



- (51) Classification internationale des brevets :  
C23C 24/08 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/050470
- (22) Date de dépôt international :  
7 mars 2012 (07.03.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1151836 7 mars 2011 (07.03.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : SNEC-MA [FR/FR]; 2 boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (INPT) [FR/FR]; Zone d'activités le Palays, 6 allée Emile Monso, BP 34038, F-31029 Toulouse Cedex 4 (FR). UNIVERSITÉ PAUL SABATIER - TOULOUSE III (UPS) [FR/FR]; 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9 (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HUGOT, Juliette [FR/FR]; 42 rue Henri Barbusse, F-86100 Chatellerault (FR). BOIDOT, Mathieu [FR/FR]; 3 impasse des Calines, appt 75, F-31400 Toulouse (FR). MONCEAU, Daniel [FR/FR]; 10 route d'Auterive, F-31560 Nailloux (FR). OQUAB, Djar [FR/FR]; 7 avenue des Pyrénées, F-31280 Mons (FR). ESTOURNES, Claude [FR/FR]; 645 Chemin Peregril, F-31370 Rieumes (FR).
- (74) Mandataires : GEVERS FRANCE et al.; 81 boulevard Lazare Carnot, F-31000 Toulouse (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING A THERMAL BARRIER IN A MULTILAYER SYSTEM FOR PROTECTING A METAL PART AND PART EQUIPPED WITH SUCH A PROTECTIVE SYSTEM

(54) Titre : PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE BARRIÈRE THERMIQUE DANS UN SYSTÈME MULTICOUCHE DE PROTECTION DE PIÈCE MÉTALLIQUE ET PIÈCE MUNIE D'UN TEL SYSTÈME DE PROTECTION

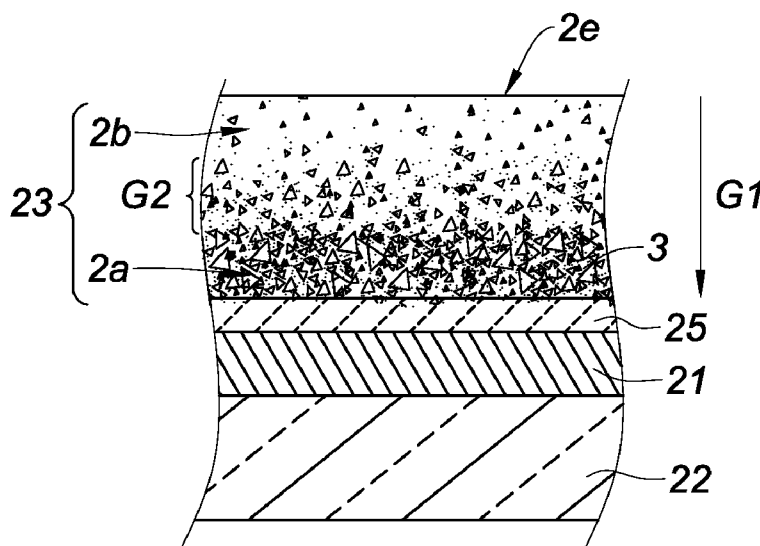


Fig. 3

(57) Abstract : The present invention aims to produce a metal part equipped with a protective system, in particular for an aircraft engine turbine blade, having an improved thermal barrier in terms of thermal properties, adhesion to the part and resistance to oxidation/corrosion. In order to do this, the process of the invention produces, from particular ceramics, coating layers according to SPS technology in a single step. According to one embodiment, a metal part is produced according to an SPS flash sintering process and comprises a superalloy substrate (22), a metal sublayer (21), a TGO oxide layer (25), and the thermal barrier (23) formed by said process from at least two layers made of ceramic (2a, 2b), which are chemically and thermally compatible. A first ceramic (2a) referred to as an inner ceramic, is capable of having a substantially higher expansion coefficient. The outer ceramic (2b) is capable of having at least a lower thermal conductivity, a substantially higher sintering temperature and/or maximum operating temperature. The thermal barrier (23) has a gradient of composition, of porosity (3) from the metal su-

blayer (21) to the outer ceramic (2b).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

---

La présente invention vise à réaliser une pièce métallique équipée d'un système de protection, en particulier pour aube de turbine de moteur d'aéronef, présentant une barrière thermique améliorée en termes de propriétés thermiques, d'adhérence à la pièce et de tenue à l'oxydation/corrosion. Pour ce faire, le procédé de l'invention réalise, à partir de céramiques particulières, des couches de revêtement selon la technologie SPS en une seule étape. Selon un mode de réalisation, une pièce métallique est réalisée selon un procédé de frittage flash SPS et comporte un substrat (22) de superalliage, une sous-couche métallique (21), une couche d'oxyde TGO (25), et la barrière thermique (23) formée par ledit procédé à partir d'au moins deux couches en céramique (2a, 2b), compatibles chimiquement et thermiquement. Une première céramique (2a), dite interne, est apte à présenter un coefficient de dilatation sensiblement plus élevé. La céramique externe (2b) est apte à présenter au moins une conductivité thermique plus faible, une température de frittage et/ou une température limite d'utilisation sensiblement supérieure. La barrière thermique (23) présente un gradient de composition, de porosité (3) depuis la sous-couche métallique (21) jusqu'à la céramique externe (2b).

**PROCÉDÉ DE RÉALISATION D'UNE BARRIÈRE THERMIQUE DANS UN  
SYSTÈME MULTICOUCHE DE PROTECTION DE PIÈCE MÉTALLIQUE  
ET PIÈCE MUNIE D'UN TEL SYSTÈME DE PROTECTION**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

**[0001]** L'invention concerne un procédé de réalisation d'une barrière thermique dans un système de protection multicouche d'une pièce métallique en superalliage. Elle se rapporte également à une pièce métallique en superalliage munie d'un tel système de protection.

**[0002]** Le domaine de l'invention est le développement de matériaux réfractaires aptes à constituer des pièces thermomécaniques, en particulier des pièces de turbine HP (haute pression), telles que des aubes mobiles ou des distributeurs.

**[0003]** L'amélioration continue du rendement des turbines à gaz modernes impose l'utilisation de températures en entrée de turbine toujours plus élevées et donc l'utilisation de matériaux encore plus réfractaires.

**ÉTAT ANTERIEUR DE LA TECHNIQUE**

**[0004]** Pour cela, des superalliages à base de nickel (Ni) et d'aluminium (Al) ont été développés : des superalliages équiaxes, puis à solidification dirigée, et enfin monocristallins. Cependant, le développement de ces superalliages est maintenant insuffisant pour satisfaire les exigences toujours croissantes des pièces hautes températures en durée de vie. Typiquement, la température limite d'utilisation des superalliages est d'environ 1100°C alors que la température des gaz en entrée de combustion ou en sortie de turbine peut largement dépasser 1600°C.

**[0005]** Dans ce but, des revêtements isolants thermiques pour ces superalliages sont apparus, permettant d'abaisser la température du métal des pièces refroidies par convection interne. Ces revêtements isolants thermiques,

dits barrières thermiques ou encore BT, sont en général constitués d'une couche externe en céramique, à base d'oxyde de zirconium (ou zircone) stabilisée par de l'oxyde d'yttrium (ou yttrine) – encore appelée zircone yttrée – déposée sur une sous-couche métallique de liaison. La sous-couche est destinée à fournir  
5 l'adhérence au revêtement céramique tout en protégeant le métal de la pièce de l'oxydation et de la corrosion.

**[0006]** La sous-couche métallique peut être formée par un dépôt galvanique de platine, suivie d'une aluminisation en phase vapeur. Sur cette sous-couche est ensuite déposée la couche céramique isolante de zircone yttrée soit par  
10 projection thermique – la microstructure du dépôt obtenu est alors de type lamellaire – soit par vaporisation du matériau sous faisceau d'électrons - la microstructure du dépôt obtenu est alors de type colonnaire.

**[0007]** Afin d'améliorer les performances des revêtements BT en tenue à l'oxydation/corrosion à haute température, des compositions de sous-couches  
15 métalliques ont été développées, par exemple des sous-couches de compositions de type  $Ni_{(1-x)}Pt_xAl$  (nickel-platine-aluminium). Le dépôt de platine sur la pièce est réalisé par électrolyse, le dépôt d'aluminium par voie chimique (CVD) ou par dépôt physique en phase vapeur (PVD).

**[0008]** D'autres développements ont porté sur l'amélioration de la couche  
20 céramique, en particulier sur la formation de la couche en zircone yttrée par le procédé sol-gel ou le traitement par plasma froid.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

**[0009]** Les revêtements BT fournis par ces développements restent limités en termes de performance et de durée de vie, en particulier en ce qui concerne la  
25 tenue à l'oxydation/corrosion. Par ailleurs, la reproductibilité des méthodes utilisées n'est pas sûre, en particulier pour réaliser le revêtement à sous-couche  $Ni_{(1-x)}Pt_xAl$ . De plus, les méthodes mises en œuvre nécessitent un nombre important d'opérations délicates et longues.

**[0010]** L'invention vise précisément à pallier ces inconvénients en proposant un procédé permettant de réaliser des compositions de BT améliorées, encore plus réfractaires et de tenue en oxydation et corrosion sensiblement meilleure.

**[0011]** Pour ce faire, le procédé de l'invention réalise, à partir d'un empilement de couches céramiques particulières, chaque couche ayant des propriétés et des fonctions spécifiques, différentes voire opposées d'une couche à l'autre, et en une seule étape, des couches de revêtement par l'application d'une technologie de frittage assisté sous champ (Field Assisted Sintering Technology – FAST – pour la terminologie anglaise) en l'occurrence la technologie de Frittage Flash ( Spark Plasma Sintering ou SPS – pour la terminologie anglaise) .

**[0012]** La technologie SPS combine, simultanément, l'application d'une pression uniaxe et des impulsions de courant continu dans un environnement contrôlé (sous vide ou gaz particuliers). Cette technologie est connue dans le domaine de la métallurgie des poudres car elle permet, par compaction et frittage, de fabriquer des pièces métalliques ou d'oxydes à partir de poudres. En particulier, la mise en œuvre de la technologie SPS permet de fabriquer des pièces de microstructures contrôlées au niveau de la taille de grains et de la porosité.

**[0013]** Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de réalisation d'une barrière thermique dans un système de protection multicouche d'une pièce métallique en superalliage. Le procédé consiste à produire un traitement thermique par frittage flash de matériaux de protection en couches superposées, dans une enceinte de machine SPS. Ces couches comportent sur un substrat de superalliage, au moins deux couches de céramiques réfractaires à base de zircone, une première couche de céramique, dite interne, compatible chimiquement et thermiquement avec le substrat et une dernière couche de céramique, dite externe, disposée par-dessus les autres couches. Cette couche externe présente des propriétés de résistance physicochimique vis-à-vis des

polluants externes de type CMAS et/ou thermique supérieure à celles de la couche interne.

**[0014]** La résistance physicochimique se traduit en particulier par un coefficient de mouillage entre les polluants et la couche externe suffisant pour empêcher l'étalement et la pénétration des polluants fondus sur la couche externe. Avantageusement, la couche externe peut contenir un élément, en particulier le cérium ou un autre élément de la famille des terres rares qui, en cas d'interaction chimique avec des polluants, augmente la température de fusion de ces derniers.

**[0015]** De préférence, les matériaux sont choisis pour que les coefficients de dilatation soient suffisamment élevés pour suivre la dilatation du superalliage qui reste le plus froid.

**[0016]** Avantageusement, un assemblage de feuilles métalliques formant une sous-couche métallique peut être disposé entre le substrat de superalliage et les couches de céramique.

**[0017]** De préférence, la couche interne peut présenter un coefficient de dilatation thermique sensiblement plus élevé que celui de la dernière couche de céramique - en particulier un coefficient de dilatation thermique compris entre celui du substrat et celui de la dernière couche de céramique - et la couche externe de la barrière thermique peut présenter une température de frittage naturel ainsi qu'une température limite d'utilisation sensiblement supérieure à celles de la couche interne.

**[0018]** Plus particulièrement, les propriétés de résistance physicochimique de la couche externe se rapportent, au frittage, à la corrosion, à l'érosion et/ou l'aérodynamisme, ces propriétés étant mises en œuvre par un choix des céramiques se rapportant respectivement à une conductivité thermique, une porosité, une dureté et/ou une rugosité appropriée(s) et renforcée(s) par le traitement thermique de la machine SPS. La couche externe présente alors par rapport à la couche interne au moins l'une des propriétés choisies parmi : une

dilatation thermique plus faible, une dureté plus élevée, une conductivité thermique plus faible, une température de frittage sensiblement supérieure, une porosité ouverte plus faible et/ou une rugosité plus faible.

**[0019]** En particulier, des porosités de la barrière thermique comprise entre  
5 15 et 25%, avec une porosité inférieure à 15% pour la couche externe, sont préférées. La rugosité de la couche externe est de préférence inférieure à 10 micromètres.

**[0020]** La barrière thermique présente en effet, de par la formation des  
10 gradients de composition et de porosité, un gradient de passage entre la fonction exercée par chacune des couches céramiques prise séparément, en rapport avec leurs caractéristiques relatives : la couche interne favorise un ancrage sur la sous-couche métallique – en particulier sur une couche d'alumine qui se forme en surface de la sous-couche métallique – grâce à son coefficient de dilatation en adéquation avec les propriétés thermiques de cette sous-couche et de celles de  
15 la couche d'alumine. Il en résulte une accommodation des contraintes entre la sous-couche, la couche d'alumine et la couche de céramique interne. La couche externe réalise une protection thermique supérieure dans les conditions d'utilisation, en particulier dans les turbines, par son caractère plus réfractaire que la couche interne, ainsi que sa résistance au frittage et sa température limite  
20 d'utilisation supérieures.

**[0021]** D'autres propriétés de résistance (érosion, corrosion) et  
d'amélioration aérodynamique par lissage de la couche externe, peuvent être également mises en œuvre par le choix du matériau de la couche externe ou des couches supplémentaires appropriées. En particulier, un matériau de dureté  
25 élevée permet une meilleure résistance à l'érosion. Un matériau de faible porosité ouverte permet une meilleure résistance à la corrosion haute température (par exemple à la pollution de type CMAS, oxydes de calcium, de magnésium et d'aluminosilicates). Un matériau à petits grains permet d'obtenir une faible rugosité et donc permet d'améliorer les propriétés aérodynamiques.

**[0022]** Selon des modes de mise en œuvre particuliers, l'enceinte étant équipée de moyens de mise en pression et de moyens électriques de passage de courant pulsé, la mise en pression et le passage du courant pulsé sont effectués, dans une étape de réalisation, selon un cycle de frittage flash réglé en température, en pression et en durées, avec un palier de température situé entre 5 1000 et 1600°C, de préférence entre 1100 et 1400°C, et un palier de pression situé entre 15 et 150 MPa, de préférence entre 10 et 100MPa, de sorte que la barrière thermique présente un gradient de composition, de porosité, et de fonction d'une part d'ancrage à la sous-couche métallique et d'autre part de 10 protection et/ou de lissage (en d'autres termes : de rugosité) externe.

**[0023]** L'invention se rapporte également à une pièce métallique en superalliage munie d'un système de protection comportant une barrière thermique et réalisée selon le procédé de frittage flash ci-dessus. La pièce métallique comporte alors un substrat, constitué d'un superalliage à base de nickel, une 15 sous-couche métallique présentant des phases bêta-(Ni,Pt)Al et/ou alpha-NiPtAl enrichies en platine, une couche d'oxyde d'aluminium formée par croissance thermique ou TGO (initiales de « Thermally Grown Oxide » en terminologie anglaise) lors de la réalisation de la pièce par frittage flash, et une barrière thermique formée par ledit procédé à partir d'au moins deux couches en 20 céramique à base de zirconium, compatibles chimiquement et thermo-mécaniquement, et présentant une face externe. Une première couche de céramique, dite interne, disposée au plus près de la sous-couche métallique, est compatible chimiquement et thermiquement avec cette sous-couche, et une dernière couche de céramique externe, disposée au plus près de la face externe 25 de la barrière, cette dernière couche étant apte à présenter des propriétés de résistance physicochimique et/ou thermique supérieure à celles de la couche interne.

**[0024]** De préférence, la céramique interne est apte à présenter un coefficient de dilatation sensiblement plus élevé que celui de la céramique 30 externe, disposée au plus près de la face externe de la barrière. Cette céramique externe présente avantageusement une conductivité thermique sensiblement plus

faible que la céramique interne, une température de frittage naturel et/ou une température limite d'utilisation sensiblement supérieures à celles de la céramique interne. La barrière thermique présente un gradient de composition et de porosité de la sous-couche métallique jusqu'à la face externe, et de fonctions d'une part  
5 d'ancrage à la sous-couche métallique et d'autre part de protection et/ou de lissage de la face externe.

**[0025]** Dans ces conditions, la barrière thermique présente, outre les propriétés de stabilité thermique, de faible conductivité thermique, de coefficient de dilatation thermique proche de celui du substrat et de bonne résistance au  
10 frittage, une résistance à la corrosion par une inertie chimique vis-à-vis des oxydes de calcium, magnésium, et aluminosilicates grâce à sa microstructure granulaire à porosité isotrope, une résistance à l'érosion et de bonnes propriétés aérodynamiques, ainsi qu'une excellente adhérence sur la couche TGO.

**[0026]** Les pièces métalliques plus particulièrement visées, mais non  
15 exclusivement, sont les pièces de turbine ou de compresseur de turbine à gaz, en particulier les aubes de redresseur, de distributeur ou de chambre de combustion.

**[0027]** Selon des modes particuliers :

- les céramiques sont choisies parmi des composés « YSZ » de zircon (ZrO<sub>2</sub>) partiellement stabilisée à l'yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), des composés « GYSZ »  
20 de YSZ dopés en oxyde de gadolinium (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), des composés « LZ » de zirconate de lanthane (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), et des composés « LZC » de zirconates de lanthane partiellement cériés ;

- les céramiques interne/externe sont avantageusement choisies parmi les couples : xYSZ/LZ avec un pourcentage x en masse d'yttrine supérieur  
25 ou égal à 7%, xYSZ/LZC et xYSZ/ GYSZ, en particulier x = 7 et x = 8 ;

- les composés LZC sont LZyC(1-y), avec y = 70%, y et 1-y représentant les pourcentages complémentaires de zirconium et de cérium du zirconate partiellement cérié, et les composés de YSZ dopés sont tGvYSZ, avec

un pourcentage en masse d'oxyde de gadolinium égal à 2% et un pourcentage v en masse d'YYSZ égal à 8%.

### BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0028] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description qui suit et qui se rapporte à un exemple de réalisation, en 5 référence aux figures annexées qui illustrent :

- la figure 1, une vue en coupe partielle schématique d'un outillage SPS, comportant une matrice et des pistons, dans laquelle un exemple d'assemblage de couches d'un échantillon de pièce métallique selon l'invention a 10 été introduit pour la réalisation d'un frittage flash ;

- la figure 2, un exemple de diagrammes de cycles de réglage en température et pression en fonction du temps pour le frittage flash de l'assemblage précédent, et

- la figure 3, une vue en coupe d'un échantillon selon la figure 1 15 après la réalisation du frittage flash.

### EXPOSÉ DÉTAILLÉ

[0029] Les termes « vertical » et « horizontal », « supérieur » ou « inférieur » et leurs dérivés, se rapportent aux éléments tels que représentés sur les figures, c'est-à-dire en mode d'utilisation.

[0030] La figure 1 illustre une vue schématique en coupe partielle verticale 20 d'un outillage SPS 1, mise sous vide en utilisation. L'outillage 1 comporte une matrice creuse en graphite 10 enveloppant une chambre cylindrique 11. Dans cette chambre, un assemblage de couches 2 d'un échantillon de pièce métallique selon l'invention a été introduit pour la réalisation d'un frittage flash. Les couches 25 ici illustrées sont circulaires pour former un pion afin de mettre en évidence les structures obtenues après frittage. L'invention s'étend à la réalisation de toute pièce de forme géométrique adaptée à leur utilisation en utilisant une chambre ou un moule de géométrie appropriée.

**[0031]** Des contacts électriques 12a, 12b et 14a, 14b sont agencées dans la chambre 11, de part et d'autre de l'assemblage 2. Les contacts 12a et 14a, respectivement 12b et 14b, sont disposés de part et d'autre d'une barrière électrique 13a, respectivement 13b, constituée dans le cas présent d'une poudre  
5 d'alumine. Ces contacts sont en graphique souple, par exemple en papyex®. Ce matériau empêche la pollution du moule et facilite le démoulage. Les barrières électriques permettent de limiter le passage du courant dans l'assemblage 2 qui passe alors principalement par la matrice 10.

**[0032]** L'outillage comporte également des bornes en graphite de mise sous  
10 tension électrique, 16a et 16b, d'axes longitudinaux verticaux. Ces bornes servent également de pistons qui viennent en compression sur les contacts 14a et 14b, de part et d'autre de l'assemblage 2, par l'exercice d'une charge externe (flèches F).

**[0033]** L'assemblage 2 est plus précisément constitué d'un empilement de  
15 feuilles métalliques, constituant une sous-couche métallique 21 entre un substrat de superalliage 22 et des couches céramiques 2a, 2b, et d'une barrière thermique 23 déposée en poudre de céramiques sur les feuilles constituant la sous-couche 21 pour former un système de protection 24 du substrat 22.

**[0034]** Dans l'exemple, le substrat 22 est un superalliage « AM1 » à base  
20 de Ni et comportant du tantale (Ta), chrome (Cr), cobalt (Co), tungstène (W), aluminium (Al), molybdène (Mo) et titane (Ti). Sur ce substrat, la sous-couche métallique 21 est constituée d'une succession de feuilles de platine de 5 µm d'épaisseur et d'aluminium de 2 µm d'épaisseur. La barrière thermique 23 est constituée des deux couches de céramiques 2a et 2b, ajoutées successivement  
25 sous forme de poudres sur la sous-couche 21.

**[0035]** Dans l'exemple, la couche 2a dite interne est constituée d'une  
poudre de céramique 8YSZ, c'est-à-dire, de zircone stabilisée à 8% massique d'Yttrine. La couche 2b dite externe est constituée d'une poudre de céramique  
2G8YSZ, c'est-à-dire, de Zircone (ZrO<sub>2</sub>) partiellement stabilisée à l'yttrine (8% en  
30 masse) et dopée à l'oxyde de gadolinium (GdO<sub>2</sub>) ou Gd à 2% en masse.

[0036] Dans d'autres exemples, les couches 2a/ et 2b sont constituées de poudres de céramique, respectivement 7YSZ/LZ et 7YSZ/LZ7C3 (c'est-à-dire avec 70% de zirconium et, de manière complémentaire, 30% de cérium).

[0037] Pendant l'opération de frittage flash, les cycles de réglage en température « T » et pression « P » en fonction du temps « t » suivent les diagrammes de la figure 2. Le diagramme de température  $D_T$  atteint un premier palier P1 de 700°C après une montée en température T1 avec une rampe de 100°C par minute. Le premier palier P1 dure environ 10 minutes et est suivi d'une deuxième montée en température T2 de même rampe, pendant environ 10 minutes.

[0038] Cette deuxième montée est suivie d'une troisième montée T3 de pente (50°C/min) et de durée (environ 5 minutes) plus faibles pour atteindre le deuxième palier ou palier principal P2. Ce deuxième palier P2 se situe dans l'intervalle 1100-1200°C et dure environ 15 minutes. Un refroidissement contrôlé en température R1 est effectuée pendant environ 30 minutes avec une pente de l'ordre de 20°C par minute pour atteindre environ 500°C. Ce cycle dure environ une heure. Cette première descente en température est suivie d'un deuxième refroidissement naturel pour atteindre la température ambiante.

[0039] Le diagramme de pression  $D_P$  montre une augmentation de pression extrêmement rapide A1 à partir de la pression atmosphérique de 0,1 MPa pour atteindre 100 MPa dans l'exemple. Un palier en pression P3 est maintenu et dure pendant une grande partie de l'opération, par exemple pendant 40 à 50 minutes. La chute de pression A2 est opérée pendant un temps très court pour revenir à la pression atmosphérique.

[0040] Un échantillon de pièce métallique en 3 dimensions revêtue d'un système de protection selon l'invention par un frittage flash est illustré par la vue en coupe de la figure 3. Il se compose du substrat en superalliage 22 recouvert d'un système de protection comportant, en couches successives, la sous-couche métallique 21, une couche d'alumine 25, dite couche « TGO », et de la barrière

thermique 23 composée des céramiques interne 2a et externe 2b, initialement en couches séparées avant l'opération de frittage flash.

**[0041]** La céramique externe 2b présente une conductivité thermique relativement faible, entre 0,8 et 1,7  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  avant consolidation et moins de 0,8  
5 après élaboration.

**[0042]** De plus, les températures limite d'utilisation des céramiques 2b et 2a sont respectivement égales à 1200°C et 1600 °C et plus. Par ailleurs, la céramique externe 2b ne présente pas de frittage naturel jusqu'à des températures de 1600°C ou plus.

10 **[0043]** De plus, la céramique externe 2b a avantageusement un coefficient de dilatation sensiblement plus élevé que celui de la céramique interne 2a, qui est de  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . L'écart entre ces coefficients de dilatation régit la durée de vie de l'assemblage, en particulier de l'accrochage de la céramique sur l'oxyde TGO qui s'est formé en cours de frittage SPS.

15 **[0044]** Par ailleurs, les granulométries des poudres initiales des deux céramiques ont été choisies de sorte que la couche interne soit finalement moins dense que la couche externe. La couche externe plus dense peut alors stopper plus facilement les polluants de type CMAS (oxydes de calcium, de magnésium et d'aluminosilicates) qui ne peuvent pas la pénétrer. La couche interne moins  
20 dense accommode alors plus facilement les déformations du substrat et des sous-couches.

**[0045]** Par ailleurs les propriétés thermiques de la céramique externe 2b permettent une bonne résistance dans les conditions d'utilisation, en particulier dans les turbines où les températures de gaz peuvent atteindre 1600°C ou plus.

25 **[0046]** Sur la figure 3, apparaît également le gradient de porosité G1 de la barrière thermique 23, par une augmentation de la taille des pores 3 des couches de la barrière thermique 23 depuis la face externe 2e jusqu'à la couche de TGO. Un gradient de composition G2 en céramique de la barrière 23 par l'interpénétration des couches initiales de céramiques 2a et 2b dans une zone

intermédiaire de la barrière 23. Ces gradients induisent un gradient progressif de variation des propriétés initiales des deux céramiques entre la couche de TGO, où les propriétés sont celles de la couche interne initiale 2a, jusqu'à la face externe 2e, où les propriétés sont celles de la couche initiale 2b. Il s'ensuit un gradient progressif des propriétés et donc des fonctions de la barrière thermique 23, allant d'une compatibilité avec la sous-couche métallique à une fonction de protection thermique en face externe 2e.

**[0047]** L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés. Il est par exemple possible de combiner plus de deux couches initiales de céramiques, par exemple trois ou quatre couches de céramiques compatibles chimiquement et thermo-mécaniquement. Avantageusement, ces couches présentent des propriétés et fonctions thermiques variant dans un même sens entre la première couche interne au plus près de la sous-couche métallique, à la couche externe déposée par dessus les autres couches. La première couche interne présente les propriétés thermo-mécaniques en adéquation avec celles de la sous-couche métallique, et la dernière couche externe présente les propriétés thermiques les plus résistantes vis-à-vis d'une utilisation dans des conditions de température égales ou supérieures à environ 1600°C. Il est également possible d'ajouter une couche uniquement destinée à protéger l'assemblage contre la corrosion par les CMAS et/ou à améliorer l'aérodynamique en lissant la barrière thermique.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une barrière thermique (23) dans un  
5 système de protection multicouche (24) d'une pièce métallique en superalliage, caractérisé en ce qu'il consiste à produire un traitement thermique par frittage flash de matériaux de protection (24) en couches superposées sur la pièce métallique (22) dans une enceinte de machine SPS (1), ces couches comportant, sur un substrat de superalliage (22), au moins deux couches de céramiques  
10 réfractaires à base de zirconium (2a, 2b), avec une première couche de céramique (2a), dite interne, compatible chimiquement et thermiquement avec le substrat (22) et une dernière couche de céramique (2b), dite externe, disposée par-dessus les autres couches, cette couche externe (2b) présentant des propriétés de résistance physicochimique vis-à-vis des polluants de type CMAS  
15 et/ou thermique supérieure à celles de la couche interne (2a).

2. Procédé de réalisation d'une barrière thermique selon la revendication 1, dans lequel la couche interne (2a) présente un coefficient de dilatation thermique sensiblement plus élevé que celui de la dernière couche de céramique (2b).

20 3. Procédé de réalisation d'une barrière thermique selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel les propriétés de résistance physicochimique de la couche externe (2b) se rapportent au frittage, à la corrosion, à l'érosion et/ou l'aérodynamisme, ces propriétés étant mises en œuvre par un choix des céramiques se rapportant respectivement à une conductivité thermique, une  
25 porosité, une dureté et/ou une rugosité appropriée(s) et renforcée(s) par le traitement thermique de la machine SPS, de sorte que la couche externe (2b) présente par rapport à la couche interne (2a) au moins l'une des propriétés choisies parmi : une dilatation thermique plus faible, une dureté plus élevée, une conductivité thermique plus faible, une température de frittage sensiblement  
30 supérieure, une porosité ouverte plus faible et/ou une rugosité plus faible.

4. Procédé de réalisation d'une barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel un assemblage de feuilles métalliques formant une sous-couche métallique (21) est disposé entre le substrat de superalliage (22) et les couches de céramique (2a, 2b).

5 5. Procédé de réalisation d'une barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'enceinte (11) est équipée de moyens de mise en pression et mise sous tension électrique (16a, 16b) ainsi que de contacts électriques (12a, 14a ; 12b, 14b) de passage de courant pulsé dans la chambre (11), et dans lequel, dans une étape de  
10 réalisation, la mise en pression et le passage simultanée du courant pulsé sont effectués selon un cycle de frittage flash ( $D_T$ ,  $D_P$ ) réglé en température, en pression et en durées, avec un palier de température (P2) situé entre 1000 et 1600°C, de préférence entre 1100 et 1400°C, et un palier de pression (P3) situé entre 15 et 150 MPa, de préférence entre 10 et 100MPa, de sorte que la barrière  
15 thermique (23) présente des gradients de composition (G2), de porosité (G1), et de fonction d'une part d'ancrage à la sous-couche métallique (21) et d'autre part de protection et/ou de lissage externe.

6. Pièce métallique en superalliage munie d'un système de protection comportant une barrière thermique et réalisée selon le procédé  
20 conforme à l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la pièce métallique comporte alors un substrat (22), constitué d'un superalliage à base de nickel, une sous-couche métallique (21) présentant des phases béta-(Ni,Pt)Al et/ou alpha-NiPtAl enrichies en platine, une couche d'oxyde TGO (25) formée par croissance thermique lors de la réalisation de la pièce par  
25 frittage flash, et une barrière thermique (23) formée par ledit procédé à partir d'au moins deux couches en céramique à base de zirconium (2a, 2b), compatibles chimiquement et thermo-mécaniquement, et présentant une face externe (2e), avec une première couche de céramique (2a), dite interne, disposée au plus près de la sous-couche métallique (21) et compatible chimiquement et thermiquement  
30 avec cette sous-couche (21), et une dernière couche de céramique externe (2b), disposée au plus près de la face externe (2e) de la barrière (23), cette dernière

couche (2b) étant apte à présenter des propriétés de résistance physicochimique et/ou thermique supérieure à celles de la couche interne (2a).

7. Pièce métallique selon la revendication précédente, dans laquelle la céramique interne (2a) présente un coefficient de dilatation thermique plus  
5 élevé que celui de la céramique externe (2b), et la céramique externe (2b) présente une conductivité thermique sensiblement plus faible que la céramique interne (2a), une température de frittage naturel et/ou une température limite d'utilisation sensiblement supérieures à celles de la couche interne (2a).

8. Pièce métallique selon l'une des revendications 6 ou 7, dans  
10 laquelle la barrière thermique (23) présente un gradient de composition et de porosité (3) de la sous-couche métallique (21) jusqu'à la face externe (2e), et de fonctions d'une part d'ancrage à la sous-couche métallique (21) et d'autre part de protection et/ou de lissage de la face externe (2e).

9. Pièce métallique selon la revendication précédente, dans laquelle  
15 les céramiques (2a, 2b) sont choisies parmi des composés « YSZ » de zirconium partiellement stabilisée à l'yttrine, des composés « GYSZ » de YSZ dopés en oxyde de gadolinium, des composés « LZ » de zirconate de lanthane ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), et des composés « LZC » de zirconates de lanthane partiellement cériés.

10. Pièce métallique selon la revendication précédente, dans  
20 laquelle les céramiques interne/externe (2a, 2b) sont avantageusement choisies parmi les couples : xYSZ/LZ avec un pourcentage x en masse d'yttrine supérieur ou égal à 7% en masse, xYSZ/LZC et xYSZ /GYSZ, en particulier x = 7 et x = 8 % en masse.

11. Pièce métallique selon l'une des revendications 9 ou 10, dans  
25 laquelle les composés LZC sont  $\text{LZyC}(1-y)$ , avec  $y = 70\%$ , y et 1-y représentant les pourcentages complémentaires de zirconium et de cérium du zirconate partiellement cérié, et les composés de YSZ dopés sont tGvYSZ, avec un pourcentage t en masse d'oxyde de gadolinium égal à 2% et un pourcentage v en masse d'YSZ égal à 8 % en masse.

1 / 2

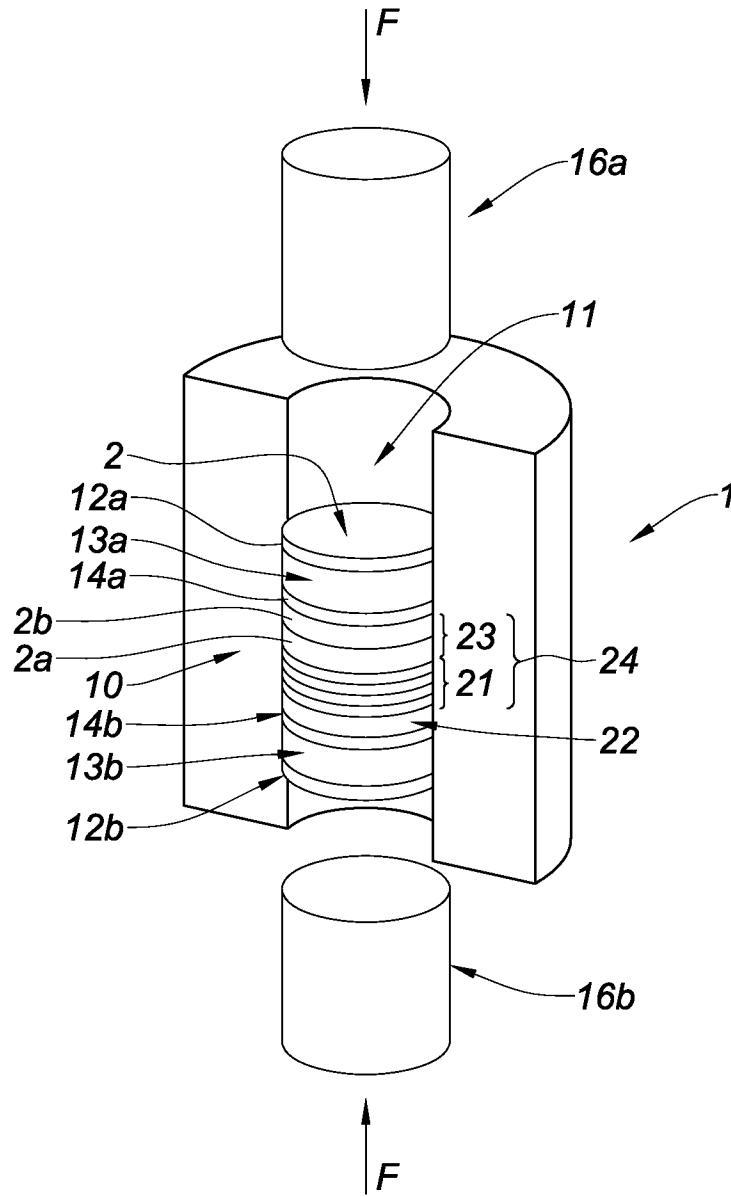


Fig. 1

2 / 2

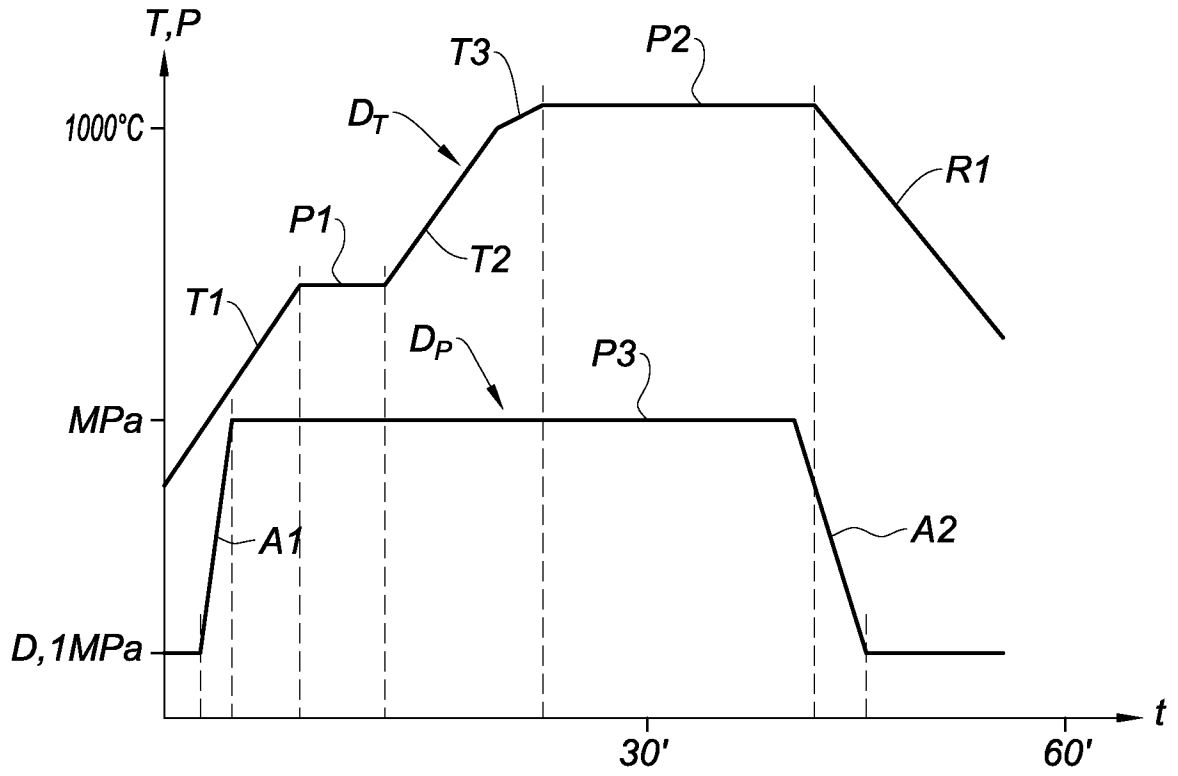


Fig. 2

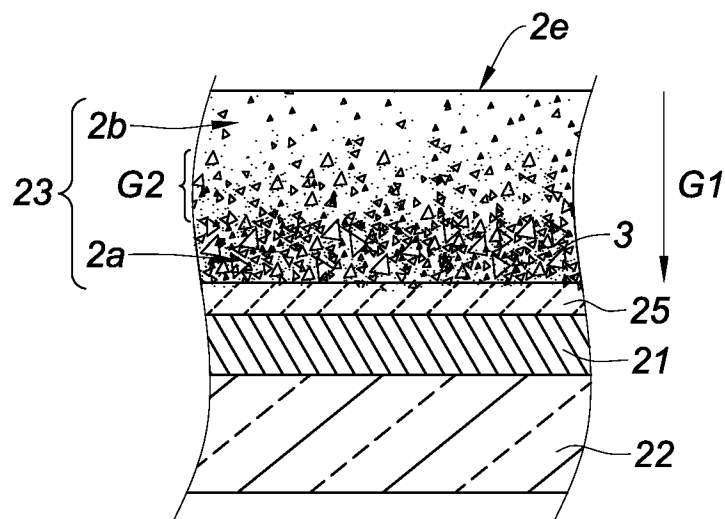


Fig. 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C23C24/08 C23C28/00  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BOIDOT M ET AL: "Proto-TGO formation in TBC systems fabricated by spark plasma sintering", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 205, no. 5, 25 September 2010 (2010-09-25), pages 1245-1249, XP027507472, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.042 [retrieved on 2010-09-25] the whole document ----- -/--	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2012

Date of mailing of the international search report

23/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoyer, Wolfgang

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/050470

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SONG J ET AL: "Simultaneous synthesis by spark plasma sintering of a thermal barrier coating system with a NiCrAlY bond coat", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 205, no. 5, 25 August 2010 (2010-08-25), pages 1241-1244, XP027507471, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2010.08.064 [retrieved on 2010-08-20] the whole document -----</p>	1-11

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050470

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C24/08 C23C28/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BOIDOT M ET AL: "Proto-TGO formation in TBC systems fabricated by spark plasma sintering", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 205, no. 5, 25 septembre 2010 (2010-09-25), pages 1245-1249, XP027507472, ELSEVIER, AMSTERDAM [NL] ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2010.09.042 [extrait le 2010-09-25] le document en entier ----- -/--	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
16 mai 2012	23/05/2012	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hoyer, Wolfgang	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SONG J ET AL: "Simultaneous synthesis by spark plasma sintering of a thermal barrier coating system with a NiCrAlY bond coat",                      SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY,                      vol. 205, no. 5, 25 août 2010 (2010-08-25)                      , pages 1241-1244, XP027507471,                      ELSEVIER, AMSTERDAM [NL]                      ISSN: 0257-8972, DOI:                      10.1016/J.SURFCOAT.2010.08.064                      [extrait le 2010-08-20]                      le document en entier                      -----</p>	1-11