



Office de la Propriété

Intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada

Canadian
Intellectual Property
Office

An agency of
Industry Canada

CA 2561227 C 2014/04/08

(11)(21) **2 561 227**

(12) **BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT**

(13) **C**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2006/09/27

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2007/03/28

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/04/08

(30) Priorité/Priority: 2005/09/28 (FR05 09880)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C04B 41/50* (2006.01),
F02K 1/78 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:

ARNOLD, THIBAULT MARIE-JACQUES, FR;
BENOIT, JOEL MICHEL DANIEL, FR;
BIRAMBEN, ARNAUD, FR;
MARTY, CHRISTIAN, FR

(73) Propriétaire/Owner:

SNECMA, FR

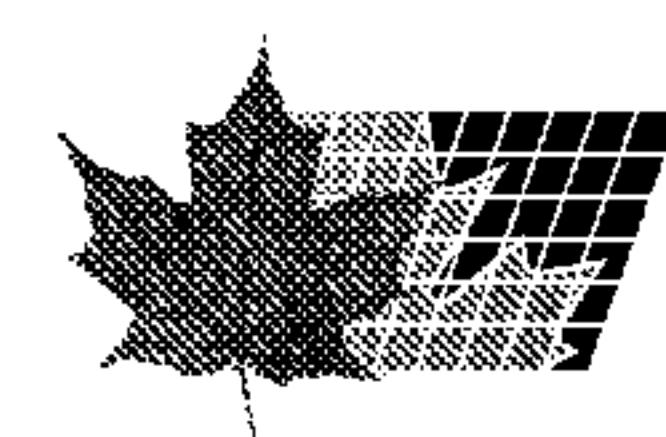
(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : PROCEDE DE PROTECTION CONTRE L'USURE D'UNE PIECE THERMOSTRUCTURALE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE, REVETEMENT ET PIECE OBTENUS PAR CE PROCEDE

(54) Title: ANTI-WEAR PROTECTION PROCESS FOR A THERMOSTRUCTURAL PART MADE OF COMPOSITE MATRIX CERAMIC MATERIAL, COATING AND THE PART OBTAINED THROUGH THIS PROCESS

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un procédé de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique. De façon caractéristique, on réalise un revêtement par les étapes suivantes a) on fournit un mélange comprenant de la silice colloïdale, de la poudre d'un matériau céramique réfractaire silico-alumineux et/ou alumineux et de l'eau ; b) on applique sur la pièce au moins une couche du mélange ; c) on réalise le séchage de la couche ; et d) on place la pièce à une température supérieure à 1000°C, ce qui permet de réaliser la cuisson de la couche et de former un revêtement en émail. Application à des volets mobiles de tuyère d'un turboréacteur en SiC.



A B R E G E

L'invention concerne un procédé de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique.

De façon caractéristique, on réalise un revêtement par les étapes suivantes :

- a) on fournit un mélange comprenant de la silice colloïdale, de la poudre d'un matériau céramique réfractaire silico-alumineux et/ou alumineux et de l'eau ;
- b) on applique sur la pièce au moins une couche du mélange ;
- c) on réalise le séchage de la couche ; et
- d) on place la pièce à une température supérieure à 1000°C, ce qui permet de réaliser la cuisson de la couche et de former un revêtement en émail.

Application à des volets mobiles de tuyère d'un turboréacteur en SiC.

Pas de Figure.

**Procédé de protection contre l'usure d'une pièce
thermostructurale en matériau composite à matrice céramique,
revêtement et pièce obtenus par ce procédé.**

L'invention concerne un procédé de protection contre l'usure
5 d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice
céramique, le revêtement et la pièce obtenus par ce procédé.

Les matériaux composites thermostructuraux sont caractérisés
par des propriétés mécaniques les rendant aptes à constituer des pièces
de structure, tout en conservant ces propriétés mécaniques à des
10 températures élevées. Ils sont constitués par un renfort de fibres densifié
par une matrice en matériau réfractaire qui comble au moins partiellement
la porosité du renfort fibreux. Le choix des matériaux pour les fibres et la
matrice est typiquement dirigé parmi le carbone et les céramiques.

Parmi les exemples de matériaux composites thermostructuraux
15 on peut citer : les composites carbone/carbone (C/C) et les composites à
matrice céramique (CMC) tels que C/SiC ou SiC/SiC (renfort en fibres de
carbone ou SiC et matrice carbure de silicium) ou C/C-SiC (renfort en
fibres de carbone et matrice mixte de carbone et carbure de silicium) ou
20 C/Si-B-C (renfort en fibres de carbone et matrice autocicatrisante) ou
encore C/C-SiC-Si (composite C/C siliciuré par réaction avec Si).

L'invention porte sur la réalisation de revêtements de protection
destinés à améliorer la résistance à l'usure par frottement à haute
température (entre 500°C et 1000°C ou plus) de matériaux composites à
25 matrice céramique (CMC), en particulier comprenant du carbure de
silicium.

En particulier, on constate que ces matériaux CMC présentent
une résistance à l'usure par frottement à haute température limitée pour
certaines applications, notamment comme volet mobile primaire
(commandé ou suiveur) d'une tuyère d'éjection de turboréacteur.

30 Les tentatives de modification du matériau CMC, par
changement de la composition de la matrice et/ou des fibres ou de la
structure du matériau n'ont pas apporté d'améliorations suffisantes.

La présente invention a pour objectif de fournir un procédé de
protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau
35 composite à matrice céramique permettant de surmonter les

inconvénients de l'art antérieur et en particulier offrant une efficacité élevée.

- Selon la présente invention, ce but est atteint grâce à un
- 5 procédé caractérisé en ce que l'on réalise un revêtement par les étapes suivantes :
- a) on fournit un mélange comprenant de la silice colloïdale, de la poudre d'un matériau céramique réfractaire silico-alumineux et/ou alumineux et de l'eau ;
- 10 b) on applique sur la pièce au moins une couche du mélange ;
- c) on réalise le séchage de la couche ; et
- d) on place la pièce à une température supérieure à 1000°C, ce qui permet de réaliser la cuisson de la couche et de former un revêtement en émail.
- 15 La présente invention vise également un procédé de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique constitué par un renfort de fibres densifié par une matrice en matériau réfractaire qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux, caractérisé en ce que l'on réalise un revêtement par les
- 20 étapes suivantes :
- a) on fournit un mélange comprenant de la silice colloïdale, de la poudre d'un matériau céramique réfractaire silico-alumineux et/ou alumineux et de l'eau ;
- b) on applique sur la pièce au moins une couche du mélange pour former
- 25 une zone revêtue ;
- c) on réalise le séchage de la couche ;
- d) on ponce la couche séchée avec un support abrasif contenant du nitrure de bore, d'aluminium ou de silicium ; et
- e) on place la pièce à une température supérieure à 1000°C, ce qui permet
- 30 de réaliser la cuisson de la couche et de former un revêtement en émail sur ladite zone revêtue,
- ledit revêtement ayant une épaisseur de l'ordre de 200 µm.

2a

De cette manière, on comprend que par la simple application d'un mélange à base aqueuse, son séchage et sa cuisson à haute température, on réalise un revêtement en émail apportant la protection contre l'usure par frottement à haute température.

5 Cette solution présente aussi l'avantage supplémentaire d'être très simple de mise en œuvre et de pouvoir être industrialisée pour un coût de revient faible.

En outre, on constate que le procédé selon l'invention permet de réaliser un revêtement non seulement résistant à l'usure par frottement
10 en température, mais également un revêtement pouvant être utilisé pour modifier les caractéristiques d'émissivité de la zone revêtue par l'ajout d'additifs et/ou de charges choisies à cet effet. Par exemple, si le dépôt est réalisé sur la surface interne (en regard de l'axe) des volets, on peut décider d'utiliser des charges augmentant l'émissivité pour réduire les
15 réflexions engendrées par la partie interne du moteur. Alternativement ou cumulativement, si le dépôt est réalisé sur la surface externe des volets, on peut décider d'utiliser des charges diminuant l'émissivité et la température apparente pour réduire également la signature infrarouge du réacteur.

20 Globalement, grâce à la solution selon la présente invention, il est donc possible de réaliser un revêtement de type émail sur toute pièce

25

30

CMC, afin de renforcer ses propriétés de résistance à l'usure par frottement à haute température.

5 On constate en particulier des résultats nettement améliorés lorsque le mélange est appliqué sur une couche superficielle de la pièce comprenant du carbure de silicium (SiC) et/ou du carbure de bore (BC).

10 On notera que, selon l'application envisagée, le mélange peut être appliqué sur tout ou partie de la surface extérieure d'une pièce. Par exemple, dans le cas d'un divergent de tuyère de propulseur, le mélange peut être appliqué seulement sur les surfaces en frottement, en particulier que sur la surface externe ou interne des volets mobiles du divergent.

15 De préférence dans le mélange, le matériau céramique réfractaire appartient à la famille comportant les silicates d'aluminium (par exemple la cyanite, en particulier la mullite, mais aussi la silimanite) et l'alumine.

De préférence, le matériau céramique réfractaire est de la mullite et le mélange contient également de l'acide orthophosphorique H₃PO₄.

20 Avantageusement, la couche présente une épaisseur de l'ordre de 200µm (après séchage).

De préférence, le procédé selon l'invention comporte en outre, avant l'étape d), une étape de ponçage avec un support abrasif contenant du nitrate de bore, afin de réaliser une surface lisse et d'améliorer le glissement à la surface du revêtement.

25 La présente invention porte également sur un revêtement de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique, réalisé selon le procédé décrit précédemment.

En particulier, la présente invention porte aussi sur un revêtement de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique, caractérisé en ce qu'il forme un émail contenant des matières réfractaires silico-alumineuses et/ou alumineuses.

30 La présente invention vise également un revêtement de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice

3a

céramique constitué par un renfort de fibres densifié par une matrice en matériau réfractaire qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux, caractérisé en ce qu'il forme un émail contenant des matières réfractaires silico-alumineuses et/ou alumineuses, ledit

- 5 revêtement ayant une épaisseur de l'ordre de 200 µm et en ce que ledit émail comporte en outre des charges formant un additif modifiant les caractéristiques d'émissivité de la zone revêtue.

Egalement, la présente invention vise une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique, qui se
10 caractérise en ce qu'elle comporte un revêtement de protection contre

l'usure constitué d'un émail contenant des matières réfractaires silico-alumineuses et/ou alumineuses.

La présente invention vise également une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique constitué par un renfort de fibres densifié par une matrice en matériau réfractaire qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux, caractérisée en ce qu'elle comporte un revêtement de protection contre l'usure constitué d'un émail contenant des matières réfractaires silico-alumineuses et/ou alumineuses, ledit revêtement ayant une épaisseur de l'ordre de 200 µm et en ce que ledit émail comporte en outre des charges formant un additif modifiant les caractéristiques d'émissivité de la zone revêtue.

Dans l'un des deux cas qui précèdent, de préférence, la couche superficielle de la pièce située sous le revêtement comprend du carbure de silicium (SiC) et/ou du carbure de bore (BC).

Par exemple, la pièce selon la présente invention constitue un volet mobile de tuyère d'éjection à section variable par étranglement de turboréacteur dont au moins une partie de la surface (externe et/ou interne) est munie d'un revêtement de protection contre l'usure.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront à la lecture de la description suivante faite de façon non limitative en référence à un exemple de réalisation et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue partielle en projection depuis l'arrière d'un turboréacteur ; et
- la figure 2 représente les résultats d'un test d'usure.

Exemple de réalisation

On a réalisé un mélange entre les différents constituants suivants :

- silice colloïdale de surface spécifique de 200 à 300 m²/g,
- mullite (2 SiO₂, 3 Al₂O₃) de particules de diamètre < 40µm,
- eau, et
- acide orthophosphorique H₃PO₄.

Ces constituants sont mélangés de façon à obtenir une suspension homogène qui est tamisée à 50 micromètres pour éliminer les grumeaux.

4a

On obtient un mélange dans des proportions donnant la composition du revêtement de type mullite du Tableau 1 ci-dessous.

Revêtement de type	Composition (% en poids)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	H ₃ PO ₄
Mullite	33.5 (\pm 10%)	31.5 (\pm 10%)	27.3 (\pm 10%)	7.7 (\pm 10%)
Margot	33.8 (\pm 10%)	44 (\pm 10%)	22.2 (\pm 10%)	-
Alumine	20 (\pm 10%)	50 (\pm 10%)	30 (\pm 10%)	-

10

Tableau 1

Ce mélange forme une solution aqueuse que l'on peut déposer en une ou plusieurs couches de multiples façons : projection au pistolet, application au pinceau ou encore au tampon et/ou par immersion (au trempé).

L'application de ce mélange est ensuite réalisée assez rapidement (dans les 10 à 15 minutes après le début de la préparation) car le mélange s'épaissit dans le temps.

La projection a été réalisée avec un pistolet dont la buse est placée à une distance de projection par rapport à la pièce entre 25 et 35 mm, sous une pression de 2 bars.

Une épaisseur optimale pour l'application spécifique des volets de tuyère en CMC correspond à 200 micromètres (épaisseur après séchage), en une ou deux couches. En effet, une surépaisseur provoque des craquelures et un manque d'épaisseur ne permet pas de s'affranchir des aspérités du matériau de la pièce.

Il faut noter qu'à ce stade, un dépôt présentant des déficiences peut être éliminé par un simple lavage et, après séchage, l'application d'une nouvelle couche est possible.

Par ailleurs, il est préférable d'appliquer deux (ou plus) couches fines du mélange, avec une étape intermédiaire de séchage, plutôt qu'appliquer une seule couche épaisse du mélange avant de réaliser l'opération de séchage, ceci afin d'éviter les risques de craquelures du revêtement.

Le dépôt étant réalisé sur la pièce, celle-ci est séchée dans une étuve à 60 °C pendant 30 minutes.

Lors de ce séchage, les particules se rapprochent entre elles et le mélange forme comme un mortier dans lequel la silice est la charge granulaire et la mullite est le ciment.

Après séchage, le dépôt est surfacé et lustré à l'aide d'un papier abrasif enduit de nitrate de bore: de cette façon on homogénéise l'épaisseur du dépôt en arasant sa surface et on améliore le glissement du revêtement (un autre nitrate tel que le nitrate d'aluminium ou le nitrate de silicium peut aussi être utilisé).

La surface est ainsi plus lisse avant de réaliser la cuisson qui consiste à placer directement la pièce dans un four à plus de 1000 °C (en particulier 1100 °C) pendant 5 à 15 minutes selon la masse de la pièce.

Ces étapes ont été mises en oeuvre sur toute la surface de 5 deux pièces en vue de la réalisation d'un test en résistance à l'usure : une plaque formant une piste de 40 sur 50 mm, ainsi qu'un pion de longueur 30 mm et de largeur 8 mm.

Le test de résistance à l'usure a consisté à placer de façon fixe le pion à l'extrémité duquel la piste est en contact et subi un mouvement 10 translation rectiligne alternatif.

La figure 2 montre les résultats d'usure pour des conditions de test parfaitement identiques entre un matériau CMC standard (en l'espèce C/SiC) et le même matériau recouvert d'un revêtement de type mullite.

Cette représentation sous forme d'histogramme est normée à 15 partir de la valeur d'usure de la piste pour le matériau CMC standard prise comme référence.

D'après ces résultats, on constate que l'usure de la piste est significativement réduite de plus de la moitié lorsqu'elle est réalisée avec adjonction d'un revêtement de protection contre l'usure. L'usure du pion 20 est également moins importante en présence du revêtement : cette différence en l'espèce relativement minime s'explique également par les conditions de l'essai.

Pour illustrer une application possible du procédé de protection contre l'usure selon l'invention, on se reporte à la figure 1 sur laquelle est 25 visible une tuyère 10 présentée dans sa position la plus fermée, formant un cône convergeant.

Cette tuyère 10 comporte essentiellement des volets commandés 12 et des volets suiveurs 14, mis en mouvement par un système de commande 16, comprenant notamment des leviers de 30 commande 18.

En particulier, la tuyère 10 présentée sur la figure 1 peut comporter des volets commandés 12 réalisés en CMC et des volets suiveurs 14 métalliques : dans ce cas, on constate tout particulièrement une usure des surfaces des volets commandés 12 en contact par 35 frottement sur les volets suiveurs 14 métalliques.

Cependant, cette tuyère 10 peut également comporter des volets commandés 12 et des volets suiveurs 14 réalisés dans leur ensemble en matériau CMC.

S'il s'agit d'un turboréacteur avec post-combustion, les volets se trouvent en sortie de flux primaire dans un flux chaud allant de 700°C à 950°C.

Dans ce cas, on réalise un revêtement de protection contre l'usure selon l'invention tel que celui décrit précédemment, soit sur toute la surface des deux types de volets 12, 14, soit uniquement sur la surface 10 intérieure des volets commandés 12 et uniquement sur la surface extérieure des volets suiveurs 14, ou encore uniquement sur les zones de ces surfaces amenées à venir en contact l'une avec l'autre dans les différentes positions possibles.

Le matériau céramique réfractaire est bien entendu choisi de 15 façon à présenter un coefficient de dilatation sensiblement identique à celui du matériau composite à matrice céramique de la pièce sur laquelle le revêtement est réalisé.

Dans le cas où la pièce à protéger est en composite C/C, l'application du mélange peut être réalisée directement sur la pièce ou 20 après formation d'une sous-couche réfractaire, en particulier une sous-couche en SiC.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas aux volets de tuyère, mais elle peut s'appliquer à toutes les pièces thermostructurales en matériau composite à matrice céramique, 25 notamment comprenant du SiC, qui sont susceptibles d'être soumises à une usure par frottement sur toute ou partie de leur surface : en particulier, l'invention s'applique aux parois des chambres de combustion, carters, bras post-combustion.....

REVENDICATIONS

1. Procédé de protection contre l'usure d'une pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique constitué par un renfort de fibres densifié par une matrice en matériau réfractaire
5 qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux, caractérisé en ce que l'on réalise un revêtement par les étapes suivantes :
 - a) on fournit un mélange comprenant de la silice colloïdale, de la poudre d'un matériau céramique réfractaire silico-alumineux et/ou alumineux et de l'eau ;
 - 10 b) on applique sur la pièce au moins une couche du mélange pour former une zone revêtue ;
 - c) on réalise le séchage de la couche ;
 - d) on ponce la couche séchée avec un support abrasif contenant du nitrate de bore, d'aluminium ou de silicium ; et
- 15 e) on place la pièce à une température supérieure à 1000°C, ce qui permet de réaliser la cuisson de la couche et de former un revêtement en émail sur ladite zone revêtue,
ledit revêtement ayant une épaisseur de l'ordre de 200 µm.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que
20 le mélange comporte en outre des charges formant un additif modifiant les caractéristiques d'émissivité de la zone revêtue.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange est appliqué sur une couche superficielle de la pièce comprenant du carbure de silicium (SiC).
- 25 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange est appliqué sur une couche superficielle de la pièce comprenant du carbure de bore (BC).
- 30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans le mélange, le matériau céramique réfractaire appartient à la famille comportant les silicates d'aluminium et l'alumine.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que dans le mélange, le matériau céramique réfractaire est de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le mélange comporte également de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4).

8. Revêtement de protection contre l'usure d'une pièce 5 thermostructurale en matériau composite à matrice céramique constitué par un renfort de fibres densifié par une matrice en matériau réfractaire qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux, caractérisé en ce qu'il forme un émail contenant des matières réfractaires silico-alumineuses et/ou alumineuses, ledit revêtement ayant une 10 épaisseur de l'ordre de 200 μm et en ce que ledit émail comporte en outre des charges formant un additif modifiant les caractéristiques d'émissivité de la zone revêtue.

9. Pièce thermostructurale en matériau composite à matrice céramique constitué par un renfort de fibres densifié par une matrice en 15 matériau réfractaire qui comble au moins partiellement la porosité du renfort fibreux, caractérisée en ce qu'elle comporte un revêtement de protection contre l'usure constitué d'un émail contenant des matières réfractaires silico-alumineuses et/ou alumineuses, ledit revêtement ayant une épaisseur de l'ordre de 200 μm et en ce que ledit émail comporte en 20 outre des charges formant un additif modifiant les caractéristiques d'émissivité de la zone revêtue.

10. Pièce selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comporte, sous le revêtement, une couche superficielle comprenant du carbure de silicium (SiC) et/ou du carbure de bore (BC).

25 11. Pièce selon la revendication 9 ou 10, constituant un volet mobile de tuyère d'éjection à section variable par étranglement de turboréacteur dont au moins une partie de la surface externe est munie d'un revêtement de protection contre l'usure.

30 12. Tuyère comportant une pièce telle que définie dans la revendication 11.

13. Turboréacteur comportant une pièce telle que définie dans la revendication 11.

