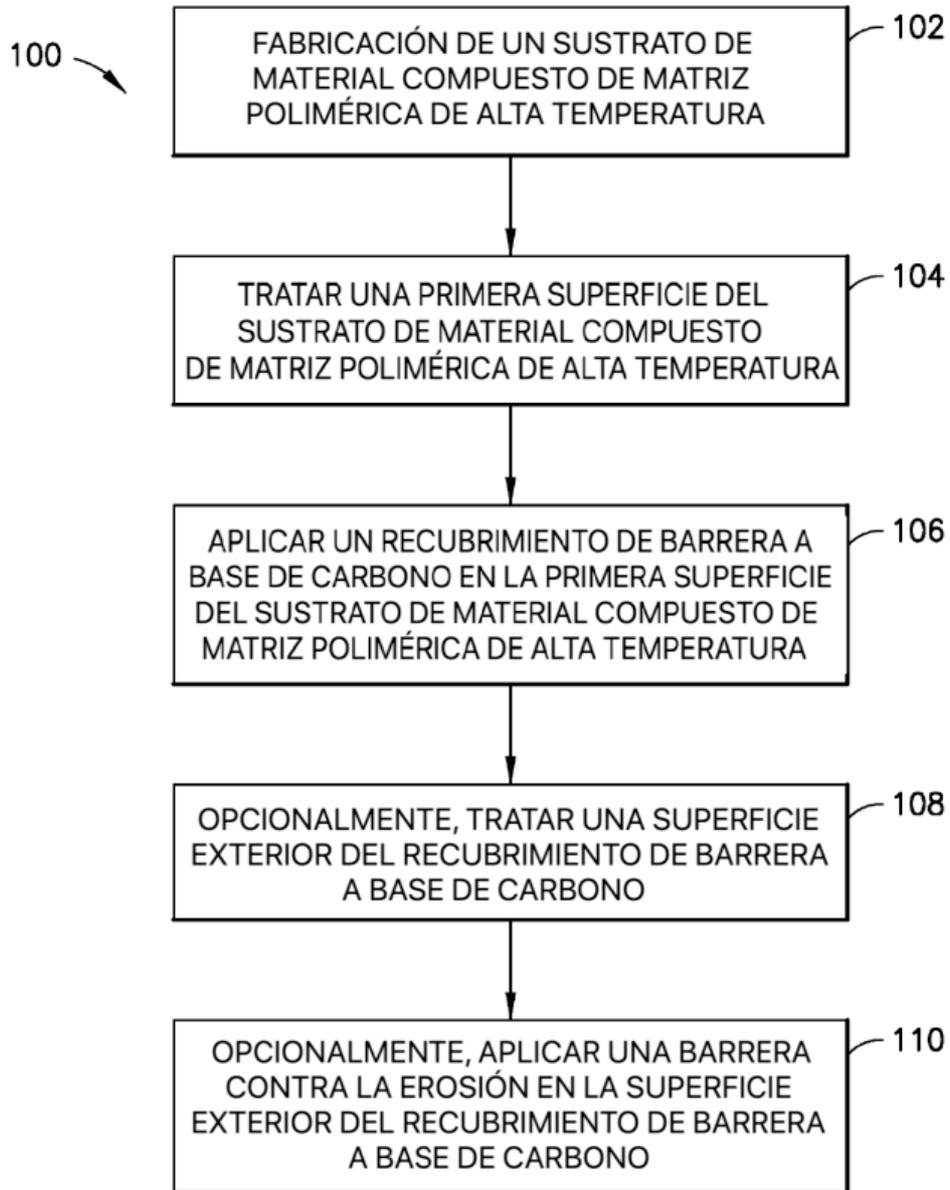


FIG.4

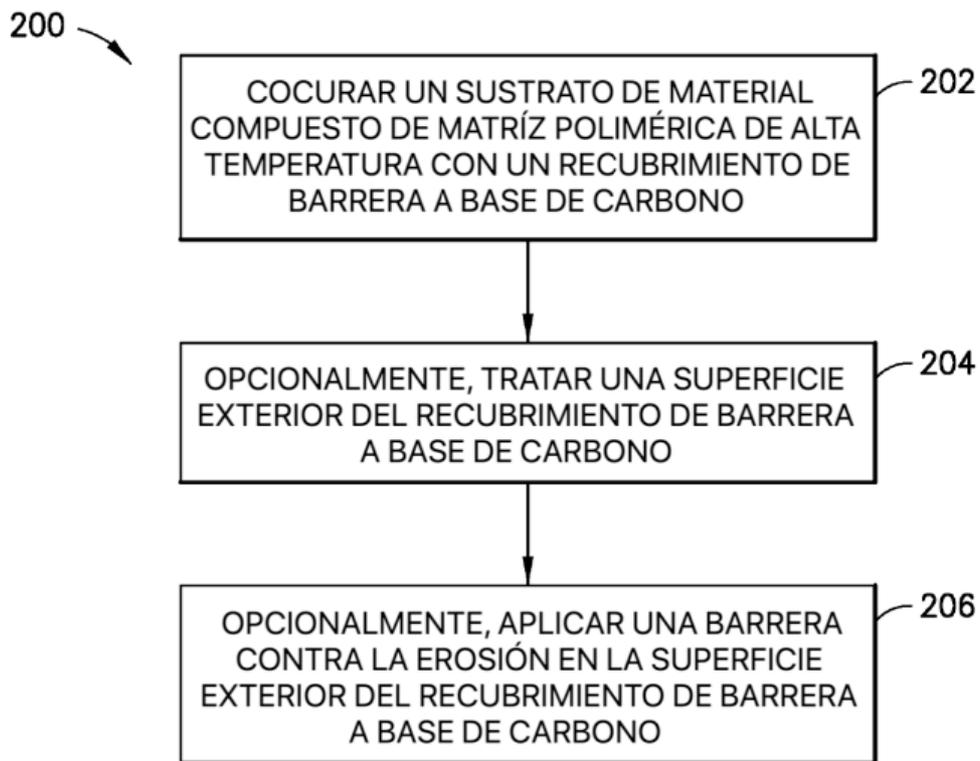


FIG.5

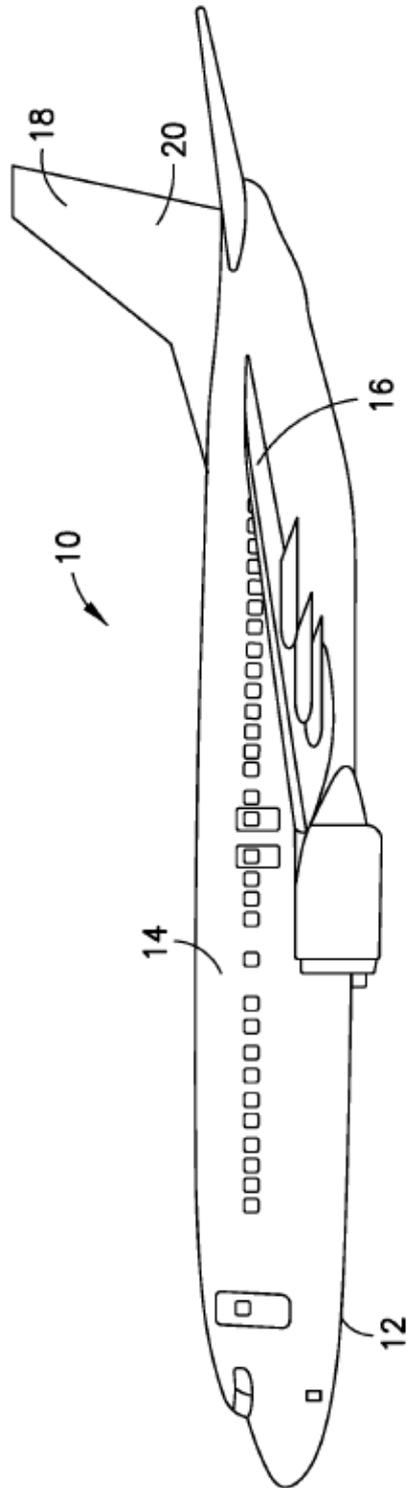


FIG. 6