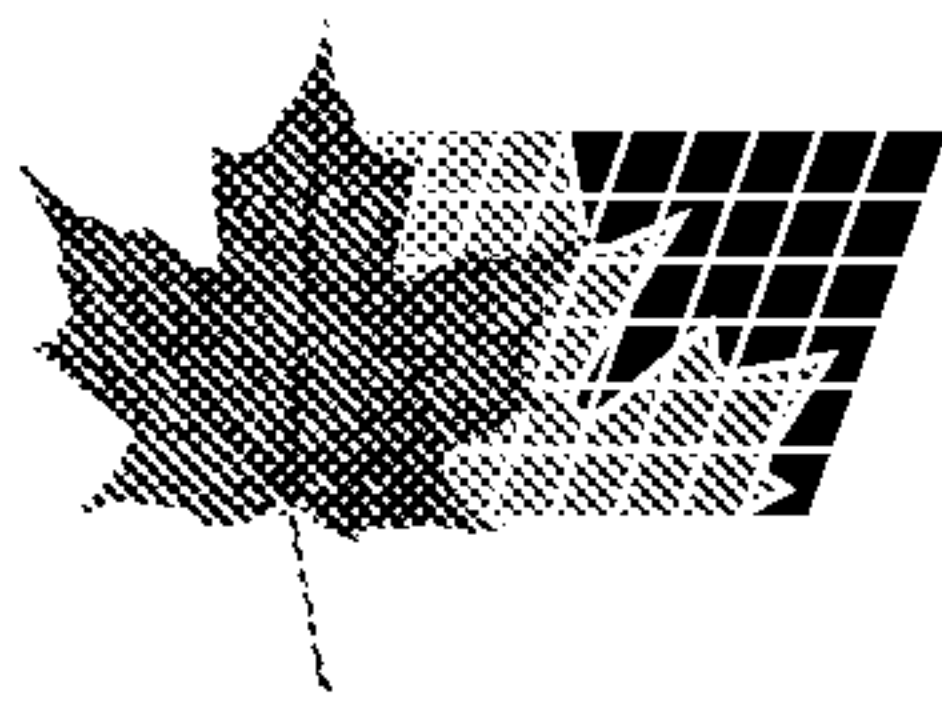




(11) (21) (C) **2,144,700**
(22) 1995/03/15
(43) 1995/09/17
(45) 2000/10/24

(72) Solovjeva, Galina Anatolievna, RU

(72) Tjurin, Vladimir Mihailovich, RU

(72) Solntsev, Stanislav Serguevich, RU

(73) Aérospatiale Société Nationale Industrielle, FR

(73) VIAM - ALL Russian Institut of Aviation Materials, RU

(51) Int.Cl.⁶ C04B 41/86

(30) 1994/03/16 (94 03050) FR

(54) **REVETEMENT HAUTE TEMPERATURE, MONOCOUCHE, SUR
SUBSTRAT CERAMIQUE ET SON OBTENTION**

(54) **HIGH TEMPERATURE LINING APPLIED IN ONE COAT ON A
CERAMIC SUBSTRATE AND PRODUCTION**

(57) Le revêtement haute température, monocouche selon l'invention comprend un fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice, de l'alumine et un agent d'émission constitué de MoSi_2 ou Cr_2O_3 , et a la composition en poids suivante : - fritté de gel : 45 à 55 % ; - MoSi_2 ou Cr_2O_3 : 25 à 50 % ; - Al_2O_3 : 5 à 20 %. Application à la protection de substrats céramiques, notamment poreux, contre l'érosion, les défaillances chimiques et les défaillances mécaniques.

2144700

Revêtement haute température, monocouche, sur substrat céramique et son obtention.

ABREGE DESCRIPTIF

Le revêtement haute température, monocouche selon l'invention comprend un fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice, de l'alumine et un agent d'émittance constitué de MoSi_2 ou Cr_2O_3 , et a la composition en poids suivante :

- fritté de gel : 45 à 55 % ;
- MoSi_2 ou Cr_2O_3 : 25 à 50 % ;
- Al_2O_3 : 5 à 20 %.

Application à la protection de substrats céramiques, notamment poreux, contre l'érosion, les défaillances chimiques et les défaillances mécaniques.

(pas de figure).

L'invention concerne des matériaux, plus
5 précisément des revêtements, pour la protection des
substrats céramiques, notamment poreux, contre l'érosion,
les défaillances chimiques et les défaillances mécaniques.

Les matériaux céramiques fibreux à base d'oxydes
réfractaires fonctionnant à des températures élevées sont
10 largement utilisés. Les conditions d'utilisation de ces
matériaux imposent des exigences aux revêtements utilisés
pour leur protection : haute tenue en température,
résistance à l'érosion, stabilité thermochimique et
stabilité de phase élevées.

15 On connaît à présent toute une série de
revêtements résistants à l'érosion qui fonctionnent à des
températures allant jusqu'à 1260°C. On connaît un revêtement
à deux couches comprenant une couche barrière et une couche
d'émaillage (voir le brevet US 3 953 646). La couche
20 barrière est constituée d'un dépôt de silice fondue
comprenant d'environ 80 à environ 90 % en poids de matière
solide. Le revêtement est appliqué sur le substrat par
pulvérisation. La couche barrière est cuite à une
température d'environ 930 à environ 1370°C. La couche
25 d'émaillage constituée de verre à haute teneur en silice, de
verre de type borosilicate et d'un agent d'émittance est
appliquée sur la couche barrière. L'agent d'émittance est
choisi dans le groupe constitué par le carbure de silicium,
les oxydes de chrome, de cobalt et de nickel, les spinelles
30 au nickel-chrome, le nitrure de silicium et les oxydes
mixtes calcinés de fer, de chrome et/ou de nickel. Le verre
à haute teneur en silice (Corning Glass n° 7913) ne contient
pas moins de 94 % en poids de SiO₂. Le verre de type
borosilicate (Corning Glass n° 7740) a la composition
35 suivante (en poids) : 70 à 87 % de SiO₂, 10 à 20 % de B₂O₃,
2 à 5 % de Na₂O, 1 à 5 % de Al₂O₃.

Le composant vitreux à haute teneur en silice et

le composant vitreux de type borosilicate sont utilisés dans un rapport en poids d'environ 3:1 à environ 19:1, et les composants vitreux (verre à haute teneur en silice et verre de type borosilicate) et l'agent d'émittance sont utilisés
5 dans un rapport en poids allant de 50:1 à environ 4:1. Une barbotine aqueuse contenant d'environ 10 à environ 90 % en poids de revêtement d'émaillage est cuite à une température allant de 930 à environ 1370°C.

On connaît dans la technique (voir le brevet
10 US 3 955 034) un revêtement à trois composants pour l'isolation de la silice, comprenant une couche barrière de silice, une couche d'émittance comprenant un composant vitreux à haute teneur en silice et un agent d'émittance choisi dans le groupe constitué par le carbure de silicium,
15 l'oxyde de nickel, l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt, une spinelle au nickel-chrome, le nitrure de silicium, des oxydes mixtes calcinés de fer, chrome et cobalt, avec un rapport en poids du verre à haute teneur en silice à l'agent d'émittance d'environ 50:1 à environ 4:1, et une couche de
20 revêtement de l'émaillage constituée de verre à haute teneur en silice et de verre de type borosilicate, dans un rapport en poids du verre à haute teneur en silice au verre de type borosilicate d'environ 3:1 à environ 19:1. Le revêtement est cuit à une température allant de 930 à environ 1370°C.

25 Ces revêtements ne procurent ni une résistance aux chocs thermiques, ni une stabilité thermique de l'émittance suffisantes, et ils subissent un retrait.

Pour surmonter les problèmes évoqués ci-dessus, on a proposé un revêtement monocouche (voir le brevet
30 US 4 093 771) qui est préparé en faisant réagir un composé choisi dans le groupe de substances constitué par le tétraborure de silicium, l'hexaborure de silicium, d'autres siliciures du bore, le bore et des mélanges de ces substances, avec un fritté de verre réactif composé de verre
35 de type borosilicate poreux à haute teneur en silice, et d'oxyde de bore. Une mince couche de verre de type borosilicate est formée sur des particules finement divisées

de verre à haute teneur en silice, ce qui améliore le frittage du revêtement sans accroissement important du coefficient de dilatation thermique.

Le fritté de verre réactif est avantageusement
5 préparé en mélangeant environ 2 à 10 parties en poids d'oxyde de bore avec 100 parties en poids de verre de type borosilicate poreux à haute teneur en silice, tel que du verre Vycon® 7930. Le verre de type borosilicate à haute teneur en silice Vycon® 7930 présente une porosité
10 d'approximativement 28 %. L'oxyde de bore est dissous dans 200 à 400 parties en poids d'eau déionisée. Le mélange est agité à environ 95°C, puis séché pendant une durée allant jusqu'à 24 heures, à une température de 75 à 95°C. Le fritté de verre résultant est dispersé, tamisé et cuit à 1150°C
15 pendant 1 heure. Le composite fritté résultant est broyé pour donner une poudre et tamisé.

Une composition typique serait constituée de 97,5 % en poids de fritté de verre réactif contenant 5,5 % en poids d'oxyde de bore, combiné avec 2,5 % en poids de
20 tétraborure de silicium composé de 63 ± 3 % en poids de silicium, 36 ± 3 % en poids de bore et moins de 0,2 % en poids de magnésium. La barbotine de revêtement est préparée en mélangeant des particules finement divisées de fritté de verre réactif et de tétraborure de silicium, avec un support
25 tel que l'éthanol et un pré-liant tel que la méthylcellulose, avec une proportion en poids de composants solides de 35 à 50 %. Le mélange des composants de revêtement est broyé dans un broyeur à billes en alumine avec des billes d'alumine, pendant 3 à 12 heures. Le
30 revêtement est appliqué par pulvérisation. Les échantillons revêtus sont séchés pendant 2 à 5 heures à des températures dans la gamme de 20 à environ 70°C. Après séchage, les échantillons revêtus sont émaillés dans un four pendant 1 heure 1/2 à 1215°C. Le revêtement présente une émittance
35 d'environ 0,90 à 0,93 depuis la température ambiante jusqu'au-delà de 1260°C. Le coefficient de dilatation thermique est de $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

On connaît également un revêtement perfectionné de faible masse volumique pour la protection de matériaux poreux à base d'aluminosilicates qui a une température de service allant jusqu'à 1300°C. La composition du revêtement comprend 77,5 % en poids de fritté de verre réactif, 2,5 % en poids de tétraborure de silicium et 20 % en poids de disiliciure de molybdène. Le revêtement est formé sur le substrat à 1230°C pendant 1 heure 1/2 (voir : Advanced Porous Coating for low density Ceramic Insulation Materials, J. Amer. Ceram. Soc., vol. 72, n° 6, pages 1003-1010, 1989).

On connaît de plus un revêtement sur matériau céramique isolant comprenant 80 à 95 % en poids de verre de type aluminosilicate et 5 à 20 % en poids d'oxyde d'aluminium. Ce revêtement est formé en utilisant des techniques de revêtement par barbotine et de cuisson. Il est cuit à des températures de 1300 à 1350°C pendant 5 à 15 minutes. Aux températures allant jusqu'à 1300°C, le revêtement présente une faible résistance à l'érosion et a tendance à se fissurer [voir le certificat d'auteur SU 1 331 846 (classification : C 03 c 8/24) déposé le 21 juin 1985, publié le 23 août 1987 (bulletin n° 31) et ayant pour titre "Composition de revêtement"].

Les compositions de revêtement connues sont utilisées pour la protection de matériaux céramiques poreux ayant des températures de service de 1260°C à 1350°C. Actuellement, les matériaux céramiques ayant des températures de service allant jusqu'à 1500°C représentent un sujet intéressant pour les spécialistes. Les compositions de revêtement connues ne sont pas efficaces à ces températures : les revêtements obtenus sont cristallisés et fissurés.

Selon l'un de ses aspects, l'invention fournit un revêtement haute température, monocouche, sur substrat céramique, notamment poreux, caractérisé en ce qu'il comprend un fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice, de l'alumine et un agent d'émission constitué de MoSi₂ ou Cr₂O₃, et a la composition en poids suivante :

- fritté de gel : 45 à 55 % ;
- MoSi₂ ou Cr₂O₃ : 25 à 50 % ;
- Al₂O₃ : 5 à 20 %.

Le matériau céramique utilisé comme substrat comprend en général un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, SiC et Si₃N₄.

Le fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice est préparé en utilisant une technologie sol-gel et a de préférence la composition en poids suivante :

- SiO₂ : 88 à 98 % ;
- B₂O₃ : 2 à 12 %.

La teneur en Fe₂O₃ et la teneur en Na₂O dans le fritté de gel sont en général d'environ 1.10⁻⁴ à environ 1.10⁻⁵ % en poids.

Ces teneurs en Fe₂O₃ et Na₂O dans la composition du fritté de gel lui assurent une température de ramollissement élevée et une faible tendance à cristalliser, ce qui permet d'utiliser le fritté de gel comme matrice pour un revêtement ayant une température de service allant jusqu'à 1500°C.

L'utilisation de moins de 45 % en poids de fritté de gel a pour conséquence une diminution de la température de ramollissement et de la résistance aux chocs thermiques du revêtement.

Un revêtement comprenant plus de 55 % en poids de fritté de gel n'assure pas une émittance suffisante.

L'utilisation d'alumine (Al₂O₃) accroît la tenue en température du revêtement.

L'utilisation de MoSi₂ ou Cr₂O₃ a pour conséquence une émittance élevée à la température de 1500°C. De plus, l'addition de ces composants à une composition de revêtement a pour conséquences un accroissement du coefficient de dilatation thermique et une diminution de la contrainte résiduelle dans le revêtement, ce qui permet d'améliorer sa tenue en température. L'utilisation de plus de 50 % en poids de ces additifs a pour conséquence une diminution de la résistance aux chocs thermiques du revêtement, et

l'utilisation de moins de 25 % en poids de ces additifs a pour effet une diminution de l'émittance du revêtement.

Avantageusement, la teneur de l'agent d'émittance en particules de taille inférieure à 5 μm est d'environ 60 à 5 environ 80 % en poids de cet agent. Si la teneur en particules d'agent d'émittance ayant une taille inférieure à 5 μm est de plus de 80 % en poids ou de moins de 60 % en poids, l'agent est distribué de façon aléatoire à travers la matrice vitreuse, ce qui a pour effet que la tenue en 10 température du revêtement diminue.

La pénétration du revêtement dans le substrat, notamment poreux, confère une adhérence élevée.

En général, une couche densifiée ayant une épaisseur de 70 à 140 μm et une masse volumique maximale de 15 800 kg/m^3 (0,8 g/cm^3) est formée sur le substrat. Le revêtement est appliqué sur le substrat par pulvérisation, au moyen d'air comprimé, avantageusement à une pression de 0,8.10⁵ à 1,1.10⁵ Pa (0,8 à 1,1 atm).

Le rapport en poids de la phase de suspension 20 (poudre de revêtement) au milieu de dispersion (de préférence eau distillée) est de 1:1 à 1:5. Une teneur en milieu de dispersion, notamment en eau, élevée conduit à une composition chimique du revêtement non uniforme, tandis qu'une faible teneur en ce milieu conduit à une diminution 25 de l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

Le revêtement est appliqué sur la surface du substrat préalablement préparée par dépoussiérage du feutre formant le substrat, pour une meilleure adhérence.

Selon un autre de ses aspects, l'invention a donc 30 pour objet un procédé pour munir un substrat céramique, notamment poreux, d'un revêtement tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- préparer une barbotine d'une poudre constituée de 45 à 35 55 % en poids de fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice, 25 à 50 % en poids d'agent d'émittance, MoSi_2 ou Cr_2O_3 et 5 à 20 % en poids d'alumine, dans un milieu de

dispersion compatible, de préférence de l'eau distillée, avec un rapport en poids de la poudre au milieu de dispersion de 1:1 à 1:5 ;

- appliquer cette barbotine, par pulvérisation sous pression, sur le substrat céramique à revêtir ayant subi un traitement de préparation ;
- sécher la couche ainsi obtenue et la cuire à une température de 1300 à 1500°C, pendant 15 à 90 minutes.

Le séchage s'effectue en général à environ 20°C pendant environ 30 minutes, puis à une température de 80 à 100°C pendant environ 2 heures.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer et mieux expliquer l'invention.

Exemple 1 :

On prépare un revêtement en utilisant des techniques de revêtement par barbotine et de cuisson.

Le fritté de gel utilisé est broyé dans un broyeur en alumine avec des billes d'alumine pendant 25 heures, pour obtenir une poudre ayant une surface spécifique de 1 m²/g, et tamisé. De la poudre de MoSi₂ est broyée dans un broyeur métallique à billes métalliques, renfermant de l'alcool isopropylique, pendant 30 heures, puis tamisée.

45 parties en poids de fritté (comprenant 88 % en poids de SiO₂ et 1.10⁻⁴ % en poids de Fe₂O₃ et de Na₂O), 50 parties en poids de MoSi₂ (comprenant 65 % en poids de particules ayant une taille inférieure à 5 µm) et 5 parties en poids de Al₂O₃ sont mélangées dans un récipient en polyéthylène, pendant 40 heures.

Une quantité pesée de poudre est diluée avec de l'eau distillée, dans le rapport en poids de 1:2. Le revêtement est appliqué par pulvérisation, à une pression d'air de 0,8.10⁵ Pa (0,8 atm), sur la surface préparée à l'avance, par dépoussiérage, pour recevoir un revêtement, d'un matériau à base d'Al₂O₃. On forme une couche densifiée ayant une épaisseur de 70 µm. Le revêtement est séché à l'air, à 20°C, pendant 30 minutes, puis séché au four, à 80°C, pendant 2 heures. Le revêtement est cuit à 1300°C

pendant 90 minutes.

Exemple 2 :

Un revêtement comprenant 45 parties en poids de fritté de gel à haute teneur en silice comprenant 12 % en poids de B_2O_3 , 50 parties en poids de Cr_2O_3 et 5 parties en poids de Al_2O_3 est appliqué, selon le processus de l'exemple 1, sur un substrat à base de ZrO_2 . Le rapport en poids poudre : eau est de 1:5 et la pression de l'air est de $1,1 \cdot 10^5$ Pa (1,1 atm). On dépose une couche densifiée ayant une épaisseur de 140 μm .

Exemple 3 :

Un revêtement comprenant 55 parties en poids de fritté de gel à haute teneur en silice (contenant 98 % en poids de SiO_2 et $1 \cdot 10^{-5}$ % en poids de Fe_2O_3 , Na_2O), 30 parties en poids de $MoSi_2$ (contenant 75 % en poids de particules ayant une taille inférieure à 5 μm) et 15 parties en poids de Al_2O_3 est appliqué, selon le processus de l'exemple 1, sur un substrat à base de SiO_2 . Le rapport en poids poudre : eau est de 1:3 et la pression de l'air de $1 \cdot 10^5$ Pa (1 atm). On dépose sur le substrat une couche densifiée ayant une épaisseur de 100 μm . Le revêtement est cuit à la température de 1500°C, pendant 15 minutes.

Résultats :

Les compositions de revêtement obtenues sont soumises à un essai de tenue en température, sur une gamme de température de 20°C $\longleftrightarrow$ 1500°C $\longleftrightarrow$ 20°C pendant 30 minutes. Le nombre de cycles est 2. Le coefficient de dilatation thermique est de $2,3 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ et l'émittance n'est pas inférieure à 0,86.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:-

1. Revêtement haute température, monocouche, sur substrat céramique, notamment poreux, caractérisé en ce qu'il comprend un fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice, de l'alumine et un agent d'émittance constitué de MoSi_2 ou Cr_2O_3 , et a la composition en poids suivante :

- fritté de gel : 45 à 55 % ;
- MoSi_2 ou Cr_2O_3 : 25 à 50 % ;
- Al_2O_3 : 5 à 20 %.

2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice présente la composition en poids suivante :

SiO_2 : 88 à 98 % ; B_2O_3 : 2 à 12 %.

3. Revêtement selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le fritté de gel comprend d'environ 1.10^{-4} à environ 1.10^{-5} % en poids de Fe_2O_3 et d'environ 1.10^{-4} à environ 1.10^{-5} % en poids de Na_2O .

4. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une couche densifiée ayant une épaisseur de 70 à 140 μm et une masse volumique maximale de 0,8 g/cm³.

5. Procédé pour munir un substrat céramique, notamment poreux, d'un revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement les étapes consistant à :

- préparer une barbotine d'une poudre constituée de 45 à 55 % en poids de fritté de gel d'émaillage à haute teneur en silice, 25 à 50 % en poids d'agent d'émittance, MoSi_2 ou Cr_2O_3 et 5 à 20 % en poids d'alumine, dans un milieu de dispersion compatible, de préférence de l'eau distillée, avec un rapport en poids de la poudre au milieu de dispersion de 1:1 à 1:5 ;
- appliquer cette barbotine, par pulvérisation sous pression, sur le substrat céramique à revêtir ayant subi un traitement de préparation ;
- sécher la couche ainsi obtenue et la cuire à une

température de 1300 à 1500°C, pendant 15 à 90 minutes.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le substrat céramique comprend un ou plusieurs composés choisis dans le groupe constitué par Al_2O_3 , SiO_2 ,
5 ZrO_2 , SiC et Si_3N_4 .

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que l'agent d'émission présente une teneur d'environ 60 à environ 80 % en poids de particules dont la taille est inférieure à 5 μm .

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la couche de revêtement est appliquée sous une pression d'air de $0,8 \cdot 10^5$ à $1,1 \cdot 10^5$ Pa.