

⑫

**BREVET D'INVENTION**

**B1**

⑤④ PROCÉDE DE REVETEMENT D'UNE SURFACE D'UN SUBSTRAT SOLIDE PAR UNE COUCHE COMPRENANT UN COMPOSE CERAMIQUE, ET SUBSTRAT REVETU AINSI OBTENU.

②② Date de dépôt : 18.10.16.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
*Etablissement public —FR et SAFRAN Société anonyme — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 20.04.18 Bulletin 18/16.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 29.12.23 Bulletin 23/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : BERNARD BENJAMIN, QUET AURELIE, HERVE EMMANUEL, BIANCHI LUC, JOULIA AURELIEN et MALIE ANDRE.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES  
Etablissement public, SAFRAN Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.



## **PROCEDE DE REVETEMENT D'UNE SURFACE D'UN SUBSTRAT SOLIDE PAR UNE COUCHE COMPRENANT UN COMPOSE CERAMIQUE, ET SUBSTRAT REVETU AINSI OBTENU.**

### **DESCRIPTION**

#### **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention concerne un procédé de revêtement d'au moins  
5 une surface d'un substrat solide par au moins une couche comprenant au moins un  
composé céramique.

Cette couche est notamment une couche apte à résister aux infiltrations  
et aux dégradations à haute température dues à des contaminants, en particulier des  
contaminants se présentant sous la forme de particules solides comme des poussières, des  
10 sables, ou des cendres. Ces contaminants peuvent être en particulier constitués par un  
mélange d'oxydes comprenant généralement de la chaux (CaO), de l'oxyde de magnésium  
(MgO), de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de l'oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>). Ces contaminants sont  
généralement appelés CMAS.

L'invention a trait, en outre, au substrat solide revêtu d'une couche  
susceptible d'être obtenue par le procédé de revêtement selon l'invention.

L'invention concerne aussi une pièce comprenant ledit substrat solide.

15 Plus particulièrement, la couche préparée par le procédé selon  
l'invention est destinée à être intégrée au sein des revêtements multicouches protégeant  
un substrat solide en alliage métallique ou en superalliage métallique ou en composite à  
matrice céramique (CMC), éventuellement revêtu d'une couche de liaison, elle-même  
également éventuellement revêtue d'une couche céramique isolante thermiquement,  
20 et/ou d'une couche anti-oxydation, et/ou d'une couche anti-corrosion.

Le domaine technique de l'invention peut être défini de manière générale  
comme celui des revêtements anti-CMAS.

L'invention trouve en particulier son application dans les turbines à gaz  
ou les systèmes de propulsion utilisés notamment dans les industries aéronautiques,

spatiales, navales et terrestres, pour la protection des pièces exposées à de hautes températures telles que, par exemple, des pièces de la turbine comme les aubes fixes et mobiles, les distributeurs, les anneaux de turbine, des pièces de la chambre de combustion ou de la tuyère.

5

## ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Pour augmenter l'efficacité des turbines à gaz, leur température de fonctionnement doit être de plus en plus élevée. Les pièces qui les constituent sont alors soumises à des environnements de plus en plus sévères en termes de température de peau, de sollicitations thermomécaniques, ou d'agressions chimiques.

10

Ainsi, au fil des années, l'augmentation des températures de fonctionnement des turbines à gaz a nécessité d'avoir recours à des systèmes de barrières thermiques comprenant une couche isolante thermiquement en oxyde céramique, le plus souvent constituée de YSZ (« *Yttria-Stabilized Zirconia* » en anglais) c'est-à-dire de zircon stabilisée par de l'yttrine (Oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ ), contenant de façon classique de 7 à 8 % en masse d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ .

15

Un système barrière thermique est un système multicouche composé au moins d'une couche isolante thermiquement permettant de diminuer la température de surface du matériau structurant, à savoir la température de surface du matériau constituant la pièce telle qu'une pièce de turbine à gaz que l'on souhaite protéger thermiquement.

20

Dans l'industrie, deux technologies sont actuellement utilisées pour préparer la couche de céramique isolante en YSZ. Ces technologies sont la projection plasma par voie sèche réalisée sous air à la pression atmosphérique (« *APS* » pour « *Atmospheric Plasma Spraying* » en anglais), et le procédé de dépôt physique en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons (« *EB-PVD* » pour « *Electron Beam - Physical Vapour Deposition* » en anglais).

25

La projection plasma conduit à des microstructures lamellaires à faible conductivité thermique mais à durée de vie limitée lors des cyclages thermiques [1].

Pour les pièces fortement sollicitées thermo-mécaniquement, le procédé EB-PVD est privilégié, du fait des microstructures colonnaires résultantes qui, en dépit de conductivités thermiques moins avantageuses, assurent l'accommodation des contraintes thermomécaniques, et assurent des durées de vie élevées. Le procédé EB-PVD est également préféré au procédé APS pour sa capacité à conserver les événements d'aération permettant une augmentation des températures de fonctionnement [1].

Des revêtements céramiques présentant des propriétés d'isolation thermique améliorées ont récemment été obtenus en utilisant des matériaux ou des procédés spécifiques.

On notera en particulier la réalisation de dépôts de YSZ par les procédés de projection plasma de solutions (« *SPPS* », « *Solution Precursor Plasma Spraying en anglais* ») ou de suspensions (« *SPS* », « *Suspension Plasma Spraying* » en anglais). Les dépôts obtenus par ces procédés présentent des microstructures variées qui permettent d'accroître l'isolation thermique du revêtement tout en assurant une résistance au cyclage thermique importante. Les microstructures peuvent être homogènes (c'est-à-dire que les pores ou particules qui composent la couche n'ont pas d'orientation caractéristique à l'échelle micrométrique), poreuses, fissurées verticalement, ou colonnaires (c'est-à-dire que la couche présente une structure ayant, à l'échelle micrométrique, une orientation privilégiée dans le sens de l'épaisseur de la couche, avec une organisation sous forme de domaines colonnaires et, entre les domaines colonnaires, des espaces vides ou espaces inter-colonnaires qui traduisent la compacité de l'empilement colonnaire et dont l'amplitude est modulable), avec ou non des inter-passes (résultant de la présence de particules infondues (non fondues) ou partiellement fondues au sein du dépôt. Les microstructures peuvent aussi présenter des combinaisons des diverses morphologies décrites ci-dessus. Des exemples de ces microstructures sont présentés dans les documents [2] et [3].

Le document [4] montre que le procédé de SPS permet de préparer avec succès des revêtements barrières thermiques sur des pièces aéronautiques de type aubes de turbine tout en permettant la conservation des trous d'évents.

Cependant, d'autres problèmes sont apparus, nécessitant l'apport de nouvelles fonctionnalités aux systèmes barrières thermiques. Ainsi, l'augmentation des températures de fonctionnement des turbines à gaz induit des dommages importants dans les parties chaudes des turbines dus aux contaminants, généralement sous la forme de poussières, présentes dans l'environnement des pièces de ces turbines. Ces contaminants peuvent, par exemple, dans le cas d'un turboréacteur, être des oxydes, sous la forme de particules, provenant, soit de l'extérieur, soit d'éléments ablatés sur les pièces situées dans les zones plus froides. Ces contaminants sont usuellement nommés CMAS et sont le plus souvent composés d'un mélange d'oxydes comportant généralement de la chaux ( $\text{CaO}$ ), de l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de l'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). A partir de températures de l'ordre de  $1150^\circ\text{C}$ , les CMAS fondus s'infiltreront au sein du système barrière thermique et peuvent conduire, lors des cyclages thermiques, à la rigidification, à la fissuration et, *in fine*, à la délamination du système de barrière thermique. Par ailleurs, une interaction chimique est constatée entre les CMAS et les couches du système, conduisant à la dissolution de la zircone yttrée et à la précipitation de nouvelles phases moins stables. Ces deux phénomènes peuvent entraîner une perte d'intégrité des barrières thermiques et constituent un frein à l'augmentation de la température de fonctionnement des turboréacteurs.

Outre les systèmes barrière thermique, les systèmes barrière environnementale peuvent également subir ce type de dégradation par des particules de CMAS.

Un système barrière environnementale est un système multicouche, typiquement appliqué sur des surfaces métalliques ou des composites à matrice céramique. Ce système barrière environnementale est composé au moins d'une couche résistant à des environnements corrosifs.

Différentes voies ont été explorées afin de proposer des matériaux dits « anti-CMAS » qui réagissent avec les contaminants CMAS, pour former à haute température des phases stables qui stopperont et/ou limiteront l'infiltration au cœur du revêtement.

En particulier, la formation de phases apatite et/ou anorthite apparaît comme capable de stopper les infiltrations de CMAS. Différents matériaux ont été identifiés pour leur capacité à former ces phases. Les documents [5] et [6] présentent notamment des matériaux permettant de limiter et/ou stopper l'infiltration de CMAS. On citera par exemple les zirconates de terre rare de formule  $RE_2Zr_2O_7$  (où  $RE = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Yb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, Lu$ ), les matériaux composites composés de  $Y_2O_3$  et de  $ZrO_2$  et/ou  $Al_2O_3$  et/ou  $TiO_2$ , les hexa-aluminates, et les mono- et di-silicates de terre rare (la terre rare étant Y ou Yb), et les mélanges de ces matériaux.

L'incompatibilité chimique avec d'autres éléments du système barrière thermique et/ou les faibles propriétés mécaniques des compositions anti-CMAS ont mené au développement de systèmes, architectures, comportant une première couche d'YSZ puis une seconde couche de protection contre les CMAS, faite d'un matériau pouvant avoir un effet anti-CMAS. Les documents [7], [8], [9] et [10] traitent de tels systèmes.

Pour la formation de cette couche de protection contre les CMAS, de nombreux procédés de dépôt peuvent être utilisés, comme les procédés APS, SPS, SPPS, EB-PVD, déjà mentionnés plus haut, le procédé de dépôt physique en phase vapeur (« PVD », « *Physical Vapour Deposition* »), le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (« CVD », « *Chemical Vapour Deposition* »), le procédé sol-gel, etc.

La réalisation d'architectures bicouches par le procédé EB-PVD, comprenant une couche isolante thermique à microstructure colonnaire protégée par une couche anti-CMAS induit la présence d'espaces inter colonnaires favorisant, après infiltration du CMAS et refroidissement, une rigidification du système qui peut alors se délaminer.

Les revêtements anti-CMAS réalisés par APS conduisent quant à eux à des microstructures lamellaires non colonnaires, avec des lamelles présentant de larges surfaces aptes à réagir avec les CMAS pour former des phases plus stables. Il est cependant compliqué d'appliquer ces couches sur des pièces de turbine haute pression sous peine d'obstruer les trous d'évent.

Les procédés SPS et SPPS, qui donnent des couches nanostructurées ou des couches finement structurées, peuvent être des solutions pour former des couches anti-CMAS possédant des microstructures homogènes sans obstruer les trous d'évent.

Les couches anti-CMAS obtenues par SPS sont actuellement réalisées avec des suspensions contenant des particules présentant des tailles inférieures à 1  $\mu\text{m}$  (documents [9] et [10]).

Cependant, il s'est avéré que dans les couches anti-CMAS obtenues par SPS apparaissent des points d'infiltration des contaminants CMAS au-travers de la couche, ce qui rend ainsi l'infiltration des contaminants CMAS très importante au cœur du revêtement, sous la couche anti-CMAS, contrairement, par exemple, à un dépôt réalisé par la technique de APS.

Il existe donc au regard de ce qui précède un besoin pour un procédé, en particulier pour un procédé de SPS, qui permette de préparer sur un substrat solide, une couche de céramique, plus précisément une couche anti-CMAS, présentant notamment une résistance accrue à l'infiltration par les contaminants CMAS et ne provoquant pas l'obstruction des trous d'évent.

Le substrat solide peut être constitué simplement par un simple support qui se présente sous la forme d'un support massif ou sous la forme d'une couche, ou le substrat solide peut être constitué par un support sur lequel se trouve une couche ou un revêtement multicouche par exemple un revêtement multicouche de protection thermique à savoir un système barrière thermique ou un revêtement multicouche de protection contre les environnements corrosifs, à savoir un système barrière environnementale.

Ce procédé doit permettre la préparation de cette couche sur tous types de substrats, quelle que soit la géométrie de ce substrat, quel que soit le matériau constituant ce substrat (c'est-à-dire plus exactement le matériau constituant le support ou la couche sur laquelle est déposée la couche préparée par le procédé), quelle que soit la structure notamment la microstructure du substrat (support ou couche), et quel que soit le procédé par lequel a été préparé ce substrat (support ou couche).

En particulier, le procédé selon l'invention doit permettre la préparation d'une couche de céramique, plus précisément d'une couche anti-CMAS, efficace, sur un substrat (support ou couche) préparé par une technique choisie parmi les techniques de EB-PVD, APS, SPS, SPPS, PVD, CVD, sol gel, et toutes les combinaisons de ces techniques.

5 En particulier, le procédé selon l'invention doit permettre la préparation d'une couche de céramique, plus précisément d'une couche anti-CMAS, efficace, sur un substrat (support ou couche) présentant une microstructure choisie parmi une structure colonnaire, une structure colonnaire et poreuse, une structure colonnaire compacte et poreuse, une structure homogène, une structure homogène et poreuse, une structure  
10 dense, une structure dense et fissurée verticalement, une structure poreuse et fissurée verticalement, et toutes les combinaisons de ces techniques.

Il existe notamment un besoin pour un tel procédé qui assure un fonctionnement des turboréacteurs à de plus hautes températures, sans dégradation du système par les CMAS.

15 Le but de l'invention est, entre autres, de fournir un procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat solide par au moins une couche comprenant au moins un composé céramique, qui réponde entre autres à ces besoins et qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur, notamment des procédés de SPS de l'art antérieur, et qui résolve les  
20 problèmes des procédés de l'art antérieur.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat solide par au moins une  
25 couche comprenant au moins un composé céramique, dans lequel on injecte au moins une suspension de particules solides d'au moins un composé céramique dans un jet de plasma puis on projette le jet thermique qui contient la suspension de particules solides sur la surface du substrat, moyennant quoi on forme la couche comprenant au moins un composé céramique sur la surface du substrat ; procédé caractérisé en ce que dans la



suspension, au moins 90% en volume des particules solides présentent une plus grande dimension (appelée  $d_{90}$ ), telle qu'un diamètre, inférieure à 15  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , et au moins 50% en volume des particules solides présentent une plus grande dimension (appelée  $d_{50}$ ), telle qu'un diamètre, supérieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ .

5 L'analyse de la taille des particules de la suspension est réalisée par granulométrie à diffraction laser selon la norme ISO 24235.

Le  $d_{90}$  et le  $d_{50}$  peuvent être déterminés à partir de la norme ISO 9276.

Dans la suite, le terme « lamellaire », appliqué à une couche, signifie que la couche présente une structure ayant, à l'échelle micrométrique, des briques  
10 élémentaires ayant une orientation privilégiée dans le sens perpendiculaire à l'épaisseur de la couche.

Le terme « colonnaire », appliqué à une couche, signifie que la couche présente une structure ayant, à l'échelle micrométrique, une orientation privilégiée de briques élémentaires dans le sens de l'épaisseur de la couche, ces briques étant organisées  
15 sous la forme de colonnes.

Le terme « homogène », appliqué à une couche, signifie que la couche a une structure formée de briques élémentaires qui n'ont pas d'orientation caractéristique à l'échelle micrométrique. De même, la porosité de la couche n'a pas d'orientation caractéristique à l'échelle micrométrique.

20 Le procédé selon l'invention se distingue fondamentalement des procédés de l'art antérieur en ce qu'il met en œuvre une technique de dépôt spécifique, à savoir une technique de projection plasma d'une suspension (SPS) et en ce que la suspension contient des particules qui possèdent une granulométrie très spécifique, à savoir une granulométrie définie par le fait qu'au moins 90% en volume des particules  
25 solides présentent une plus grande dimension (appelée  $d_{90}$ ), telle qu'un diamètre, inférieure à 15  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , et au moins 50% en volume des particules solides présentent une plus grande dimension telle qu'un diamètre (appelée  $d_{50}$ ) supérieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ .

30 Une telle granulométrie des particules de la suspension n'est ni décrite ni suggérée dans l'art antérieur, où les procédés de SPS utilisés pour préparer par exemple

des couches anti-CMAS mettent en œuvre des suspensions contenant des particules « petites » présentant des tailles inférieures à 1  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire avec un  $d_{50}$  inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , notamment un  $d_{50}$  et/ou un  $d_{90}$  nanométrique, c'est-à-dire supérieur ou égal à 1 nanomètre et inférieur ou égal à 100 nanomètres, ou un  $d_{50}$  et/ou un  $d_{90}$  submicrométrique, c'est-à-dire supérieur à 100 nanomètres et inférieur à 1000 nanomètres.

Dans l'art antérieur, l'utilisation de particules de petite taille favorise l'apparition de points d'infiltration des contaminants, par exemple du CMAS au-travers de la couche et rend ainsi l'infiltration des contaminants, par exemple des CMAS, plus importante au cœur du revêtement. Ce comportement des couches anti-CMAS obtenues par SPS dans l'art antérieur peut être attribué à la faible tortuosité du réseau poreux des couches obtenues à partir de particules fines.

Au contraire, la couche obtenue par le procédé selon l'invention présente une tortuosité bien plus importante, du fait de l'utilisation de particules beaucoup plus grosses. Cette tortuosité importante permet de ralentir l'infiltration, par exemple du CMAS liquide dans l'épaisseur de la couche.

A la différence de la technique d'APS où l'injection des particules se fait à l'aide d'un gaz porteur, l'injection des particules dans la technique SPS mise en œuvre selon l'invention est réalisée à partir d'une suspension de particules véhiculées dans un liquide vecteur sous pression. Cela permet de faire pénétrer les particules présentant un  $d_{90}$  inférieur à 15  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , par effet d'inertie au cœur du jet de plasma sans perturbation excessive de ce dernier et d'optimiser ainsi leur transport et leur chauffage par le jet de plasma.

Le procédé selon l'invention ne présente pas les inconvénients des procédés de l'art antérieur et apporte une solution aux problèmes des procédés de l'art antérieur.

Avantageusement, la couche obtenue par le procédé selon l'invention possède une microstructure lamellaire et un réseau poreux tortueux.

Avantageusement, la couche obtenue par le procédé selon l'invention comprend à la fois :

- des lamelles issues de la fusion des particules solides de la suspension,
- des particules solides issues de la fusion partielle des particules solides de la suspension, et
- 5                   - des particules solides de la suspension non fondues.

La couche obtenue par le procédé selon l'invention peut éventuellement présenter des fissures, mais elle est non colonnaire et non homogène, et ce quelle que soit la microstructure de la surface à revêtir.

10                   La couche obtenue par le procédé selon l'invention présente ainsi une microstructure qui est notamment adaptée à sa fonction anti-CMAS. Elle permet la formation à sa surface, avec une infiltration limitée de son réseau poreux, de phases stables, produits de réaction entre le matériau de la couche et les CMAS liquide. Ces phases stables bloquent l'infiltration des CMAS en profondeur dans le revêtement.

15                   Du fait de la taille spécifique des particules initiales utilisées dans la suspension, la couche selon l'invention présente un empilement de lamelles fondues (issues de la fusion des particules solides de la suspension), partiellement fondues (particules solides issues de la fusion partielle des particules solides de la suspension) et de particules infondues (particules solides de la suspension non fondues qui ont conservé leur

20                   forme initiale, par exemple de sphère). La couche présente donc un réseau poreux tortueux rendant difficile son accès aux contaminants, son infiltration par les contaminants, tels que les CMAS liquides.

                    Contrairement aux couches obtenues par la technique de SPS mettant en œuvre les suspensions traditionnellement utilisées dans cette technique, dont les

25                   particules ont un  $d_{50}$  inférieur à 1  $\mu\text{m}$ , notamment un  $d_{50}$  et/ou un  $d_{90}$  nanométrique, c'est-à-dire supérieur ou égal à 1 nanomètre et inférieur ou égal à 100 nanomètres, ou submicrométrique, c'est-à-dire supérieur à 100 nanomètres et inférieur à 1000 nanomètres, la microstructure de la couche selon l'invention est lamellaire. Elle n'est ni colonnaire, ni homogène.

La microstructure lamellaire de la couche obtenue par le procédé selon l'invention assure une résistance accrue vis-à-vis de l'érosion mécanique particulaire, en particulier la résistance vis-à-vis de l'érosion mécanique particulaire est supérieure à une microstructure homogène ou colonnaire obtenue par une technique de SPS mettant en œuvre les suspensions traditionnellement utilisées dans cette technique avec de « petites » particules.

En outre, de façon avantageuse, la couche selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle n'obstrue pas les trous d'évent. En effet, la répartition granulométrique des particules initiales de la suspension est suffisamment fine pour conduire à des couches plus finement structurées lorsqu'on les compare à des couches préparées par une technique d'APS.

Le procédé selon l'invention grâce à l'utilisation de particules en suspension présentant un  $d_{90}$  inférieur ou égal à  $10\text{ }\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à  $1\text{ }\mu\text{m}$ , permet de préparer des couches avec des microstructures qui se rapprochent des microstructures obtenues par la technique APS sans présenter les défauts de ces microstructures, c'est-à-dire en n'obstruant pas les trous d'évent.

Finalement, l'utilisation conformément au procédé de l'invention de particules en suspension présentant un  $d_{90}$  inférieur à  $15\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à  $10\text{ }\mu\text{m}$ , et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à  $1\text{ }\mu\text{m}$ , permet d'obtenir une couche avec une microstructure lamellaire permettant d'accroître la résistance chimique vis-à-vis des contaminants tels que les CMAS et la résistance mécanique vis-à-vis de l'érosion particulaire, tout en n'obstruant pas les trous d'évents.

Avantageusement, le composé céramique est choisi parmi les composés dits composés anti-CMAS, de préférence le composé céramique est choisi parmi les zirconates de terre rare de formule  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , où RE est Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Yb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, ou Lu, les composites du  $\text{Y}_2\text{O}_3$  avec  $\text{ZrO}_2$  et/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{TiO}_2$ , les hexa-aluminates, les silicates d'aluminium, les silicates d'yttrium ou d'autres terres rares, ces silicates pouvant être dopés par un ou plusieurs oxydes de métal alcalino-terreux, et leurs mélanges ; de préférence le composé céramique est le  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Avantageusement, la couche a une porosité de 5 à 50% en volume, de préférence de 5 à 20% en volume.

Avantageusement, la couche a une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 10 à 300  $\mu\text{m}$ .

5 Il n'existe aucune limitation sur le substrat qui peut être revêtu d'une couche par le procédé selon l'invention.

Le procédé selon l'invention assure la préparation d'une couche présentant les propriétés avantageuses exposées dans la présente sur tous types de substrats, quelle que soit la géométrie de ce substrat, quel que soit le matériau constituant  
10 ce substrat (c'est-à-dire plus exactement le matériau constituant le support ou la couche sur lequel est déposée la couche préparée par le procédé), quelle que soit la structure notamment la microstructure du substrat (support ou couche), quelle que soit la morphologie de ce substrat, et quel que soit le procédé par lequel a été préparé ce substrat (support ou couche).

15 En particulier, le procédé selon l'invention permet la préparation d'une couche de céramique, plus précisément d'une couche anti-CMAS, efficace, sur un substrat (support ou couche) préparé par une technique choisie parmi les techniques de EB-PVD, APS, SPS, SPPS, PVD, CVD, sol gel, et toutes les combinaisons de ces techniques.

Le substrat solide peut être constitué simplement par un simple support  
20 solide, qui se présente par exemple sous la forme d'un support massif ou sous la forme d'une couche, et on dépose, par le procédé selon l'invention, la couche comprenant au moins un composé céramique directement sur au moins une surface dudit support.

Ou bien, le substrat solide peut être constitué par un support solide sur lequel se trouve une couche unique (différente de la couche d'au moins un composé  
25 céramique préparée par le procédé selon l'invention), ou un empilement de plusieurs couches (différentes de la couche d'au moins un composé céramique préparée par le procédé selon l'invention), et on dépose la couche comprenant au moins un composé céramique sur au moins une surface de ladite couche unique ou sur la couche supérieure dudit empilement de couches.

Ledit support peut être en un matériau choisi parmi les matériaux sensibles à une infiltration et/ou à une attaque par les contaminants tels que les CMAS.

Ledit support peut être notamment en un matériau choisi parmi les métaux, les alliages de métaux, tels que les superalliages comme les superalliages AM1, René, et CMSX®-4, les composites à matrice céramique (CMC), tels que les composites à matrice SiC, les composites à matrice mixte C-SiC, et les combinaisons et/ou mélanges des matériaux précités.

Les superalliages sont des alliages métalliques caractérisés par une résistance mécanique et une résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température.

Dans le cadre de l'invention, Il s'agit de préférence de superalliages monocristallins.

Un tel superalliage, couramment utilisé, est par exemple le superalliage dénommé AM1, qui est un superalliage base nickel, ayant une composition en masse de 5 à 8% Co, 6,5 à 10% Cr, 0,5 à 2,5% Mo, 5 à 9% W, 6 à 9 % Ta, 4,5 à 5,8% Al, 1 à 2 % Ti, 0 à 1,5% Nb, et C, Zr, B chacun inférieur à 0,01%.

Le superalliage AM1 est décrit dans le brevet US-A-4,639,280.

La famille de superalliages dénommée René a été développée par General Electric®.

Le superalliage CMSX®-4 est une marque de la société Cannon-Muskegon®.

La couche de l'invention peut être appliquée sur des pièces constituées par ces superalliages.

Avantageusement, la couche unique ou ledit empilement de couches qui se trouve sur le support forme sur le support un revêtement monocouche ou multicouche de protection thermique, à savoir un système barrière thermique, et/ou un revêtement monocouche ou multicouche de protection contre les environnements corrosifs, à savoir un système barrière environnementale.

Avantageusement, la couche unique peut être choisie parmi les couches de liaison, et les couches de barrière thermique ou environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches,

notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches notamment les couches céramiques anti-corrosion.

Avantageusement, l'empilement de plusieurs couches qui se trouve sur le support peut comprendre, depuis le support :

- 5                   -       une couche de liaison qui revêt le support ;
- une ou plusieurs couches choisie(s) parmi les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches notamment les couches céramiques anti-corrosion ;

ou bien l'empilement de plusieurs couches qui se trouve sur le support comprend :

- plusieurs couches choisies parmi les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches, notamment les couches céramiques, anti-corrosion.

Avantageusement, les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches, notamment les couches céramiques, anti-corrosion peuvent être des couches préparées par une technique choisie parmi les techniques EB-PVD, APS, SPS, SPPS, sol-gel, PVD, CVD, et les combinaisons de ces techniques.

Avantageusement, les couches de barrière thermique sont en un matériau choisi parmi les oxydes de zirconium ou d'hafnium, stabilisés à l'oxyde d'yttrium ou à d'autres oxydes de terres rares, les silicates d'aluminium, les silicates d'yttrium ou d'autres terres rares, ces silicates pouvant être dopés par des oxydes de métaux alcalino-terreux, et les zirconates de terre rare, qui cristallisent selon une structure pyrochlore, et les combinaisons et/ou mélanges des matériaux précités.

De préférence, les couches de barrière thermique sont en zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ).

Avantageusement, les couches de barrière environnementale sont en un matériau choisi parmi les silicates d'aluminium, éventuellement dopés par des éléments alcalino-terreux, les silicates de terre rare, et les combinaisons et/ou mélanges des matériaux précités.

Avantageusement, la couche de liaison peut être en un matériau choisi parmi les métaux, les alliages métalliques tels que les alliages métalliques  $\beta$ -NiAl, modifiés ou non par du Pt, Hf, Zr, Y, du Si ou des combinaisons de ces éléments, les alliages métalliques  $\gamma$ -Ni- $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al modifiés ou non par du Pt, Cr, Hf, Zr, Y, du Si ou des combinaisons de ces éléments, les alliages MCrAlY où M est Ni, Co, NiCo, le Si, le SiC, le SiO<sub>2</sub>, la mullite, le BSAS, et les combinaisons et/ou mélanges des matériaux précités.

Selon une forme de réalisation, le substrat peut être constitué par un support en un alliage métallique tel qu'un superalliage, de préférence monocristallin, ou par un composite à matrice céramique (CMC), revêtu d'une couche de liaison métallique elle-même revêtue d'une couche, telle qu'une couche céramique choisie parmi les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale.

Selon une autre forme de réalisation, le substrat est constitué par un support en un alliage métallique tel qu'un superalliage ou par un composite à matrice céramique (CMC), revêtu d'une couche de liaison métallique elle-même revêtue d'une couche céramique de barrière thermique en zircone (ZrO<sub>2</sub>) stabilisée à l'yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Selon encore une autre forme de réalisation, le substrat peut être constitué par un support en un alliage métallique tel qu'un superalliage ou par un composite à matrice céramique (CMC), revêtu d'une couche de liaison métallique elle-même revêtue d'une couche céramique de barrière thermique et/ou environnementale réalisée par une technique choisie parmi les techniques de APS, EB-PVD, SPS, SPPS, sol-gel, CVD, et les combinaisons de ces techniques.

La technique de projection plasma d'une suspension est mise en œuvre pour réaliser la couche selon l'invention. Elle consiste à injecter dans un écoulement à haute énergie thermique et cinétique (par exemple un jet de plasma qui peut être produit



par une torche plasma à courant continu), une suspension liquide contenant des particules du matériau de la couche à préparer.

Généralement, la suspension contient de 1 à 40% en masse, de préférence de 8 à 15% en masse de particules solides, par exemple 12% en masse de particules solides.

Le solvant de la suspension peut être choisi parmi l'eau, les alcools tels que les alcools aliphatiques de 1 à 5C comme l'éthanol et leurs mélanges.

La suspension est injectée à l'aide d'un injecteur mécanique, à partir d'un réservoir pressurisé.

Dans le procédé selon l'invention, l'injection de la suspension dans le jet de plasma se fait généralement de manière radiale. L'inclinaison de l'injecteur par rapport à l'axe longitudinal du jet de plasma peut varier de 20 à 160°, mais est préférentiellement de 90°. De manière connue de l'homme du métier, l'orientation de l'injecteur permet d'optimiser l'injection de la suspension dans le jet de plasma, et donc de favoriser la formation d'une couche de bonne qualité sur la surface du substrat.

L'injecteur peut être déplacé dans le sens longitudinal du jet de plasma. Plus l'injecteur sera près de la surface du substrat à revêtir, plus le temps de séjour des particules dans le jet de plasma sera réduit, permettant ainsi de contrôler le traitement thermocinétique imposé aux particules.

Le diamètre de l'injecteur peut varier entre 50 µm et 300 µm.

Le dispositif d'injection peut être doté d'un ou plusieurs injecteurs, par exemple selon la quantité de suspension et/ou le nombre de suspensions différentes à injecter.

La suspension ainsi injectée va se fragmenter au contact du jet plasma. Le solvant va ensuite s'évaporer, les particules vont pouvoir être traitées thermiquement et être accélérées vers le substrat, et ainsi former une couche.

Le jet plasma peut être généré à partir d'un gaz plasmagène avantageusement choisi parmi l'argon, l'hélium, le dihydrogène, le diazote, les mélanges binaires des quatre gaz cités, les mélanges ternaires des quatre gaz cités.

La technique de génération du jet plasma est choisie parmi un plasma d'arc, soufflé ou non, un plasma inductif ou radiofréquence. Le plasma généré peut fonctionner à la pression atmosphérique ou à plus basse pression. Dans le cas d'un plasma d'arc, ce dernier peut être allongé par l'empilement de neutrodes entre la cathode et l'anode entre lesquelles l'arc est généré.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé objet de l'invention, l'injection est réalisée au moyen d'un système d'injection ayant un diamètre d'injection compris entre 50 et 300  $\mu\text{m}$ , à une pression d'injection du système d'injection comprise entre 1 et 7 bar et à partir d'une suspension comprenant entre 1% et 40% en poids d'éléments particuliers solides.

L'invention concerne en outre le substrat revêtu d'au moins une couche susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, tel que décrit plus haut.

L'invention a aussi pour objet une pièce comprenant ledit substrat revêtu.

Cette pièce peut être une pièce d'une turbine, telle qu'une aube de turbine, un distributeur, un anneau de turbine, ou une pièce d'une chambre à combustion, ou une pièce d'une tuyère, ou plus généralement toute pièce soumise à des agressions par des contaminants liquides et/ou solides tels que les CMAS.

Cette turbine peut être par exemple une turbine aéronautique ou une turbine terrestre.

L'invention concerne aussi l'utilisation de la couche susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, pour protéger un substrat solide contre les dégradations causées par des contaminants tels que les CMAS.

L'invention trouve notamment son application dans les turbines à gaz ou les systèmes de propulsion utilisés notamment dans les industries aéronautiques, spatiales, navales et terrestres, pour la protection des pièces exposées à de hautes températures telles que, par exemple, des pièces de la turbine comme les aubes fixes et mobiles, les distributeurs, les anneaux de turbine, des pièces de la chambre de combustion ou de la tuyère.

## BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

- La Figure 1 est une vue schématique latérale en coupe qui représente un système multicouche dont la couche supérieure est une couche « anti-CMAS » 1, selon l'invention, obtenue par le procédé selon l'invention mettant en œuvre la technique de SPS avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ .

- La Figure 2 une vue schématique latérale en coupe qui représente de manière simplifiée le système multicouche représenté sur la Figure 1, dont la couche supérieure est une couche « anti-CMAS » 1, selon l'invention, obtenue par le procédé selon l'invention mettant en œuvre la technique de SPS avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 15  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 10  $\mu\text{m}$ , et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ .

- La Figure 3 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon préparé dans l'exemple 1 qui comprend une couche 1 anti-CMAS obtenue par SPS avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$  réalisée à la surface d'une couche 6 YSZ colonnaire poreuse obtenue par SPS.

- La Figure 4 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon préparé dans l'exemple 2, qui comprend une couche 1 anti-CMAS obtenue par SPS avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ , et réalisée à la surface d'une couche 7 YSZ colonnaire compacte poreuse obtenue par SPS.

- La Figure 5 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon préparé dans l'exemple 3, qui comprend une couche 1 anti-CMAS obtenue par SPS avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu\text{m}$ , et réalisée à la surface d'une couche 8 YSZ colonnaire obtenue par EB-PVD.

- La Figure 6 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de la couche 1 anti-CMAS obtenue par SPS dans l'exemple 3 à la surface d'une couche 8 YSZ colonnaire obtenue par EB-PVD.

L'observation est réalisée après infiltration CMAS.

- La Figure 7A est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés, et la Figure 7B est une analyse par EDS (« *Energy Dispersive Spectroscopy en anglais* ») du silicium d'une coupe polie de la couche 1 (analogue à la couche 13 de la Figure 9A) anti-CMAS obtenue par SPS dans l'exemple 4 à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS. L'observation est réalisée après infiltration CMAS.

- La Figure 8A est une autre micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés, et la Figure 8B est une analyse par EDS du silicium d'une coupe polie de la couche 1 (analogue à la couche 13 de la Figure 9A) anti-CMAS selon l'invention, obtenue par SPS dans l'exemple 4 à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS.

L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissure après infiltration CMAS.

- La Figure 9A est encore une autre micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés et une analyse en EDS du silicium d'une coupe polie d'une couche 13 anti-CMAS de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  obtenue dans l'exemple 4, par SPS, avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  de 7  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  de 3  $\mu\text{m}$ . Cette couche est réalisée à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS.

L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissure après infiltration CMAS.

- La Figure 9B est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (à gauche) et une analyse en EDS du silicium (à droite) d'une coupe polie d'une couche 14 anti-CMAS de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  selon l'invention, obtenue dans l'exemple 5, par SPS, avec des particules initiales présentant un diamètre de 4,95  $\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  de 1,01  $\mu\text{m}$ , à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS.

L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissuration après infiltration CMAS.

- La Figure 9C est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés et une analyse en EDS du silicium d'une coupe polie de la couche 15 anti-CMAS de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  obtenue dans l'exemple 6, non conforme à l'invention par SPS, avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  de  $0,89\ \mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  de  $0,41\ \mu\text{m}$ . Cette couche est réalisée à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS. L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissure après infiltration CMAS.

- La Figure 10 est un diffractogramme obtenu en diffraction des rayons X après infiltration CMAS de la couche anti-CMAS 13 obtenue dans l'exemple 4.

## 10 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Sur la Figure 1 est représenté un mode de réalisation du procédé selon l'invention, dans lequel la couche selon l'invention, préparée par le procédé selon l'invention, 1, est déposée à la surface d'un système comprenant les couches 2, 3, 4, représentées sur la Figure 1.

Les différentes couches de l'empilement 2, 3, 4 peuvent représenter, à titre d'exemple et de façon non exclusive, les couches d'un système de barrière thermique appliqué sur des pièces aéronautiques en superalliage.

Avantageusement, la couche 2 peut être en un matériau choisi parmi les matériaux des systèmes de barrières thermiques et/ou des systèmes de barrières environnementales tels que par exemple la zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) et/ou l'yttrine ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) permettant une stabilisation de la phase  $t'$ , et tous les autres matériaux adaptés, ainsi que les combinaisons et/ou les mélanges de ces matériaux.

En outre, de façon avantageuse, la couche 2 peut être réalisée par un procédé, technique de dépôt, choisi parmi les procédés EB-PVD, APS, SPS, SPPS, sol-gel, CVD, et tous les autres procédés aptes à réaliser cette couche, ainsi que les combinaisons de ces procédés.

Avantageusement, la couche 2 présente une microstructure caractéristique de la technique de dépôt employée. Cette couche peut, par exemple, de façon non exclusive présenter une microstructure colonnaire, une microstructure

colonnaire et poreuse, une microstructure colonnaire compacte et poreuse, une microstructure homogène, une microstructure homogène et poreuse, une microstructure dense, une microstructure dense et fissurée verticalement, une microstructure poreuse et fissurée verticalement.

5                    Selon un premier mode de réalisation, la couche 1 selon l'invention peut être appliquée sur une couche 2 présentant une microstructure colonnaire poreuse obtenue par SPS (couche 6 sur la Figure 3).

                    Selon un deuxième mode de réalisation, la couche 1 selon l'invention peut être appliquée sur une couche 2 présentant une microstructure colonnaire compacte  
10                    poreuse obtenue par SPS (couche 7 sur la Figure 4).

                    Selon un troisième mode de réalisation, la couche 1 selon l'invention peut être appliquée sur une couche 2 présentant une microstructure colonnaire obtenue par EB-PVD (couche 8 en Figure 5).

                    De façon avantageuse, la couche 2 a une fonction de barrière thermique  
15                    et/ou de barrière environnementale. Elle permet en outre, mais pas exclusivement, d'assurer de bonnes performances en termes de durée de vie et d'isolation thermique ou de protection contre l'oxydation et la corrosion humide.

                    Avantageusement, la couche 3 assure le rôle de couche de liaison.

                    La couche 3 peut être en un matériau choisi parmi les matériaux de  
20                     $\beta$ -NiAl (modifiés ou non par du Pt, Hf, Zr, Y, Si ou des combinaisons de ces éléments), aluminures d'alliage  $\gamma$ -Ni- $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (modifiés ou non par du Pt, Cr, Hf, Zr, Y, Si ou des combinaisons de ces éléments), alliages MCrAlY (où M=Ni,Co,NiCo), Si, SiC, SiO<sub>2</sub>, mullite, BSAS, et tous les autres matériaux adaptés, ainsi que les combinaisons et/ou mélanges de ces matériaux.

25                    De façon avantageuse, la couche 3 peut comprendre une couche d'oxyde obtenue par oxydation des éléments de la couche 3, tel que décrit précédemment. Par exemple, mais pas exclusivement, la couche 3 peut être une couche aluminiforme, c'est-à-dire que l'oxydation de la couche 3 peut produire avantagement une couche d'alumine  $\alpha$ .

Avantageusement, la couche 4 fait partie d'une pièce ou d'un élément d'une pièce en un matériau choisi parmi les alliages métalliques, tels que les superalliages métalliques, les composites à matrice céramique (CMC), et les combinaisons et/ou mélanges de ces matériaux. Ce matériau de la couche 4 peut être notamment choisi parmi  
 5 les superalliages AM1, René, et CMSX®-4.

Sur la Figure 2, la couche 1, et le système comprenant les couches 2, 3, 4, représenté sur la Figure 1 sont simplifiés à deux éléments, à savoir :

- une couche 1 anti-CMAS selon l'invention obtenue par le procédé selon l'invention mettant en œuvre la technique de SPS avec des particules  
 10 de la suspension injectée présentant un  $d_{90}$  inférieur à  $10\text{ }\mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à  $1\text{ }\mu\text{m}$  ;

- une couche 5 pouvant décrire exactement le système des couches 2, 3, 4 de la Figure 1, ou une ou plusieurs couches du système des couches 2, 3, 4 de la Figure 1, ou une ou plusieurs combinaisons de couches du système des  
 15 couches 2, 3, 4 de la Figure 1. Ce système est revêtu par une couche anti-CMAS 1 obtenue par SPS avec des particules injectées présentant un  $d_{90}$  inférieur à  $15\text{ }\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à  $10\text{ }\mu\text{m}$ , et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

Ainsi, avantageusement, la couche 1 selon l'invention peut être appliquée sur la surface d'une couche 5. Cette couche 5 peut inclure de façon indépendante et/ou  
 20 combinée les couches 2, 3, 4.

De façon avantageuse, les couches 2 et 3 et/ou la couche 5 permettent, mais pas exclusivement, d'assurer une fonction de barrière thermique et/ou environnementale. Elles permettent en outre, mais pas exclusivement, d'assurer de bonnes performances en termes de durée de vie et d'isolation thermique ou de protection  
 25 contre l'oxydation et la corrosion humide. De façon avantageuse, l'ajout de la couche 1 selon l'invention ne dégrade pas les performances des systèmes, décrits sur les Figures 1 et 2, sur lesquels elle est appliquée.

Avantageusement, la microstructure de la couche 1 présente une morphologie homogène et/ou fissurée, mais pas exclusivement, qu'elle soit réalisée sur la

couche 2 ou la couche 5 et ce quelles que soient la microstructure et/ou la composition de la couche 2 ou de la couche 5.

Avantageusement, la couche 1 selon l'invention réagit avec les CMAS à haute température, plus précisément à une température supérieure à la température de fusion des CMAS, pour former une zone réactive 9 (Figure 6) au-delà de laquelle la pénétration des CMAS au sein de la couche 1 est stoppée et/ou limitée.

Finalement, les CMAS solidifiés 10 sont donc observés à la surface du revêtement (voir exemples, Figure 6).

De façon avantageuse, la zone 9 est composée de produits de réaction entre les CMAS et la couche 1 incluant, mais pas exclusivement, des phases apatite et/ou anorthite et/ou zircone et/ou d'autres produits de réaction et ou des combinaisons et/ou des mélanges de ces phases.

Par exemple, aucune infiltration des CMAS au sein de la couche 1 déposée sur une couche 11 obtenue par APS n'est observée après un test d'infiltration des CMAS au-delà de la zone de réaction 9 (Figure 7A et 7B). De façon avantageuse, la couche 11 obtenue par APS est comprise dans la description de la couche 2 décrite sur la Figure 1.

De la même manière, aucune infiltration du CMAS au sein de la couche 1 déposée sur une couche 11 obtenue par APS n'est observée après un test d'infiltration CMAS au-delà de la zone de réaction 9 (Figures 8A et 8B). La fissure 12 observée au sein de la couche 1 déposée sur une couche 11 obtenue par APS, est rapidement obstruée par des produits de réaction similaires à ceux composant la zone 9 (Figure 8A et 8B). De façon avantageuse, la couche 11 obtenue par APS est comprise dans la description de la couche 2 décrite sur la Figure 1.

Il est à noter que, lorsqu'on réalise une couche 1 selon l'invention, par le procédé selon l'invention, on peut préalablement au revêtement du substrat (incluant les couches 2 à 4 de la Figure 1 et/ou la couche 5 de la Figure 2) par la couche 1, préparer et/ou nettoyer la surface à revêtir afin d'éliminer les résidus et/ou contaminants (inorganiques et/ou organiques) qui seraient susceptibles d'empêcher le dépôt et/ou de dégrader l'adhérence et/ou d'affecter la microstructure. La préparation de la surface peut être la



formation d'une rugosité de surface par sablage, l'oxydation du substrat pour générer une fine couche d'oxyde et/ou une combinaison de ces procédés de préparation.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

5                    Pour préparer les couches anti-CMAS, on prépare tout d'abord des suspensions de particules de céramique dans de l'éthanol en mettant des particules de céramique en suspension dans de l'éthanol afin obtenir des suspensions présentant une concentration en céramique de 12% en masse.

10                   Les suspensions ainsi préparées sont ensuite injectées dans un plasma d'arc soufflé en utilisant un montage constitué de :

- une torche à plasma à courant continu F4-VB de Oerlikon-Metco® et/ou Triplex Pro200 de Oerlikon-Metco®;
- un dispositif robotique sur lequel est placée la torche et qui permet son déplacement ;
- 15            -            un dispositif permettant de fixer la surface à revêtir à une distance définie de la torche. La combinaison du mouvement autorisé par ce dispositif et par celui du dispositif précédent permet de revêtir la surface d'un échantillon ;
- un dispositif d'injection de suspension.

20                   Dans les exemples 1, 2, 3, et 4, la couche est réalisée avec une torche Triplex Pro200 de Oerlikon-Metco®, avec une distance entre la sortie de la torche et le substrat de 70 mm, en utilisant un mélange de gaz plasmagène constitué par 80% en volume d'argon et 20% en volume d'hélium.

25                   Dans l'exemple 5, la couche est réalisée avec une torche Triplex Pro200 de Oerlikon-Metco®, avec une distance entre la sortie de la torche et le substrat de 60 mm, en utilisant un mélange de gaz plasmagène constitué par 80% en volume d'argon et 20% en volume d'hélium.

Dans l'exemple 6, la couche est réalisée avec une torche de type F4-VB de Oerlikon-Metco®, avec une distance entre la sortie de la torche et le substrat de 50 mm, en utilisant un mélange de gaz plasmagène constitué par 62% en volume d'argon et 38% en volume d'hélium.

5

## **EXEMPLES**

### **Exemple 1.**

Dans cet exemple, on prépare une couche anti-CMAS selon l'invention, par le procédé selon l'invention (voir Figure 3).

10

La couche 1 anti-CMAS, constituée de  $Gd_2Zr_2O_7$ , est préparée à la surface d'une couche 6 de YSZ, colonnaire, poreuse, obtenue par un procédé de SPS. La couche anti-CMAS est préparée par un procédé de SPS en utilisant une suspension contenant des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu m$ , à savoir un  $d_{90}$  de 7  $\mu m$ , et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu m$ , à savoir de 3  $\mu m$ .

15

L'échantillon ainsi préparé constitué par la couche anti-CMAS sur le substrat rentre dans le cadre du système représenté sur les Figures 1 et 2.

La Figure 3 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon préparé dans cet exemple.

20

### **Exemple 2.**

Dans cet exemple, on prépare une couche anti-CMAS selon l'invention, par le procédé selon l'invention.

25

La couche 1 anti-CMAS constituée de  $Gd_2Zr_2O_7$  est préparée à la surface d'une couche 7 de YSZ, colonnaire, compacte, poreuse, obtenue par un procédé de SPS. La couche anti-CMAS est préparée par un procédé de SPS en utilisant une suspension contenant des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu m$ , à savoir un  $d_{90}$  de 7  $\mu m$ , et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu m$ , à savoir de 3  $\mu m$ .

L'échantillon ainsi préparé constitué par la couche anti-CMAS sur le substrat rentre dans le cadre du système représenté sur les Figures 1 et 2.

La Figure 4 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon préparé dans cet exemple.

### Exemple 3.

Dans cet exemple, on prépare une couche anti-CMAS selon l'invention, par le procédé selon l'invention.

La couche 1 anti-CMAS constituée de  $Gd_2Zr_2O_7$  est préparée à la surface d'une couche 8 de YSZ, colonnaire, obtenue par un procédé de EB-PVD. La couche anti-CMAS est préparée par un procédé de SPS en utilisant une suspension contenant des particules initiales présentant un  $d_{90}$  inférieur à 10  $\mu m$ , à savoir un  $d_{90}$  de 7  $\mu m$ , et un  $d_{50}$  supérieur ou égal à 1  $\mu m$ , à savoir de 3  $\mu m$ .

L'échantillon ainsi préparé constitué par la couche anti-CMAS sur le substrat rentre dans le cadre du système représenté sur les Figures 1 et 2.

La Figure 5 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de l'échantillon préparé dans cet exemple.

### Exemple 4.

Dans cet exemple, on prépare une couche anti-CMAS selon l'invention, par le procédé selon l'invention (voir Figure 9A après infiltration par les CMAS).

La couche 13 anti-CMAS constituée de  $Gd_2Zr_2O_7$ , est obtenue par SPS en utilisant une suspension contenant des particules de  $Gd_2Zr_2O_7$  présentant un  $d_{90}$  de 7  $\mu m$  et un  $d_{50}$  de 3  $\mu m$ . La couche est réalisée sur un substrat autoporté 11 en zircone yttrée stabilisé dans une phase t' et obtenu par APS.

Exemple 5.

Dans cet exemple, on prépare une couche anti-CMAS selon l'invention, par le procédé selon l'invention (voir Figure 9B après infiltration par les CMAS).

5                    La couche 14 anti-CMAS constituée de  $Gd_2Zr_2O_7$ , est obtenue par SPS en utilisant une suspension contenant des particules de  $Gd_2Zr_2O_7$  présentant un  $d_{90}$  de 4,95  $\mu m$  et un  $d_{50}$  de 1,01  $\mu m$ . La couche est réalisée sur un substrat autoporté 11 en zircone yttrée stabilisé dans une phase t' et obtenu par APS.

10                    Exemple 6 (Comparatif).

Dans cet exemple, on prépare une couche anti-CMAS non conforme à l'invention, par un procédé non conforme à l'invention (voir Figure 9C après infiltration par les CMAS).

15                    La couche 15 anti-CMAS constituée de  $Gd_2Zr_2O_7$ , est obtenue par SPS en utilisant une suspension non conforme à l'invention, contenant des particules de  $Gd_2Zr_2O_7$  présentant un  $d_{90}$  de 0,89  $\mu m$  et un  $d_{50}$  de 0,41  $\mu m$ . La couche est réalisée sur un substrat autoporté 11 en zircone yttrée stabilisé dans une phase t' et obtenu par APS.

Dans les exemples 7 à 10 qui suivent, on effectue des tests d'infiltration aux CMAS sur les échantillons préparés dans les exemples 3 à 6.

20                    Dans chacun des exemples 7 à 10, le CMAS (23,5 % CaO - 15,0 %  $Al_2O_3$  - 61,5 %  $SiO_2$  - 0% MgO (en % massique)) est déposé en surface de chacun des échantillons (30 mg/cm<sup>2</sup>). L'échantillon est chauffé à 1250 °C pendant 1 h.

A la fin des tests, chacune des couches anti-CMAS a réagi et laisse apparaître une goutte de CMAS solidifiée en surface de l'échantillon.

25                    A la fin des tests, on réalise une observation au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de chacun des échantillons.

On effectue également pour la plupart des échantillons une analyse EDS (« *Energy Dispersive Spectroscopy* » en anglais) du silicium d'une coupe polie de l'échantillon.

### Exemple 7.

Dans cet exemple, on effectue un test d'infiltration aux CMAS selon le protocole décrit plus haut, sur l'échantillon préparé dans l'exemple 3, et on observe l'échantillon après infiltration.

La Figure 6 est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés d'une coupe polie de la couche 1 anti-CMAS obtenue par SPS dans l'exemple 3 à la surface d'une couche 8 YSZ colonnaire obtenue par EB-PVD.

L'observation réalisée après infiltration par les CMAS laisse apparaître en surface le CMAS solidifié 10 et une zone de réaction 9 comprenant les produits de réaction entre les CMAS et la couche 1.

### Exemple 8.

Dans cet exemple, on effectue un test d'infiltration aux CMAS selon le protocole décrit plus haut, sur l'échantillon préparé dans l'exemple 4, et on observe l'échantillon après infiltration de CMAS.

La Figure 7A est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés, et la Figure 7B est une analyse EDS (« *Energy Dispersive Spectroscopy* » en anglais) du silicium d'une coupe polie de la couche 1 (13) anti-CMAS obtenue par SPS dans l'exemple 4 à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS.

L'observation est ici réalisée dans une zone non fissurée, sans fissure, dans laquelle il ne s'est pas produit d'infiltration.

L'observation réalisée après infiltration de CMAS laisse apparaître en surface le CMAS solidifié 10 et une zone de réaction 9 comprenant les produits de réaction entre les CMAS et la couche 1. La zone plus claire sur le cliché EDS correspond, soit au CMAS solidifié 10, soit à la zone de réaction 9.

La Figure 8A est une autre micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés, et la Figure 8B est une autre

analyse en EDS du silicium d'une coupe polie de la couche 1 anti-CMAS obtenue par SPS dans l'exemple 4 à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS.

L'observation est ici réalisée dans une zone présentant une fissure 12 après infiltration CMAS et laisse apparaître en surface le CMAS solidifié 10 et une zone de réaction 9 comprenant les produits de réaction entre le CMAS et la couche 1(13). La zone plus claire sur le cliché EDS correspond soit au CMAS solidifié 10, soit à la zone de réaction 9, soit au degré de pénétration au sein de la fissure du CMAS ou des produits de réaction entre le CMAS et la couche 1.

La Figure 9A est encore une autre micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (à gauche) et une analyse en EDS du silicium (à droite) d'une coupe polie d'une couche 13 anti-CMAS de  $Gd_2Zr_2O_7$  obtenue dans l'exemple 4, par SPS, avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  de 7  $\mu m$  et un  $d_{50}$  de 3  $\mu m$ . Cette couche est réalisée à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS.

L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissure après infiltration CMAS et laisse apparaître en surface le CMAS solidifié 10 et une zone de réaction 9 comprenant les produits de réaction entre les CMAS et la couche 13. La zone plus claire sur le cliché EDS correspond soit au CMAS solidifié 10, soit à la zone de réaction 9, soit au degré de pénétration au sein de la fissure du CMAS ou des produits de réaction entre le CMAS et la couche 13.

La Figure 10 est un diffractogramme obtenu en diffraction des rayons X après infiltration CMAS de la couche anti-CMAS 13. L'analyse montre la présence du matériau initial  $Gd_2Zr_2O_7$ , d'une phase apatite  $Ca_2Gd_3(SiO_4)_6O_2$ , d'une phase anorthite  $CaAl_2(SiO_4)_2$  et de zircone.

#### Exemple 9.

Dans cet exemple, on effectue un test d'infiltration aux CMAS selon le protocole décrit plus haut, sur l'échantillon préparé dans l'exemple 5, et on observe l'échantillon après infiltration.

La Figure 9B est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (à gauche) et une analyse en EDS du silicium (à

droite) d'une coupe polie d'une couche 14 anti-CMAS de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  obtenue dans l'exemple 5, par SPS avec des particules initiales présentant un diamètre de  $4,95\ \mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  de  $1,01\ \mu\text{m}$ .

Cette couche est réalisée à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS. L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissuration après infiltration CMAS et laisse apparaître en surface le CMAS solidifié 10 et une zone de réaction 9 comprenant les produits de réaction entre les CMAS et la couche 14. La zone plus claire sur le cliché EDS correspond soit au CMAS solidifié 10 soit à la zone de réaction 9 soit au degré de pénétration au sein de la fissure du CMAS ou des produits de réaction entre le CMAS et la couche 14.

#### Exemple 10 (Comparatif).

Dans cet exemple, on effectue un test d'infiltration aux CMAS selon le protocole décrit plus haut, sur l'échantillon non conforme à l'invention préparé dans l'exemple 6, et on observe l'échantillon après infiltration.

La Figure 9C est une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (à gauche) et une analyse en EDS du silicium (à droite) d'une coupe polie de la couche 15 anti-CMAS de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  obtenue dans l'exemple 6, par SPS, avec des particules initiales présentant un  $d_{90}$  de  $0,89\ \mu\text{m}$  et un  $d_{50}$  de  $0,41\ \mu\text{m}$ . Cette couche est réalisée à la surface d'une couche 11 YSZ obtenue par APS. L'observation est réalisée dans une zone présentant une fissure après infiltration CMAS et laisse apparaître en surface le CMAS solidifié 10 et une zone de réaction 9 comprenant les produits de réaction entre les CMAS et la couche 15. La zone plus claire sur le cliché EDS correspond soit au CMAS solidifié 10, soit à la zone de réaction 9, soit au degré de pénétration au sein de la fissuration du CMAS ou des produits de réaction entre le CMAS et la couche 15.

#### Conclusion des exemples.

Entre les CMAS et la couche anti-CMAS, une zone réactive 9 composée de phases bloquantes est observée (Figures 6, 7A, 7B, 8A, 8B, 9A, 9B, 9C).

La visualisation des CMAS et de la zone réactive est également illustrée par les clichés EDS présentés sur les Figures 9A, 9B et 9C.

Les phases en présence analysées par Diffraction des Rayons X comprennent le matériau initial  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , une phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , une phase anorthite  $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$  et de la zirconie (Figure 10).

Que cela soit au-travers de la porosité du revêtement ou des fissures, la zone réactive 9 ainsi que la pénétration des CMAS au sein de la couche anti-CMAS est plus importante, sévère, au fur et à mesure que les tailles de particules décroissent.

En particulier, la couche 15 de l'exemple 6 (Figure 9C), non conforme à l'invention, présente une infiltration beaucoup plus importante, sévère que les couches 13 et 14 selon l'invention (Figure 9A et Figure 9B).

La taille des particules de matériau anti-CMAS injectées dans le jet plasma génère une différence au niveau de la morphologie de la porosité. En effet, les plus petites particules vont notamment offrir au CMAS liquide un plus grand nombre de points d'entrée, et des chemins de propagation plus nombreux et directs dans l'épaisseur de la couche. Ainsi, dans l'exemple 6, non conforme à l'invention, des « petites particules » sont utilisées dans la suspension, et il se produit alors une infiltration du revêtement par les CMAS dans l'épaisseur du revêtement.

La cinétique de pénétration au sein du revêtement est en compétition avec la cinétique de réaction permettant la formation de phases bloquantes efficaces.

Dans les couches préparées par procédé selon l'invention, la cinétique de réaction des CMAS avec le matériau des couches est plus rapide que la cinétique d'infiltration, de pénétration, des CMAS dans la porosité des couches. En effet, les couches selon l'invention, du fait qu'elles sont préparées avec des suspensions qui possèdent une « grosse » taille de particules présentent en conséquence une tortuosité élevée, qui ralentit la cinétique de pénétration, d'infiltration des CMAS. La cinétique de pénétration des CMAS dans les couches préparées par le procédé selon l'invention est bien moins rapide que la cinétique de réaction des CMAS avec le matériau des couches qui permet la formation de phases bloquantes efficaces.



La cinétique de pénétration de la couche anti-CMAS par le CMAS à haute température est ralentie pour des particules initiales présentant des tailles conformes à l'invention. Dans ce cas, la couche anti-CMAS permet, par la forte tortuosité générée, la formation de la phase bloquante et/ou des phases bloquantes en surface et/ou sur une faible profondeur au sein de la couche anti-CMAS.

5

Le plus faible degré d'infiltration, au niveau des fissures ou au niveau des zones non fissurées, est observé pour la couche 13 de l'exemple 4 selon l'invention.

## REFERENCES

- [1] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, *“Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: a review”*, Journal of Thermal Spray Technology, 17, 2008, 199-213.
- [2] N. Curry, K. Van Every, T. Snyder, N. Markocsan, *“Thermal conductivity analysis and lifetime testing of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings”*, Coatings, 4, 2014, pp 630-650.
- [3] E. H. Jordan, L. Xie, M. Gell, N. P. Padture, B. Cetegen, A. Ozturk, J. Roth, T. D. Xiao, P. E. C. Bryant, *“Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray”*, Journal of Thermal Spray Technology, 13, 2004, pp 57-65.
- [4] Z. Tang, H. Kim, I. Yaroslavski, G. Masindo, Z. Celler, D. Ellsworth, *“Novel thermal barrier coatings produced by axial suspension plasma spray”*, Proceeding of International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC), Hamburg, Germany, 2011.
- [5] K. N. Lee, US-2009/0184280-A1.
- [6] K. W. Schlichting, M. J. Maloney, D. A. Litton, M. Freling, J. G. Smeggil, D. B. Snow, US-2010/0196605-A1.
- [7] B. Nagaraj, T. L. Few, T. P. McCaffrey, B. P. L’Heureux, US-2011/0151219-A1.
- [8] A. Meyer, H. Kassner, R. Vassen, D. Stoeber, J.L. Marques-Lopez, US-2011/0244216-A1.
- [9] B. T. Hazel, D. A. Litton, M. J. Maloney, US-2013/0260132-A1.
- [10] C. W. Strock, M. Maloney, D. A. Litton, B. J. Zimmerman, B. T. Hazel, US-2014/0065408-A1.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat solide par au moins une couche comprenant au moins un composé céramique par une technique de projection plasma de suspensions « SPS », dans lequel on injecte au moins une suspension de particules solides d'au moins un composé céramique dans un jet de plasma puis on projette le jet thermique qui contient la suspension de particules solides sur la surface du substrat, moyennant quoi on forme la couche comprenant au moins un composé céramique sur la surface du substrat; procédé caractérisé en ce que dans la suspension, au moins 90% en volume des particules solides présentent une plus grande dimension (appelée  $d_{90}$ ), telle qu'un diamètre, inférieure à 15  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 10  $\mu\text{m}$ , et au moins 50% en volume des particules solides présentent une plus grande dimension (appelée  $d_{50}$ ) telle qu'un diamètre, supérieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ ; procédé caractérisé en outre en ce que le composé céramique est choisi parmi les composés dits composés anti-CMAS, de préférence le composé céramique est choisi parmi les zirconates de terre rare de formule  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , où RE est Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Yb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb, ou Lu, les composites du  $\text{Y}_2\text{O}_3$  avec  $\text{ZrO}_2$  et/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{TiO}_2$ , les hexa-aluminates, les silicates d'aluminium, les silicates d'yttrium ou d'autres terres rares, ces silicates pouvant être dopés par un ou plusieurs oxydes de métal alcalino-terreux, et leurs mélanges; de préférence encore, le composé céramique est le  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la couche possède une microstructure lamellaire et un réseau poreux tortueux.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la couche comprend à la fois :

- des lamelles issues de la fusion des particules solides de la suspension,

- des particules solides issues de la fusion partielle des particules solides de la suspension, et

- des particules solides de la suspension non fondues.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche a une porosité de 5 à 50% en volume, de préférence de 5 à 20% en volume.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche a une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 10  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat solide est constitué par un support solide, qui se présente par exemple sous la forme d'un support massif ou sous la forme d'une couche, et on dépose la couche comprenant au moins un composé céramique directement sur au moins une surface dudit support.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le substrat solide est constitué par un support solide sur lequel se trouve une couche unique ou un empilement de plusieurs couches, et on dépose la couche comprenant au moins un composé céramique sur au moins une surface de ladite couche unique ou sur au moins une surface de la couche supérieure dudit empilement de couches.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel le support est en un matériau choisi parmi les matériaux sensibles à une infiltration et/ou à une attaque par les contaminants tels que les CMAS ; notamment le support est en un matériau choisi parmi les métaux, les alliages de métaux tels que les superalliages, de préférence les superalliages monocristallins, les composites à matrice céramique (CMC) tels que les composites à matrice SiC, les composites à matrice mixte C-SiC, et les combinaisons et mélanges des matériaux précités.

9. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la couche unique ou ledit empilement de couches qui se trouve sur le support forme sur le support un revêtement monocouche ou multicouche de protection thermique, à savoir un système de barrière thermique, et/ou un revêtement monocouche ou multicouche de protection contre les environnements corrosifs, à savoir un système de barrière environnementale.

10. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la couche unique est choisie parmi les couches de liaison, et les couches de barrière thermique ou environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches, notamment les couches céramiques, anti-corrosion.

11. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'empilement de plusieurs couches qui se trouve sur le support comprend, depuis le support :

- une couche de liaison qui revêt le support ;
- une ou plusieurs couches choisie(s) parmi les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches, notamment les couches céramiques, anti-corrosion ;

ou bien l'empilement de plusieurs couches qui se trouve sur le support comprend :

- plusieurs couches choisies parmi les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches, notamment les couches céramiques, anti-corrosion.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale, telles que les couches, notamment les couches céramiques, isolantes thermiquement, les couches, notamment

les couches céramiques, anti-oxydation, et les couches, notamment les couches céramiques, anti-corrosion sont des couches préparées par une technique choisie parmi les techniques EB-PVD, APS, SPS, SPPS, sol-gel, PVD, CVD, et les combinaisons de ces techniques.

5

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel les couches de barrière thermique sont en un matériau choisi parmi les oxydes de zirconium ou d'hafnium, stabilisés à l'oxyde d'yttrium ou à d'autres oxydes de terres rares, les silicates d'aluminium, les silicates d'yttrium ou d'autres terres rares, ces silicates  
10 pouvant être dopés par des oxydes de métaux alcalino-terreux, et les zirconates de terre rare, qui cristallisent selon une structure pyrochlore, et les combinaisons et/ou mélanges des matériaux précités, de préférence, les couches de barrière thermique sont en zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) ; et les couches de barrière environnementale sont en un  
15 matériau choisi parmi les silicates d'aluminium, éventuellement dopés par des éléments alcalino-terreux, les silicates de terre rare, et les combinaisons et/ou mélanges des matériaux précités.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel la couche de liaison est en un matériau choisi parmi les métaux, les alliages  
20 métalliques tels que les alliages métalliques  $\beta$ -NiAl, modifiés ou non par du Pt, Hf, Zr, Y, du Si ou des combinaisons de ces éléments, les alliages métalliques  $\gamma$ -Ni- $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al modifiés ou non par du Pt, Cr, Hf, Zr, Y, du Si ou des combinaisons de ces éléments, les alliages MCrAlY où M est Ni, Co, NiCo, le Si, le SiC, le SiO<sub>2</sub>, la mullite, le BSAS, et les combinaisons et/ou  
25 mélanges des matériaux précités.

25

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est constitué par un support en un alliage métallique tel qu'un superalliage ou par un composite à matrice céramique (CMC), revêtu d'une couche de  
liaison métallique elle-même revêtue d'une couche, telle qu'une couche céramique choisie  
30 parmi les couches de barrière thermique et les couches de barrière environnementale.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est constitué par un support en un alliage métallique tel qu'un superalliage ou par un composite à matrice céramique (CMC), revêtu d'une couche de liaison métallique elle-même revêtue d'une couche céramique de barrière thermique en zircon (ZrO<sub>2</sub>) stabilisée à l'yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est constitué par un support en un alliage métallique tel qu'un superalliage ou par un composite à matrice céramique (CMC), revêtu d'une couche de liaison métallique elle-même revêtue d'une couche céramique de barrière thermique et/ou environnementale réalisée par une technique choisie parmi les techniques de APS, EB-PVD, SPS, SPPS, sol-gel, CVD, et les combinaisons de ces techniques.

18. Substrat revêtu d'au moins une couche susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Substrat selon la revendication 18, dans lequel la couche possède une microstructure lamellaire et un réseau poreux tortueux.

20. Substrat selon l'une quelconque des revendications 18 et 19, dans lequel la couche comprend à la fois :

- des lamelles issues de la fusion des particules solides de la suspension,
- des particules solides issues de la fusion partielle des particules solides de la suspension, et
- des particules solides de la suspension non fondues.

21. Substrat selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel la couche a une porosité de 5 à 50% en volume, de préférence de 5 à 20% en volume.

22. Substrat selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, dans lequel la couche a une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 10  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ .

5

23. Pièce comprenant le substrat revêtu selon l'une quelconque des revendications 19 à 22.

10

24. Pièce selon la revendication 23 qui est une pièce d'une turbine, telle qu'une aube de turbine, un distributeur, un anneau de turbine, ou une pièce d'une chambre à combustion, ou une pièce d'une tuyère, ou plus généralement toute pièce soumise à des agressions par des contaminants liquides et/ou solides tels que les CMAS.

25. Utilisation de la couche susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour protéger un substrat solide contre les dégradations causées par des contaminants tels que les CMAS.



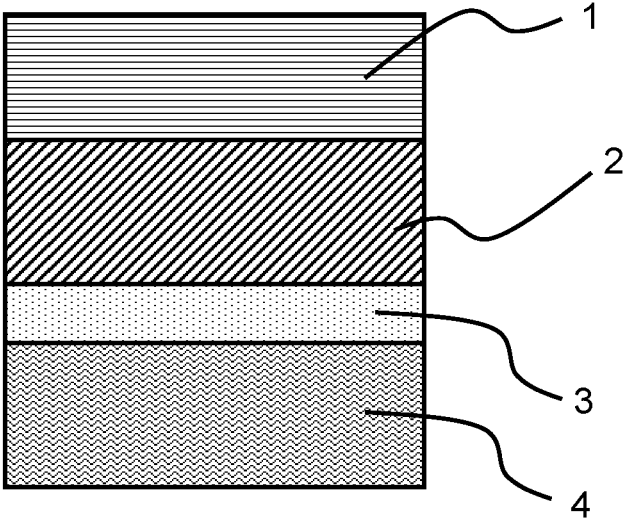


FIG. 1

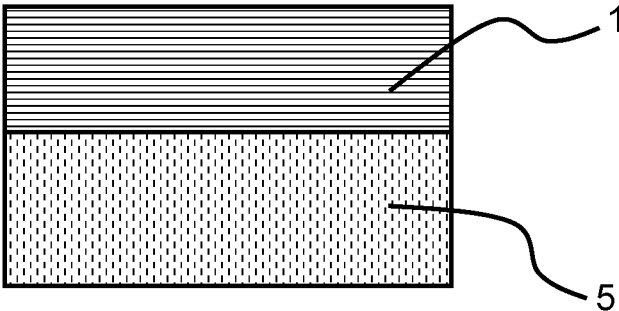


FIG. 2

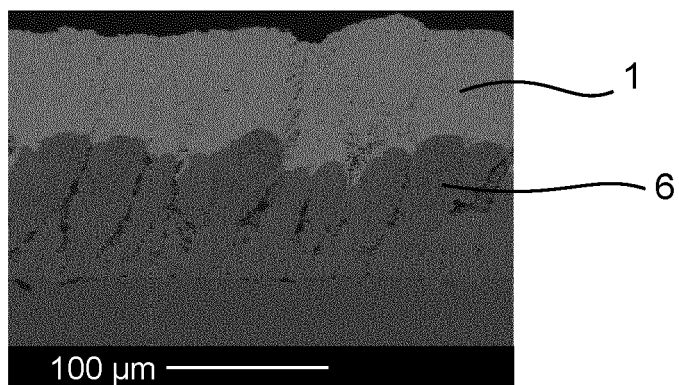


FIG. 3

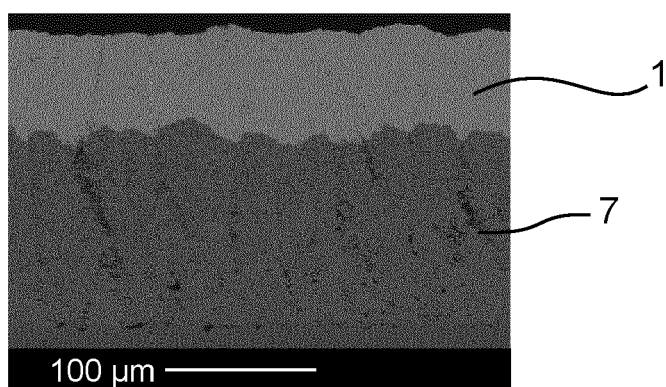


FIG. 4

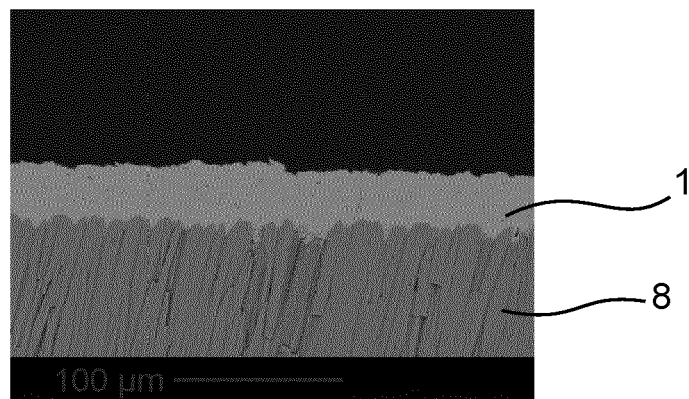


FIG. 5

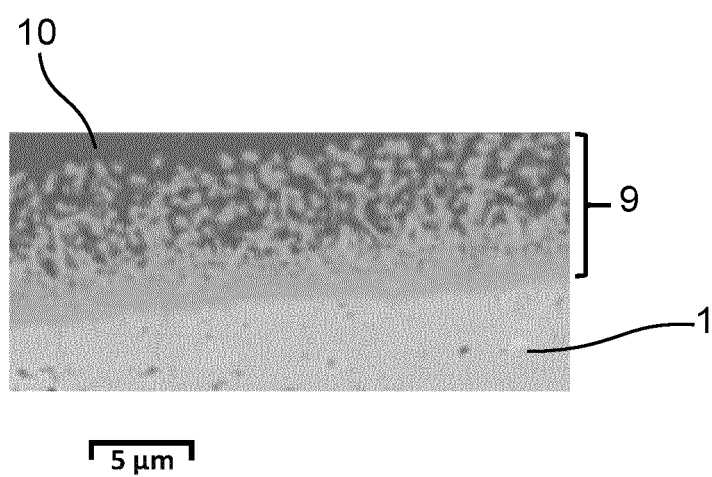


FIG. 6

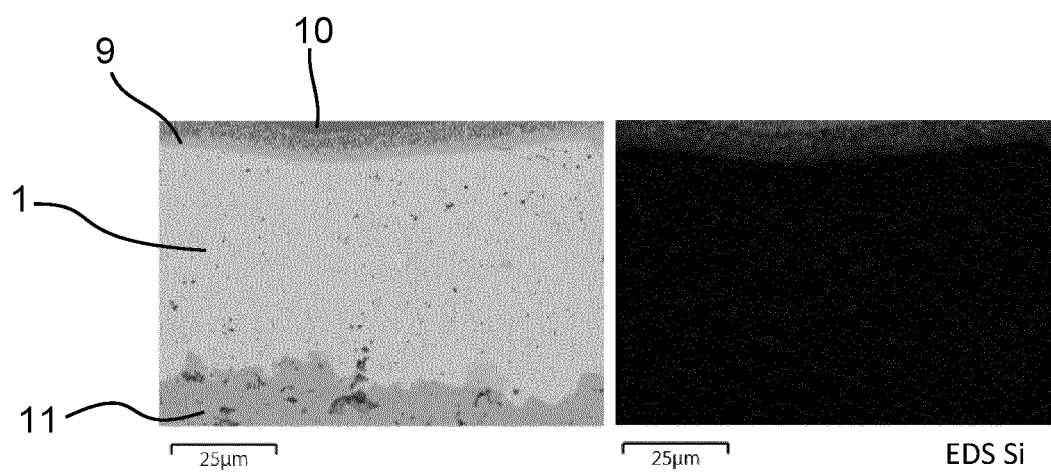


FIG. 7A

FIG. 7B

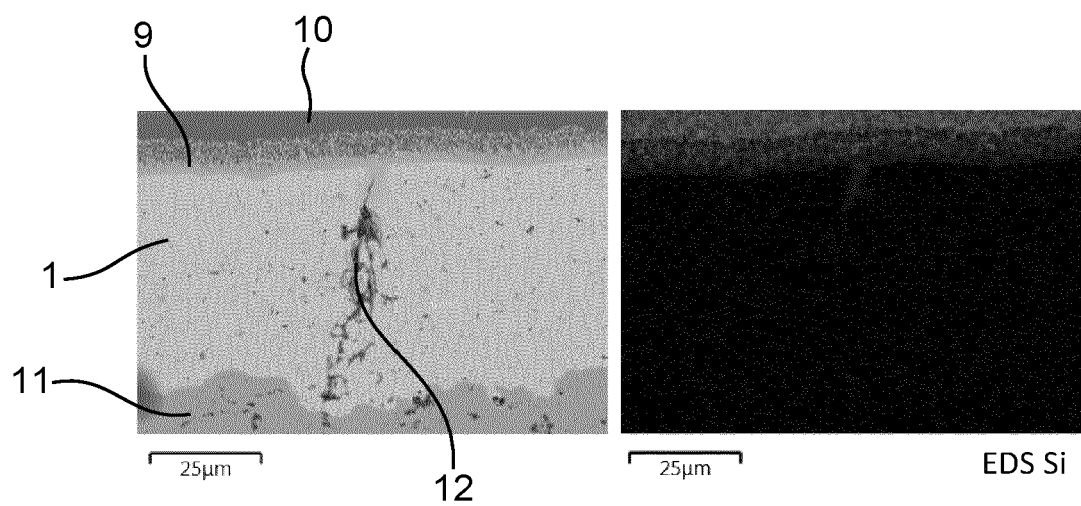


FIG. 8A

FIG. 8B

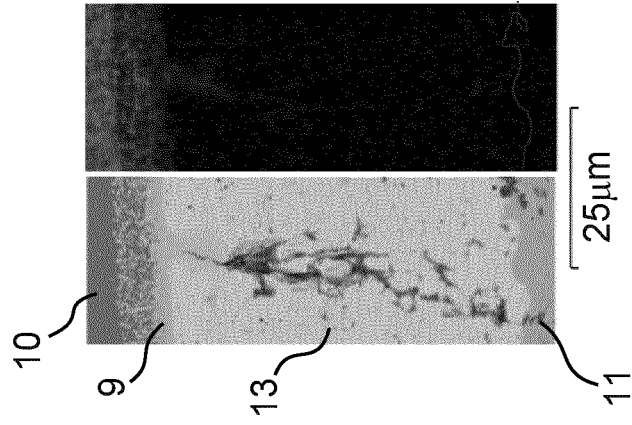


FIG. 9A

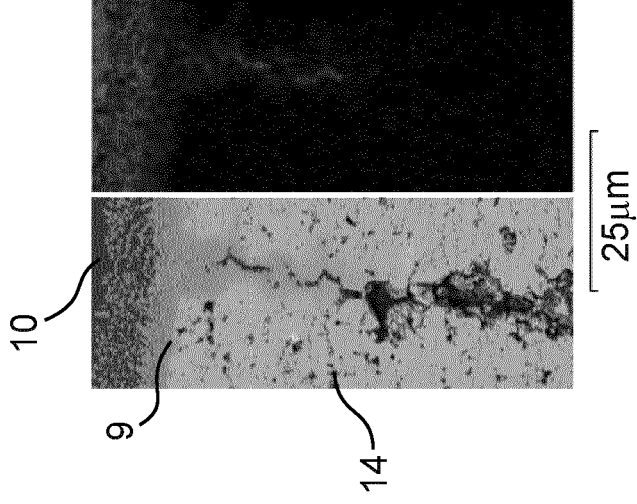


FIG. 9B

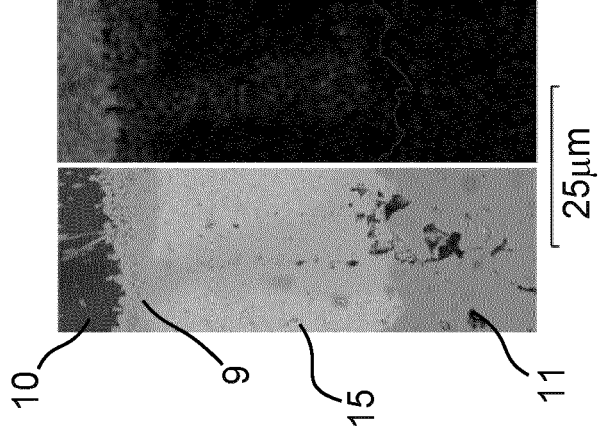


FIG. 9C

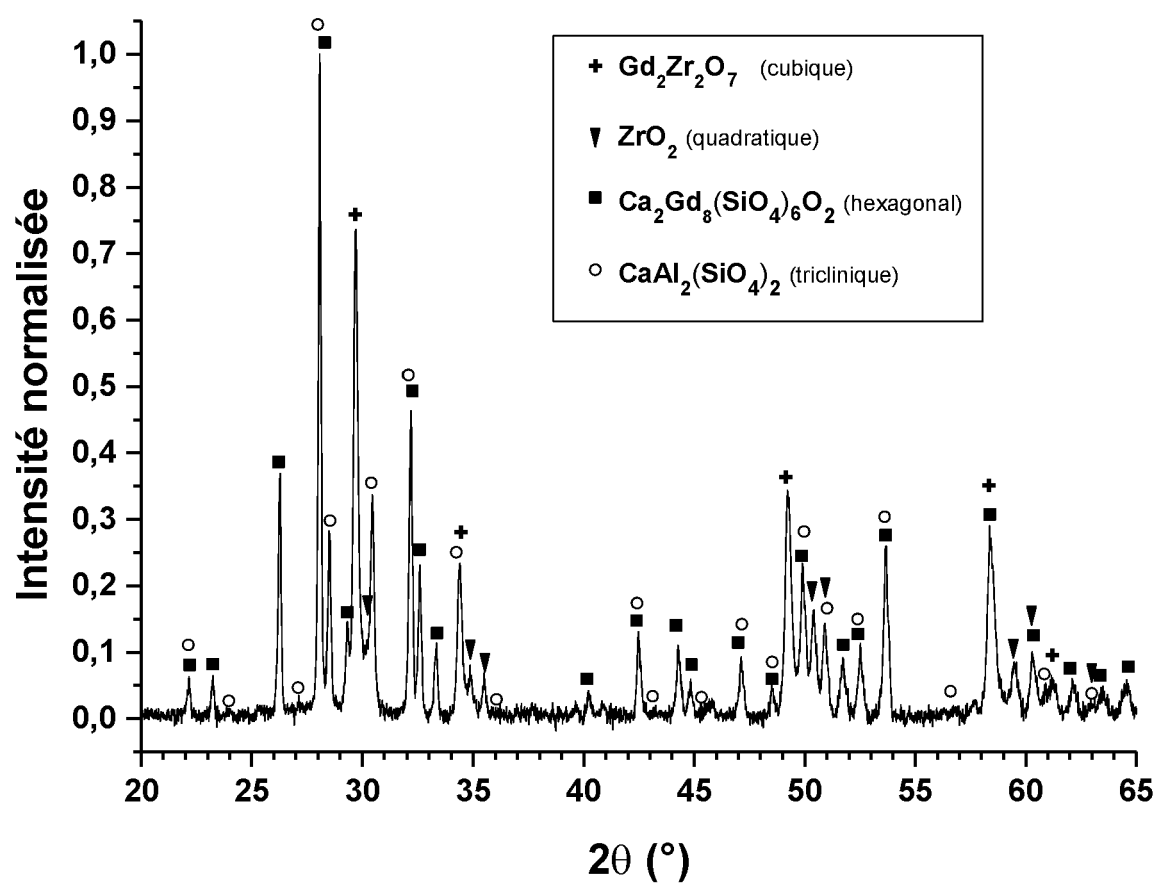


FIG. 10

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

O. AREVALO-QUINTEROA, D. WALDBILLIGB, O. KESLER: "An investigation of the dispersion of YSZ, SDC, and mixtures of YSZ/SDC powders in aqueous suspensions for application in suspension plasma spraying", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 205, no. 21-22, 25 août 2011 (2011-08-25), pages 5218-5227, XP002769362,

P. FAUCHAIS ET AL: "Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions", JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, vol. 17, no. 1, 1 mars 2008 (2008-03-01), pages 31-59, XP55201509, ISSN: 1059-9630, DOI: 10.1007/s11666-007-9152-2

WO 2016/043754 A1 (OERLIKON METCO US INC [US]) 24 mars 2016 (2016-03-24)

EP 2 947 173 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 25 novembre 2015 (2015-11-25)

EP 2 415 905 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 8 février 2012 (2012-02-08)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT