

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2013/034838 A1

(43) Date de la publication internationale  
14 mars 2013 (14.03.2013)

- (51) Classification internationale des brevets :  
C04B 41/89 (2006.01) F01D 5/28 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2012/051964
- (22) Date de dépôt international :  
31 août 2012 (31.08.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1157890 6 septembre 2011 (06.09.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : HE-  
RAKLES [FR/FR]; Les Cinq Chemins, Rue de Touban, F-  
33185 Le Haillan (FR). CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 Rue Michel  
Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DISS, Pas-  
cal [FR/FR]; 49 rue des Graves, F-33185 Le Haillan (FR).  
MONTAGNE, Lionel [FR/FR]; 110 rue du Tilleloy, F-
- (74) Mandataires : JOLY, Jean-Jacques et al.; CABINET  
BEAU DE LOMENIE, 158 Rue de l'Université, F-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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
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, SZ, TZ,  
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR FORMING A SMOOTH GLAZE-LIKE COATING ON A SUBSTRATE MADE OF A CERAMIC MATRIX COMPOSITE MATERIAL CONTAINING SIC, AND PART MADE OF A CERAMIC MATRIX COMPOSITE MATERIAL PROVIDED WITH SUCH A COATING

(54) Titre : PROCÉDE DE FORMATION SUR UN SUBSTRAT EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE CONTENANT DU SIC D'UN REVETEMENT LISSE D'ASPECT GLACE ET PIECE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE MUNIE D'UN TEL REVETEMENT

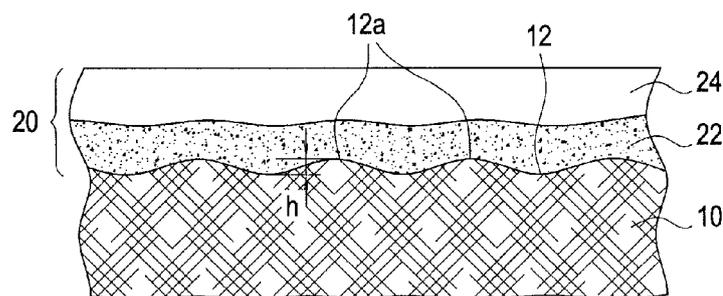


FIG.1

(57) Abstract : The invention relates to a method, including: depositing, onto the entire surface of a substrate, a refractory-cement paste mainly consisting of silica and alumina and mixed with a liquid, the cement paste filling in the hollow portions of the raised pattern of the surface; performing a heat treatment in order to harden the cement after the latter has set and obtain a first layer (22) of refractory-cement coating; depositing, onto the first layer, a slurry consisting of a glass frit suspended in a liquid and mainly consisting of a powder consisting of silica, boron oxide, alumina and at least one alkaline metal oxide; and performing a heat treatment for coating by softening and spreading the glass in order to obtain a second coating layer (24) forming a glaze covering the first layer, the composition of the glass frit being selected so as to form glass having a coating temperature of less than 1100°C and a glass-transition temperature of less than 750°C.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2013/034838 A1

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, **Publiée :**  
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*  
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

---

Le procédé comprend le dépôt sur toute une surface d'un substrat d'une pâte de ciment réfractaire formée d'une poudre principalement constituée de silice et d'alumine et mélangée à un liquide, la pâte de ciment comblant les parties en creux du relief de la surface; la réalisation d'un traitement thermique pour durcir le ciment après prise de celui-ci et obtenir une première couche (22) de revêtement en ciment réfractaire; le dépôt sur la première couche d'une barbotine formée d'une fritte de verre en suspension dans un liquide et constituée principalement de poudre de silice, d'oxyde de bore, d'alumine et d'au moins un oxyde de métal alcalin, et la réalisation d'un traitement thermique de nappage par ramollissement et étalement du verre pour obtenir une deuxième couche de revêtement (24) formant une glaçure recouvrant la première couche, la composition de la fritte de verre étant choisie pour former un verre ayant une température de nappage inférieure à 1100°C et une température de transition vitreuse inférieure à 750°C.

**PROCEDE DE FORMATION SUR UN SUBSTRAT EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE CONTENANT DU SiC D'UN REVETEMENT LISSE D'ASPECT GLACE ET PIECE EN MATERIAU COMPOSITE A MATRICE CERAMIQUE MUNIE D'UN TEL REVETEMENT**

Arrière-plan de l'invention

L'invention concerne la formation d'un revêtement ayant une surface extérieure lisse d'aspect glacé sur un substrat en matériau composite à matrice céramique (CMC) contenant du carbure de silicium (SiC).

L'invention est applicable notamment à des pièces utilisées dans des turbomachines, plus particulièrement des pièces exposées en service à des températures élevées telles que, par exemple, des aubes ou distributeurs de turbine ou des éléments d'arrière-corps de turbomoteurs aéronautiques.

La recherche de rendement plus élevé et d'émissions polluantes plus réduites conduit à envisager, pour des turbomachines, des températures de fonctionnement plus hautes. L'utilisation de matériau CMC à la place d'alliages métalliques a donc été préconisée pour réaliser des pièces de parties chaudes de turbomachines. En effet, les matériaux CMC sont remarquables par leurs propriétés mécaniques qui les rendent aptes à former des pièces structurales et par leur capacité à conserver ces propriétés à des températures élevées. En outre, par rapport à des alliages métalliques, les matériaux CMC ont une masse volumique moindre donc permettent des économies de masse.

Les matériaux CMC sont formés par un renfort fibreux en fibres réfractaires (carbone ou céramique) densifié par une matrice céramique. Les matériaux CMC ici visés sont ceux à matrice céramique contenant du SiC, en particulier ceux dont la matrice céramique est formée principalement de SiC. Des exemples typiques de tels matériaux CMC sont les matériaux C-SiC (renfort en fibres de carbone et matrice SiC), les matériaux SiC-SiC et les matériaux à matrice mixte ou séquencée par exemple des matériaux à matrice mixte C/SiC ou des matériaux à matrice formée de phases SiC alternant avec des phases en carbone pyrolytique (PyC) ou en carbure de bore (B<sub>4</sub>C) ou en un système ternaire Si-B-C.

Les matériaux CMC présentent cependant un aspect de surface ondulé et relativement rugueux qui peut s'avérer incompatible avec les performances aérodynamiques requises pour des pièces de turbomachines. L'ondulation de surface est due au renfort fibreux généralement tissé tandis que la rugosité est liée au mode d'obtention de la matrice, celle-ci étant généralement formée par infiltration chimique en phase gazeuse, ou CVI ("Chemical Vapour Infiltration").

Il a donc été proposé de munir des pièces en CMC d'un revêtement de lissage conférant aux pièces un aspect de surface lisse. Le document WO 2010/112 768 décrit la formation d'un tel revêtement de lissage sous forme d'un verre essentiellement constitué de silice ( $\text{SiO}_2$ ), alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), baryte ( $\text{BaO}$ ) et chaux ( $\text{CaO}$ ) et ayant une température de fusion supérieure ou égale à  $1300^\circ\text{C}$ .

La formation de revêtement de protection vitreux sur un matériau contenant du SiC a été décrite dans d'autres documents.

Ainsi, dans un article de M. Ferraris et al, "Glass coating for SiCf/SiC composites for high-temperature application, Acta Mater. 48 (2000), p. 4721-4724", il est décrit la formation d'un revêtement en un verre essentiellement de type borosilicate (70,4 %  $\text{SiO}_2$ , 2,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 17,5 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{BaO}$ , en % massique) sur un substrat en composite SiC/SiC. Pour éviter la présence de bulles dans le revêtement vitreux, la température à laquelle le verre fondu est nappé sur le substrat est portée jusque environ  $1300^\circ\text{C}$ , la viscosité du verre étant alors suffisamment basse pour faciliter le dégazage.

Dans un article de F. Qian-Gang et al, "Oxidation protective glass coating for SiC coated carbon/carbon composites for application at 1773K, Mat. Lett. 60 (2006), p. 431-434", est étudié un revêtement de protection anti-oxydation en un verre essentiellement de type borosilicate (72-82 %  $\text{SiO}_2$ , 2-5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8-15 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1-3 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2-5 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , en % massique). Les images au microscope électronique à balayage montrent une surface de revêtement avec des trous.

L'article de Cheng et al, "Effect of glass sealing on the oxidation behavior of three-dimensional C/SiC composites in air", Carbon 39 (2001), p. 1127-1133 décrit quant à lui l'utilisation d'un verre borosilicate (55-60 mol%  $\text{SiO}_2$  et 40-45 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) pour former un revêtement de protection auto-cicatrisant sur un composite C-SiC. La température d'auto-

cicatrisation est comprise entre 700°C et 900°C, c'est-à-dire la température à laquelle le ramollissement du verre permet le colmatage de fissures présentes dans le revêtement.

5 Il existe un besoin pour un procédé permettant de former sur un matériau CMC contenant du SiC un revêtement présentant une surface lisse, et avantageusement d'aspect glacé, et étant exempt de défauts, tels que la présence de bulles et de trous. Outre les propriétés thermodynamiques mentionnées plus haut, un tel revêtement présente l'avantage de permettre une détection aisée d'un endommagement même minime  
10 par un impact.

#### Objet et résumé de l'invention

L'invention a pour but de fournir un tel procédé et propose à cet effet un procédé de formation d'un revêtement ayant une surface  
15 extérieure lisse d'aspect glacé sur un substrat en matériau composite à matrice céramique contenant du carbure de silicium, procédé comprenant :

- le dépôt sur une surface du substrat d'une pâte de ciment réfractaire formée d'une poudre principalement constituée de silice et  
20 d'alumine et mélangée à un liquide, la pâte de ciment comblant les parties en creux du relief de la surface pour réduire les irrégularités de celle-ci et recouvrant toute la surface du substrat,

- la réalisation d'un traitement thermique pour durcir le ciment après prise de celui-ci et obtenir une première couche de revêtement en  
25 ciment réfractaire,

- le dépôt sur la première couche de revêtement d'une barbotine formée d'une fritte de verre en suspension dans un liquide, la fritte de verre étant constituée principalement de poudre de silice, d'oxyde de bore, d'alumine et d'au moins un oxyde de métal alcalin, et

30 - la réalisation d'un traitement thermique de nappage par ramollissement et étalement du verre pour obtenir une deuxième couche de revêtement formant une glaçure recouvrant la première couche de revêtement,

- la composition de la fritte de verre étant choisie pour former  
35 un verre ayant une température de nappage inférieure à 1100°C et une température de transition vitreuse inférieure à 750°C.

Un tel procédé est remarquable par les points suivants :

- la première couche de ciment réfractaire constitue une barrière de réaction entre le verre et le SiC du substrat. Une réaction chimique entre le verre et le SiC à la température de nappage du verre est ainsi évitée, cette réaction chimique, par le dégagement gazeux provoqué, étant la source de défauts (bulles, trous) constatés dans l'art antérieur,

5 - le choix d'une composition de verre autorisant son nappage à une température inférieure à 1100°C évite de porter le matériau CMC à une température à laquelle les propriétés mécaniques des fibres formant le renfort fibreux peuvent être affectées, et

10 - le choix d'une composition de verre ayant une température de transition vitreuse inférieure à 750°C permet de conférer au revêtement une capacité d'auto-cicatrisation dès cette température.

Avantageusement, un colorant est ajouté à la barbotine comprenant la fritte de verre. Outre des considérations d'ordre cosmétique, selon sa nature, l'ajout d'un colorant peut apporter des avantages particuliers :

- faciliter la détection d'endommagement même minime, notamment par impact, par un simple examen visuel, et

20 - conférer des propriétés de discrétion, notamment par atténuation de signature infrarouge.

Selon une particularité du procédé, le liquide de la pâte de ciment est choisi parmi : une solution de silicate de sodium, une solution d'acide phosphorique et une solution de monophosphate d'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .

25 Selon une autre particularité du procédé, l'on forme une première couche de revêtement en ciment réfractaire ayant une épaisseur minimale au moins égale à 60  $\mu\text{m}$ .

30 Avantageusement, la fritte de verre est constituée de poudre de granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$ .

Dans un mode particulier de réalisation, la composition de la fritte de verre, en pourcentage molaire, est :

55 % à 65%  $\text{SiO}_2$

10 % à 25 %  $\text{B}_2\text{O}_3$

35 7% à 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

1 % à 12 % d'au moins un oxyde de métal alcalin

1 % à 20 % d'au moins un oxyde choisi parmi  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ .

Avantageusement, la deuxième couche de revêtement formant glaçure a une épaisseur au moins égale à 100  $\mu m$ .

5 Selon un autre de ses aspects, l'invention vise une pièce comprenant un substrat en CMC contenant du SiC et muni d'un revêtement tel qu'il peut être obtenu par le procédé ci-dessus.

Une telle pièce est caractérisée en ce que le revêtement est formé :

10 - d'une première couche de revêtement au contact de la surface du substrat, la première couche de revêtement étant en un ciment réfractaire constitué essentiellement de silice et d'alumine et comblant les parties en creux du relief de la surface pour réduire les irrégularités de celle-ci, et

15 - d'une deuxième couche de revêtement formant une glaçure en un verre constitué principalement d'oxydes de silicium, de bore, d'aluminium et d'au moins un métal alcalin, le verre ayant une température de fusion inférieure à 1100°C et une température de transition vitreuse inférieure à 750°C.

20 Avantageusement, la glaçure contient en outre un colorant.

Avantageusement, la première couche de revêtement en ciment réfractaire a une épaisseur minimale au moins égale à 60  $\mu m$ .

Avantageusement, encore, la deuxième couche de revêtement formant une glaçure a une épaisseur au moins égale à 100  $\mu m$ .

25 Selon un mode particulier de réalisation, la composition du verre de la glaçure en pourcentage molaire, est :

55 % à 65%  $SiO_2$

10 % à 25 %  $B_2O_3$

7 % à 15 %  $Al_2O_3$

30 1 % à 12 % d'au moins un oxyde de métal alcalin

1 % à 20 % d'au moins un oxyde choisi parmi  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ .

### Brève description des dessins

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description faite ci-après, à titre indicatif mais non limitatif. Il y sera fait référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- 5               - la figure 1 est une vue très schématique illustrant le principe de réalisation d'un revêtement sur une pièce en CMC contenant du SiC, selon l'invention ;
- la figure 2 indique des étapes successives d'un mode de mise en œuvre d'un procédé selon l'invention ; et
- 10             - les figures 3 à 5 sont des photographies montrant l'aspect du revêtement obtenu selon plusieurs exemples de mise en œuvre de l'invention.

### Description détaillée de modes de réalisation

15               La figure 1 montre très schématiquement, en coupe, un substrat 10 muni sur une surface 12 d'un revêtement 20.

                  Le substrat 10 est en CMC comprenant un renfort fibreux densifié par une matrice au moins partiellement formée de SiC. Les fibres du renfort peuvent être en carbone ou céramique. Des fibres en  
20             céramique peuvent être en SiC ou en oxyde, par exemple en alumine. La matrice peut être une matrice SiC ou une matrice mixte C-SiC ou une matrice séquencée comprenant des phases en SiC alternant avec des phases en PyC, B<sub>4</sub>C ou Si-B-C. Des procédés de fabrication de tels matériaux CMC à matrice au moins partiellement formée de SiC sont bien  
25             connus. Pour une pièce à fabriquer de forme donnée, une préforme fibreuse ayant une forme correspondant à celle de la pièce est réalisée et la préforme est densifiée par CVI et/ou par voie liquide, c'est-à-dire par un ou plusieurs cycles comprenant une imprégnation par une composition liquide contenant un polymère précurseur de céramique, suivie par la  
30             réticulation et la pyrolyse du précurseur. On pourra se référer notamment aux documents US 5 738 908, US 5 079 039, US 5 246 736 et US 5 965 266.

                  La préforme fibreuse formant le renfort du CMC peut être  
35             obtenue à partir de divers procédés textiles, notamment par drapage de strates fibreuses tissées ou par tissage tridimensionnel ou multicouches. La présence des fils se traduit à la surface 12 du substrat 10 par des

ondulations 12a dont la hauteur h est typiquement de plusieurs centaines de microns. En outre, le substrat présente une rugosité de surface due à la porosité résiduelle de la matrice quel que soit son mode d'obtention, cette rugosité ayant une valeur (variation de niveau de surface) de quelques microns, couramment de 5 à 10 microns.

Le revêtement 20 comprend une première couche de revêtement 22 en ciment réfractaire déposée directement sur la surface 12 du substrat 10 et une deuxième couche de revêtement 24 en verre formant une glaçure et définissant la surface extérieure du revêtement 20. Dans l'exemple illustré, la glaçure 24 est déposée directement sur la première couche 22, mais l'introduction de couches intermédiaires à des fins d'adaptation des coefficients de dilatation est également possible.

La première couche 22 a une fonction d'atténuation des irrégularités de la surface 12 du substrat 10 par comblement au moins partiel des creux formés par les ondulations 12a et de la rugosité de la surface 12. La première couche 22 a en outre une fonction de barrière de réaction pour éviter une réaction chimique entre le verre de la glaçure 24 et le SiC du substrat 10. En effet, sans la présence de la première couche 22, une telle réaction pourrait se produire, en particulier aux températures élevées requises pour assurer un nappage par le verre de la glaçure 24, avec dégagement d'espèces gazeuses pouvant provoquer l'inclusion de bulles ou la formation de trous dans la glaçure 24. La première couche 22 recouvre complètement la surface 12 du substrat et son épaisseur minimale est de préférence au moins égale à 60 microns, typiquement comprise entre 100 microns et 300 microns.

La glaçure 24 a pour fonction de former une surface extérieure lisse d'aspect glacé. La glaçure 24 contribue également à une atténuation supplémentaire des irrégularités de surface, notamment de la rugosité. L'épaisseur de la glaçure est de préférence supérieure à 100 microns, typiquement comprise entre 100 microns et 400 microns. En effet, une épaisseur trop faible peut être insuffisante pour combler efficacement la rugosité résiduelle tandis qu'une épaisseur trop forte peut favoriser l'apparition de craquelures.

Le revêtement 20 peut être obtenu de la façon suivante (figure 2).

Une première étape 200 consiste à appliquer une pâte de ciment réfractaire sur la surface 12 du revêtement 10. La pâte de ciment est obtenue par mélange de poudre et d'un liquide. La poudre est avantageusement formée majoritairement de silice  $\text{SiO}_2$  et d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la composition de la poudre étant de préférence la suivante (en pourcentage molaire) :

75 % à 90 %  $\text{SiO}_2$

10 % à 25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le liquide est une solution par exemple de silicate de sodium avec un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{NaO}_2$  compris de préférence entre 1 et 2. D'autres solutions peuvent être utilisées, par exemple une solution d'acide phosphorique ou de monophosphate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ).

La pâte de ciment est préparée par mélange du véhicule liquide et de la poudre avec une proportion massique liquide/poudre comprise par exemple entre 1 et 2.

Des adjuvants de type organique à caractère plastifiant ou superplastifiant peuvent être ajoutés pour rendre la pâte de ciment plus fluide, par exemple des mélamines ou des sels sulfonés de polycondensés de naphthalène et de formaldéhyde.

L'application de la pâte de ciment sur la surface 12 est réalisée par tout moyen classique connu, par exemple à la spatule, à la brosse ou au pistolet.

Après prise du ciment au bout de plusieurs heures à température ambiante à l'air libre (étape 202), un traitement thermique de durcissement du ciment est réalisé (étape 204). Le traitement thermique est réalisé par exemple à une température comprise entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  pendant une à plusieurs heures. On obtient un ciment réfractaire essentiellement constitué des phases  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ainsi que  $\text{NaAlSiO}_4$  lorsque le liquide utilisé pour la pâte de ciment est une solution d'un composé du sodium tel que du silicate de sodium.

La quantité de pâte de ciment appliquée est choisie pour avoir, après traitement thermique, l'épaisseur de couche de ciment réfractaire souhaitée.

L'étape suivante (206) consiste à appliquer sur la couche de ciment réfractaire une barbotine formée par une fritte de verre en suspension dans un liquide. Le liquide est avantageusement de l'eau,

d'autres liquides pouvant être toutefois utilisés, par exemple une solution d'éthylcellulose à 10% dans du terpinéol. La fritte de verre est obtenue par broyage de verre dont la composition est choisie pour réaliser une glaçure ayant les propriétés souhaitées, notamment :

- 5                   - une température de transition vitreuse de préférence inférieure à 750°C, par exemple comprise entre 600°C et 650°C, la température de transition vitreuse étant celle à partir de laquelle une auto-cicatrisation de la glaçure peut être obtenue par ramollissement du verre qui la constitue,
- 10                   - une température de nappage de préférence inférieure à 1100°C, la température de nappage étant la température à laquelle la fritte de verre doit être portée pour parvenir à une viscosité suffisamment faible permettant son étalement avec une épaisseur sensiblement uniforme, une température de nappage de 1100°C ou plus pouvant
- 15 affecter les propriétés mécaniques des fibres du renfort fibreux du substrat en CMC,
- un coefficient de dilatation thermique de préférence voisin de celui du substrat en CMC contenant SiC, par exemple compris entre  $4.10^{-6}K^{-1}$  et  $5.10^{-6}K^{-1}$ , et
- 20                   - une bonne durabilité chimique, notamment une bonne tenue à l'humidité.

La composition de la fritte de verre, qui est également celle du verre de la glaçure obtenue ensuite, est par exemple la suivante (en pourcentage molaire), à savoir celle d'un verre essentiellement de type alumino-borosilicate :

- 25                   55 % à 65% SiO<sub>2</sub>  
                      10 % à 25 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
                      7 % à 15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
                      1 % à 12 % d'au moins un oxyde de métal alcalin
- 30                   1 % à 20 % d'au moins un oxyde choisi parmi ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, CaO, MgO, BaO.

- Un agent de coloration est éventuellement ajouté pour donner à la glaçure une teinte désirée. Divers agents de coloration connus peuvent être utilisés, par exemple du "bleu de cobalt", du "noir de cobalt" ou de
- 35 l'oxyde de cuivre CuO (coloration verte).

On pourra utiliser un verre disponible dans le commerce ou réaliser un verre par mélange et fusion de ses constituants dans les proportions voulues.

5 Le broyage du verre est réalisé pour avoir une fritte de verre avec une granulométrie inférieure à 100 microns, de préférence inférieure à 40 microns.

L'application de la barbotine est réalisée par tout moyen classique connu, par exemple à la spatule.

10 Après séchage (étape 208) pour élimination du liquide, la température est élevée progressivement pour provoquer un ramollissement et un étalement (nappage) du verre avec un palier à la température de nappage du verre (étape 210). La température de nappage est fonction de la composition du verre, laquelle est choisie pour avoir une température de nappage de préférence inférieure à 1100°C, par  
15 exemple comprise entre 1000°C et 1100°C.

Un refroidissement de préférence lent (étape 212) est ensuite effectué pour figer la glaçure avec le moins possible de contraintes résiduelles. La quantité de fritte de verre déposée est choisie pour avoir, en final, l'épaisseur de glaçure désirée. On obtient alors un revêtement  
20 ayant une surface lisse, d'aspect brillant et éventuellement coloré. Dans le cas de pièces en CMC destinées à être utilisées dans des turbomachines, un tel revêtement confère de bonnes propriétés aérodynamiques tout en permettant une détection aisée de défauts, dus par exemple à des impacts, par simple inspection visuelle. En outre, la coloration peut être  
25 utilisée pour conférer des propriétés particulières, notamment une signature infrarouge atténuée.

Des exemples de réalisation de revêtements selon l'invention seront maintenant décrits. Dans tous les exemples, le substrat est en CMC de type SiC/SiC avec un renfort en fils de fibres SiC tissés par tissage  
30 multi-couches et une matrice SiC obtenue par CVI.

### Exemple 1

Une pâte de ciment réfractaire a été préparée en mélangeant une poudre formée par un mélange de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec un rapport  
35 molaire SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égal à environ 1/8, avec un liquide constitué d'une

solution de silicate de sodium avec un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à environ 3/2. La proportion massique liquide/poudre était d'environ 1,5.

La pâte de ciment a été appliquée à la spatule sur une surface du substrat, l'épaisseur ayant été choisie pour obtenir une couche de  
5 ciment réfractaire finale d'épaisseur minimale égale à 100 microns environ.

L'ensemble substrat/pâte de ciment a été laissé à l'air à température ambiante pendant 24 h environ pour assurer la prise du ciment.

Un traitement thermique a ensuite été effectué à 600°C environ  
10 sous air, et pendant 2 h environ.

Une fritte de verre a été obtenue par broyage d'un verre ayant la composition suivante, en pourcentage molaire, hors éventuelles impuretés :

15            56 % environ  $\text{SiO}_2$   
              21 % environ  $\text{B}_2\text{O}_3$   
              11 % environ  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
              5 % environ  $\text{CaO}$   
              5 % environ  $\text{BaO}$  et  
              2 % environ  $\text{K}_2\text{O}$

20            Le broyage a été réalisé pour avoir une granulométrie inférieure à 40 microns environ.

Une barbotine formée par la fritte de verre en suspension dans de l'eau distillée a été étalée à la spatule sur la couche de revêtement en  
25 ciment réfractaire, la quantité de fritte de verre apportée ayant été choisie pour obtenir une épaisseur finale de glaçure de 300 microns environ.

Après séchage, la température a été élevée progressivement jusqu'à 1000°C environ et y a été maintenue pendant 15 min environ pour assurer un étalement sensiblement uniforme du verre.

30            Après refroidissement lent sous air, un revêtement a été obtenu qui présente une surface extérieure lisse, brillante et exempte d'ondulations.

### Exemple 2

Il a été procédé comme dans l'exemple 1 mais avec une fritte de verre ayant la composition suivante, en pourcentage molaire, hors éventuelles impuretés :

5	62 % environ $\text{SiO}_2$
	12 % environ $\text{B}_2\text{O}_3$
	4 % environ $\text{Al}_2\text{O}_3$
	6 % environ $\text{ZnO}$
	7 % environ $\text{CaO}$
10	5 % environ $\text{NaKO}$
	4 % environ $\text{ZrO}_2$

En outre, pour le traitement thermique de nappage de la couche de ciment réfractaire par la glaçure, le substrat muni de la couche de ciment réfractaire et de la fritte de verre a été introduit directement dans un four à  $1000^\circ\text{C}$  avec maintien à cette température pendant 15 min environ et refroidissement lent contrôlé à  $-2^\circ\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  environ.

La figure 3 montre la surface de la couche de ciment réfractaire avant application de la glaçure et la figure 4 montre la surface de la glaçure. On constate que les ondulations de surface encore visibles à la surface de la couche de ciment réfractaire ont pratiquement disparu après application de la glaçure. L'observation au microscope électronique à balayage montre une amplitude d'ondulation moyenne de 16 microns environ à comparer avec une valeur de 355 microns mesurée sur le substrat de départ.

La durabilité chimique du verre a été testée par la méthode du Soxhelt qui permet de simuler la lixiviation du verre, en utilisant de l'eau à la température de  $100^\circ\text{C}$  en circuit fermé selon la norme 150 16797 : 2004. Après 800 h, la perte de masse mesurée n'a été que de 0,8 % en valeur relative.

### Exemple 3

Il a été procédé comme dans l'exemple 2 mais en ajoutant du bleu de cobalt à la barbotine dans une proportion massique de 5 % par rapport à la masse de barbotine constituée par la fritte de verre et l'eau.

On a obtenu un revêtement de couleur bleue ayant une surface extérieure lisse d'aspect glacé.

Exemple 4

5 Il a été procédé comme dans l'exemple 3 mais en remplaçant le bleu de cobalt par du noir de cobalt.

La figure 5 montre le revêtement obtenu de couleur noire ayant une surface extérieure lisse et d'aspect glacé.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un revêtement ayant une surface  
extérieure lisse d'aspect glacé sur un substrat en matériau composite à  
5 matrice céramique contenant du carbure de silicium, caractérisé en ce qu'il  
comprend :

- le dépôt sur une surface du substrat d'une pâte de ciment  
réfractaire formée d'une poudre principalement constituée de silice et  
d'alumine et mélangée à un liquide, la pâte de ciment comblant les parties  
10 en creux du relief de la surface pour réduire les irrégularités de celle-ci et  
recouvrant toute la surface du substrat,

- la réalisation d'un traitement thermique pour durcir le ciment  
après prise de celui-ci et obtenir une première couche de revêtement en  
ciment réfractaire,

15 - le dépôt sur la première couche de revêtement d'une  
barbotine formée d'une fritte de verre en suspension dans un liquide, la  
fritte de verre étant constituée principalement de poudre de silice, d'oxyde  
de bore, d'alumine et d'au moins un oxyde de métal alcalin, et

- la réalisation d'un traitement thermique de nappage par  
20 ramollissement et étalement du verre pour obtenir une deuxième couche  
de revêtement formant une glaçure recouvrant la première couche de  
revêtement,

- la composition de la fritte de verre étant choisie pour former  
un verre ayant une température de nappage inférieure à 1100°C et une  
25 température de transition vitreuse inférieure à 750°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'un  
colorant est ajouté à la barbotine.

30 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2,  
caractérisé en ce que le liquide de la pâte de ciment est choisi parmi : une  
solution de silicate de sodium, ou une solution d'acide phosphorique ou de  
monophosphate d'aluminium ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que l'on forme une première couche de revêtement en ciment réfractaire ayant une épaisseur minimale au moins égale à 60  $\mu\text{m}$ .

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fritte de verre est constituée de poudre de granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$ .

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition de la fritte de verre, en pourcentage molaire, est

55 % à 65%  $\text{SiO}_2$

10 % à 25 %  $\text{B}_2\text{O}_3$

7 % à 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

15 1 % à 12 % d'au moins un oxyde de métal alcalin

1 % à 20 % d'au moins un oxyde choisi parmi  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ .

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la deuxième couche de revêtement formant glaçure a une épaisseur au moins égale à 100  $\mu\text{m}$ .

25 8. Pièce comprenant un substrat en matériau composite à matrice céramique contenant du carbure de silicium muni sur une surface d'un revêtement ayant une surface extérieure lisse d'aspect glacé, caractérisée en ce que le revêtement est formé :

30 - d'une première couche de revêtement au contact de la surface du substrat, la première couche de revêtement étant en un ciment réfractaire constitué essentiellement de silice et d'alumine et comblant les parties en creux du relief de la surface pour réduire les irrégularités de celle-ci, et

35 - d'une deuxième couche de revêtement formant une glaçure en un verre constitué principalement d'oxydes de silicium, de bore, d'aluminium et d'au moins un métal alcalin, le verre ayant une température de fusion inférieure à 1100°C et une température de transition vitreuse inférieure à 750°C.

9. Pièce selon la revendication 8, caractérisée en ce que la glaçure contient en outre un colorant.

5                    10. Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisée en ce que la première couche de revêtement en ciment réfractaire a une épaisseur minimale au moins égale à 60  $\mu\text{m}$ .

10                   11. Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée en ce que la deuxième couche de revêtement formant une glaçure a une épaisseur au moins égale à 100 $\mu\text{m}$ .

15                   12. Pièce selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée en ce que la composition du verre de la glaçure en pourcentage molaire, est :

55 % à 65%  $\text{SiO}_2$

10 % à 25 %  $\text{B}_2\text{O}_3$

7 % à 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

1 % à 12 % d'au moins un oxyde de métal alcalin

20                   1 % à 20 % d'au moins un oxyde choisi parmi  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ .

1/2

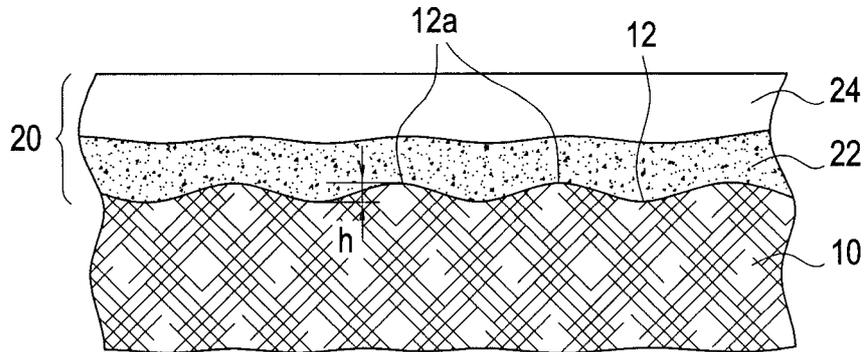


FIG.1

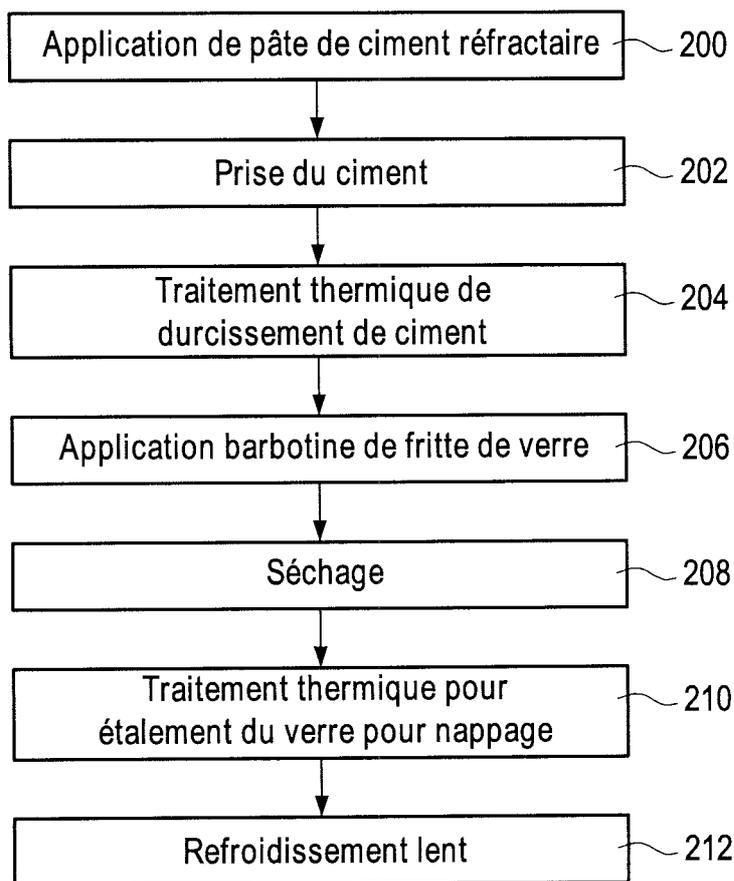
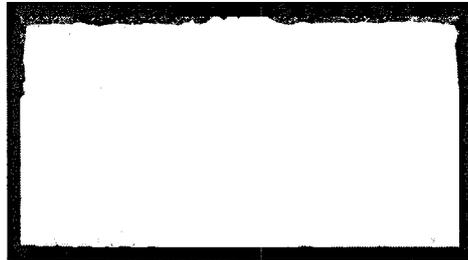


FIG.2

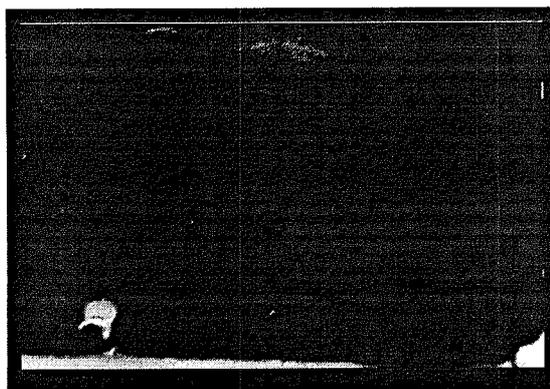
2/2



**FIG.3**



**FIG.4**



**FIG.5**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2012/051964

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C04B41/89 F01D5/28  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C04B F01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/112768 A1 (SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR]; SNECMA [FR]; BOUILLON ERIC [FR]; EBERLI) 7 October 2010 (2010-10-07) cited in the application claims <p style="text-align: center;">-----</p>	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.
  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search  <b>7 November 2012</b>	Date of mailing of the international search report  <b>16/11/2012</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Rosenberger, Jürgen</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051964

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010112768	A1	07-10-2010	
		CA 2757387 A1	07-10-2010
		CN 102448910 A	09-05-2012
		EP 2414305 A1	08-02-2012
		FR 2944010 A1	08-10-2010
		JP 2012522714 A	27-09-2012
		KR 20110136871 A	21-12-2011
		US 2012063912 A1	15-03-2012
		WO 2010112768 A1	07-10-2010
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051964

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B41/89 F01D5/28 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B F01D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2010/112768 A1 (SNECMA PROPULSION SOLIDE [FR]; SNECMA [FR]; BOUILLON ERIC [FR]; EBERLI) 7 octobre 2010 (2010-10-07) cité dans la demande revendications -----	1-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 novembre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/11/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rosenberger, Jürgen

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051964

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2010112768 A1	07-10-2010	CA 2757387 A1	07-10-2010
		CN 102448910 A	09-05-2012
		EP 2414305 A1	08-02-2012
		FR 2944010 A1	08-10-2010
		JP 2012522714 A	27-09-2012
		KR 20110136871 A	21-12-2011
		US 2012063912 A1	15-03-2012
		WO 2010112768 A1	07-10-2010
-----			