

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 680 986**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **91 10969**

⑤1 Int Cl⁵ : B 05 D 7/24, 3/02; C 04 B 35/00; B 01 F 17/52, 17/14;
C 09 D 183/00//C 23 C 18/02

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.09.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 12.03.93 Bulletin 93/10.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Chassagneux Evelyne et Chane-Ching
Jean-Yves.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Comevaux Catherine Rhône-Poulenc
Chimie IOM/Brevets.

⑤4 Préparation d'un revêtement à partir d'une barbotine comprenant un polymère précurseur de céramique.

⑤7 La présente invention concerne un procédé de revêtement d'un substrat, consistant à revêtir totalement ou partiellement ledit substrat avec une barbotine en milieu organique comprenant au moins un polymère à base de silicium, de carbone et éventuellement d'azote, au moins une charge minérale, puis à traiter thermiquement le substrat ainsi revêtu. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant un tensio-actif.

FR 2 680 986 - A1



PREPARATION D'UN REVETEMENT A PARTIR D'UNE BARBOTINE
COMPRENANT UN POLYMERE PRECURSEUR DE CERAMIQUE

5

La présente invention a trait à un procédé de préparation d'un revêtement sur un substrat métallique ou non, en utilisant une barbotine comprenant au moins un polymère précurseur de céramique.

10 Les caractéristiques de dureté, de résistance aux chocs thermiques, d'inertie chimique, de résistance à la corrosion à haute température des céramiques en font des matériaux très prisés dans de nombreuses applications.

L'une d'elle concerne plus particulièrement la protection des matériaux métalliques ou non, soumis à des conditions
15 d'utilisation très dures entraînant leur dégradation s'ils sont mis en oeuvre tels quels. Le revêtement permet par conséquent de conférer à la surface desdits matériaux les propriétés de la céramique.

Ce type d'application est très vaste et s'étend aussi bien aux revêtements internes des fours industriels, d'échangeurs de
20 chaleur qu'aux revêtements des systèmes d'échappement des automobiles.

Diverses méthodes sont connues pour préparer des revêtements minces ou épais, à base de céramique. On peut ainsi citer les techniques de dépôts physique en phase vapeur, chimique en phase
25 vapeur, assistés ou non par plasma, ou encore la brasure avec une céramique massive.

On peut utiliser aussi une technique de revêtement mettant en oeuvre une composition à base selon les cas, d'au moins un polymère précurseur de céramique et/ou une charge minérale. Cette
30 méthode présente l'avantage d'être plus facile de mise en oeuvre que celles citées auparavant. En effet il suffit de recouvrir le substrat en étendant ladite composition comme on le ferait avec une peinture, puis traiter thermiquement celle-ci.

Ainsi, il est tout d'abord connu d'utiliser comme compo-
35 sition de revêtement, des suspensions comprenant le matériau céramique sous forme de poudre, dispersé dans un milieu aqueux et/ou organique, en présence ou non d'un composé plastifiant comme les silicones.

Ce type de composition ne donne pas totalement satisfaction

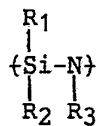
puisqu'après le traitement thermique, la cohésion du revêtement avec le substrat n'est pas optimale.

5 Il est de même connu d'utiliser des suspensions ou des solutions aqueuses et/ou organiques d'au moins un polymère précurseur de céramique, comme composition de revêtement.

Dans ce cas, le revêtement obtenu après traitement thermique peut présenter des fissurations dues à la décomposition du polymère et au retrait important qui découle de la céramisation de celui-ci. Le revêtement résultant est par conséquent, lui aussi, peu adhérent au substrat.

Dans la demande de brevet japonais JP 88-028294, une composition est décrite comprenant un polymère précurseur de céramique particulier, en présence ou non d'une charge céramique. Ladite composition permet d'obtenir dans tous les cas (c'est-à-dire avec ou sans charge) un revêtement dur et adhérent au substrat.

Le polymère particulier utilisé est un polysilazane comprenant au minimum trois groupements SiH₃ par molécule et correspondant à la formule suivante :



avec R₁, R₂, R₃ représentant l'hydrogène ou un radical hydrocarboné.

25 L'inconvénient d'une telle composition est qu'elle est limitée à l'utilisation d'un type particulier de polymère.

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de préparation d'un revêtement à partir d'une composition comprenant au moins une charge minérale et ne nécessitant pas l'emploi d'un polymère particulier à base de silicium et éventuellement d'azote.

En effet, contrairement à la demande de brevet japonais précité, on a trouvé que les caractéristiques finales du revêtement ne dépendaient pas de la nature du polymère mais de la stabilité de la dispersion mise en oeuvre pour réaliser le revêtement. Par conséquent si ladite composition n'est pas suffisamment stabilisée, on observe une déshomogénéisation de celle-ci, diminuant d'autant les propriétés d'adhérence, de dureté, du revêtement final.

La présente invention concerne donc un procédé de revêtement d'un substrat consistant à revêtir au moins partiellement ledit substrat avec une barbotine en milieu organique comprenant au moins un polymère à base de silicium, de carbone et éventuellement d'azote, au moins une charge minérale, puis à traiter thermiquement le substrat ainsi revêtu. La caractéristique essentielle de la présente invention concerne l'utilisation d'une barbotine comprenant un tensio-actif.

Mais d'autres caractéristiques et avantages apparaitront plus clairement à la lecture de la description et des exemples concrets qui vont suivre.

Pour des raisons de clarté, la barbotine utilisée dans le procédé de l'invention et son mode de préparation vont tout d'abord être décrits.

Comme il a été dit auparavant, celle-ci est à base d'au moins un polymère précurseur de céramique comprenant du silicium, du carbone et éventuellement de l'azote, d'au moins une charge minérale, le tout dispersé en milieu organique.

Tous les types de polymères à base des éléments précités conviennent à la mise en oeuvre de l'invention. Parmi ceux-ci, on peut citer les polysilazanes et leurs dérivés comme les polymétallosilazanes, les polysilanes, les polycarbosilanes ou leurs dérivés.

Les organopolysilazanes et les organopoly(disilyl)silazanes, dénommés auparavant et ultérieurement polysilazanes, sont des produits bien connus se présentant sous la forme de monomères, d'oligomères et de polymères cycliques ou linéaires et également sous la forme de polymères résineux.

Les organopolysilazanes sont des polymères au moins à base d'unités du type



formule dans laquelle les radicaux R sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, un radical hydrocarboné saturé ou non ou un radical organosilicié.

Les organopoly(disilyl)silazanes sont des polymères au moins à base d'unités du type $\text{-(RN-Si(R)}_2\text{-Si(R)}_2\text{)-}$ formule dans laquelle les radicaux R ont la même signification que précédemment.

Ces polymères sont obtenus suivant une large gamme de procédés à partir d'une gamme étendue de produits de départ.

5 Ainsi, on peut préparer des polysilazanes par réaction d'au moins un organohalogénosilane et/ou un organohalogénodisilane avec un composé organique ou organosilicié comprenant au moins un groupement NH_2 ou NH , comme l'ammoniac ou une amine.

10 Il est de même possible de préparer de tels composés par transamination d'un aminosilane en présence d'un catalyseur du type acide de Bronsted.

 On pourra se référer, à titre d'exemple de tels composés et de leur préparation, aux demandes de brevets FR 1 086 932, FR 1 379 243, FR 1 392 853, FR 1 393 728, EP 75 826, EP 238 078 ou
15 encore dans les brevets US 2 564 674, US 3 853 567, US 3 892 583.

 Les polymères issus des procédés mentionnés auparavant peuvent en outre, être soumis à un traitement catalytique. Ce type de traitement est destiné à provoquer, selon la nature du polymère à traiter, une polymérisation et/ou une copolymérisation et/ou un
20 réarrangement des molécules, en vue d'augmenter le poids moléculaire desdits polymères, tout en conservant leur caractère fusible et soluble dans les solvants organiques.

 Les catalyseurs utilisés lors de ce type de traitement, peuvent être choisis notamment parmi les terres acides, les acides ou
25 les sels d'acides de Lewis, les acides protoniques, comme les acides trifluoroacétique ou perchlorique, ainsi que leurs dérivés.

 Les conditions de mise en oeuvre de ces traitements catalytiques sont notamment décrites dans les demandes de brevets suivantes : JP 79-093 100, JP 77-01 60 446, FR 2 577 933 et les brevets
30 US 3 007 886 et US 3 187 030.

 Les polymétallosilazanes sont des composés qui comprennent l'un et/ou l'autre type des unités décrites plus haut et comprennent en outre des atomes choisis parmi notamment le bore, le titane, le zirconium, l'aluminium ou encore le phosphore.

35 De tels composés peuvent être obtenus en faisant réagir un halogénodisilane avec un disilazane en présence d'un halogénure ou un alkoxyde dudit élément. A titre d'exemple de polymétallosilazanes et de leur mode de préparation, on pourra se référer aux demandes de

brevet JP 02-077 427 et EP 389 084 et au brevet US 4 482 689.

Les polysilanes sont des polymères linéaires, ramifiés ou
5 cycliques, comprenant des unités des types $-(RSiR)-$ et/ou
 $-(RSiR-RSiR)-$ formules dans lesquelles les radicaux R représentent
l'hydrogène, un radical hydrocarboné, saturé ou non, ou un radical
organosilicié.

Ces composés peuvent être notamment obtenus par réaction,
10 en milieu organique d'au moins un organodihalogénosilane avec du
sodium ou du lithium fondu.

Les polycarbosilanes sont des polymères à base de groupe-
ments des types $-(RSiR-(CH_2)_n)-$ et/ou $-(RSiR-RSiR-(CH_2)_n)-$
formules dans lesquelles les radicaux R ont la même signification que
15 celle donnée précédemment et dans laquelle n varie de 1 à 3.

De tels composés peuvent être obtenus par traitement
thermique de polysilanes dans un autoclave ou encore par traitement
de polysilanes avec un catalyseur du type polyborodiphénylsiloxane
notamment. Il est de même possible de les préparer par polymérisation
20 catalytique d'un dihalogénovinylhydrogénosilane suivie d'une réduction
avec un composé du type des hydrures comme $LiAlH_4$, $NaBH_4$ par
exemple.

Parmi les dérivés des polycarbosilanes, on peut citer par
exemple les polymétallocarbosilanes. Ceux-ci comprennent, outre les
25 unités mentionnées plus haut, un élément du type zirconium et/ou
titane.

Ces polymères sont notamment obtenus par réaction d'un
polycarbosilane avec un alcoxyde de titane ou de zirconium.

On pourra se référer à titre d'exemple de ces polymères et
30 de leurs procédés de préparation aux demandes de brevet EP 2 308 650,
EP 300 862 et aux brevets US 4 359 559 et US 4 100 233.

Les charges minérales entrant dans la composition de la
barbotine sont choisies parmi celles utilisées habituellement dans
les procédés classiques.

35 On peut donc citer les carbures, les nitrures, les
carbonitrures, les silicates et les oxydes des éléments choisis parmi
les colonnes 2A, 3A, 4A, 3B et 4B de la classification périodique des
éléments.

Il est rappelé, ici et pour toute la description, que les dénominations des colonnes de la classification périodique des éléments correspondent aux normes de l'IUPAC parues dans l'ouvrage "Nomenclature of Inorganic Chemistry" (definitive rules 1970 - second edition).

Ainsi, parmi les éléments de la colonne 2A, on peut citer le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum.

Parmi les éléments de la colonne 3A, on peut mentionner tout particulièrement l'yttrium et les terres-rares.

Par terres-rares, on désigne les éléments dont le numéro atomique varie de 57 à 71.

En tant qu'élément de la colonne 4A, le titane et le zirconium conviennent à la mise en oeuvre de l'invention.

En ce qui concerne les éléments des colonnes 3B et 4B, le bore, l'aluminium, le silicium peuvent être utilisés.

A titre d'exemple de charges minérales, on peut citer les carbures de silicium, de titane, de bore, le carbonitrure de titane, les nitrures de silicium, de bore, de titane, d'aluminium, ainsi que leurs mélanges.

Les silicates de zirconium, les aluminosilicates, l'oxyde de zirconium stabilisé à l'oxyde de magnésium ou à l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de titane, d'aluminium, la mullite ainsi que leurs mélanges conviennent de même à l'invention.

La taille des particules constituant la charge minérale est habituellement comprise entre 0,1 et 50 μm et plus particulièrement entre 0,1 et 5 μm .

Il est bien entendu possible d'ajouter d'autres constituants aux barbotines utilisées dans le procédé selon l'invention dans la mesure où ceux-ci sont compatibles avec les polymères.

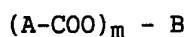
On peut donc ajouter des pigments, des plastifiants comme les silicones, des liants comme les alcools polyvinyliques, le polyvinylbutyral et des fondants comme notamment l'aluminium et le zinc.

La caractéristique essentielle de la barbotine mise en oeuvre dans l'invention est la présence d'un tensio-actif comme constituant de ladite barbotine.

Tous les tensio-actifs peuvent être utilisés dans la mesure où ils présentent un rapport groupement hydrophile sur groupement lipophile (dénommé par la suite rapport HLB) supérieur à 3, en particulier supérieur à 5 et de préférence supérieur à 9.

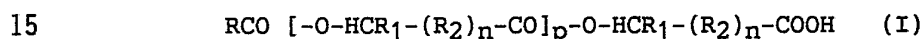
Selon un premier mode particulier de réalisation de l'invention, on peut utiliser à titre de tensio-actif des copolymères blocs ou greffés.

Ces derniers correspondent à la formule générale suivante :



dans laquelle m est un entier supérieur ou égal à 2.

Le polymère A est le résidu d'un acide monocarboxylique complexe, liposoluble de formule générale suivante :

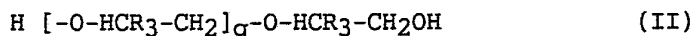


dans laquelle :

R, R₁ et R₂ identiques ou non représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné linéaire ou ramifié en C₁ - C₂₅.

n vaut 0 ou 1 et p varie entre 0 et 200.

Dans le cas où m = 2, le polymère B est le résidu divalent d'un polyalkylène glycol soluble dans l'eau, de formule générale suivante:

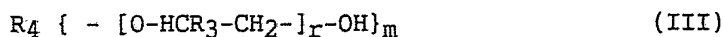


dans laquelle :

R₃ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₃.

q est un nombre entier variant de 10 à 500.

Dans le cas où m est supérieur à 2, le polymère B est le résidu de valence m d'un polyéther polyol soluble dans l'eau, de formule générale suivante :



dans laquelle :

R₃ et m ont la même signification que précédemment.

r vaut 0 ou varie de 1 à 500 sachant que le nombre total de groupes : -O-HCR₃-CH₂- est d'au moins 10.

R₄ est le résidu d'un composé organique comprenant m atomes d'hydrogène réactifs avec un oxyde d'alkylène.

De tels tensio-actifs sont décrits notamment dans le brevet

européen n° 424 au nom de la Société I C I.

De plus, certains de ces tensio-actifs sont commercialisés
5 sous la marque B 261 et B 246.

Selon un second mode particulier de réalisation de
l'invention, on peut utiliser comme tensio-actifs des produits
résultant de la condensation d'un poly(alkylène inférieur)imine sur
un polyester possédant un groupement acide carboxylique libre;
10 lesdits produits présentant au minimum deux groupements polyester
fixés à une chaîne poly(alkylène inférieur)imine.

Le condensat se présente soit sous forme prédominante d'un
amide, soit sous forme prédominante d'un sel, selon les conditions
opératoires.

15 Concernant le groupement poly(alkylène inférieur)imine, on
entend par alkylène inférieur, une chaîne de préférence ramifiée
contenant 2 à 4 atomes de carbone.

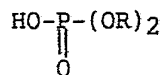
Concernant le groupement polyester, celui-ci provient,
selon une variante intéressante, d'un acide hydroxycarboxylique de
20 formule générale : HO-X-COOH.

D'une part, X représente un radical divalent saturé ou non,
contenant au moins 8 atomes de carbone. D'autre part, au moins 4
atomes de carbone séparent les fonctions hydroxyle et carboxylique,
de préférence entre 8 et 14 atomes de carbone.

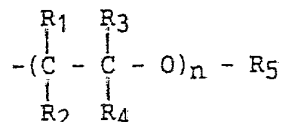
25 De tels tensio-actifs sont décrits notamment dans le brevet
US n° 4 224 212 au nom de la Société I C I.

De plus, certains de ces tensio-actifs sont commercialisés
sous la marque HYPERMER[®] LP4, LP5, LP6, LP7 et LP8.

Enfin, selon un dernier mode de réalisation de l'invention,
30 on peut utiliser comme tensio-actif un composé correspondant à un
mono ou un diester phosphorique de formule générale :



35 formule dans laquelle les radicaux R identiques ou différents,
représentent l'hydrogène ou un radical du type :



dans laquelle $R_1 - R_4$ sont identiques ou différents et sont mis pour l'hydrogène ou un radical hydrocarboné saturé en $C_1 - C_3$, R_5 représente un radical hydrocarboné saturé ou non en $C_1 - C_{20}$ et n varie de 2 à 18.

Ce type de tensio-actif est commercialisé par la Société CECA notamment sous les marques Beycostat® C 103 et C 213.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, la barbotine comprend un tensio-actif choisi parmi ceux décrits dans la troisième variante.

Enfin les éléments constitutifs de la barbotine utilisée dans le procédé de revêtement selon l'invention sont solubilisés et/ou dispersés dans un milieu organique.

On utilise habituellement tout composé organique (appelé par la suite solvant) solubilisant le polymère présent dans la barbotine, ainsi que le tensio-actif.

Par ailleurs, le solvant ne doit pas réagir avec le polymère précurseur de céramique décrit auparavant. En particulier, ledit solvant ne doit pas en favoriser l'hydrolyse.

On utilise donc de préférence des solvants anhydres et exempts de groupements hydroxylés.

Ainsi, le milieu organique de la barbotine est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, les composés halogénés, à base de carbone et éventuellement d'hydrogène, comprenant 1 à 10 atomes de carbone.

On peut de même utiliser des éthers aliphatiques ou alicycliques en C_2-C_{10} .

Parmi les hydrocarbures aliphatiques convenant à la mise en oeuvre de l'invention, on peut utiliser les hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques.

On peut citer notamment le pentane, l'hexane, l'heptane, l'octane, le cyclopentane, le cyclohexane, le méthylcyclopentane, le méthylcyclohexane, l'isohexane, l'isoheptane, l'isooctane, le méthyl-2 pentane, le méthyl-3 pentane ou leurs mélanges.

En ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques, le benzène, le toluène, les dérivés du xylène, l'éthylbenzène conviennent à la mise en oeuvre de l'invention.

Parmi les composés halogénés, pouvant être utilisés comme milieu organique de la barbotine, on peut citer le tétrachlorure de carbone ainsi que les hydrocarbures halogénés, saturés ou aromatiques en C₁ - C₁₀.

Plus particulièrement, l'halogène est choisi parmi le chlore et le brome.

A titre d'exemple de ces hydrocarbures halogénés, on peut citer notamment le chloroforme, le bromoforme, le chlorure de méthylène, le chloroéthane, le dichloro-1,1 éthane, le trichloroéthane, le tétrachloroéthane, le chlorobenzène.

Il est de même possible d'utiliser des éthers aliphatiques linéaires ou cycliques en C₂-C₁₀.

A titre d'exemple, on peut citer l'éther éthylique, l'éther isopropylique, le butyléthyléther, l'éther butylique, le dioxy-1,2 éthane, le dioxane, le diméthylldioxane, le tétrahydrofurane et le tétrahydropyrane.

Le procédé de préparation de la barbotine va maintenant être décrit.

La mise en contact des éléments constituant la barbotine, c'est-à-dire le polymère, la charge minérale, le tensio-actif et éventuellement d'autres additifs choisis notamment parmi les plastifiants, les liants, les pigments et les fondants peut être effectuée indifféremment en une étape ou en plusieurs, quel que soit l'ordre d'introduction desdits constituants.

On peut donc, à titre d'exemple, mélanger le solvant et le tensio-actif puis ajouter au mélange résultant, les autres constituants, successivement ou simultanément.

Cependant, selon un mode préféré, la barbotine est obtenue en trois étapes.

D'une part, on prépare un mélange A comprenant le solvant, le tensio-actif et la charge minérale.

D'autre part, on prépare un mélange B comprenant le solvant, le polymère et éventuellement les additifs précités.

Les deux mélanges sont par la suite réunis pour donner la barbotine qui sera mise en oeuvre dans le procédé selon l'invention.

Habituellement, on prépare les mélanges A et B et la

barbotine sous une atmosphère inerte et de préférence anhydre, afin d'éviter tout risque de destruction du polymère.

5 Ainsi, on effectue les différents mélanges sous une atmosphère d'azote et/ou de gaz rare comme l'argon ou l'hélium.

La température à laquelle sont réalisés les mélanges est généralement comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition du solvant.

10 De préférence, on prépare la barbotine à une température voisine de la température ambiante.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, le mélange A comprend le solvant, le tensio-actif et la charge minérale.

15 La quantité de charge minérale varie en général de 20 à 80 % en poids par rapport au poids du mélange A et plus particulièrement entre 45 et 70 % en poids.

Le mélange A comprend en outre 0,2 à 2 % en poids de tensio-actif, par rapport au poids du mélange A.

20 L'ordre de mise en contact de ces divers constituants n'est pas prédominant en lui-même, le principal étant l'homogénéisation du mélange obtenu.

Toutefois, dans le but d'optimiser l'homogénéité du mélange, on préfère mélanger dans un premier temps le solvant et le tensio-actif puis ajouter à cette solution la charge minérale.

25 On procède habituellement sous agitation afin de désagglomérer les particules constituant la charge minérale, de mieux les enrober de la solution solvant-tensio-actif et d'obtenir ainsi une suspension homogène.

30 Cette étape de délayage est effectuée avec un broyeur à boulets. Il est à noter que les boulets sont de préférence de la même nature que la charge ou que la céramique dont le polymère est le précurseur.

35 Dans une seconde étape, on prépare le mélange B comprenant le solvant, le polymère précurseur de céramique et éventuellement des additifs du type de ceux cités auparavant.

Généralement, la quantité en poids de polymère dans le mélange B est comprise entre 40 et 80 % et plus particulièrement entre 45 et 70 %.

Les divers constituants peuvent être mis en contact sans suivre un ordre précis et sous agitation.

5 Enfin, dans une dernière étape, les mélanges A et B décrits plus haut sont réunis pour obtenir la barbotine utilisable dans le procédé selon l'invention.

10 Les fractions respectives des mélanges A et B sont calculées en fonction des teneurs désirées en polymère précurseur et en charge minérale dans la barbotine finale.

En particulier, les fractions desdits mélanges sont telles que le rapport massique de la charge minérale au polymère est compris entre 1/3 et 3.

15 Ainsi la barbotine finale présente une teneur en polymère comprise entre 10 et 60 % par rapport au poids total de la barbotine.

Elle présente par ailleurs 5 à 60 % en poids de charge minérale par rapport au poids total de la barbotine.

Enfin, la teneur en tensio-actif dans la barbotine finale est comprise entre 0,1 et 1 % en poids.

20 De manière classique, la viscosité de la barbotine est ajustée selon le mode d'enduction choisi, en faisant varier la proportion de solvant dans ladite barbotine.

Généralement, la viscosité est comprise entre 1 et 1000 cps.

25 La viscosité est mesurée dans un rhéomètre à cellule de mesure comportant deux cylindres coaxiaux, et prise vers un gradient de vitesse de 300 s^{-1} environ (viscosité plastique).

30 Après la réunion des mélanges A et B et homogénéisation de la barbotine en utilisant notamment un broyeur à boulets, la barbotine résultante est filtrée.

De préférence, on utilise un tamis dont la taille des orifices est suffisamment importante pour ne pas retenir la charge minérale ni déstabiliser la barbotine, tout en éliminant les agrégats trop importants et les boulets.

35 La barbotine résultante est alors utilisable pour revêtir le substrat, selon le procédé de la présente invention.

Tous les types de substrats susceptibles de résister à des températures voisines de quelques centaines de degrés et plus

conviennent à la mise en oeuvre de l'invention. On peut citer par exemple les céramiques, les métaux et alliages métalliques et tout particulièrement les aciers.

Avant de revêtir le substrat de la barbotine décrite plus haut, on peut décaper la surface dudit substrat.

On effectue cette étape selon toute méthode connue de l'homme du métier. On peut notamment dégraisser le substrat dans un bain de trichloroéthane puis le rincer une ou plusieurs fois, avec de l'acétone, chaque étape étant suivie d'un séchage sous un flux d'air filtré et sec, ou mieux, sous un flux de gaz neutre filtré, comme l'azote.

Le revêtement de ces matériaux est effectué selon les méthodes de dépôts par voie liquide bien connues de l'homme de l'art.

On peut donc revêtir le substrat au trempé, par pulvérisation, par coulage en bande, au pinceau ou encore à la goutte. Dans ce dernier cas, la barbotine est déposée goutte à goutte sur le substrat à revêtir, placé lui-même sur un support tournant. Le revêtement est alors obtenu par centrifugation.

Mais toute autre méthode est envisageable.

Après dépôt de la barbotine, l'ensemble substrat-revêtement est éventuellement séché puis traité thermiquement.

Le séchage est habituellement effectué à une température comprise entre 50 et 300°C.

L'atmosphère sous laquelle il est réalisé est généralement inerte. On peut utiliser notamment l'azote ou un gaz rare tel que l'hélium ou l'argon.

La durée du séchage est comprise entre quelques minutes et une dizaine d'heures.

Le traitement thermique est réalisé à une température inférieure à la température à laquelle le substrat est dégradé ou voit ses caractéristiques chimiques, physiques et/ou géométriques modifiées.

Dans le cas particulier où le substrat est choisi parmi les alliages métalliques comme l'acier notamment, la température du traitement est comprise entre 200 et 900°C et plus particulièrement entre 400 et 900°C.

Cette opération est réalisée avec tous les moyens de chauffage connus comme notamment, le chauffage par induction, le
5 chauffage au moyen d'une résistance électrique, ou encore par rayonnement.

Concernant cette dernière méthode, on peut utiliser plus particulièrement un épiradiateur en silice émettant un rayonnement infra-rouge. Ce dernier mode de chauffage est intéressant dans la
10 mesure où seule la surface substrat-revêtement est chauffée permettant, outre un gain de temps et de coût, de conserver les propriétés volumiques du substrat.

L'atmosphère sous laquelle est effectué le traitement thermique est de préférence contrôlée.

15 Elle peut être réalisée, selon une première variante, sous une atmosphère inerte. L'azote, les gaz rares comme l'hélium et l'argon en sont des exemples.

Selon une seconde variante, l'atmosphère peut être du type réactif. A ce titre, on pourra utiliser l'hydrogène, le méthane,
20 l'air, l'ammoniac, purs, dilués ou en mélange, selon la composition du revêtement final désiré.

Il est de même possible de traiter l'ensemble substrat-revêtement à la pression atmosphérique, sous vide partiel ou sous pression.

25 Il est à noter que le revêtement peut être constitué d'une seule couche ou de plusieurs, de même nature ou non. Dans le cas d'un revêtement multicouche, il suffit de répéter autant de fois que désiré les étapes précédemment décrites.

Ainsi, on pourra étendre une couche de barbotine sur le
30 substrat, traiter l'ensemble thermiquement puis renouveler ces deux opérations avec la même barbotine ou non.

Il est de même possible d'étendre la couche de barbotine, de sécher celle-ci, de renouveler ces opérations autant de fois que désiré, puis de traiter thermiquement l'ensemble substrat-revêtement
35 multicouche.

Le revêtement, obtenu par le procédé de l'invention, présente une épaisseur monocouche comprise entre 5 et 20 μm .

La rugosité moyenne de celui-ci, mesurée avec un

profilomètre 3D Federal, est comprise habituellement entre 0,1 et 2 μm .

5 L'adhérence au substrat du revêtement selon l'invention est bonne. Cette caractéristique est appréciée par un test consistant à appliquer une bande adhésive sur le revêtement puis à la décoller. L'adhérence est bonne s'il n'y a pas de trace de dépôt sur la bande adhésive (référence 396).

10 Par ailleurs, le revêtement selon l'invention présente une dureté comprise entre 30 et 500 daN/mm^2 , mesurée avec un microindenteur Shinatzu.

Enfin, la mesure du module d'Young du revêtement indique que celui-ci varie de 10 à 300 GPa.

15 La méthode de mesure du module utilisée est celle décrite dans la publication "Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials" (Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering. ASTM STP 889. P.J Blan and B.R Lawn Eds, American Society for Testing and Materials, 1986, pages 72 - 89).

20 Des exemples concrets mais non limitatifs de l'invention vont maintenant être présentés.

EXEMPLE 1

A/Préparation du polymère

25 Dans un réacteur de trois litres double enveloppe muni d'une agitation mécanique, d'un tube d'entrée des gaz et d'un condenseur, on effectue une coammonolyse, en présence de 1,1 l d'éther isopropylique, d'un mélange de 53,6 g (0,36 mole) de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (motif D) et de 138,7 g (1,06 moles) de CH_3SiCl_3 (motif T). Le mélange T/D de 75/25 dans l'éther isopropylique est refroidi à 3°C et est maintenu à cette température pendant l'introduction de NH_3
30 gazeux. Le débit d'introduction de NH_3 est maintenu à environ 6 ml/s de gaz et l'addition a lieu en 6 heures. Il se forme au cours de la réaction du chlorydrate d'ammonium qui est filtré en fin d'essai sur verre fritté (diamètre moyen des pores : 10 μm). Le précipité est
35 lavé plusieurs fois à l'aide de solvant sec. La solution récupérée est limpide. Les solvants sont évaporés sous vide (25 puis 2 mbars à 70°C).

Les coammonolysats ainsi obtenus sont dilués à 50 % en

5 poids dans l'éther isopropylique puis traités avec de l'acide trifluorométhanesulfonique à 70°C. Après polymérisation, les produits sont filtrés sur fritté n° 3 et concentrés à 170°C sous 2 mm de Hg pendant 30 mn.

B/Préparation de la barbotine

Mélange A :

10 Dans une solution de 25 g de toluène on ajoute 50 g de poudre Si₃N₄ (LC 12 de Hermann C. Stark Berlin, soit HCST) et 1 g de tensio-actif (BEYCOSTAT C 213 CECA) et l'on mélange pendant 2 heures dans un agitateur rotatif à boulets Si₃N₄.

La fraction massique en poudre est de 48%.

Mélange B :

15 Dans une solution de 76 g de toluène, on mélange 152 g de polymère obtenu en A/.

La fraction massique en polymère est de 48 %.

Les deux mélanges sont réunis sous agitation puis filtrés sur tamis de 200 µm.

20 Dans la barbotine, le rapport massique poudre/polymère est de 1/3.

C/Préparation du revêtement

25 Le substrat à revêtir est plan et composé d'un acier inoxydable type 316 L (Norme française : Z2 CND 1713). Le substrat est préalablement traité au trichloroéthane puis séché sous un flux d'azote.

Le revêtement est déposé par centrifugation puis chauffé progressivement à 700°C par un épiradiateur en silice, sous balayage d'azote. La durée totale du traitement étant de 20 minutes.

30 D/Caractéristiques du revêtement

Epaisseur : 10 µm

Homogène et sans fissures

Dureté : 200 daN/mm²

Rugosité : 0,4 µm

35 Adhérence : bonne

EXEMPLE 2

A/On utilise le même polymère que dans l'exemple 1.

B/La préparation de la barbotine est identique à celle

décrite dans l'exemple 1 mais les proportions sont les suivantes :

Mélange A :

- 5 25 g de poudre Si_3N_4
 0,5 g de tensio-actif Beycostat
 27 g de toluène
 soit une proportion massique en poudre de 48 %.

Mélange B :

- 10 25 g de précurseur de l'exemple 1 A/
 27 g de toluène
 soit une proportion massique en précurseur de 48 %.
 Dans la barbotine, le rapport massique poudre/polymère est
de 1.

- 15 C/La préparation du revêtement est identique à l'exemple 1 mais la
température du traitement thermique est de 900°C.

D/Caractéristiques du revêtement

- Epaisseur : 7 μm
 Homogène, sans fissures
20 Bonne adhérence
 Dureté : 450 daN/mm²
 Module : 220 GPa
 Rugosité : 0,65 μm

25 EXEMPLE 3

Cet exemple montre la résistance à l'oxydation des
revêtements de l'invention.

A/On utilise le même polymère que dans l'exemple 1.

- 30 B/La préparation de la barbotine est identique à celle
décrite dans l'exemple 1 mais les proportions sont les suivantes :

Mélange A :

- 100 g de poudre Si_3N_4
 2 g de tensio-actif Beycostat C 213
 50 g de toluène
35 soit une proportion massique de 67 %.

Mélange B :

 100,5 g de précurseur de l'exemple 1 A/
 49,5 g de toluène

soit une proportion massique de 67 %.

5 C/La préparation du revêtement est la même que pour
l'exemple 1 mais la température de traitement thermique est de 400°C.
L'épaisseur du revêtement est de 20 µm.

D/Comportement à l'oxydation

Après 3 heures à 1050°C sous air, le substrat revêtu a le
même aspect qu'avant le traitement d'oxydation.

10 Après le traitement sous air, le substrat non revêtu est
oxydé et a pris une coloration grise.

15

20

25

30

35

RENDICATIONS

5 1. Procédé de revêtement d'un substrat consistant à revêtir totalement ou partiellement ledit substrat avec une barbotine en milieu organique comprenant au moins un polymère à base de silicium, de carbone et éventuellement d'azote, au moins une charge minérale, puis à traiter thermiquement le substrat ainsi revêtu, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant un tensio-actif.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant un tensio-actif présentant un rapport groupement hydrophile/groupement lipophile (HLB) supérieur à 3, en particulier supérieur à 5 et de préférence supérieur à 9.

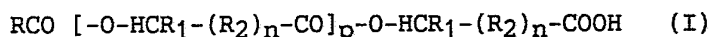
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant un tensio-actif correspondant à la formule générale suivante :

20 $(A-COO)_m - B$

dans laquelle :

. $m \geq 2$.

. A est le résidu d'un acide de formule générale suivante :

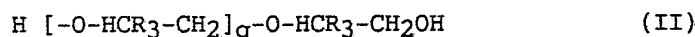


25 dans laquelle :

R, R₁, R₂ identiques ou non représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié en C₁ - C₂₅,

n vaut 0 ou 1 et p varie entre 0 et 200.

30 . Si $m = 2$, alors B est le résidu d'un composé de formule générale suivante :

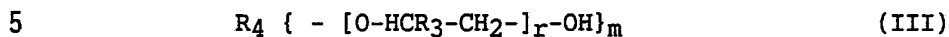


dans laquelle :

R₃ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₃

q est un entier variant de 10 à 500.

. Si $m > 2$, alors B est le résidu de valence m d'un polyéther polyol soluble dans l'eau de formule :



dans laquelle :

R_3 et m ont la même signification que précédemment

R_4 est le résidu d'un composé organique comprenant m atomes d'hydrogène réactifs avec un oxyde d'alkylène.

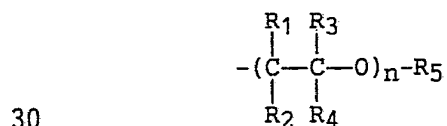
10 r vaut 0 ou varie de 1 à 500, sachant que le nombre total d'unité $-O-HCR_3-CH_2-$ dans la molécule est d'au moins 10.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant comme tensio-actif, des
15 produits résultant de la condensation d'un poly(alkylène inférieur)-imine avec un polyester comprenant un groupement acide carboxylique libre, lesdits produits présentant au moins deux groupements polyester fixés à chaque poly(alkylène inférieur)imine.

20 5. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant un tensio-actif correspondant à un mono ou un diester phosphorique de formule générale :



formule dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical de formule :



dans laquelle $R_1 - R_4$ sont des radicaux identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné saturé en C_1-C_3 , R_5 représente un radical hydrocarboné saturé ou non en C_1-C_{20} et n varie de 2 à 18.

35

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine comprenant au moins une charge minérale choisie parmi les carbures, les nitrures, les carbonitrures,

parmi les silicates, les oxydes des éléments choisis parmi les colonnes 2A - 4A et 3B et 4B.

5

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine dont la teneur en polymère précité est comprise entre 10 et 60 % par rapport au poids total de ladite barbotine.

10

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine dont la teneur en tensio-actif est comprise entre 0,1 et 1 % par rapport au poids total de la barbotine.

15

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine dont la teneur en charge minérale est comprise entre 5 et 60 % par rapport au poids total de la barbotine.

20

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'on utilise une barbotine dont le milieu organique est choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, en C₁-C₁₀, les composés halogénés à base de carbone et éventuellement d'hydrogène, en C₁-C₁₀, les éthers aliphatiques ou alicycliques, en C₂-C₁₀, ou leurs

25

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le traitement thermique est effectué à une température comprise entre 200 et 900°C et de préférence entre 400 et 900°C.

30

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9110969
FA 463367

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 8, 20 Février 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 62539F, K. SHIMADA ET AL.: 'Manufacture of silicon carbide ceramics from polycarbosilastyrene' * abrégé *	1	
Y	& JP-A-63 206 354 (TEIJIN K.K.) ---	1	
Y	WORLD PATENTS INDEX LATEST Week 39, 1989 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-280942 & JP-A-1 203 476 (TOA NENRYO KOGYO K.K.) 16 Août 1989 * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 475 (M-774) 13 Décembre 1988 & JP-A-63 197 635 (TORAY IND. INC.) 16 Août 1988 * abrégé *	1	
A	EP-A-0 348 291 (FERRO CORP.) * colonne 3, ligne 10 - ligne 18; revendications; exemples *	1	
A	EP-A-0 372 382 (HOECHST A.G.) * colonne 4, ligne 17 - ligne 29; revendications; exemples *	6	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)	
		C04B B05D C23C	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 JUIN 1992		BROTHIER J-A, L.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			