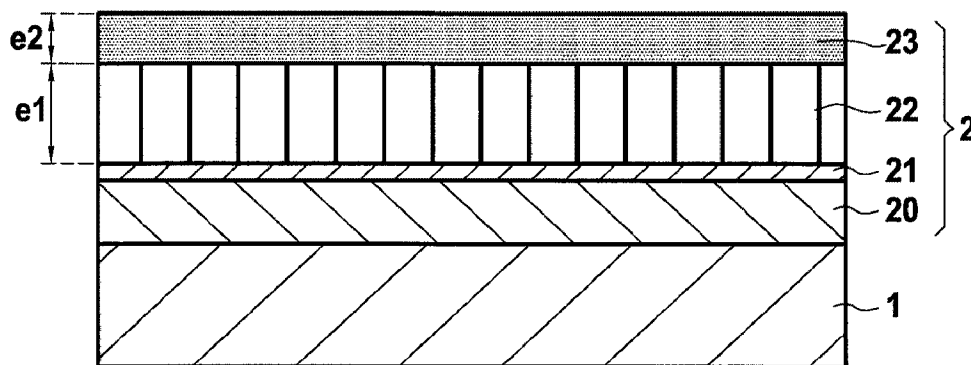




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2016/07/08
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2017/01/12
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/09/05
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2018/01/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2016/051750
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2017/006069
(30) Priorité/Priority: 2015/07/08 (FR1556457)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C23C 30/00* (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
BILHE, PASCAL FABRICE, FR;
MALIE, ANDRE HUBERT LOUIS, FR
(73) Propriétaire/Owner:
SAFRAN AIRCRAFT ENGINES, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PIÈCE REVÊTUE D'UN REVÊTEMENT DE PROTECTION CONTRE LES CMAS
(54) Title: PART COATED WITH A COATING FOR PROTECTION AGAINST CMAS



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une pièce revêtue d'un revêtement de protection (2) formant une barrière thermique comprenant une première couche céramique (22). Le revêtement de protection comprend en outre une deuxième couche (23) présente sur la première couche comprenant majoritairement en masse un premier minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010 °C et présentant une épaisseur supérieure ou égale à 10 µm. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication et d'utilisation d'une telle pièce.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 janvier 2017 (12.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/006069 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 28/04 (2006.01) C23C 4/129 (2016.01)
C23C 30/00 (2006.01) C23C 4/134 (2016.01)
C23C 14/30 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2016/051750

(22) Date de dépôt international :

8 juillet 2016 (08.07.2016)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1556457 8 juillet 2015 (08.07.2015) FR

(71) Déposant : **SAFRAN AIRCRAFT ENGINES** [FR/FR]; 2
boulevard du Général Martial Valin, 75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **BILHE, Pascal, Fabrice**; c/o Safran Aircraft
Engines PI (AJI), Rond-point René Ravaud-Réau, 77550
Moissy-Cramayel Cedex (FR). **MALIE, André, Hubert,
Louis**; c/o Safran Aircraft Engines PI (AJI), Rond-point
René Ravaud-Réau, 77550 Moissy-Cramayel Cedex (FR).

(74) Mandataires : **DESORMIERE, Pierre-Louis** et al.; Cabi-
net BEAU DE LOMENIE, 158 rue de l'Université, 75340
Paris Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

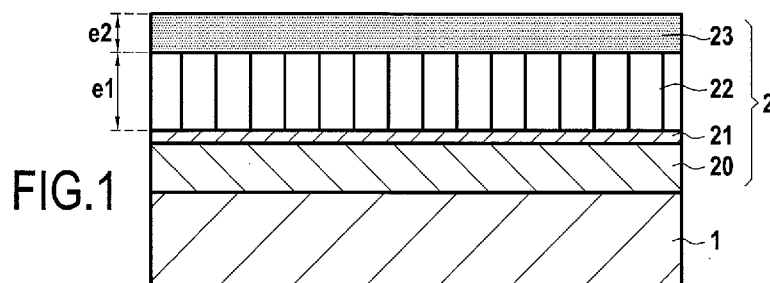
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : PART COATED WITH A COATING FOR PROTECTION AGAINST CMAS

(54) Titre : PIÈCE REVÊTUE D'UN REVÊTEMENT DE PROTECTION CONTRE LES CMAS



(57) Abstract : The invention relates to a part coated with a protective coating (2) that forms a thermal barrier comprising a ceramic first layer (22). The protective coating also comprises a second layer (23) present on the first layer comprising predominantly by weight a first feldspar ore having a melting point greater than or equal to 1010°C and having a thickness greater than or equal to 10 µm. The invention also relates to a process for manufacturing and using such a part.

(57) Abrégé : L'invention concerne une pièce revêtue d'un revêtement de protection (2) formant une barrière thermique comprenant une première couche céramique (22). Le revêtement de protection comprend en outre une deuxième couche (23) présente sur la première couche comprenant majoritairement en masse un premier minerai de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010 °C et présentant une épaisseur supérieure ou égale à 10 µm. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication et d'utilisation d'une telle pièce.



WO 2017/006069 A1

Pièce revêtue d'un revêtement de protection contre les CMAS

Arrière-plan de l'invention

La présente invention se rapporte au domaine général des revêtements formant une barrière thermique utilisés pour isoler thermiquement des pièces métalliques dans des environnements à haute température. L'invention s'applique plus particulièrement, mais non exclusivement, aux barrières thermiques utilisées pour protéger les pièces en superalliages des turbines à gaz aéronautiques.

Les pièces présentes dans des parties chaudes des turbomachines aéronautiques opérant en milieu désertique, ou très pollué, se dégradent très rapidement à cause de l'attaque du sable et des composés alcalins présents dans l'air ingéré par le moteur. Ces composés, connus sous le nom de « CMAS » (regroupant notamment des oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium), peuvent dégrader le revêtement jouant le rôle de barrière thermique recouvrant certaines pièces des parties chaudes de la turbomachine.

Parmi les mécanismes de dégradation de la barrière thermique par les composés CMAS, on distingue notamment l'infiltration à l'état liquide des composés CMAS dans la barrière thermique, et la dissolution-reprécipitation de la barrière thermique (constituée traditionnellement d'une céramique à base de zircone stabilisée à l'Yttrine YSZ), en nodules isolés de zircone appauvris en Yttrine. Ces deux mécanismes abaissent les propriétés mécaniques de la barrière thermique qui peut conduire à sa fissuration au cours des phases de refroidissement du moteur. De plus, l'ingestion de particules solides crée des phénomènes d'érosion de la barrière thermique qui s'écaille et laisse alors le substrat métallique sous-jacent à nu, réduisant ainsi la durée de vie des pièces.

Des solutions existent pour limiter l'infiltration des CMAS dans la barrière thermique. On citera par exemple l'utilisation d'un revêtement protecteur de la barrière thermique à base de zircone dopée au gadolinium (sous la désignation de zirconate de gadolinium par exemple), ou encore l'utilisation d'alumine ou d'oxyde de titane. Ces revêtements, en réagissant avec les CMAS, favorisent leur précipitation, et permettent ainsi de limiter leur pénétration dans la barrière thermique. Cependant, ces revêtements présentent l'inconvénient d'être sacrificiels, ce qui nécessite un entretien

permanent, ainsi qu'une surveillance régulière de l'état des pièces. De plus, la disponibilité des éléments chimiques (terres rares notamment) présents dans ces revêtements est de plus en plus limitée, ce qui constitue une contrainte supplémentaire à leur utilisation.

- 5 Il existe donc un besoin pour disposer d'une pièce revêtue d'un revêtement de protection formant une barrière thermique qui présente une durée de vie élevée dans les environnements et les conditions de fonctionnement d'une turbomachine aéronautique.

10 Sommaire

- La présente invention peut pallier de tels inconvénients en proposant une pièce revêtue comprenant un substrat métallique et/ou intermétallique et un revêtement de protection formant une barrière thermique recouvrant ledit substrat, le revêtement de protection
- 15 comprenant une première couche céramique, caractérisé en ce que le revêtement de protection comprend en outre une deuxième couche présente sur la première couche, la deuxième couche comprenant majoritairement en masse un premier minéral de feldspath ayant une
- 20 épaisseur supérieure ou égale à 10 μm , la deuxième couche présentant un taux de cristallinité supérieur ou égal à 5%, et dans lequel le revêtement comprend en outre une troisième couche recouvrant la deuxième couche et comprenant de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.

- Par « recouvert » on entend que le substrat de la pièce est
- 25 recouvert sur tout ou partie de sa surface accessible ou à protéger thermiquement.

- Le revêtement de la pièce revêtue selon l'invention est tout d'abord remarquable en ce qu'il comprend une couche externe imperméable aux CMAS, ou en d'autres termes étanche aux CMAS. En effet, la deuxième
- 30 couche garde une forme solide à haute température, et empêche la pénétration des CMAS liquides dans la première couche céramique sous-jacente (qui constitue la couche isolante thermiquement du revêtement). Par « haute température », on entend des températures de l'ordre de 1000°C, comme cela peut être le cas dans une turbomachine aéronautique
- 35 en fonctionnement.

Aussi, une telle couche n'est plus sacrificielle comme pour les revêtements de l'art antérieur, notamment parce qu'elle conserve une forme solide à haute température. On entend par l'expression « plus sacrificielle » que la couche ainsi déposée présente dès son élaboration la capacité d'être
 5 chimiquement compatible (parce que de composition chimique proche) avec les CMAS. La durée de vie d'une telle couche est donc augmentée par rapport aux revêtements de l'art antérieur.

En outre, le minéral de la deuxième couche est stable chimiquement avec la silice et l'alumine, qui sont des composés présents
 10 dans les CMAS et les autres sables ou ciments qui peuvent être ingérés par la turbomachine. En effet, les feldspaths (ou les minerais de la famille des feldspaths) sont des aluminosilicates qui présentent une phase majoritaire de silice. De plus, ces minerais sont compatibles avec la présence d'eau avec laquelle ils se dégradent selon une réaction de décomposition très
 15 lente.

La composition de la première couche en céramique n'est pas modifiée par l'ajout de la deuxième couche qui est indépendante de la première (elles peuvent notamment être déposées indépendamment l'une sur l'autre). Ainsi, les performances de la première couche céramique ne
 20 sont pas altérées par la présence de la deuxième couche protectrice, ni par son procédé de dépôt.

L'épaisseur supérieure ou égale à 10 μm de la deuxième couche permet d'améliorer d'une part la résistance aux CMAS, mais également la résistance du revêtement à l'érosion et aux impacts. La pièce revêtue selon
 25 l'invention dispose ainsi d'une deuxième couche de revêtement d'épaisseur contrôlée et suffisante pour obtenir les avantages précités. Ce n'est par exemple pas le cas pour des revêtements comprenant une couche de protection qui est formée au sein d'une turbomachine en fonctionnement, à l'issue par exemple d'une réaction chimique impliquant une couche de
 30 barrière thermique et des CMAS. En effet, une couche de protection formée *in situ* dans la turbomachine, et non avant la première utilisation dans la turbomachine, peut présenter une épaisseur plus faible, non contrôlée et inhomogène sur la pièce car elle dépend notamment de la diffusion des CMAS dans la barrière thermique et des conditions environnementales
 35 (température, composition des CMAS) variables dans la turbomachine.

Enfin, la deuxième couche du revêtement selon l'invention permet également de boucher les macroporosités qui peuvent être présentes en surface de la première couche céramique. Par exemple, lorsque la première couche céramique comprend de la zircone stabilisée à l'Yttrine, elle présente

5 une structure lamellaire ou en bâtonnets (colonnaire) avec une rugosité de surface non nulle, et il devient alors avantageux de disposer d'une couche de protection pouvant la recouvrir et boucher ses porosités en surface.

Dans un exemple de réalisation, la deuxième couche du revêtement présente une épaisseur supérieure ou égale à 20 μm , par

10 exemple supérieure ou égale à 50 μm .

Dans un exemple de réalisation, la deuxième couche du revêtement présente une épaisseur supérieure ou égale au tiers de l'épaisseur de la première couche.

Dans un exemple de réalisation, la deuxième couche présente un

15 taux de cristallinité supérieur ou égal à 5%, par exemple supérieur ou égal à 10%. Ce taux de cristallinité peut être mesuré, de façon connue en soi, à l'aide de techniques telles que la diffraction des rayons X ou la spectroscopie Raman. La cristallinité de la deuxième couche permet notamment d'améliorer l'adhérence entre la première couche et la deuxième couche du

20 revêtement.

De préférence, la première couche céramique comprend de la zircone.

De préférence également, la première couche céramique comprend de la zircone stabilisée à l'Yttrine. En variante, la première couche

25 céramique peut également comprendre de la zircone dopée aux terres rares ou avec une composition à base d'oxydes ternaires. Dans la famille de systèmes ternaires, on peut par exemple citer les systèmes à base de zircone yttrée dopés par un troisième oxyde distinct tel qu'un oxyde de l'un des éléments chimiques suivants : ytterbium (Yb), néodyme (Nd),

30 dysprosium (Dy), gadolinium (Gd), niobium (Nb), tantale (Ta), samarium (Sm).

Dans un mode de réalisation, la deuxième couche comprend majoritairement en masse de l'anorthite. Par « anorthite » on entend les minerais de feldspath de composition générale $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, dont les minerais

35 polymorphes de l'anorthite font également partie.

L'anorthite présente l'avantage d'avoir une température de fusion élevée (plus de 1500°C), sa fusion étant congruente (c'est-à-dire que le changement de phase solide/liquide se produit sans modification de sa composition chimique, ni dissociation en des composés secondaires).

- 5 L'anorthite est également très stable et se décompose très peu dans les conditions de pression et de température imposées par exemple dans une turbomachine aéronautique. En outre, l'anorthite présente une densité faible (ce qui permet de réduire les efforts mécaniques centrifuges sur les pièces en rotation, par rapport à des revêtements plus denses), un
- 10 coefficient de dilatation thermique proche de celui du superalliage, et une conductivité thermique comparable à celle de la céramique isolante de la première couche du revêtement (la conductivité thermique de l'anorthite est de l'ordre de $2\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Enfin, l'utilisation de l'anorthite est aisée, car plusieurs procédés de synthèse et de dépôt de l'anorthite sont connus (par
- 15 exemple : sol-gel, barbotine, dépôt chimique phase vapeur, pulvérisation, projection thermique, etc.).

- Dans certains exemples de réalisation, le revêtement comprend en outre une troisième couche comprenant majoritairement en masse un deuxième minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure
- 20 ou égale à 1010°C, la troisième couche étant située sous la première couche. Ce dépôt ajoute une protection supplémentaire au substrat si la première couche céramique vient à se dégrader et laisse traverser des CMAS fondus vers les couches sous-jacentes. Un tel dépôt est possible car le matériau formant la deuxième couche comprend une phase alumine, il est
- 25 alors compatible avec la sous-couche de liaison (disposée généralement entre le substrat et la première couche en céramique) qui est souvent riche en aluminium pour avoir un caractère aluminifère.

- Dans certains modes de réalisation, le revêtement de protection comprend en outre une quatrième couche recouvrant la deuxième couche
- 30 comprenant de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane. L'alumine et l'oxyde de titane (TiO_2) sont des agents nucléants qui permettent de faire précipiter les CMAS fondus avant qu'ils n'attaquent les couches sous-jacentes du revêtement.

- Aussi, la deuxième couche peut comprendre en outre de l'alumine
- 35 et/ou de l'oxyde de titane, pour les mêmes raisons que précédemment. Un dépôt d'alumine et/ou d'oxyde de titane peut être fait en même temps que

le dépôt du feldspath, dans ce cas la deuxième couche comprend des phases dispersées d'alumine et/ou d'oxyde de titane dans une phase feldspath majoritaire.

5 Une pièce revêtue selon l'invention peut être une pièce de turbomachine aéronautique, par exemple : une aube de turbine, un distributeur de turbine, une aube mobile, un anneau de turbine, une chambre de combustion, une tuyère d'éjection de kérosène, etc.

10 L'invention vise aussi un procédé de fabrication d'une pièce revêtue comprenant un substrat métallique et/ou intermétallique et un revêtement de protection formant une barrière thermique recouvrant ledit substrat, le procédé comprenant la formation d'une première couche céramique sur le substrat métallique et/ou intermétallique, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la formation sur la première couche céramique d'une deuxième couche, la deuxième couche comprenant majoritairement
15 en masse un minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010°C et présentant une épaisseur supérieure ou égale à 10 µm, la deuxième couche présentant un taux de cristallinité supérieur ou égal à 5%, et une étape de formation d'une troisième couche, ladite troisième couche recouvrant la deuxième couche et comprenant de
20 l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.

Le procédé de fabrication de la pièce revêtue selon l'invention peut être effectué préalablement à une première utilisation de la pièce dans une turbomachine. En d'autres termes, le revêtement de la pièce revêtue selon l'invention peut être formé préalablement à la première utilisation de
25 la pièce dans une turbomachine. De la sorte, le revêtement de protection de la pièce selon l'invention peut être homogène en composition et en épaisseur sur l'ensemble de la pièce, indépendamment des conditions d'utilisation ultérieures de la pièce.

Enfin, l'invention vise un procédé d'utilisation d'une pièce revêtue
30 telle que celle définie précédemment, comprenant l'utilisation de la pièce dans un environnement oxydant à une température supérieure à 1000°C et en présence d'aluminosilicates de calcium et de magnésium (CMAS). Ces conditions peuvent correspondre aux conditions rencontrées dans une turbomachine en fonctionnement.

35

Brève description des dessins

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-dessous, en référence aux dessins annexés qui en illustrent des exemples de réalisation dépourvu de tout

5 caractère limitatif. Sur les figures :

- les figures 1 à 4 illustrent différentes pièces comprenant des substrats recouverts d'un revêtement de protection formant une barrière thermique selon différents modes de réalisation de l'invention.

5 Description détaillée de l'invention

La **figure 1** montre une vue en coupe d'un revêtement 2 de protection formant une barrière thermique sur un substrat métallique (et/ou intermétallique) 1 d'une pièce revêtue selon l'invention. La pièce peut par exemple être une aube de turbine de turbomachine
10 aéronautique. Le substrat 1 peut comprendre typiquement un superalliage à base de fer, de cobalt ou de nickel. On notera que le substrat 1 peut également comprendre un matériau intermétallique du type aluminures de titane, ou encore des siliciures de niobium, des siliciures de molybdène, etc. Le revêtement 2 recouvre le substrat 1, et est directement au contact
15 de celui-ci.

De façon connue en soi, le revêtement 2 comprend tout d'abord une couche dite de liaison 20 qui assure notamment la protection contre la corrosion et l'oxydation du substrat 1. Cette couche de liaison 20, connue en soi, s'oxyde partiellement à sa surface sur une certaine épaisseur
20 lorsqu'elle est portée à haute température pour former une couche d'oxyde 21 (aussi appelée TGO pour « Thermally Grown Oxide »). La couche de liaison 20 peut par exemple comprendre un aluminure simple ou modifié.

Une première couche 22 en céramique recouvre ensuite la
25 couche d'oxyde 21. La première couche 22 est ici directement au contact de la couche d'oxyde 21 qui joue le rôle de sous-couche d'accrochage pour la première couche 22.

Typiquement, cette première couche 22 peut comprendre de la zircone stabilisée à l'Yttrine (YSZ), ayant une structure en bâtonnets ou
30 colonnaire. La première couche 22 peut présenter une rugosité non nulle sur sa surface externe (c'est-à-dire sa surface opposée au substrat 1). La première couche 22 assure l'isolation thermique du revêtement 2 formant une barrière thermique et protège le substrat 1 de la chaleur des gaz de la veine d'écoulement des gaz dans la turbomachine. C'est également cette
35 première couche 22 qui peut être dégradée par l'action des CMAS à haute

température. Le revêtement 2 de la pièce revêtue selon l'invention permet de limiter cette dégradation.

En variante, la première couche 22 peut comprendre de la zircone dopée avec des terres rares, ou avec une composition à base d'oxydes ternaires. Dans la famille de systèmes ternaires, on peut par exemple citer les systèmes à base de zircone yttrée dopés par un troisième oxyde distinct tel qu'un oxyde de l'un des éléments chimiques suivants : ytterbium (Yb), néodyme (Nd), dysprosium (Dy), gadolinium (Gd), niobium (Nb), tantale (Ta), samarium (Sm).

Conformément à l'invention, le revêtement 2 comprend en outre une deuxième couche 23 comprenant majoritairement en masse un minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010°C. Cette couche présente une épaisseur e_2 supérieure ou égale à 10 μm , par exemple supérieure à 20 μm , ou encore supérieure ou égale à 50 μm . L'épaisseur e_2 de la deuxième couche 23 peut être supérieure ou égale au tiers de l'épaisseur e_1 de la première couche 22.

La deuxième couche 23 ou couche de protection 23 assure la protection de la première couche 22 en céramique, en formant notamment une barrière étanche aux CMAS, et compatible chimiquement avec les CMAS. En effet, les minerais de la famille des feldspaths ayant une température de fusion supérieure à 1010°C sont tout d'abord solides aux hautes températures auxquels ils sont exposés dans la turbomachine. En outre, ils comportent une structure chimique à base d'alumine et de silice en phase majoritaire, qui leur assure une bonne compatibilité chimique avec les CMAS dans l'environnement de la turbomachine. Un tel minéral peut par exemple être de l'anorthite, ou l'un de ses polymorphes.

De façon synthétique, le revêtement 2 comprend, de la couche la plus proche à la plus éloignée du substrat 1 : une couche de liaison 20 directement au contact du substrat 1, une couche d'oxyde 21 directement au contact de la couche de liaison 20, une première couche céramique 22 directement au contact de la couche d'oxyde 21, et une deuxième couche 23 de protection directement au contact de la première couche céramique 22.

La **figure 2** montre un autre mode de réalisation d'une pièce comprenant un substrat 1 recouvert d'un revêtement 2' selon l'invention. Dans cet exemple, le revêtement 2' comprend en outre une troisième

couche de protection 24 recouvrant la couche d'oxyde 21 et disposée au-dessous de la première couche 22 en céramique. La troisième couche de protection 24 est ici directement au contact de la couche d'oxyde 21 et de la première couche 22 en céramique.

5 Cette disposition est avantageuse en ce qu'elle permet de disposer d'une autre couche étanche 24 ou troisième couche 24 étanche sous la première couche 22 en céramique, et permet d'éviter, dans le cas où les CMAS traverseraient la couche 22, qu'ils n'atteignent le substrat 1 et le dégradent. La troisième couche 24 présente une composition du
10 même type que celle de la deuxième couche 23, et peut comprendre majoritairement en masse un deuxième minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010°C. Le deuxième minéral de feldspath peut être identique au premier minéral de la deuxième couche 23, ou différent de celui-là.

15 Une telle disposition n'est pas possible avec les couches de protection de l'art antérieur, car ces couches ne sont généralement pas compatibles avec le matériau de la couche d'oxyde 21. A titre d'exemple, une couche de protection de l'art antérieur à base de zircone dopée au gadolinium se dégrade par réaction avec l'alumine en formant un
20 aluminiure de gadolinium. La formation de cet aluminiure de gadolinium conduit à une augmentation de volume et également à la formation de porosités, ce qui fragilise considérablement l'ensemble du revêtement. La troisième couche 24 selon l'invention est quant à elle compatible avec l'alumine de la couche d'oxyde 21 parce qu'elle comprend notamment une
25 phase alumine.

 Le revêtement 2" de la **figure 3** comprend une quatrième couche 25 recouvrant la deuxième couche 23 de protection, ayant pour but d'augmenter encore la protection de la couche 22 en céramique. Cette quatrième couche 25, au contact de la deuxième couche 23, comprend de
30 l'alumine et/ou de l'oxyde de titane. L'alumine et l'oxyde de titane sont des composés pouvant réagir avec les CMAS liquides et favoriser leur précipitation. On notera qu'il est également envisageable d'utiliser pour la quatrième couche 25 des oxydes de terres rares, par exemple un oxyde d'yttrium, de zirconium, de gadolinium, de lanthane, de samarium, etc.
35 Ainsi, avec une telle couche supplémentaire, on augmente encore la durée de vie du revêtement 2".

En variante, on peut ajouter de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane dans la deuxième couche 26 de protection (comme dans le revêtement 2''' de la **figure 4**), pour augmenter l'efficacité de la protection du revêtement. Par exemple, de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane peuvent être ajoutés sous forme de poudre lors du dépôt de la deuxième couche de protection.

Exemple

Dans les exemples suivants, on s'intéresse à l'utilisation de l'anorthite comme minéral de feldspath de la deuxième couche 23 ou de la troisième couche de protection 24, et à l'un de ses procédés de dépôt.

L'anorthite, de formule générale $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ présente des avantages supplémentaires par rapport à d'autres feldspaths, notamment un point de fusion congruent à plus de 1500°C qui lui procure encore une meilleure stabilité chimique à haute température. Aussi, elle présente un coefficient de dilatation thermique proche de celui d'un superalliage, et une conductivité thermique comparable à celle de la céramique formant la première couche 22.

De manière générale, l'anorthite stoechiométrique comprend en masse : 20,16% de monoxyde de calcium (CaO), 36,66% d'alumine (Al_2O_3) et 43,19% de silice (SiO_2). Cette composition est avantageuse pour les raisons suivantes.

Dans les régions désertiques, l'oxyde de calcium est présent dans les sables à hauteur de 15% massique et la silice en est le composé principal. Lorsque ces sables sont ingérés par la turbomachine, la deuxième couche de protection 23 est compatible chimiquement avec ces composés. Cette couche 23 comprenant majoritairement en masse de l'anorthite conserve donc une forme cristallisée et reste étanche aux CMAS.

En outre, il est connu que les composés aluminosilicates peuvent réagir avec l'eau, qui peut être présente sous forme d'humidité résiduelle lorsque la turbomachine est à l'arrêt, ou générée lors de la combustion du combustible avec l'air. Cependant, la réaction de décomposition de l'anorthite avec l'eau est très lente dans les conditions de fonctionnement de la turbomachine. De même, d'autres réactions de décomposition de l'anorthite sont connues, mais présentent des cinétiques

tout aussi lentes dans les conditions de pression et de température considérées, et donc non pertinentes dans une application turbomachine.

Un procédé de dépôt d'une deuxième couche de protection 23 à base d'anorthite va maintenant être décrit sommairement.

- 5 On procède tout d'abord à la synthèse de l'anorthite. Des réactifs tels que du kaolin (source de silicium et d'aluminium), de l'alumine ou un hydroxyde d'aluminium (source d'aluminium), et de la chaux ou du carbonate de calcium (source de calcium) sont préparés. Le tableau 1 ci-après donne deux exemples (E1, E2) des quantités de chaque constituant
10 à utiliser pour réaliser environ 90g d'anorthite (le rendement obtenu avec le mode opératoire décrit ci-après est de l'ordre de 90%). En vue d'améliorer le rendement, il est par exemple possible d'ajouter de l'acide borique H_3BO_3 à 1% massique.

		E1	E2
Kaolin	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	80g	62g
Chaux	$Ca(OH)_2$	20g	
Carbonate de Calcium	$CaCO_3$		28g
Hydroxyde d'Aluminium	$Al(OH)_3$		10g

15

Tableau 1

- Les réactifs sous forme de poudre sont mélangés au moyen d'un broyeur lubrifié avec de l'eau distillée. Le mélange est ensuite soumis à une pression de compression au moyen de billes en céramique (en zircone
20 par exemple) dont les paramètres significatifs sont les suivants : une pression comprise entre 100MPa et 150MPa, une vitesse de rotation comprise entre 100 tours/minute et 500 tours/minute, et une durée de broyage comprise entre 20 min et 60 min. Ces valeurs sont bien entendu données à titre illustratif.

- 25 Ensuite, on procède au séchage du mélange qui a été broyé pour éliminer toute humidité résiduelle, en général à une température comprise entre 100 et 120°C.

- Puis, on termine le procédé de synthèse en calcinant le mélange broyé et séché à une température comprise entre 900°C et 1080°C
30 pendant un temps de palier compris entre 1 heure et 6 heures. Le refroidissement est ensuite réalisé sous air sec.

- Enfin, on peut réaliser le dépôt de l'anorthite ainsi synthétisée par différents moyens connus de l'homme du métier, tels que : le sol-gel, la barbotine, le dépôt chimique en phase vapeur, la pulvérisation, la projection thermique (et ses dérivés : SPS ou « Suspension Plasma Spraying », SPPS ou « Solution Precursor Plasma Spray »), la projection de type HVOF (ou « High Velocity Oxy Fuel »), ou encore par dépôt physique en phase vapeur avec faisceau d'électron (EB-PVD). Pour ces dépôts, l'anorthite synthétisée est préférentiellement sous la forme d'une poudre présentant une granulométrie moyenne de quelques microns.
- 5 Suite au dépôt de l'anorthite, il est possible d'effectuer un traitement thermique pour achever la formation du revêtement de protection sur le substrat et contrôler la cristallinité de la deuxième couche de protection 23.
- 10

- On notera que, lors du dépôt de la poudre d'anorthite pour réaliser une deuxième couche 23 (figures 1 et 2) ou une troisième couche 24 (figure 3), il est possible d'incorporer une poudre d'alumine et/ou d'oxyde de titane à la poudre d'anorthite au moment du dépôt afin de former une quatrième couche 26 (figure 4) multiphasique.
- 15

REVENDECATIONS

1. Pièce revêtue comprenant un substrat métallique et/ou intermétallique et un revêtement de protection formant une barrière thermique recouvrant ledit substrat, le revêtement de protection comprenant une première couche céramique, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une deuxième couche présente sur la première couche, la deuxième couche comprenant majoritairement en masse un premier minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010°C et présentant une épaisseur supérieure ou égale à 10 µm, la deuxième couche présentant un taux de cristallinité supérieur ou égal à 5%, et dans lequel le revêtement comprend en outre une troisième couche recouvrant la deuxième couche et comprenant de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.
2. Pièce selon la revendication 1, dans laquelle la deuxième couche présente une épaisseur supérieure ou égale à 20 µm.
3. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle la première couche céramique comprend de la zircone.
4. Pièce selon la revendication 3, dans laquelle la première couche céramique comprend de la zircone stabilisée à l'Yttrine.
5. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la deuxième couche comprend majoritairement en masse de l'anorthite.
6. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le revêtement comprend en outre une quatrième couche comprenant majoritairement en masse un deuxième minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010°C, la quatrième couche étant située sous la première couche.

7. Pièce selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la deuxième couche comprend en outre de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.

- 5 8. Procédé de fabrication d'une pièce revêtue comprenant un substrat métallique et/ou intermétallique et un revêtement de protection formant une barrière thermique recouvrant ledit substrat, le procédé comprenant la formation d'une première couche céramique sur le substrat métallique et/ou intermétallique, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
- 10 la formation sur la première couche céramique d'une deuxième couche, la deuxième couche comprenant majoritairement en masse un minéral de feldspath ayant une température de fusion supérieure ou égale à 1010°C et présentant une épaisseur supérieure ou égale à 10 µm, la deuxième couche présentant un taux de cristallinité supérieur ou égal à 5%, et une étape de
- 15 formation d'une troisième couche, ladite troisième couche recouvrant la deuxième couche et comprenant de l'alumine et/ou de l'oxyde de titane.

9. Procédé d'utilisation d'une pièce revêtue selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant l'utilisation de la pièce
- 20 dans un environnement oxydant à une température supérieure à 1000°C et en présence d'aluminosilicates de calcium et de magnésium.

1/1

