



(11) **EP 2 935 641 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
22.07.2020 Bulletin 2020/30

(21) Numéro de dépôt: **13811188.5**

(22) Date de dépôt: **17.12.2013**

(51) Int Cl.:
C23C 4/12 (2016.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2013/076934

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2014/095887 (26.06.2014 Gazette 2014/26)

(54) **PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT D'UN SUBSTRAT PAR UN MATÉRIAU ABRADABLE CÉRAMIQUE**
VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINES SUBSTRATS MIT EINEM ABREIBBAREN
KERAMISCHEN MATERIAL
PROCESS FOR COATING A SUBSTRATE WITH AN ABRADABLE CERAMIC MATERIAL

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **18.12.2012 FR 1262250**

(43) Date de publication de la demande:
28.10.2015 Bulletin 2015/44

(73) Titulaire: **Commissariat à l'Énergie Atomique**
et aux Énergies Alternatives
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **QUET, Aurélie**
37000 Tours (FR)
• **BIANCHI, Luc**
F-37260 Artannes Sur Indre (FR)

(74) Mandataire: **Brevalex**
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A2- 2 067 872 CN-A- 102 005 254
FR-A1- 2 900 351 US-A1- 2010 015 350

EP 2 935 641 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] L'invention concerne un procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat par au moins un composé céramique.

[0002] Le domaine technique de l'invention peut être défini, notamment, comme celui du revêtement de substrats par un matériau abrasable, et plus particulièrement du revêtement de substrats par un matériau abrasable céramique.

[0003] Les revêtements en un matériau abrasable céramique trouvent principalement leur utilité dans des dispositifs dans lesquels des pièces mobiles doivent se trouver au plus près de pièces fixes.

[0004] Ainsi, le dépôt d'un revêtement en un matériau abrasable céramique tel que celui réalisé selon l'invention permet, lorsque le revêtement est mis en contact avec une pièce mobile, d'user celui-ci de manière préférentielle à la pièce mobile.

[0005] De ce fait, l'invention est susceptible de trouver son application, de manière générale, dans le domaine de l'ingénierie mécanique, et plus particulièrement dans le domaine de la conception aéronautique, comme par exemple, pour la protection de l'intégrité de l'état de surface de pièces fixes de turboréacteurs, telles que des compresseurs basse et haute pression, des turbines ou encore des stators.

[0006] Les références situées entre crochets ([]) renvoient à la liste des références bibliographiques qui est présentée à la suite de l'exposé détaillé d'un mode de réalisation particulier de l'invention.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0007] De manière générale, lorsqu'un appareillage est en fonctionnement, il arrive que certains éléments d'appareillage soient amenés à entrer en contact de manière accidentelle et à une vitesse non négligeable, entraînant alors une usure de ces éléments, par exemple par abrasion, voire même rendant ceux-ci et l'appareillage inutilisables. Ces éléments peuvent par exemple être un élément fixe et un élément mobile, ou encore deux éléments mobiles et chacun en mouvement.

[0008] Pour remédier à ce problème, le dépôt, sur un substrat, d'un revêtement comprenant au moins une couche d'un matériau abrasable, ou plus simplement le dépôt d'un « revêtement abrasable », est une technique fréquemment mise en œuvre dans des domaines tels que l'ingénierie mécanique et la conception aéronautique.

[0009] Par revêtement abrasable, matériau abrasable, on entend généralement que ce revêtement ou matériau s'use de façon préférentielle par rapport à la pièce située en vis-à-vis, est susceptible d'être usiné facilement par des pièces mobiles.

[0010] De tels revêtements sont, par exemple, utilisés

au sein de turbocompresseurs automobiles, ou encore au niveau des parois de turbines terrestres et de turbines à gaz de moteurs aéronautiques.

[0011] Dans ce dernier exemple, la fonction du revêtement abrasable est la constitution de joints dynamiques, qui permettent de minimiser le jeu existant entre le sommet des aubes rotatives et le carter du compresseur ou de l'anneau de turbine.

[0012] Ainsi, le revêtement, qui est déposé sur un élément fixe de turbine, le stator, s'use lors d'un contact avec le sommet des aubes, que ce dernier se produise lors des tours de rodage du rotor ou bien en cas de contact accidentel durant le service. L'existence de ce revêtement permet alors de favoriser un fonctionnement optimal des turboréacteurs, à jeu réduit et sans endommager la structure des aubes.

[0013] Afin de pouvoir être appliqué sur de tels éléments, un revêtement doit satisfaire aux exigences suivantes :

- une capacité à s'user facilement, ce qui se traduit par une faible cohésion structurale, par exemple pour ne pas endommager le sommet des aubes ;
- un mécanisme d'usure graduelle, afin de permettre une bonne durée de vie du revêtement ;
- une résistance à l'érosion générée par les flux de gaz à haute pression, par exemple les flux de gaz de combustion, et les flux de particules circulant à des vitesses élevées ;
- une résistance à des températures élevées, typiquement supérieures à 1 000 degrés Celsius (°C), avec conservation des propriétés mécaniques du revêtement, mais également une résistance à des phénomènes chimiques tels que l'oxydation et la corrosion.

[0014] On connaît un certain nombre de techniques permettant de réaliser des revêtements présentant de telles propriétés.

[0015] Ces propriétés peuvent notamment être obtenues, selon les documents [1] de Cowden *et al.* et [2] de Rigney *et al.*, en associant au sein du revêtement, des éléments tels que :

- une matrice métallique, par exemple réalisée en un superalliage tel que CoNiCrAlY (qui est obtenu en associant un alliage nickel-chrome et un alliage cobalt-aluminium-yttrium), ou une matrice céramique, telle que l'oxyde de zirconium(IV) stabilisé à l'oxyde d'yttrium(III) qui est encore noté YSZ (ou « *yttria-stabilised zirconia* » selon la terminologie anglaise). Cette matrice confère une résistance à l'oxydation et une intégrité mécanique aux températures élevées définies plus haut, ce qui permet ainsi d'assurer un compromis entre le caractère abrasable et la résistance à l'érosion ;
- une porosité importante localisée dans la partie externe du revêtement abrasable, susceptible d'interagir avec les sommets des aubes. Une porosité im-

portante permet de rendre le revêtement suffisamment friable pour favoriser une usure de celui-ci au moment du contact avec le sommet des aubes. Rappelons que la porosité du revêtement est définie par le pourcentage du volume du revêtement occupé par les évidements ou « pores » ; et

- éventuellement, un lubrifiant solide céramique, tel que le nitrure de bore (BN) ou encore le graphite, afin de limiter l'échauffement généré lors du passage des aubes.

[0016] Une technique souvent utilisée pour la réalisation de revêtements abrasables est la projection thermique. Plusieurs procédés de projection thermique sont notamment utilisés en laboratoire de recherche et dans l'industrie pour la réalisation, sur des substrats très divers en termes de nature et de forme, de dépôts de matériaux céramiques, métalliques, polymères, mais également des combinaisons de ceux-ci.

[0017] Les revêtements réalisés par projection thermique peuvent être obtenus à partir de composés à déposer ou de précurseurs de composés à déposer, ces composés ou précurseurs pouvant se présenter :

- sous forme solide, par exemple sous la forme de particules solides qui présentent une taille moyenne de particules typiquement comprise entre 5 et 100 micromètres (μm), ou encore de particules agglomérées à l'échelle nanométrique ; ou bien
- sous forme gazeuse ou sous forme liquide, par exemple sous la forme de solutions, de suspensions, ou encore de sols colloïdaux des composés ou précurseurs des composés comme décrits dans le document [3].

[0018] Dans cette technique, les composés ou précurseurs de composés entrant dans la constitution du revêtement sont injectés dans une source de chaleur qui est produite par un gaz de projection, par exemple un mélange d'un gaz combustible et d'un gaz comburant ou un gaz ionisé de type plasma. Les particules solides qui sont introduites ou générées au sein de la flamme sont fondues de manière partielle ou totale, puis accélérées vers un substrat pour former, sur la surface de celui-ci, un revêtement par empilement de particules solides et de particules fondues encore appelées « lamelles » (ou « splats » en terminologie anglaise).

[0019] L'application des techniques de projection thermique à la réalisation de revêtements abrasables permet de générer deux types de revêtement.

[0020] Un premier type de revêtement, très poreux, peut être réalisé en incluant des particules non fondues dans le revêtement.

[0021] Toutefois, ce type de revêtement, qui s'avère être difficilement reproductible, ne présente pas de propriétés satisfaisantes pour une utilisation en tant que revêtement abrasable, à savoir une tenue mécanique correcte et une porosité supérieure ou égale à 20 pour cent

(%). En effet, la projection thermique de particules solides qui présentent une taille moyenne de particules supérieure à $5\ \mu\text{m}$, par exemple par projection plasma, permet d'atteindre de façon classique que des porosités comprises entre 5 et 20%.

[0022] Un second type de revêtement, plus dense, peut être obtenu, la porosité étant alors générée par l'introduction de particules solides sacrificielles, de nature organique ou céramique au sein du revêtement.

[0023] Ainsi, le document [4] de Clingman *et al.* décrit un procédé de réalisation d'un revêtement abrasable pour des éléments de turbomachines, tels qu'un compresseur ou une virole de turbine. Le revêtement est constitué d'une matrice d'oxyde de zirconium(IV) stabilisé par un oxyde choisi parmi l'oxyde d'yttrium(III) (Y_2O_3), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de calcium (CaO), dans laquelle sont dispersées des particules d'un polyester aromatique cristallin aisément décomposable à une température supérieure à environ 500°C . La porosité du revêtement obtenu par ce procédé est évaluée entre 20 et 33%.

[0024] De manière similaire, le document [5] de Vine *et al.* décrit la possibilité d'associer, au sein d'une matrice de YSZ, des particules solides de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et des particules d'un lubrifiant solide, tel que le carbure de silicium (SiC) ou le nitrure de bore, pour la conception d'un revêtement abrasable présentant une porosité comprise entre 20 et 35%.

[0025] Le document [6] de Rangaswamy *et al.* décrit quant à lui un revêtement abrasable pour des éléments de turbines à gaz, comprenant une matrice constituée par un métal ou un mélange de métaux choisi(s) parmi l'aluminium, le cobalt, le cuivre, le fer, le nickel et le silicium, un lubrifiant solide tel que le fluorure de calcium (CaF_2), le disulfure de molybdène (MoS_2) ou le nitrure de bore, et un agent porogène se présentant sous la forme de particules solides de graphite ou d'un polymère, tel qu'un polyimide aromatique ou un polyester choisi parmi un homopolylester de *p*-oxy-benzoyl et un ester de poly(*p*-oxybenzoylméthyle).

[0026] La porosité au sein des revêtements du second type peut encore être générée en combinant l'inclusion de particules céramiques et la création d'un réseau de cavités sur la surface du revêtement après projection thermique.

[0027] Ainsi, le document [7] de Le Biez *et al.* décrit un revêtement abrasable pour des éléments de turbines à gaz, comprenant une matrice d'un alliage nickel-chrome-aluminium dans lequel des billes creuses en un matériau silico-alumineux sont dispersées. Un réseau de cavités est usiné sur la surface du revêtement, qui présente alors une porosité au moins égale à 40%.

[0028] Si les procédés décrits dans les documents [4], [5], [6] et [7] permettent d'obtenir des revêtements présentant des porosités supérieures à 20%, et qui peuvent donc être utilisés en tant que revêtements abrasables, ces procédés mettent toutefois en œuvre la projection thermique conjointe de matériaux aux propriétés thermi-

ques très différentes. Par exemple, dans le document [4], la température de fusion de l'oxyde de zirconium(IV) est de 2 715°C à pression ambiante, alors que celle du polymère constituant les particules solides qui sont dispersées dans le revêtement est d'environ 500°C à la même pression, causant alors une inhomogénéité du revêtement réalisé.

[0029] Le document [8] de Pettit, Jr. *et al.* propose, pour résoudre ce problème d'inhomogénéité, un procédé de réalisation d'un revêtement abrasable destiné à des éléments de turbomachines, qui met en œuvre une projection plasma et qui exploite les différentes zones de température du jet thermique :

- dans la partie centrale du jet thermique sont injectées des particules d'un alliage nickel-chrome ou MCrAlY, M étant choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer et les mélanges de ceux-ci ; et
- dans la partie périphérique du jet thermique sont injectées des particules solides d'un polymère organique tel que le PMMA (Lucite®, société DuPont),

la température à l'intérieur de la partie périphérique du jet thermique étant très inférieure à celle à l'intérieur de la partie centrale du jet.

[0030] Des procédés de revêtement par un matériau abrasable entièrement céramique ont encore été mis au point.

[0031] Ainsi, le document [9] de Lima *et al.* décrit un procédé de préparation d'un revêtement pour des éléments tels que des compresseurs ou des chambres de combustion, qui comprend la projection thermique de particules céramiques de YSZ se présentant sous la forme d'agglomérats de taille nanométrique. Dans ce document, les paramètres de projection sont contrôlés de manière à ce que les particules, une fois déposées sur le substrat à revêtir, forment des agglomérats poreux de taille micrométrique et constitués de particules de YSZ non fondues et incluses dans une matrice de particules de YSZ fondues.

[0032] Le document [10] de Allen décrit, quant à lui, un procédé de réalisation d'un revêtement abrasable pour des éléments tels que des tronçons de virole de turbine. Ce procédé comprend la projection thermique d'une suspension aqueuse comprenant un précurseur d'un matériau céramique, par exemple YSZ, et un lubrifiant se présentant sous forme solide, choisi parmi le trichlorure de bore, l'urée, la guanidine et d'autres composés azotés organiques.

[0033] Par rapport aux documents [4] à [8], les procédés décrits dans les documents [9] et [10] permettent à la fois de s'affranchir de l'inhomogénéité due à des matériaux possédant des températures de fusion très différentes, et de supprimer le traitement thermique final qui est nécessaire pour éliminer les particules polymériques et organiques utilisées pour créer la porosité.

[0034] Au surplus, un revêtement en un matériau abrasable entièrement céramique permet d'atteindre des

températures de fonctionnement élevées, typiquement supérieures à 1000°C, qui sont fréquemment atteintes dans des domaines tels que l'aéronautique.

[0035] Toutefois, certaines limitations peuvent être notées, comme par exemple :

- la nécessité d'un contrôle précis des paramètres de projection, comme la température dans le procédé décrit dans le document [9], afin d'obtenir une structure bimodale associant des particules solides céramiques non fondues et fondues ; ou encore
- la nécessité d'utiliser un lubrifiant se présentant sous forme solide, comme le nitrure de bore dans le procédé décrit dans le document [10], afin de diminuer le coefficient de frottement au sein du revêtement.

[0036] Les inventeurs se sont donc fixé pour but de mettre au point un procédé de préparation d'un revêtement qui réponde aux critères énoncés ci-dessus pour pouvoir être utilisé en tant que revêtement abrasable, à savoir notamment : une aptitude à être facilement abrasé tout en présentant un mécanisme d'usure lent ainsi qu'une résistance à l'érosion et aux températures élevées tout en conservant des propriétés mécaniques convenables. Typiquement, un tel revêtement doit présenter une porosité supérieure ou égale à 20%, tout en présentant une épaisseur et une structure homogènes.

[0037] Le but de la présente invention est aussi de fournir un tel procédé qui soit simple, fiable, facile à mettre en œuvre, et évite notamment l'utilisation d'additifs.

[0038] Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de préparation d'un revêtement abrasable qui ne présente pas les inconvénients, défauts et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0039] Ces buts et d'autres encore sont atteints par l'invention qui propose, en premier lieu, un procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat par au moins une couche (abrasable) comprenant au moins un composé céramique, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) une injection simultanée :

- de particules solides de n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ par un premier moyen d'injection, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, et au moins 90% en nombre des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ présentant une plus grande dimension supérieure à 5 μm et inférieure à 100 μm ; et
- d'une phase liquide par un deuxième moyen d'injection, la phase liquide comprenant un solvant, des particules solides de p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou au moins un précurseur

des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, et au moins 90% en nombre des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ présentant une plus grande dimension inférieure ou égale à 5 μm ,

dans un jet thermique, moyennant quoi, un mélange des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide est obtenu dans le jet thermique ; puis

b) une projection du jet thermique, qui contient le mélange des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide, sur ladite surface du substrat, moyennant quoi, la couche comprenant au moins un composé céramique est constituée sur ladite surface;

éventuellement, l'enchaînement des étapes a) et b) est répété une ou plusieurs fois.

[0040] Ainsi, le procédé de l'invention se fonde sur le constat des inventeurs, selon lequel la projection thermique d'un mélange obtenu par une injection simultanée dans le jet thermique de :

- n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ qui se présentent sous la forme de particules solides (présentant une taille de particules judicieusement choisie) de ces composés ; et
- p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ qui se présentent sous la forme de particules solides (présentant également une taille de particules judicieusement choisie et différente de celle des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$) comprises dans une phase liquide,

permet l'obtention d'un revêtement qui présente des propriétés optimales, notamment en termes de porosité, pour une utilisation en tant que revêtement abrasable.

[0041] Le procédé de l'invention se distingue de l'art antérieur car il combine les avantages procurés d'une part, par l'injection en voie sèche de particules solides de n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ dans un jet thermique et, d'autre part, par l'injection simultanée d'une phase liquide véhiculant des particules solides de p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$. Les conditions opératoires générales et préférées du procédé de l'invention sont exposées ci-après.

[0042] On précise également, dans ce qui suit, la définition de certains des termes utilisés pour décrire l'invention.

[0043] Selon l'invention, le substrat peut être organique, inorganique ou mixte, c'est-à-dire qu'une même surface du substrat, notamment la surface à revêtir par le procédé selon l'invention, peut être à la fois organique et inorganique.

[0044] Avantagusement, le substrat supporte les

conditions opératoires du procédé de l'invention.

[0045] Avantagusement, le substrat est constitué d'au moins un matériau choisi parmi les semi-conducteurs, tels que le silicium ; les polymères organiques, tels que les polyméthacrylates de méthyle (PMMA), les polycarbonates (PC), les polystyrènes (PS), les polypropylènes (PP) et les polychlorures de vinyle (PVC) ; les métaux tels que l'aluminium, le titane, le nickel, le tungstène, le molybdène ; les alliages de métaux tels que les alliages NiAl, TiAl, TiAlV, les aciers, les superalliages tels que les alliages MCrAlY (avec $M = \text{Fe, Ni, Co, Ni/Co}$) ; les verres ; les oxydes minéraux, par exemple en couche, tels que, par exemple, la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de zirconium(IV) (ZrO_2), l'oxyde de titane(IV) (TiO_2), l'oxyde de tantale(V) (Ta_2O_5) ou encore l'oxyde de magnésium (MgO) ; les carbures, borures, nitrures ; les substrats carbonés ; et les matériaux composites ou mixtes comprenant plusieurs de ces matériaux.

[0046] Mieux encore, le substrat est constitué de d'un alliage TiAlV (alliage de titane, d'aluminium et de vanadium), par exemple de TiAl_6V (alliage composé de 90% en masse de Ti, 6% en masse d'aluminium et 4% en masse de vanadium).

[0047] Préalablement au revêtement du substrat par au moins une couche par le procédé selon l'invention, la surface du substrat que l'on souhaite revêtir est éventuellement préparée et/ou nettoyée afin d'éliminer les contaminants organiques et/ou inorganiques qui seraient susceptibles d'empêcher le dépôt, voire la fixation, du revêtement sur la surface, et afin d'améliorer l'adhérence du revêtement.

[0048] Le procédé de préparation de la surface peut consister en la création d'une rugosité de surface par sablage.

[0049] Le procédé de nettoyage utilisé dépend de la nature du substrat et peut être réalisé par une ou plusieurs technique(s) choisie(s) parmi les techniques physiques, chimiques et mécaniques connues de l'homme du métier.

[0050] De manière non limitative, le procédé de nettoyage peut être réalisé, par exemple, par une technique choisie parmi l'immersion dans un solvant organique, le nettoyage lessiviel, le décapage acide et la combinaison de deux ou plus de ces techniques, cette ou ces techniques pouvant en outre être assistées par les ultrasons.

[0051] Le nettoyage peut éventuellement être suivi d'un rinçage à l'eau de ville, puis d'un rinçage à l'eau désionisée, les rinçages étant éventuellement suivis d'un séchage par une technique choisie parmi la technique de « lift-out », une pulvérisation d'alcool, un jet d'air comprimé, un jet d'air chaud, ou des rayons infrarouges.

[0052] Dans le cadre de la présente invention, on précise que l'expression « élément chimique » désigne un élément du tableau périodique des éléments chimiques, encore connu sous les noms de classification périodique des éléments ou tableau de Mendeleïev, tandis que l'expression « composé chimique » désigne une molécule ou un composé ionique formé d'au moins deux éléments

chimiques différents.

[0053] Dans le cadre de la présente invention, la définition de l'expression « composé céramique » n'est pas rappelée et est bien connue d'un homme du métier.

[0054] Parmi les composés céramiques pouvant entrer dans la composition des couches préparées par le procédé selon l'invention, on peut notamment citer :

- les oxydes, tels que les oxydes simples de métal (par exemple, un oxyde d'aluminium ou encore un oxyde de zirconium) ou encore les oxydes mixtes de métal (par exemple, un silicate de métal ou encore un zirconate de métal) ;
- les non-oxydes, tels que par exemple, les carbures, borures, nitrures, de métaux tels que le tungstène, le magnésium, le platine, le silicium, le zirconium, l'hafnium, le tantale ou encore le titane ; ou encore
- les céramiques composites, définies généralement comme étant une combinaison d'un ou plusieurs oxydes et d'un ou plusieurs non-oxydes, tels que ceux cités ci-dessus.

[0055] À cet égard, on précise que les termes « métal » et « métallique » se réfèrent aux éléments qui sont classiquement considérés comme des métaux dans la classification périodique des éléments, en particulier les éléments de transition (comme, par exemple, le titane, le zirconium, le niobium, l'yttrium, le vanadium, le chrome, le cobalt et le molybdène), les autres métaux (comme l'aluminium, le gallium, le germanium et l'étain), les lanthanides et les actinides. Ces termes se réfèrent également aux éléments métalloïdes comme, par exemple, le silicium.

[0056] Conformément à l'invention, le procédé comprend, dans l'étape a), l'injection simultanée de particules solides de n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ convenablement choisis, et d'une phase liquide comprenant un solvant, des particules solides de p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ convenablement choisis.

[0057] Ainsi, de manière avantageuse, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ comporte au moins un élément choisi dans la classification périodique des éléments parmi les éléments de transition, les métalloïdes et les lanthanides.

[0058] De manière encore plus avantageuse, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les oxydes, les silicates et les zirconates d'au moins un élément choisi dans la classification périodique des éléments parmi les éléments de transition, les métalloïdes et les lanthanides.

[0059] Mieux encore, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les oxydes simples, les silicates et les zirconates d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le silicium, le titane, le strontium, le zirconium, le

baryum, l'hafnium et les éléments de la famille des « terres rares » telle que définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (cf. **[11]**), c'est-à-dire le scandium, l'yttrium et les lanthanides.

[0060] Avantageusement, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les composés céramiques qui sont usuellement utilisés dans la composition de barrières thermiques comme, par exemple :

- un oxyde simple d'un élément choisi parmi le zirconium (par exemple l'oxyde de zirconium(IV) (ZrO_2)), l'hafnium (par exemple l'oxyde d'hafnium(IV) (HfO_2)), le scandium (par exemple l'oxyde de scandium(III) (Sc_2O_3)), l'yttrium (par exemple l'oxyde d'yttrium(III) (Y_2O_3)) et les lanthanides, les oxydes simples de zirconium et d'hafnium pouvant être stabilisés par un oxyde d'yttrium (par exemple Y_2O_3 , qui permet de préparer l'oxyde YSZ déjà cité plus haut en présence de ZrO_2) ;
- un silicate d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium (par exemple la mullite), l'yttrium, le scandium et les lanthanides, le silicate pouvant être dopé par au moins un oxyde d'au moins un élément de la deuxième colonne de la classification périodique des éléments (ou élément de la famille des « alcalino-terreux ») ;
- un zirconate d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le scandium et les lanthanides, le zirconate étant choisi parmi ceux qui cristallisent selon une structure pyrochlore (par exemple le zirconate de lanthane ($La_2Zr_2O_7$), le zirconate de gadolinium ($Gd_2Zr_2O_7$), le zirconate de niobium ($Nb_2Zr_2O_7$)) ou selon une structure pérovskite (par exemple les zirconates de strontium ($SrZrO_3$) et de baryum ($BaZrO_3$)) ;

et les mélanges de ces composés céramiques.

[0061] On précise que l'on désigne, par l'expression « particule solide », une particule se présentant sous forme solide, à une pression et une température ambiantes, la température ambiante étant définie comme étant la température à laquelle la particule se situe lorsque celle-ci n'est soumise, ni à un refroidissement, ni à un chauffage quelconque. La température ambiante est généralement de 15 à 30°C, par exemple de 20 à 25°C.

[0062] Les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ sont des particules qui peuvent être de forme quelconque, mais dont au moins 90% en nombre présentent une plus grande dimension supérieure à 5 μm et inférieure à 100 μm .

[0063] On précise que la plus grande dimension d'une particule correspond au diamètre de celle-ci lorsqu'il est établi, par exemple par une analyse granulométrique reproductible, que la particule possède ou possède sensiblement la forme d'une sphère.

[0064] Avantageusement, la phase liquide résulte de la mise en contact d'un solvant, de particules solides des

p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou d'au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$.

[0065] Par le terme « précurseur », on entend généralement au moins un composé chimique utilisé dans l'une quelconque des réactions chimiques par lesquelles les p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ (qui se présentent sous la forme de particules solides) sont obtenus.

[0066] Ainsi, la phase liquide peut avantageusement résulter d'une mise en solution ou, en variante, d'une mise en suspension, dans un solvant, de particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou d'au moins un précurseur de particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, étant précisé qu'au moins 90% en nombre des particules solides de chacun des p composés $L_1, \dots, L_p$ présente une plus grande dimension inférieure ou égale à 5 μm .

[0067] Dans le cas d'une mise en suspension, la phase liquide obtenue peut être une solution vraie ou, en variante, une solution colloïdale des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou d'au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$.

[0068] On considère qu'un composé chimique, et en particulier, un composé céramique ou un précurseur de composé céramique, est soluble dans un solvant lorsqu'il est apte à former une solution vraie ou une solution colloïdale avec ce solvant. On parle de solution vraie lorsque le soluté est une molécule de petite taille, alors qu'on parle plutôt de solution colloïdale lorsque le soluté est une macromolécule (taille allant de 5 nanomètres (nm) à 1 μm , cf. [12]).

[0069] Avantagusement, le solvant est choisi parmi l'eau, les solvants organiques (par exemple, l'éthanol), les mélanges d'eau et d'au moins un solvant organique miscible à l'eau (par exemple, un mélange eau-éthanol) et les mélanges de solvants organiques miscibles entre eux.

[0070] Mieux encore, la phase liquide est une solution aqueuse colloïdale des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou d'au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$.

[0071] Conformément à l'invention, les entiers n et p , identiques ou différents, sont choisis l'un indépendamment de l'autre. Ces entiers n et p sont choisis dans un intervalle allant de 1 à 10, mieux encore, dans un intervalle allant de 1 à 5, toutes les valeurs intermédiaires comprises dans les intervalles ainsi définis étant considérées.

[0072] Selon une première variante, les n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ peuvent être tous identiques aux p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, et l'entier n est alors égal à l'entier p .

[0073] En d'autres termes, les n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ injectés par le premier moyen d'injection sont *exactement les mêmes* que les p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ qui sont injectés par le deuxième moyen

d'injection, ou qui sont obtenus dans le jet thermique après la/les réaction(s) chimique(s) de formation des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ (dans le cas où ce sont des précurseurs de ces p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ qui sont injectés par le deuxième moyen d'injection).

[0074] En particulier, n et p sont tous les deux égaux à 1, et les composés céramiques S_1 et L_1 sont tous les deux de la mullite. Il s'agit d'un aluminosilicate cristallin existant sous la forme d'une solution solide de composition $\text{Al}_2[\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}]$ avec $0,17 \leq x \leq 0,5$. La composition de cet aluminosilicate peut ainsi évoluer entre les formes « mullite 3:2 » ($3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) et « mullite 2:1 » ($2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), les différentes stœchiométries étant obtenues par substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium au sein du cristal.

[0075] Dans ce cas, la phase liquide est une solution aqueuse colloïdale de mullite, laquelle peut être préparée, par exemple, par mise en suspension de particules solides de nitrate d'aluminium, d'une suspension aqueuse de particules colloïdales de silice et d'eau désionisée.

[0076] Selon une deuxième variante, les n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ peuvent être partiellement ou totalement différents des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, l'entier n n'étant alors pas nécessairement égal à l'entier p . Ainsi, l'association de composés céramiques présentant des propriétés intrinsèques variées peut être réalisée à des fins d'optimisation du comportement *in situ* du revêtement obtenu par le procédé de l'invention (par exemple, en conférant des propriétés de résistance mécanique à des températures élevées i.e. typiquement supérieures à 1 000°C).

[0077] Conformément à l'invention, l'injection de l'étape a) est réalisée dans un jet thermique, moyennant quoi, un mélange des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide est obtenu dans le jet thermique.

[0078] Le jet thermique peut être constitué d'un gaz (aussi appelé « gaz de projection ») ou d'un mélange de gaz, et agit en tant que source enthalpique, laquelle permet :

- d'une part, d'augmenter la température des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$, éventuellement jusqu'au point de fusion de celles-ci, les n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ se présentant alors sous la forme de particules solides fondues partiellement ou totalement dans le jet thermique ; et
- d'autre part, de vaporiser le solvant de la phase liquide, d'augmenter la température des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, éventuellement jusqu'au point de fusion de celles-ci et/ou d'augmenter la température du/des précurseur(s) des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ pour permettre la/les réaction(s) chimique(s) conduisant à la synthèse des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, les p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ se présentant alors sous la forme de particules solides fondues partiellement ou totalement dans le jet thermique.

[0079] La nature du gaz de projection est choisie en fonction de la technique de projection du jet thermique qui est utilisée. Le gaz de projection peut être un gaz mono-, polyatomique ou encore un mélange de gaz, tels que définis ci-après.

[0080] L'injection simultanée des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide peut être réalisée par tout moyen approprié d'injection de solides et de liquides.

[0081] Ainsi, par exemple, un premier moyen d'injection peut être relié à un/des réservoir(s) contenant les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$, tandis qu'un deuxième moyen d'injection peut être relié à un/des réservoir(s) contenant la phase liquide.

[0082] Par exemple encore, les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ peuvent être injectées dans le jet thermique sous la forme d'un jet de ces particules, et la phase liquide peut l'être sous la forme d'un jet ou de gouttes, de préférence avec une quantité de mouvement adaptée pour être sensiblement identique à celle du jet thermique.

[0083] Avantagusement, l'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide est réalisée avec un angle α (par exemple de 75° à 105° , notamment de 90°) par rapport à l'axe longitudinal du jet thermique. Autrement dit :

- l'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ est réalisée, de manière avantageuse, avec un angle α_S formé par les directions de l'axe d'inclinaison du moyen d'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de l'axe longitudinal du jet thermique, compris entre 75 et 105 degrés ($^\circ$) (par exemple 90°); et
- l'injection de la phase liquide est réalisée, de manière avantageuse, avec un angle α_L formé par les directions de l'axe d'inclinaison du moyen d'injection de la phase liquide et de l'axe longitudinal du jet thermique, compris entre 75° et 105° (par exemple 90°).

[0084] Par ailleurs, au cours de leurs travaux, les inventeurs ont pu mettre en évidence une influence :

- d'une distance D_S comprise entre le substrat et le point d'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ dans le jet thermique ; et
- d'une distance D_L comprise entre le substrat et le point d'injection de la phase liquide dans le jet thermique.

[0085] En effet, les inventeurs ont constaté que le taux de porosité peut être ajusté par la variation de la distance D_S - D_L . La mobilisation de l'énergie du jet thermique est plus importante pour la vaporisation de la phase liquide que pour la fusion des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$.

[0086] Aussi, de préférence, la phase liquide est injectée dans le jet thermique à une distance du substrat qui

est inférieure ou égale à la distance du substrat à laquelle les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ sont injectées dans le jet thermique. En d'autres termes, les distances d'injection dans le jet thermique sont de préférence choisies de manière à satisfaire l'inégalité suivante : $D_S \geq D_L$.

[0087] La vaporisation d'un solvant mobilise en effet une quantité importante de l'énergie du jet et favorise une extinction plus rapide du jet plasma, c'est-à-dire, la longueur du jet plasma diminue (variable en fonction de la nature du solvant, l'éthanol mobilisant moins d'énergie que l'eau par exemple). Si l'injection de la phase liquide se fait en amont, il n'a pas assez d'énergie disponible pour fondre les particules solides en aval. En introduisant les particules solides en amont ou à la même distance que la phase liquide, on dispose de suffisamment d'énergie pour assurer la fusion des particules solides, ce qui est nécessaire pour la cohésion du dépôt. Suffisamment d'énergie reste disponible en aval pour la vaporisation du solvant et le traitement de la phase liquide.

[0088] Par ailleurs, la température des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ lors de leur injection dans le jet thermique peut être la température ambiante telle que déjà définie plus haut, par exemple 20°C . Avantagusement, on peut contrôler et modifier la température de ces particules pour leur injection dans le jet thermique, par exemple pour qu'elle soit comprise dans un intervalle allant de 20 à 150°C .

[0089] On peut préchauffer en particulier les particules solides avant l'injection pour s'affranchir d'éventuels problèmes d'humidité relative qui peuvent provoquer l'agglomération des particules solides et diminuer la coulabilité de la poudre.

[0090] En outre, la température de la phase liquide lors de son injection dans le jet thermique peut aller par exemple de la température ambiante, par exemple 20°C , jusqu'à une température inférieure à la température d'ébullition de cette phase liquide. Avantagusement, on peut contrôler et modifier la température de la phase liquide pour son injection dans le jet thermique, par exemple pour être de 1 à 99°C . Selon la température imposée, la phase liquide présente alors une tension de surface différente, qui entraîne un mécanisme de fragmentation plus ou moins rapide et efficace lorsqu'elle arrive dans le jet thermique. La température peut donc avoir un effet sur la qualité du revêtement obtenu.

[0091] Conformément à l'invention, le procédé comprend également une étape b), dans laquelle une projection du jet thermique, qui contient le mélange des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et la phase liquide, est réalisée sur le substrat, moyennant quoi, une couche comprenant au moins un composé céramique est constituée sur le substrat.

[0092] Comme évoqué ci-dessus, la projection du jet thermique, ou « projection thermique », regroupe l'ensemble des procédés par lequel les constituants solides d'un matériau (ou « matériau d'apport »), ici les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et celles

éventuellement en suspension dans la phase liquide, sont fondus ou portés à l'état plastique grâce à une source de chaleur ou source enthalpique. Le mélange constitué dans le jet thermique est alors projeté sur le substrat à revêtir sur lequel il adhère de façon mécanique et se solidifie (sans engendrer de phénomène de fusion du substrat).

[0093] Selon la nature du/des composé(s) céramique(s) compris dans le mélange, celui-ci peut être déposé sur le substrat sous la forme d'une couche par la mise en œuvre de procédés de projection thermique tels qu'énoncés ci-après.

[0094] Selon une première variante, le dépôt peut être réalisé par un procédé de projection flamme à l'aide d'un gaz de projection.

[0095] Avantageusement, le procédé de projection flamme est choisi parmi un procédé de projection flamme-poudre et un procédé de projection flamme hypersonique, à tir continu ou discontinu (procédé HVOF ou « *High Velocity Oxy Fuel* », procédé HVOF ou « *High Velocity Air Fuel* »).

[0096] Avantageusement, le gaz de projection utilisé dans un procédé de projection flamme est choisi parmi l'acétylène, le propylène, les hydrocarbures (par exemple, le propane) et les mélanges ternaires tels que :

- un mélange éthylène-acétylène-propylène (par exemple le Crylène®, qui est un mélange de ces gaz en proportions volumiques 73/22/5) ; ou encore
- un mélange méthylacétylène-propadiène-hydrocarbures (par exemple le Tétrène®, qui est un mélange constitué, en proportions volumiques, de 39% d'un mélange de méthylacétylène et de propadiène, 44% de propylène et 17% d'un mélange de butane, de propane et de dérivés insaturés de ces deux alcanes).

[0097] Avantageusement, le gaz de projection est porté à une température comprise entre 3 000 et 3 500 Kelvin (K).

[0098] Selon une deuxième variante, le dépôt peut être réalisé par un procédé de projection plasma d'arc soufflé à l'aide d'un gaz plasmagène.

[0099] Dans cette variante, le jet thermique, qui est alors un jet plasma, peut être généré par un gaz plasmagène qui est avantageusement choisi parmi l'argon, l'hélium, le diazote, le dihydrogène, les mélanges binaires de ceux-ci, tels qu'un mélange argon-hélium ou un mélange argon-dihydrogène, et les mélanges ternaires de ceux-ci, tels qu'un mélange argon-hélium-dihydrogène, ce dernier mélange étant tout particulièrement préféré.

[0100] Avantageusement, la méthode de génération du plasma est choisie parmi un plasma d'arc, soufflé ou non, un plasma inductif ou radiofréquence, par exemple en mode supersonique. Le plasma généré peut fonctionner à la pression atmosphérique ou à plus basse pression.

[0101] Avantageusement, le dispositif qui est utilisé

pour générer le plasma est une torche à plasma d'arc.

[0102] Avantageusement, le gaz de projection est porté à une température comprise entre 5 000 et 15 000 K.

[0103] Avantageusement, le gaz de projection présente une viscosité allant de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-4}$ kilogrammes par mètre seconde (kg/m·s).

[0104] Avantageusement, le dépôt est réalisé par un procédé de projection plasma d'arc soufflé.

[0105] Ainsi, lors de la mise en œuvre du procédé de projection thermique, les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et la phase liquide pénètrent de manière simultanée dans le jet thermique.

[0106] Les énergies cinétique et thermique du jet thermique servent d'une part à fondre partiellement ou totalement les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$, et d'autre part, à fractionner la phase liquide en une pluralité de gouttelettes sous l'effet des forces de cisaillement du jet thermique, vaporiser le solvant de la phase liquide et mener à l'obtention de particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ qui sont fondues de manière partielle ou totale.

[0107] Une fois le cœur du jet thermique atteint, celui-ci étant un milieu à haute température (par exemple, de 6 000 à 14 000 K pour une projection plasma d'arc soufflé) et haute vitesse, le mélange formé par les particules solides partiellement ou totalement fondues des composés céramiques $S_1, \dots, S_n, L_1, \dots, L_p$ et les gouttelettes de solvant de la phase liquide est accéléré pour être recueilli sur le substrat, sous la forme d'un dépôt qui constitue le revêtement.

[0108] On précise que la température du jet thermique est choisie en fonction de la nature chimique des espèces qui composent le mélange et du revêtement souhaité. La température peut être choisie de manière à se placer dans une configuration de fusion partielle des particules solides du mélange, afin de conserver au mieux les propriétés de départ au sein de la ou des couche(s) qui compose(nt) le revêtement.

[0109] Par exemple, il peut être intéressant de conserver une fusion partielle dans le cas de la mullite pour conserver un état cristallisé (le passage de la poudre dans le jet plasma produisant une part de phases amorphes de mullite), dans le cas de la zircone yttrée, la fusion totale des particules permet l'obtention d'une phase non transformable donc stable, généralement très intéressante pour les applications visées.

[0110] Le substrat à revêtir est, pour des raisons évidentes, préférentiellement positionné par rapport au jet thermique pour que la projection du mélange soit dirigée sur la surface à revêtir. Le positionnement est ajusté pour chaque application, selon les conditions de projection sélectionnées et la microstructure du dépôt souhaitée.

[0111] Ainsi, la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique qui peu(ven)t être déposée(s) par le procédé de l'invention peut présenter une épaisseur allant de 10 μm à 2 mm.

[0112] Par ailleurs, les inventeurs ont pu mettre en évidence que le mélange obtenu au sein du jet thermique

par injection simultanée des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide permettait de créer, après impact sur le substrat à revêtir, un dépôt structuré à deux échelles et présentant une porosité non nulle, le dépôt associant :

- un premier réseau comprenant des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$, sous forme fondue, et agencées sous la forme de lamelles ; et
- un deuxième réseau comprenant des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, sous forme fondue ou non fondue, qui présente une faible intégrité mécanique, qui s'articule autour des particules solides du premier réseau, et qui joue le rôle d'élément perturbateur de l'agencement lamellaire du premier réseau en créant une porosité au sein du dépôt.

[0113] Les inventeurs ont également constaté que la porosité de la/des couche(s) déposée(s) était étroitement liée à des paramètres relatifs à la phase liquide, tels que la proportion volumique de particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou de précurseurs de ces composés céramiques dans la phase liquide, ou encore le débit avec lequel la phase liquide est injectée dans le jet thermique.

[0114] Avantageusement, la proportion volumique de particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou de précurseurs de ces composés céramiques dans la phase liquide est comprise entre 2% et 20%.

[0115] Avantageusement, le rapport du volume des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ au volume des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est compris dans un intervalle allant de 0,4 à 3.

[0116] Avantageusement, le débit avec lequel la phase liquide est injectée dans le jet thermique est de $(0,05 \pm 0,03)$ litres par minute (L/min).

[0117] Avantageusement, la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique présente une pluralité de pores possédant une taille comprise entre 0,001 et 50 micromètres. Les caractéristiques physico-chimiques de la pluralité de pores sont décrites ultérieurement.

[0118] Les inventeurs ont encore remarqué qu'en soumettant un revêtement tel qu'obtenu par le procédé de l'invention à des températures supérieures à 1 000°C - typiquement des températures de fonctionnement des dispositifs auxquels sont intégrés ces revêtements-, la porosité du revêtement n'était pas réduite.

[0119] Les inventeurs ont en effet constaté qu'une consolidation du revêtement était observée à de telles températures. En réalité, la consolidation, qui est provoquée par des phénomènes de frittage et de coalescence des particules solides comprises dans le dépôt et des pores formés au sein du dépôt, est une réorganisation des zones de matière et des zones poreuses, sans diminution

du volume total poreux.

[0120] Le procédé de l'invention permet ainsi d'obtenir un revêtement résistant à l'érosion, tout en conservant des propriétés mécaniques très appréciables aux températures élevées. Il permet en outre d'obtenir un revêtement de porosité contrôlée et supérieure ou égale à 20%, ce qui permet d'utiliser celui-ci en tant que revêtement abrasable.

[0121] Il est toutefois à noter que, de préférence, la porosité globale du revêtement (*i.e.* la porosité de la ou des couche(s) comprenant au moins un composé céramique, qui est/sont déposée(s) par mise en œuvre du procédé de l'invention) ne doit pas être trop supérieure à 20%, car un revêtement présentant une porosité trop élevée est sujet à une usure des dépôts de matériau abrasable céramique trop rapide et ne constitue que difficilement une solution durable pour une utilisation en tant que revêtement abrasable dans les domaines précités.

[0122] Avantageusement, la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique présente une porosité au moins égale à 20% ; de préférence au moins égale à 20%, et au plus égale à 40%, par exemple 35%.

[0123] Précisons que dans le cas d'un dépôt multicouche, chacune des couches doit présenter une porosité au moins égale à 20% ; et préférentiellement comprise entre 20% et 40%, par exemple 35%, pour que l'ensemble puisse être utilisé comme revêtement abrasable.

[0124] On peut, en outre, envisager d'alterner le dépôt d'une couche de porosité convenable pour une application abrasable, à savoir au moins égale à 20%, de préférence de 20% à 40%, et le dépôt d'une couche de porosité non adaptée pour l'utilisation en tant que revêtement abrasable (par exemple une porosité de 5%).

[0125] Le procédé de l'invention permet encore l'obtention d'un revêtement structuré en maîtrisant avantageusement d'autres propriétés, telles qu'une épaisseur du dépôt homogène sur un substrat de forme complexe, ou encore la possibilité de dépôt sur tout type de substrat, quelles que soient leur nature et leur rugosité.

[0126] Dans le cas particulier où les composés céramiques S_1 et L_1 sont tous deux de la mullite, une évaluation des propriétés d'un revêtement R_m obtenu par mise en œuvre du procédé de l'invention a été réalisée dans le cadre d'un test comparatif avec des revêtements à base de mullite préparés par des procédés selon l'art antérieur.

[0127] Ainsi, par exemple, un revêtement R_1 est réalisé sur un substrat constitué de TiAlV (alliage de titane, aluminium et vanadium) par projection plasma d'arc soufflé de particules solides de mullite, mais sans injection de phase liquide, tous les autres paramètres restant par ailleurs identiques à ceux utilisés pour la réalisation de R_m .

[0128] Par exemple, un revêtement R_2 est réalisé sur un substrat constitué de TiAlV (alliage de titane, aluminium, et vanadium) par projection plasma d'arc soufflé

d'une solution aqueuse colloïdale contenant des précurseurs de particules solides de mullite, mais sans injection de particules solides de mullite.

[0129] Par exemple encore, un revêtement R_3 est réalisé sur un substrat constitué de TiAlV (alliage de titane, aluminium, et vanadium) par projection plasma d'arc soufflé d'un mélange réalisé par injection simultanée, dans le jet plasma, d'une part de particules solides de mullite et d'autre part d'eau désionisée ne contenant ni particules solides de mullite ni précurseurs de particules solides de mullite, l'injection de l'eau dans le jet plasma étant réalisée à une distance D_L du substrat telle que l'inégalité suivante soit satisfaite : $D_S \geq D_L$.

[0130] La comparaison des propriétés des revêtements R_1 , R_2 , R_3 et R_m est effectuée et discutée dans l'exposé d'un mode de réalisation particulier de l'invention figurant ci-après.

[0131] L'invention ne se limite pas au mode de mise en œuvre du procédé de l'invention qui vient d'être décrit. Ainsi, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre plusieurs fois sur un même substrat, l'injection simultanée dans le jet thermique faisant alors intervenir :

- des particules solides de n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ qui peuvent être de nature différente, en termes de composition et/ou de plus grande dimension de particules ; par exemple, n vaut 2, et les composés céramiques S_1 et S_2 sont la mullite et l'oxyde YSZ ; et
- une phase liquide comprenant un solvant et des particules solides de p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou d'au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ qui peuvent être de nature différente, en termes de composition et/ou de plus grande dimension de particules,

et ce, afin de réaliser des couches successives qui comprennent différents matériaux céramiques ou bien des dépôts avec des gradients de composition. Ces dépôts de couches successives sont utiles par exemple dans des applications telles que des couches à propriété thermique (conductrice et isolante), des couches barrières de diffusion et/ou des couches à porosité contrôlée.

[0132] Ainsi, de manière avantageuse, l'enchaînement des étapes a) et b) du procédé de l'invention est répété une ou plusieurs fois.

[0133] Ainsi, par exemple, un revêtement R_4 est réalisé par dépôt, sur la surface d'un substrat constitué de TiAlV (alliage de titane, aluminium, et vanadium), d'une première couche ayant la composition de R_1 , puis d'une deuxième couche ayant la composition du revêtement R_m conforme à l'invention. Tout comme pour R_1 , R_2 , R_3 et R_m , l'évaluation des propriétés de R_4 est effectuée et discutée dans l'exposé d'un mode de réalisation particulier de l'invention figurant ci-après.

[0134] Le procédé de projection de la présente invention est facilement industrialisable puisque sa spécificité et son caractère innovant résident notamment dans le

système d'injection, qui peut s'adapter sur toutes machines de projection thermiques déjà présentes dans l'industrie ; dans la nature des espèces qui sont injectées de manière simultanée dans le jet thermique ; mais aussi dans le choix des conditions opératoires imposées au jet thermique, pour l'obtention d'un revêtement structuré qui présente les propriétés du/des composé(s) céramique(s) le constituant.

[0135] Le procédé décrit ci-dessus permet d'obtenir un revêtement abrasable comprenant au moins une couche d'au moins un composé céramique, ladite ou chacune desdites couche(s) présentant une porosité au moins égale à 20%, de préférence au moins égale à 20% et au plus égale à 40%, ladite couche comprenant :

- des particules solides de n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, et au moins 90% en nombre des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ présentant une plus grande dimension supérieure à $5 \mu\text{m}$; et
- des particules solides de p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, et au moins 90% en nombre des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ présentant une plus grande dimension inférieure ou égale à $5 \mu\text{m}$.

[0136] L'essentiel des caractéristiques de ce revêtement a déjà été décrit lors de la description du procédé permettant d'obtenir celui-ci.

[0137] On rappelle toutefois que, de manière avantageuse, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ comporte au moins un élément choisi dans la classification périodique des éléments parmi les éléments de transition, les métalloïdes et les lanthanides.

[0138] De manière encore plus avantageuse, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les oxydes simples, les silicates et les zirconates d'au moins un élément choisi dans la classification périodique des éléments parmi les éléments de transition, les métalloïdes et les lanthanides.

[0139] Mieux encore, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les oxydes simples, les silicates et les zirconates d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le silicium, le titane, le strontium, le zirconium, le baryum, l'hafnium et les éléments de la famille des « terres rares » telle que définie par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, c'est-à-dire le scandium, l'yttrium et les lanthanides.

[0140] Avantageusement, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les composés céramiques qui sont usuellement utilisés dans la composition de barrières thermiques et qui ont été précédemment cités dans

la description du procédé de l'invention.

[0141] Avantageusement, la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique qui est/sont comprise(s) dans le revêtement selon l'invention présente une épaisseur allant de 10 μm à 2 mm.

[0142] Avantageusement, la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique présente une pluralité de pores possédant une taille comprise entre 0,001 et 50 micromètres, la pluralité de pores étant décrite de manière plus spécifique comme comprenant :

- un réseau de micropores possédant une taille comprise entre 0,001 et 1 μm , lequel réseau de micropores est défini par les particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ dont au moins 90% en nombre présentent une plus grande dimension inférieure à 5 μm ,
- et lequel réseau de micropores étant inclus au sein d'un réseau de macropores possédant une taille comprise entre 1 et 50 micromètres, lequel réseau de macropores est défini par les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ dont au moins 90% en nombre présentent une plus grande dimension supérieure ou égale à 5 μm .

[0143] Avantageusement, ladite ou chacune desdites couche(s) du revêtement tel que défini précédemment présente toujours une porosité au moins égale à 20%, de préférence au moins égale à 20% et au plus égale à 40%, par exemple 35%, après soumission de celle(s)-ci à une température supérieure à 1 000°C.

[0144] Également un substrat présentant au moins une surface sur laquelle a été effectué le dépôt d'un revêtement tel que défini précédemment est obtenu.

[0145] Un dispositif de mise en œuvre du procédé tel que défini précédemment, comprends :

- une torche capable de produire un jet thermique ;
- un réservoir de gaz de projection ;
- un premier réservoir, qui contient les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$;
- un deuxième réservoir, qui contient la phase liquide ;
- un moyen de fixation et de positionnement du substrat par rapport à la torche ;
- un système d'injection permettant l'injection simultanée des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide dans le jet thermique généré par la torche, lequel système d'injection relie de manière indépendante :

* le premier réservoir et un premier moyen d'injection muni en son extrémité d'une buse d'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$; et

* le deuxième réservoir et un deuxième moyen d'injection muni en son extrémité d'une buse d'injection de la phase liquide ; et

- un manodétendeur, qui permet d'ajuster la pression à l'intérieur du deuxième réservoir.

[0146] Avantageusement, la torche est une torche à plasma et le jet thermique est un jet plasma. Des exemples de gaz plasmagènes sont donnés ci-dessus, les réservoirs de ces gaz sont disponibles dans le commerce. Les raisons de ces choix avantageux ont été exposées précédemment.

[0147] Avantageusement, la torche à plasma est capable de produire un jet de plasma ayant une température allant de 5 000 à 15 000 K.

[0148] Avantageusement, la torche à plasma est capable de produire un jet de plasma ayant une viscosité allant de 10^{-4} à $5 \cdot 10^{-4}$ kg/m s.

[0149] Avantageusement, le dispositif de l'invention comprend deux réservoirs, le premier contenant les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$, le deuxième contenant la phase liquide étant pressurisé et comprenant des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$.

[0150] Avantageusement, le dispositif de l'invention comprend en outre un réservoir de nettoyage contenant une solution de nettoyage de la tuyauterie et des moyens d'injection. Ainsi, la tuyauterie et les moyens d'injection peuvent être nettoyés entre chaque mise en œuvre du procédé de l'invention.

[0151] Le système d'injection comprend des tuyaux permettant d'acheminer les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ du premier réservoir vers le premier moyen d'injection. Il en est de même pour l'acheminement de la phase liquide du deuxième réservoir vers le deuxième moyen d'injection.

[0152] Le premier réservoir qui contient les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ est relié à un gaz vecteur, qui est par exemple l'argon, sous l'effet duquel ces particules sont acheminées jusqu'au premier moyen d'injection.

[0153] Avantageusement, le réservoir qui contient la phase liquide est relié à un réseau d'air comprimé grâce à des tuyaux et à une source de gaz de compression, par exemple d'air comprimé. Un manodétendeur permet d'ajuster la pression à l'intérieur du réservoir de phase liquide, généralement à une pression inférieure ou égale à 600 kilopascals (kPa). Une pompe est également utilisable. Sous l'effet de la pression, la phase liquide est acheminée jusqu'au deuxième moyen d'injection par des tuyaux puis sort du deuxième moyen d'injection, par exemple sous la forme d'un jet de liquide qui se fragmente mécaniquement sous la forme de gouttelettes.

[0154] Le débit et la quantité de mouvement de la phase liquide en sortie du deuxième moyen d'injection dépendent notamment de la pression dans le réservoir utilisé et/ou de la pompe, des caractéristiques des dimensions de la buse du moyen d'injection, et des propriétés rhéologiques de la phase liquide (par exemple, la proportion massique de particules solides des p composés

céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou de précurseurs de ces composés céramiques).

[0155] Les deux moyens d'injection permettent d'injecter les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et la phase liquide dans le jet thermique.

[0156] Selon l'invention, le dispositif peut être doté d'un nombre de moyens d'injection supérieur à deux, par exemple selon les quantités ou la composition des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de phase liquide à injecter.

[0157] Avantagusement, l'injection des particules solides du premier composé céramique et de la phase liquide est réalisée avec un angle α par rapport à l'axe longitudinal du jet thermique. En d'autres termes, et de manière avantageuse, les angles α_S et α_L définis précédemment en relation avec le procédé sont compris entre 70° et 105° , par exemple 90° .

[0158] La ligne d'injection des particules solides du premier composé céramique et de la phase liquide peut être thermostatée de façon à contrôler, et éventuellement modifier, la température d'injection de ces derniers. Ce contrôle de la température et cette modification peuvent être réalisés au niveau des tuyaux et/ou au niveau des réservoirs (ou compartiments).

[0159] Le dispositif peut comprendre un moyen de fixation et de déplacement du substrat par rapport à la torche.

[0160] Ce moyen peut consister en des pinces, vis, adhésifs ou système équivalent permettant de fixer le substrat et de le maintenir lors de la projection thermique en une position choisie, et en un moyen permettant de déplacer en rotation et en translation la surface du substrat face au jet thermique et dans le sens longitudinal du jet de plasma. Ainsi, on peut optimiser la position de la surface à revêtir, par rapport au jet thermique, pour obtenir un revêtement homogène.

[0161] Ainsi, le dispositif permet de réaliser une injection directe et simultanée grâce à un système d'injection bien adapté, par exemple en utilisant le dispositif de l'invention, de particules solides du premier composé céramique et d'une phase liquide contenant au moins un deuxième composé céramique, la nature des éléments injectés et la simultanéité des injections concourant à la constitution d'un revêtement céramique présentant une porosité supérieure à 20%.

[0162] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit, qui se rapporte à un exemple de mise en œuvre du procédé de l'invention et à des tests d'évaluation des propriétés d'un revêtement R_m conforme à l'invention, ce complément de description se référant aux figures annexées.

[0163] Il va de soi que ces exemples ne sont donnés qu'à titre d'illustration des objets de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de ces objets.

[0164] Pour des raisons de clarté, les dimensions des différents éléments représentés sur les Figures 1, 3 et 12 ne sont pas en proportion avec leurs dimensions réelles.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0165]

- 5 La Figure 1 présente un schéma simplifié d'un dispositif de mise en œuvre du procédé de l'invention permettant d'injecter simultanément les particules solides d'au moins un premier composé céramique et la phase liquide dans un jet plasma, avec une représentation schématisée de la torche à plasma.
- 10 La Figure 2 illustre l'analyse granulométrique des particules solides de mullite telles qu'utilisées dans un mode particulier de mise en œuvre du procédé selon l'invention, par représentation du refus cumulé RC en fonction de l'ouverture $\varnothing$.
- 15 La Figure 3 constitue une représentation schématisée de la structure microscopique d'une coupe d'un revêtement conforme à l'invention et non soumis à un traitement thermique après la projection thermique, cette coupe étant réalisée selon un plan perpendiculaire à la surface du revêtement.
- 20 La Figure 4 est un cliché obtenu par microscopie optique (MO) d'une coupe polie d'un revêtement conforme à l'invention et non soumis à un traitement thermique après la projection thermique ; cette coupe est réalisée selon un plan perpendiculaire à la surface du revêtement.
- 25 L'échelle portée sur la Figure 4 représente $100 \mu\text{m}$. La Figure 5 est un cliché d'agrandissement par MO du cliché de la Figure 4.
- 30 L'échelle portée sur la Figure 5 représente $50 \mu\text{m}$. La Figure 6 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés d'une coupe polie d'un revêtement conforme à l'invention, et réalisée selon un plan perpendiculaire à la surface du revêtement.
- 35 La Figure 7 est un cliché obtenu par MO d'une coupe polie d'un revêtement R_1 tel que décrit précédemment, et réalisée selon un plan perpendiculaire à la surface du revêtement.
- 40 L'échelle portée sur la Figure 7 représente $50 \mu\text{m}$. La Figure 8 est un cliché obtenu par MEB d'une fracture du revêtement R_1 tel que décrit précédemment. La fracture est une coupe obtenue par rupture fragile du revêtement, elle permet d'observer la microstructure en coupe sans polissage.
- 45 La Figure 9 est un cliché obtenu par MEB d'une fracture d'un revêtement R_2 tel que décrit précédemment.
- 50 La Figure 10 est un cliché d'agrandissement par MEB du cliché de la Figure 9.
- La Figure 11 est un cliché obtenu par MO d'une coupe polie d'un revêtement R_4 tel que décrit précédemment, et réalisée selon un plan perpendiculaire à la surface du revêtement.
- 55 L'échelle portée sur la Figure 11 représente $50 \mu\text{m}$. La Figure 12 constitue une représentation schématisée de la structure microscopique d'une coupe d'un

revêtement conforme à l'invention après soumission à un traitement thermique à une température de 1 300°C après la projection thermique, cette coupe étant réalisée selon un plan perpendiculaire à la surface du revêtement.

Les Figures 13, 14 et 15 sont des clichés obtenus par MO (pour les Figures 13 et 14) ou MEB (pour la Figure 15) de coupes polies des revêtements présentés respectivement aux Figures 4, 5 et 6 soumis à un traitement thermique à une température de 1 300°C effectué après projection thermique ; ces coupes sont réalisées selon un plan perpendiculaire à la surface de chacun des revêtements.

[0166] L'échelle portée sur la Figure 13 représente 100 μm .

EXPOSÉ DÉTAILLÉ D'UN MODE DE RÉALISATION PARTICULIER

[0167] Les sections numérotées suivantes se rapportent à la description d'un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0168] Dans un premier temps, il est procédé à la description d'un mode de mise en œuvre du procédé de l'invention, et à la réalisation d'un revêtement R_m en un matériau abrasable céramique conforme à l'invention.

[0169] Il est ensuite procédé à la comparaison de la porosité du revêtement R_m avec celles des revêtements R_1 , R_2 et R_3 préparés selon des procédés selon l'art antérieur.

[0170] Il est enfin procédé à l'évaluation de la stabilité du revêtement R_m après soumission à un traitement thermique à une température de 1 300°C.

1. Procédé de l'invention et réalisation d'un revêtement R_m conforme à l'invention

[0171] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, des particules solides de mullite et une phase liquide se présentant sous la forme d'une solution aqueuse colloïdale comprenant des composés précurseurs de particules solides de mullite sont injectés de manière simultanée dans un plasma d'arc soufflé d'un mélange ternaire argon-hélium-dihydrogène, dont la composition est précisée ci-après.

1.1. Procédé de l'invention

[0172] On se réfère tout d'abord à la Figure 1, qui illustre schématiquement le montage expérimental qui a permis de réaliser les dépôts de mullite. Ce montage est constitué :

- d'une torche à plasma à courant continu Sulzer Metco F4VB® équipée d'une anode de diamètre interne 6 mm, 10 ;
- d'un substrat TiAlV, 11 ;

- d'un dispositif 12 permettant de fixer et de déplacer le substrat 11 à revêtir par rapport à la torche à plasma 10 à une distance donnée ; et
- d'un système d'injection 13 de particules solides de mullite et d'une solution aqueuse colloïdale comprenant des composés précurseurs de particules solides de mullite.

[0173] En premier lieu, le système d'injection 13 fait intervenir un premier réacteur 14 composé des particules solides de mullite 15 qui sont issues du réservoir 17. L'ensemble formé du réacteur 14 et du réservoir 17 est du type de celui des distributeurs de particules solides qui sont commercialisés par la société Sulzer-Metco.

[0174] L'analyse granulométrique des particules solides de mullite 15 est réalisée par granulométrie laser à l'aide d'un appareil Mastersizer 2000 (société Malvern), et est représentée à la Figure 2.

[0175] Comme il peut être déterminé par lecture des données de la Figure 2, les refus cumulés relatifs à une plus grande dimension de particules de 49,0 ; 27,6 et 10,5 μm valent respectivement 10 ; 50 et 90%. En d'autres termes, 10% ; 50% et 90% en nombre des particules solides de mullite 15 possèdent respectivement une plus grande dimension supérieure à 49,0 ; 27,6 et 10,5 μm .

[0176] Lors des essais, les particules solides de mullite 15 sont chassées du réacteur 14 sous l'effet d'un flux de gaz vecteur, en l'occurrence de l'argon, avec un débit de $4 \cdot 10^{-3}$ mètres cubes par minute (m^3/min), dont l'apport est assuré par l'intermédiaire d'un tuyau d'arrivée 19. Les particules solides de mullite 15 sont alors conduites, via un tuyau de sortie 20, du réacteur 14 à un premier moyen d'injection 21 qui possède une buse d'injection 22 à son extrémité.

[0177] En second lieu, le système d'injection 13 fait intervenir un deuxième réacteur 23, destiné au mélange d'une phase liquide qui comprend des composés précurseurs de particules solides de mullite. La phase liquide est, en l'occurrence, une solution aqueuse colloïdale 24 comprenant des composés précurseurs de particules solides de mullite.

[0178] Un sol colloïdal aqueux de mullite est préparé.

[0179] La solution aqueuse colloïdale 24 qui est placée dans le réacteur 23 présente une proportion massique de composés précurseurs de particules solides de mullite valant 15%. Elle est ensuite homogénéisée à l'aide d'un dispositif d'agitation magnétique 25.

[0180] Le deuxième réacteur 23 est également équipé d'un manodétendeur 26 qui permet d'ajuster la pression à l'intérieur de celui-ci, et qui est relié à un gaz de compression, ici de l'air comprimé, dont l'apport est assuré par l'intermédiaire d'un tuyau 27.

[0181] Le deuxième réacteur 23 est encore équipé d'une soupape 28, ainsi que d'un tuyau 29 reliant l'intérieur du réacteur 23 à un réservoir 30 contenant un liquide de nettoyage 31, ici de l'eau désionisée.

[0182] Lors des essais, la soupape 28 est fermée et la

solution aqueuse colloïdale 24 est chassée du réacteur 23 sous l'effet d'une pression de 300 kPa qui est imposée par le manodétendeur 26 et le gaz de compression circulant *via* le tuyau 27. La solution aqueuse colloïdale 24 est alors conduite, *via* un tuyau de sortie 32, du réacteur 23 à un deuxième moyen d'injection 33 qui possède une buse d'injection 34 à son extrémité.

[0183] L'injection simultanée des particules solides de mullite 15, et de la solution aqueuse colloïdale 24 est réalisée dans un jet plasma 35, généré par un plasma d'arc soufflé à une intensité de 650 ampères (A) et issu de la torche à plasma 10 par la buse de projection 36, cette dernière étant située à une distance D de 100 millimètres (mm) par rapport au substrat 11.

[0184] Le gaz plasmagène, à partir duquel est généré le jet plasma 35, est un mélange ternaire composé en proportions volumiques de 50,8% d'argon, 23% d'hélium et 8% de dihydrogène.

[0185] D'une part, l'injection des particules solides de mullite 15 dans le jet thermique 35 est réalisée *via* l'orifice de sortie de la buse d'injection 22 du premier moyen d'injection 21, d'un diamètre de 1,5 mm, ce qui implique, à la lumière des données précédentes, un débit de particules solides de mullite 15 de 15 grammes par minute (g/min). Cette injection est réalisée avec un angle α_S formé par les directions de l'axe d'inclinaison du premier moyen d'injection 21 et de l'axe longitudinal du jet plasma 35, valant 90°, et à une distance D_S de 94 mm par rapport au substrat 11.

[0186] D'autre part, l'injection de la solution aqueuse colloïdale 24 dans le jet thermique 35 est réalisée *via* l'orifice de sortie de la buse d'injection 34 du deuxième moyen d'injection 33, d'un diamètre de 250 μm . Cette injection est réalisée avec un angle α_L formé par les directions de l'axe d'inclinaison du deuxième moyen d'injection 33 et de l'axe longitudinal du jet plasma 35, valant 90°, et à une distance D_L de 80 mm par rapport au substrat 11.

1.2. Revêtement R_m conforme à l'invention

[0187] En mettant en œuvre le procédé selon l'invention tel que décrit au point 1.1., un revêtement R_m conforme à l'invention et à base de mullite est obtenu.

[0188] Le revêtement R_m est obtenu sur un substrat 11 constitué de TiAlV, qui est situé à la fois :

- à une distance D de 100 mm de la buse de projection 36 de la torche à plasma 10 ;
- à une distance D_S de 94 mm du point d'injection des particules solides de mullite 15 dans le jet plasma 35 ; et
- à une distance D_L de 80 mm du point d'injection de la solution aqueuse colloïdale 24 dans le jet plasma 35.

[0189] Selon la durée de la projection plasma, l'épaisseur des dépôts obtenus est comprise entre 50 et

1000 μm .

[0190] La Figure 3 est une représentation schématique de la structure du revêtement R_m , qui inclut des particules solides de mullite 37 définissant un réseau de macropores 38 de taille comprise entre 1 et 50 μm et lesdits macropores étant au moins en partie occupés par des particules solides de mullite qui sont générées au sein du jet plasma 35 à partir des précurseurs de mullite contenus dans la solution aqueuse colloïdale 24, et qui définissent un réseau 39 de micropores de taille comprise entre 0,001 et 1 μm .

[0191] Les clichés présentés aux Figures 4, 5 et 6 mettent en évidence la microstructure du revêtement R_m conforme à l'invention.

[0192] En particulier, le cliché de la Figure 6 réalisé par MEB permet d'observer un dépôt structuré à deux réseaux de pores (macro- et micropores) tel que venant d'être décrit pour commenter la Figure 3.

[0193] Le réseau 39 de micropores présente une faible intégrité mécanique, perturbe l'agencement des particules 37 et contribue de manière importante à la porosité globale du revêtement R_m .

2. Évaluation des propriétés de R_m par rapport à celles de R_1 , R_2 et R_3

2.1. Comparaison des propriétés de R_1 , R_2 et R_3 avec celles de R_m

[0194] Trois revêtements R_1 , R_2 et R_3 à base de mullite sont préparés en mettant en œuvre des procédés de l'art antérieur, afin de comparer les propriétés de ces revêtements avec celles du revêtement R_m conforme à l'invention, notamment en termes de porosité.

Préparation de R_1 , R_2 et R_3

[0195] Les paramètres de projection plasma qui sont utilisés pour la réalisation de R_1 , R_2 et R_3 sont identiques à ceux utilisés pour réaliser R_m . Le seul paramètre modifié est la nature des composés qui sont injectés dans le jet plasma 35, avant impact sur le substrat 11 sur lequel le revêtement est appliqué.

[0196] Ainsi, R_1 est réalisé par projection plasma d'arc soufflé de particules solides de mullite 15, mais sans injection de phase liquide dans le jet plasma 35.

[0197] R_2 est réalisé par projection plasma d'arc soufflé d'une solution aqueuse colloïdale 24 qui contient des précurseurs de particules solides de mullite, mais sans injection de particules solides de mullite 15 dans le jet plasma.

[0198] R_3 est réalisé par projection plasma d'arc soufflé d'un mélange obtenu au sein du jet plasma 35, par injection simultanée de particules solides de mullite 15, et d'eau désionisée ne contenant ni particules solides de mullite, ni précurseurs de particules solides de mullite. L'injection de l'eau désionisée dans le jet plasma 35 est réalisée à une distance D_L du substrat telle que l'inégalité

suivante soit satisfaite : $D_S \geq D_L$.

[0199] La porosité globale des revêtements R_1 , R_2 , R_3 et R_m est déterminée par la méthode de poussée hydros-tatique, conformément à la norme NF EN 623-2 (intitulée « Céramiques techniques avancées - Céramiques monolithiques - Propriétés générales et texturales », en particulier la méthode n°1 sous vide de la partie 2 intitulée : « Détermination de la masse volumique et de la porosité »).

[0200] Les résultats des mesures de porosité globale sont présentés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

Revêtement	R_1	R_2	R_3	R_m
Porosité globale	7	-	13	35

Porosité globale de R_1

[0201] La porosité globale de 7% mesurée pour R_1 est faible et caractéristique d'un revêtement obtenu par projection plasma de particules solides sur un substrat, sans injection de phase liquide.

[0202] Cette porosité globale relativement faible se traduit dans le revêtement par une répartition dense de particules solides de mullite 15 à l'état fondu, tel qu'observé sur le cliché obtenu par MO qui est présenté à la Figure 7. La géométrie lamellaire et compacte des particules solides de mullite est particulièrement visible en MEB (repère 40, Figure 8).

Porosité globale de R_3

[0203] La porosité globale mesurée pour R_3 est de 15%, soit près du double de celle de R_1 .

[0204] L'eau désionisée qui est injectée dans le jet plasma 35 semble constituer un élément perturbateur des lamelles de particules solides de mullite 15 qui sont déposées sur le substrat 11. La perturbation constitue alors un facteur d'augmentation de la porosité globale du revêtement.

Porosité globale de R_2

[0205] Le revêtement R_2 qui est obtenu est finement structuré sous la forme d'un réseau très poreux.

Porosité globale de R_m

[0206] La porosité globale du revêtement R_m conforme à l'invention est de 35%, et est ainsi encore plus importante que celles de R_1 , et R_3 .

[0207] De la même manière que pour R_3 , les éléments du mélange obtenu au sein du jet plasma 35 semblent constituer des éléments perturbateurs du réseau de lamelles de particules solides de mullite 15 se trouvant au sein du revêtement R_m , ces éléments étant :

- l'eau désionisée qui constitue le solvant de la solution aqueuse colloïdale 24 ;
- mais également les particules solides de mullite véhiculées par la solution aqueuse colloïdale 24 et créant un réseau poreux 39 de faible cohésion mécanique.

[0208] Les clichés des Figures 4 à 6 montrent bien que la porosité globale du revêtement R_m et, partant, le caractère abrasable de ce revêtement, sont majoritairement voire exclusivement créés par le réseau 39 de micropores, tandis que les particules solides de mullite 37 qui sont issues du premier moyen d'injection définissent un réseau de macropores 38, de taille plus élevée.

2.2. Revêtement R_m comprenant au moins une couche d'un matériau céramique

[0209] Un revêtement R_4 à base de mullite, dont le cliché obtenu par MO est présenté à la Figure 11, est préparé :

- par dépôt d'une première couche céramique 41 comprenant des particules solides de mullite, la couche présentant la composition du revêtement R_1 et étant réalisée par une technique telle que décrite plus haut ; puis
- par dépôt, sur la première couche céramique 41, d'une deuxième couche céramique 42 comprenant des particules solides de mullite, la couche présentant la composition du revêtement R_m conforme à l'invention et étant réalisée par mise en œuvre du procédé selon l'invention.

[0210] Il est ainsi réalisé un revêtement aux propriétés « hybrides », celui-ci associant :

- une couche 41, qui présente une répartition très compacte de particules solides de mullite à l'état fondu, telle qu'observée au sein de R_1 (Figure 8) ; et
- une couche 42, qui est caractérisée par l'existence d'une structure beaucoup plus poreuse, constituée de particules solides de mullite de dimensions différentes, et telle qu'observée au sein de R_m (Figures 4 à 6).

3. Évaluation des propriétés de R_m après traitement thermique à 1 300°C

[0211] Il est procédé à l'évaluation de la stabilité de R_m à des températures élevées de fonctionnement des dispositifs incluant des substrats sur lesquels le revêtement est déposé, les températures en question étant typiquement supérieures à 1 000°C.

[0212] Pour ce faire, le revêtement R_m appliqué sur un substrat constitué de TiAlV est soumis à un traitement thermique de 24 heures à une température de 1 300°C.

[0213] La Figure 12 est une représentation schématisée

que de la microstructure du revêtement R_m après traitement thermique, qui inclut un premier réseau de pores 44, formé au sein de l'empilement des particules solides de mullite sous forme fondue 43. Autour des pores 44, s'articule un réseau 45 de pores, de taille inférieure, qui est issu de la réorganisation, à l'issue du traitement thermique, du réseau 39 de pores (Figure 3).

[0214] Les clichés présentés aux Figures 13, 14 et 15, qui correspondent aux structures présentées aux Figures 4, 5 et 6 respectivement après traitement thermique, mettent en évidence la microstructure réorganisée de R_m .

[0215] Le cliché de la Figure 15 (réalisé par MEB) permet d'observer un dépôt structuré à deux réseaux de pores (macro- et micropores), qui inclut des particules solides de mullite sous forme fondue 43 définissant un réseau de macropores 44 et lesdits macropores étant au moins en partie occupés par des particules solides de mullite qui sont générées au sein du jet plasma 35 à partir des précurseurs de mullite contenus dans la solution aqueuse colloïdale 24, et qui définissent un réseau 45 de micropores.

[0216] Le réseau 45 de micropores présente une faible intégrité mécanique, perturbe l'agencement du réseau de macropores 44 et contribue de manière importante à la porosité globale du revêtement R_m .

[0217] En comparant les clichés des Figures 6 et 15, on remarque que la réorganisation de la structure de R_m à l'issue du traitement thermique se traduit par la coalescence et/ou l'écrasement des particules solides de mullite 43, des macropores 44 et du réseau 45 de micropores au sein du revêtement.

[0218] Ceci étant, la détermination de la porosité globale de R_m après traitement thermique ne permet de mettre en évidence aucun phénomène significatif de densification du revêtement, la porosité globale de R_m étant inchangée et valant 35%.

[0219] Ainsi, il ressort de ces études que la consolidation du revêtement, par l'intermédiaire de mécanismes de frittage profitables à l'augmentation de la résistance à l'érosion, n'engendre pas de diminution du volume poreux global et permet la conservation du caractère abrasable propre à un revêtement R_m conforme à l'invention.

RÉFÉRENCES CITÉES

[0220]

- [1] Brevet US 3,084,064.
- [2] Brevet US 3,879,831.
- [3] Demandes de brevet FR-A1-2877015 et US-A1-2008/0090071
- [4] Brevet US 4,269,903.
- [5] Brevet US 4,936,745.
- [6] Brevet US 5,434,210.
- [7] Demande de brevet FR-A1-2 832 180.
- [8] Brevet US 4,696,855.
- [9] Demande de brevet US 2008/0167173.

[10] Demande de brevet US 2010/0015350.

[11] Base terminologique « Red Book » de l'Union Internationale de Chimie Pure et appliquée, section IR-3.5 : http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf.

[12] Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology, 1985, Wiley-Interscience.

10 Revendications

1. Procédé de revêtement d'au moins une surface d'un substrat par au moins une couche comprenant au moins un composé céramique, ledit procédé étant **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :

a) une injection simultanée :

- de particules solides (15) de n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ par un premier moyen d'injection (21), n étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, et au moins 90 pour cent (%) en nombre des particules solides (15) des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ présentant une plus grande dimension supérieure à 5 micromètres (μm) et inférieure à 100 μm ; et

- d'une phase liquide (24) par un deuxième moyen d'injection (33), la phase liquide comprenant un solvant, des particules solides de p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$, p étant un nombre entier supérieur ou égal à 1, et au moins 90% en nombre des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ présentant une plus grande dimension inférieure ou égale à 5 μm ,

dans un jet thermique (35), moyennant quoi, un mélange des particules solides (15) des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide (24) est obtenu dans le jet thermique (35) ; puis

b) une projection du jet thermique (35), qui contient le mélange des particules solides (15) des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de la phase liquide (24), sur ladite surface du substrat (11), moyennant quoi, la couche comprenant au moins un composé céramique est constituée sur ladite surface ;

éventuellement, l'enchaînement des étapes a) et b) est répété une ou plusieurs fois ;
l'analyse granulométrique des particules solides étant réalisée par granulométrie laser.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ comporte au moins un élément choisi dans la classification périodique des éléments parmi les éléments de transition, les métalloïdes et les lanthanides ; de préférence, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les oxydes, les silicates et les zirconates d'au moins un élément choisi dans la classification périodique des éléments parmi les éléments de transition, les métalloïdes et les lanthanides ; de préférence encore, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les oxydes simples, les silicates et les zirconates d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, le silicium, le titane, le strontium, le zirconium, le baryum, l'hafnium, le scandium, l'yttrium et les lanthanides ; mieux, chacun des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est choisi parmi les composés céramiques suivants :
- un oxyde simple d'un élément choisi parmi le zirconium, l'hafnium, le scandium, l'yttrium et les lanthanides, les oxydes simples de zirconium et d'hafnium pouvant être stabilisés par un oxyde d'yttrium ;
 - un silicate d'au moins un élément choisi parmi l'aluminium, l'yttrium, le scandium et les lanthanides, le silicate pouvant être dopé par au moins un oxyde d'au moins un élément de la deuxième colonne de la classification périodique des éléments ;
 - un zirconate d'au moins un élément choisi parmi l'yttrium, le scandium et les lanthanides, le zirconate étant choisi parmi ceux qui cristallisent selon une structure pyrochlore ou pérovskite ;
- et les mélanges de ces composés céramiques.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase liquide (24) est une solution aqueuse colloïdale des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou d'au moins un précurseur des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ sont tous identiques aux p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$; de préférence, n et p sont tous les deux égaux à 1, et les composés céramiques S_1 et L_1 sont tous les deux de la mullite.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel :
- l'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ est réalisée avec un angle α_S formé par les directions de l'axe d'inclinaison du moyen d'injection des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ et de l'axe longitudinal du jet thermique, compris entre 75 et 105 degrés ($^\circ$) ; et
 - l'injection de la phase liquide est réalisée avec un angle α_L formé par les directions de l'axe d'inclinaison du moyen d'injection de la phase liquide et de l'axe longitudinal du jet thermique, compris entre 75° et 105°.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la phase liquide est injectée dans le jet thermique à une distance du substrat qui est inférieure ou égale à la distance du substrat à laquelle les particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ sont injectées dans le jet thermique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le dépôt de la couche est réalisé par un procédé de projection plasma d'arc soufflé à l'aide d'un gaz plasmagène ; de préférence, le gaz plasmagène est choisi parmi l'argon, l'hélium, le diazote, le dihydrogène, les mélanges binaires de ceux-ci, tels qu'un mélange argon-hélium ou un mélange argon-dihydrogène, et les mélanges ternaires de ceux-ci, tels qu'un mélange ternaire argon-hélium-dihydrogène.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique présente une épaisseur allant de 10 μm à 2 mm ; et/ou la proportion volumique de particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ et/ou de précurseurs de ces composés céramiques dans la phase liquide est comprise entre 2% et 20% ; et/ou le rapport du volume des particules solides des n composés céramiques $S_1, \dots, S_n$ au volume des particules solides des p composés céramiques $L_1, \dots, L_p$ est compris dans un intervalle allant de 0,4 à 3 ; et/ou le débit avec lequel la phase liquide est injectée dans le jet thermique est de $0,05 \pm 0,03$ litres par minute (L/min).
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la ou chacune des couches comprenant au moins un composé céramique présente une porosité au moins égale à 20%, de préférence au moins égale à 20% et au plus égale à 40% ; la porosité étant déterminée par la mesure de la poussée hydrostatique conformément à la norme NF EN 623-2.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von zumindest einer Oberfläche eines Substrats mit zumindest einer Schicht, die zumindest eine keramische Verbindung enthält, wobei das Verfahren **dadurch gekennzeichnet ist, dass** es die folgenden Schritte umfasst:

a) gleichzeitiges Einspritzen

- von Feststoffteilchen (15) aus n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ durch ein erstes Einspritzmittel (21), wobei n eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist und zumindest 90 Zahlenprozent (%) der Feststoffteilchen (15) der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ eine größte Abmessung von über 5 Mikrometer (μm) und unter 100 μm aufweisen; und
- von einer flüssigen Phase (24) durch ein zweites Einspritzmittel (33), wobei die flüssige Phase ein Lösungsmittel, Feststoffteilchen aus p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ und/oder zumindest einen Vorläufer der Feststoffteilchen der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ enthält, wobei p eine ganze Zahl größer oder gleich 1 ist und zumindest 90 Zahlenprozent der Feststoffteilchen der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ eine größte Abmessung kleiner oder gleich 5 μm aufweisen,

in einen thermischen Strahl (35), wodurch im thermischen Strahl (35) ein Gemisch aus den Feststoffteilchen (15) der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der flüssigen Phase (24) erhalten wird; dann

b) Aufspritzen des thermischen Strahls (35), der das Gemisch aus den Feststoffteilchen (15) der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der flüssigen Phase (24) enthält, auf die genannte Oberfläche des Substrats (11), wodurch die Schicht, die zumindest eine keramische Verbindung enthält, auf der genannten Oberfläche gebildet wird;

wobei gegebenenfalls die Aneinanderfolge der Schritte a) und b) ein oder mehrere Male wiederholt wird;

wobei die granulometrische Analyse der Feststoffteilchen mittels Lasergranulometrie erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei jede der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ zumindest ein Element, ausgewählt aus dem Periodensystem der Elemente aus Übergangselementen, Metal-

loiden und Lanthaniden, enthält; wobei vorzugsweise jede der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ ausgewählt ist aus Oxiden, Silikaten und Zirkonaten zumindest eines Elements, ausgewählt aus dem Periodensystem der Elemente aus Übergangselementen, Metalloiden und Lanthanoiden; wobei weiterer vorzugsweise jede der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ ausgewählt ist aus einfachen Oxiden, Silikaten und Zirkonaten zumindest eines Elements, ausgewählt aus Aluminium, Silizium, Titan, Strontium, Zirkonium, Barium, Hafnium, Scandium, Yttrium und Lanthanoiden; wobei besser jede der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ ausgewählt ist aus den folgenden keramischen Verbindungen:

- einem einfachen Oxid eines Elements, ausgewählt aus Zirkonium, Hafnium, Scandium, Yttrium und Lanthaniden, wobei die einfachen Oxide von Zirkonium und Hafnium mit einem Yttriumoxid stabilisiert sein können;
- einem Silikat zumindest eines Elements, ausgewählt aus Aluminium, Yttrium, Scandium und Lanthaniden, wobei das Silikat mit zumindest einem Oxid von zumindest einem Element aus der zweiten Spalte des Periodensystems der Elemente dotiert sein kann;
- einem Zirkonat zumindest eines Elements, ausgewählt aus Yttrium, Scandium und Lanthaniden, wobei das Zirkonat aus solchen ausgewählt ist, die gemäß einer Pyrochlor- oder Perowskitstruktur kristallisieren;

und den Gemischen dieser keramischen Verbindungen.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die flüssige Phase (24) eine kolloidale wässrige Lösung der Feststoffteilchen der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ und/oder zumindest eines Vorläufers der Feststoffteilchen der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ ist.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ alle identisch mit den p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ sind; wobei vorzugsweise sowohl n als auch p gleich 1 ist und die keramischen Verbindungen S_1 und L_1 beide Mullit sind.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei

- die Einspritzung der Feststoffteilchen der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ unter einem Winkel α_S erfolgt, den von der Richtungen der

Neigungsachse des Einspritzmittels für die Feststoffteilchen der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ und der Längsachse des thermischen Strahls gebildet ist und der zwischen 75 und 105 Grad ($^\circ$) beträgt; und
 - die Einspritzung der flüssigen Phase unter einem Winkel α_L erfolgt, den von der Richtungen der Neigungsachse des Einspritzmittels für die flüssige Phase und der Längsachse des thermischen Strahls gebildet ist und der zwischen 75° und 105° beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die flüssige Phase mit einem Abstand vom Substrat in den thermischen Strahl eingespritzt wird, der kleiner oder gleich dem Abstand vom Substrat ist, mit dem die Feststoffteilchen der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ in den thermischen Strahl eingespritzt werden.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Abscheidung der Schicht durch ein Geblasenebogenplasmaspritzverfahren unter Verwendung eines Plasmagases erfolgt; wobei vorzugsweise das Plasmagas ausgewählt ist aus Argon, Helium, Distickstoff, Dihydrogen, binären Gemischen davon, wie etwa einem Argon-Helium-Gemisch oder einem Argon-Dihydrogen-Gemisch, und ternären Gemischen davon, wie etwa einem ternären Argon-Helium-Dihydrogen-Gemisch.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die oder jede der Schichten, die zumindest eine keramische Verbindung enthalten, eine Dicke von 10 μm bis 2 mm aufweist; und/oder der Volumenanteil der Feststoffteilchen der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ und/oder der Vorläufer dieser keramischen Verbindungen in der flüssigen Phase 2 % bis 20 % beträgt; und/oder das Verhältnis des Volumens der Feststoffteilchen der n keramischen Verbindungen $S_1, \dots, S_n$ zum Volumen der Feststoffteilchen der p keramischen Verbindungen $L_1, \dots, L_p$ in einem Bereich von 0,4 bis 3 liegt; und/oder der Durchfluss, mit dem die flüssige Phase in den thermischen Strahl eingespritzt wird, $0,05 \pm 0,03$ Liter pro Minute (L/min) beträgt.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die oder jede der Schichten, die zumindest eine keramische Verbindung enthalten, eine Porosität von zumindest 20%, vorzugsweise zumindest 20% und höchstens 40% aufweist; wobei die Porosität durch Messung des hydrostatischen Auftriebs gemäß der Norm NF EN 623-2 bestimmt wird.

Claims

1. A method for coating at least one surface of a substrate with at least one layer comprising at least one ceramic compound, said method being **characterized in that** it comprises the following steps:

a) simultaneous injection:

- of solid particles (15) of n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ through a first injection means (21), n being an integer greater than or equal to 1, and at least 90 percent (%) by number of the solid particles (15) of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ having a greatest dimension of more than 5 micrometers (μm) and less than 100 μm ; and
- of a liquid phase (24) through a second injection means (33), the liquid phase comprising a solvent, solid particles of p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ and/or at least one precursor of the solid particles of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$, p being an integer greater than or equal to 1, and at least 90% by number of the solid particles of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ having a greatest dimension of less than or equal to 5 μm ,

into a thermal jet (35), whereby a mixture of the solid particles (15) of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the liquid phase (24) is obtained in the thermal jet (35); and then

b) a projection of the thermal jet (35), which contains the mixture of the solid particles (15) of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the liquid phase (24), on said surface of the substrate (11), whereby the layer comprising at least one ceramic compound is formed on said surface;

optionally, the sequence of steps a) and b) is repeated one or several times; the granulometric analysis being carried out by laser granulometry.

2. The method according to claim 1, wherein each of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ includes at least one element selected from the Periodic Classification of the Elements from among transition elements, metalloids and lanthanides; preferably, each of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ is selected from oxides, silicates and zirconates of at least one element selected from the Periodic Classification of the Elements from among transition elements, metalloids and lanthanides; more preferably, each of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the p ceramic compounds

$L_1, \dots, L_p$ is selected from simple oxides, silicates and zirconates of at least one element selected from among aluminum, silicon, titanium, strontium, zirconium, barium, hafnium, scandium, yttrium and lanthanides; better,

each of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ is selected from the following ceramic compounds:

- a simple oxide of an element selected from zirconium, hafnium, scandium, yttrium and lanthanides, wherein the simple oxides of zirconium and hafnium may be stabilized by an yttrium oxide;

- a silicate of at least one element selected from among aluminum, yttrium, scandium and lanthanides, wherein the silicate may be doped with at least one oxide of at least one element of the second column of the Periodic Classification of the Elements;

- a zirconate of at least one element selected from among yttrium, scandium and lanthanides, the zirconate being selected from among those which crystallize according to a pyrochlore or perovskite structure;

and mixtures of these ceramic compounds.

3. The method according to any one of the preceding claims, wherein the liquid phase (24) is a colloidal aqueous solution of the solid particles of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ and/or of at least one precursor of the solid particles of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$.

4. The method according to any one of the preceding claims, wherein the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ are all identical with the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$; preferably, n and p are both equal to 1, and the ceramic compounds S_1 and L_1 are both mullite.

5. The method according to any one of the preceding claims, wherein:

- the injection of the solid particles of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ is carried out with an angle α_S formed by the directions of the tilt axis of the means for injecting the solid particles of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ and of the longitudinal axis of the thermal jet, comprised between 75 and 105 degrees ($^\circ$); and
- the injection of the liquid phase is carried out with an angle α_L formed by the directions of the tilt axis of the means for injecting the liquid phase and of the longitudinal axis of the thermal jet, comprised between 75 $^\circ$ and 105 $^\circ$.

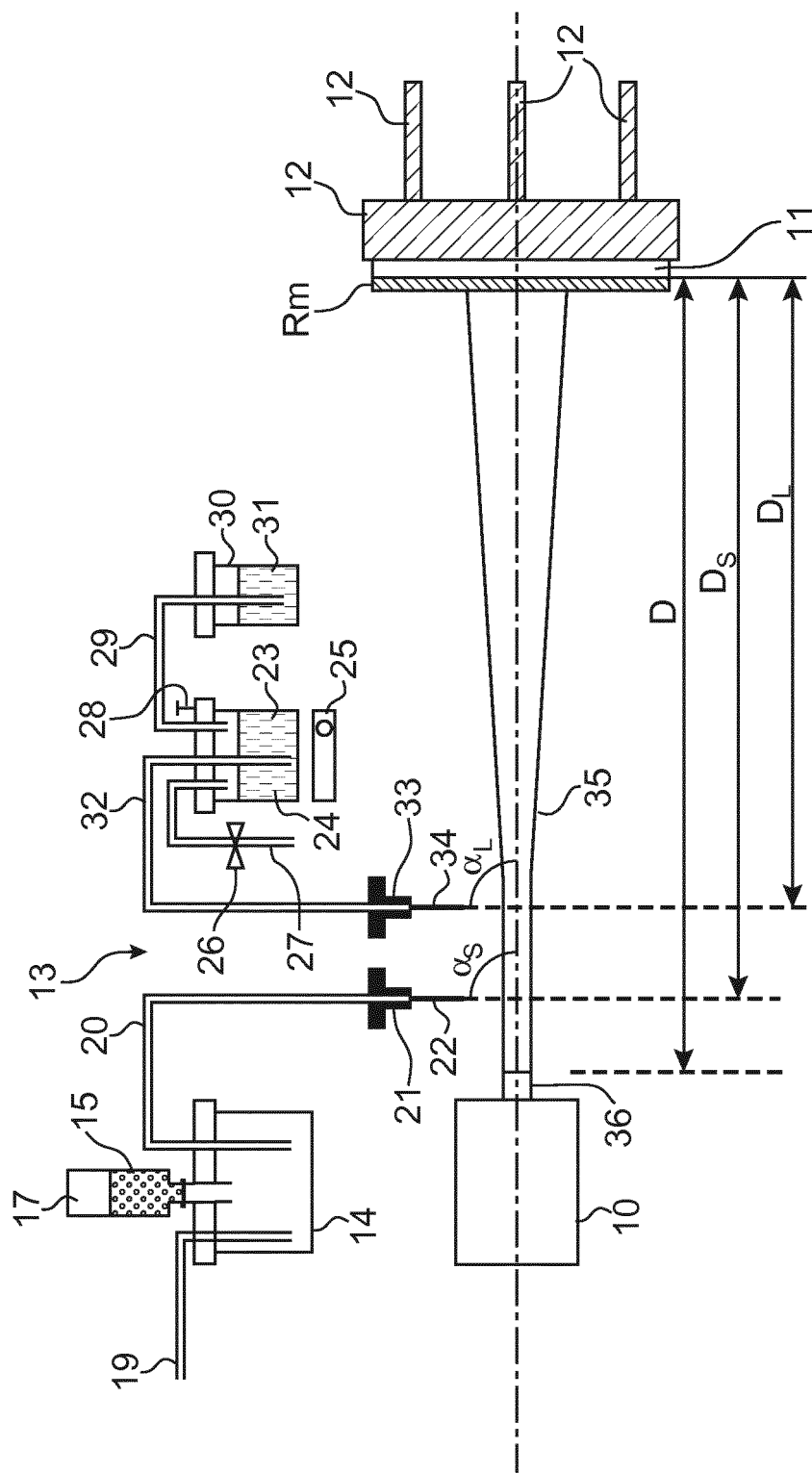
6. The method according to any one of the preceding

claims, wherein the liquid phase is injected into the thermal jet at a distance from the substrate which is less than or equal to the distance from the substrate at which the solid particles of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ are injected into the thermal jet.

7. The method according to any one of the preceding claims, wherein deposition of the layer is achieved with a blown arc plasma projection method by means of a plasma-forming gas; preferably, the plasma-forming gas is selected from argon, helium, dinitrogen, dihydrogen, binary mixtures of the latter such as an argon-helium mixture or an argon-dihydrogen mixture, and the ternary mixtures of the latter, such as an argon-helium-dihydrogen ternary mixture.

8. The method according to any one of the preceding claims, wherein said layer or each of the layers comprising at least one ceramic compound has a thickness ranging from 10 μm to 2 mm; and/or the volume proportion of solid particles of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ and/or of precursors of said ceramic compounds in the liquid phase is comprised between 2% and 20%; and/or the ratio of the volume of the solid particles of the n ceramic compounds $S_1, \dots, S_n$ to the volume of the solid particles of the p ceramic compounds $L_1, \dots, L_p$ is comprised in an interval ranging from 0.4 to 3; and/or the flow rate with which the liquid phase is injected into the thermal jet, is 0.05 ± 0.03 liters per minute (L/min).

9. The method according to any one of the preceding claims, wherein said layer or each of the layers comprising at least one ceramic compound has a porosity at least equal to 20%, preferably at least equal to 20% and at most equal to 40%; the porosity being determined by measuring the hydrostatic thrust in accordance with NF EN 623-3 standard.



ॐ

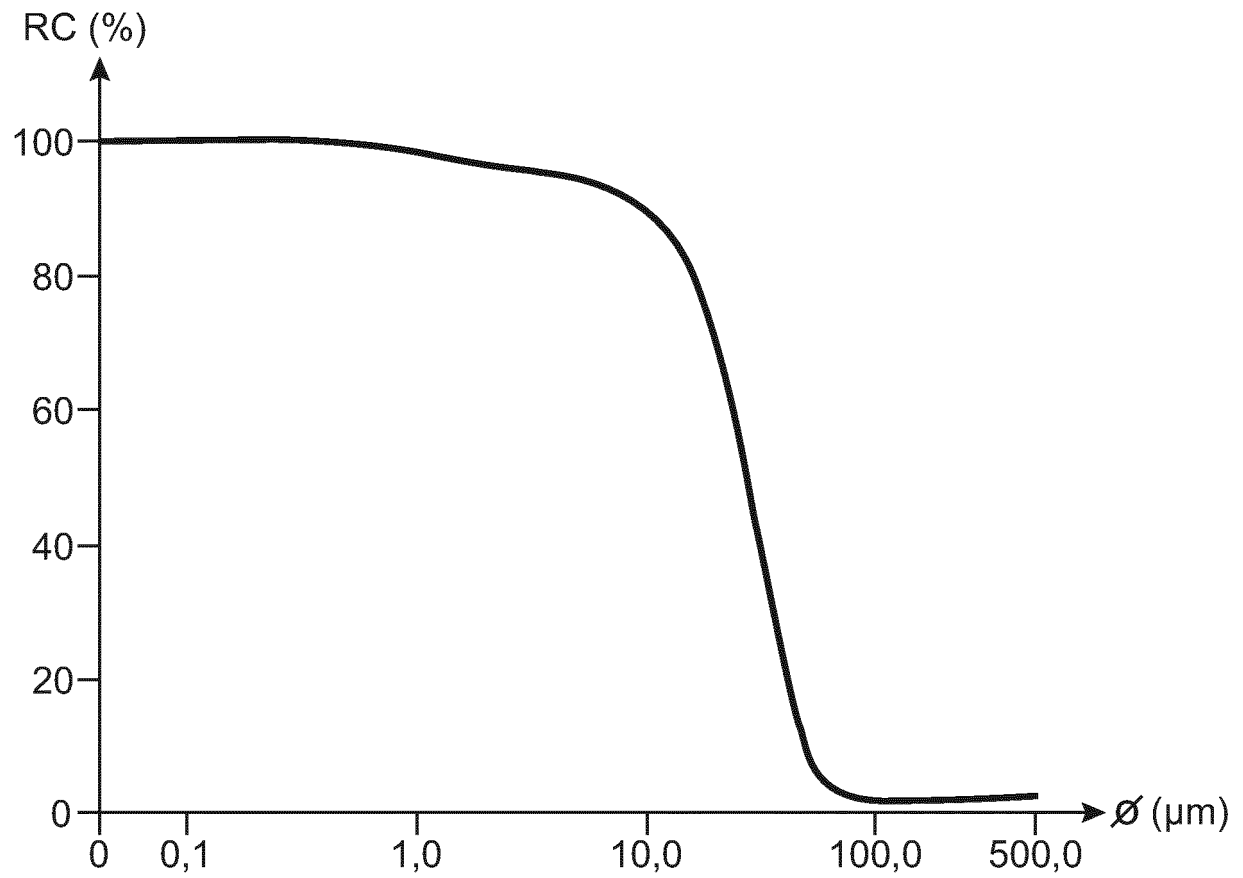


FIG.2

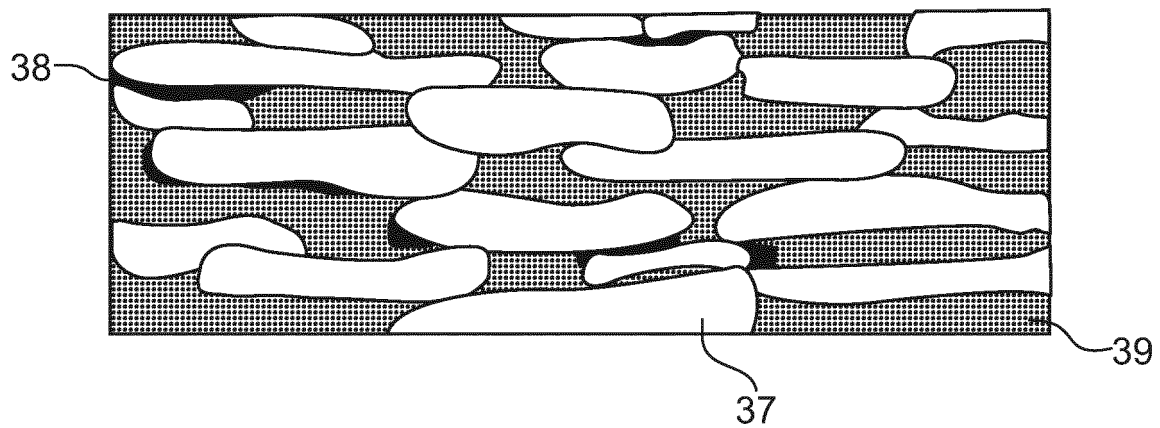


FIG.3

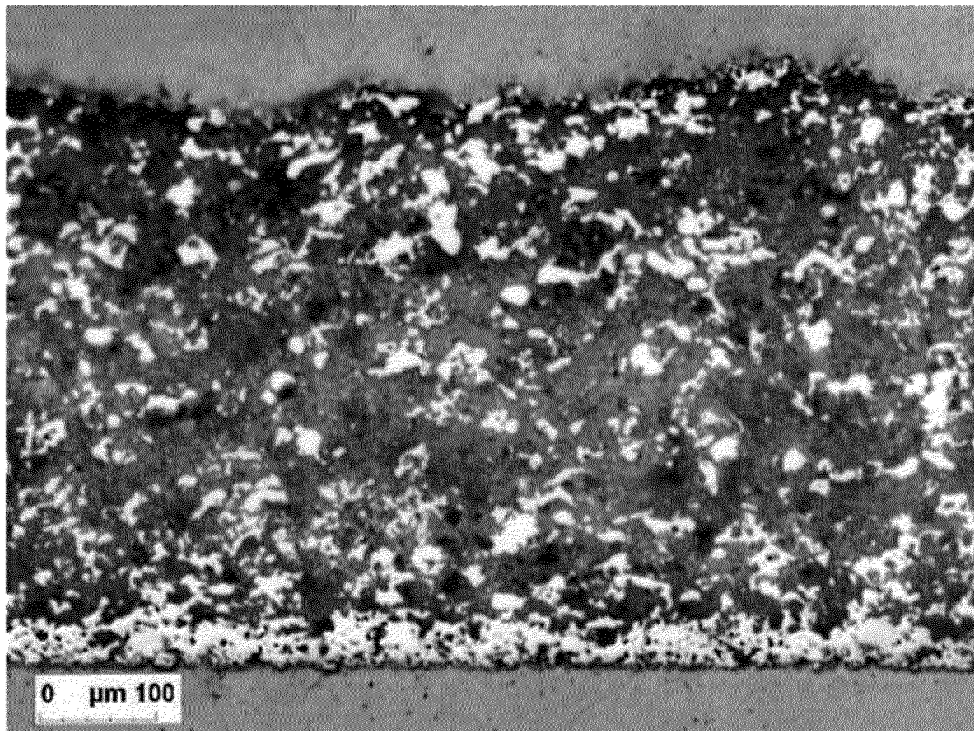


FIG.4

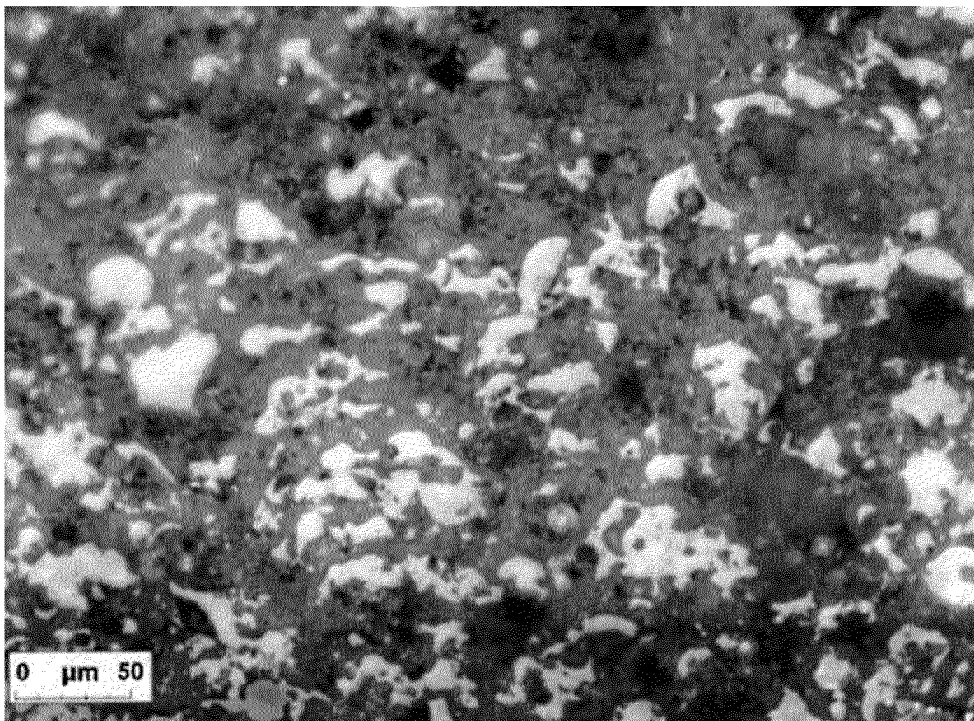


FIG.5

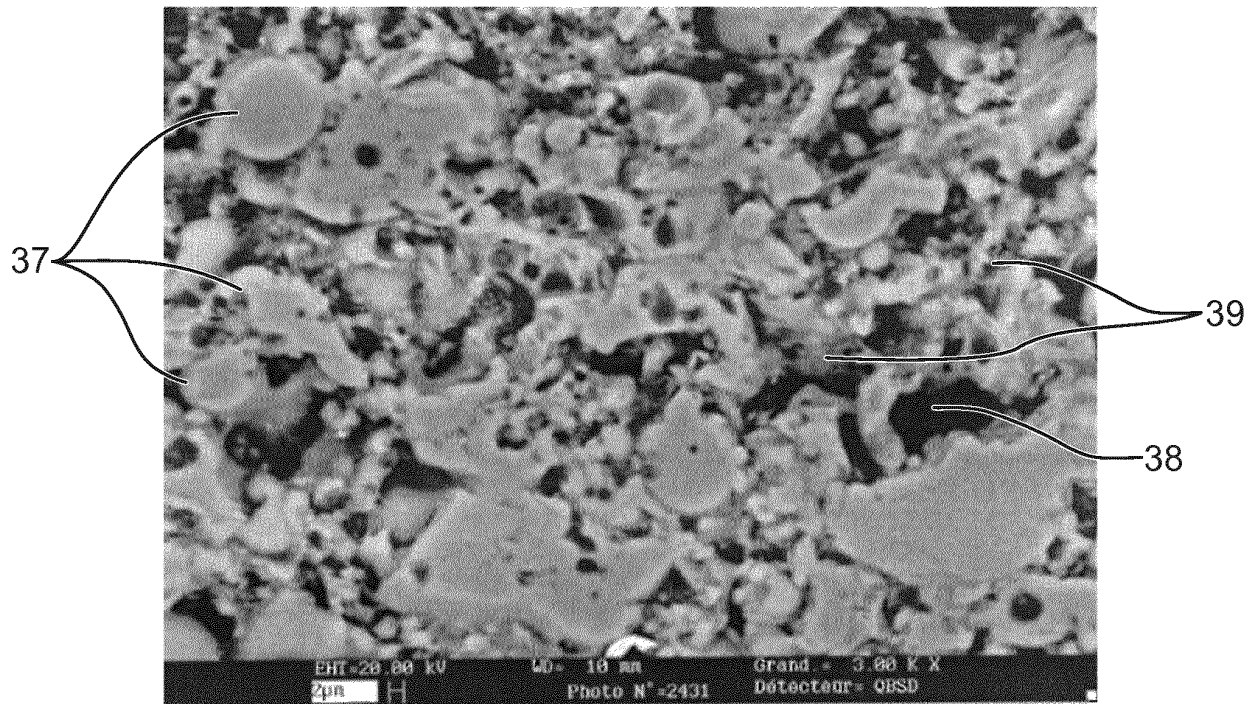


FIG.6

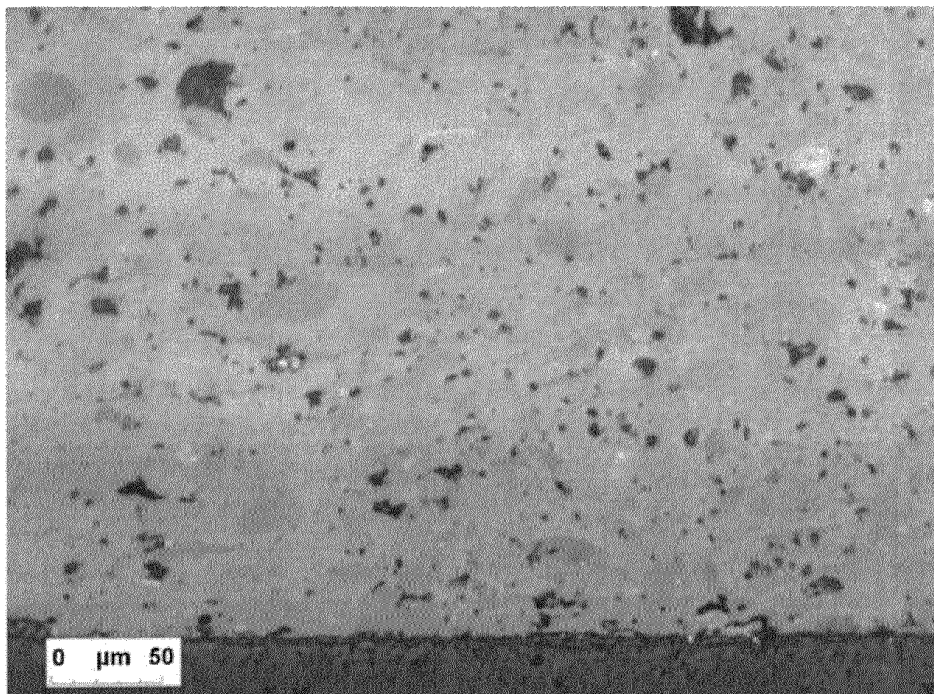


FIG.7

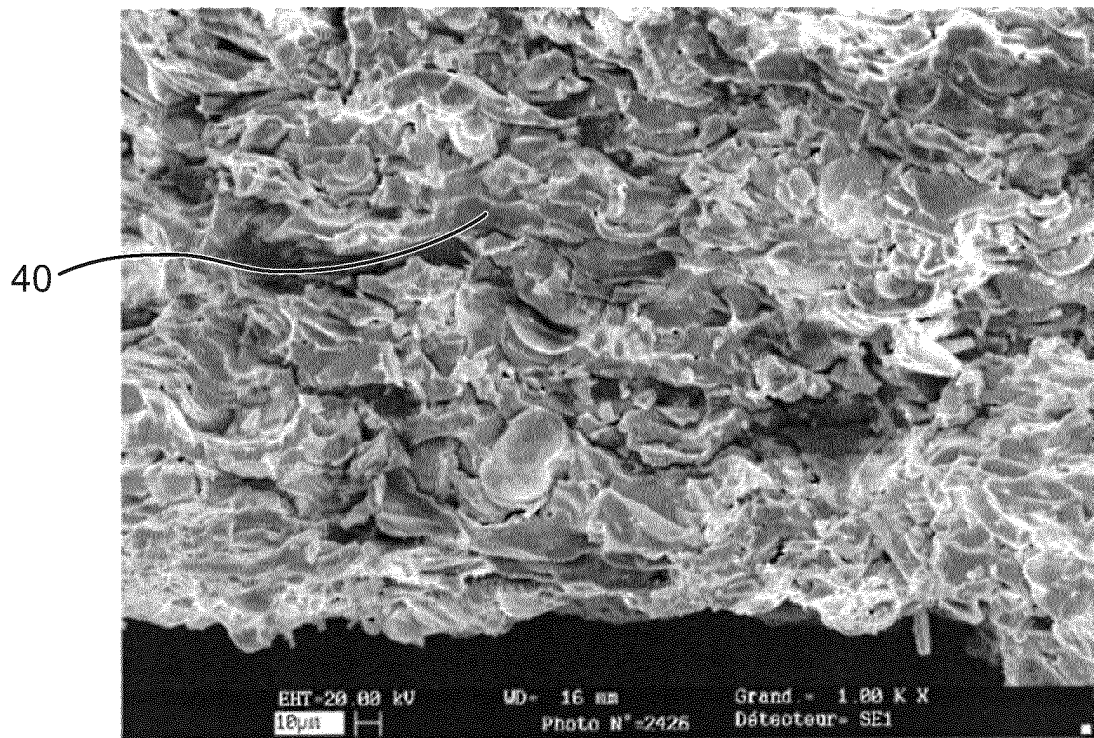


FIG.8

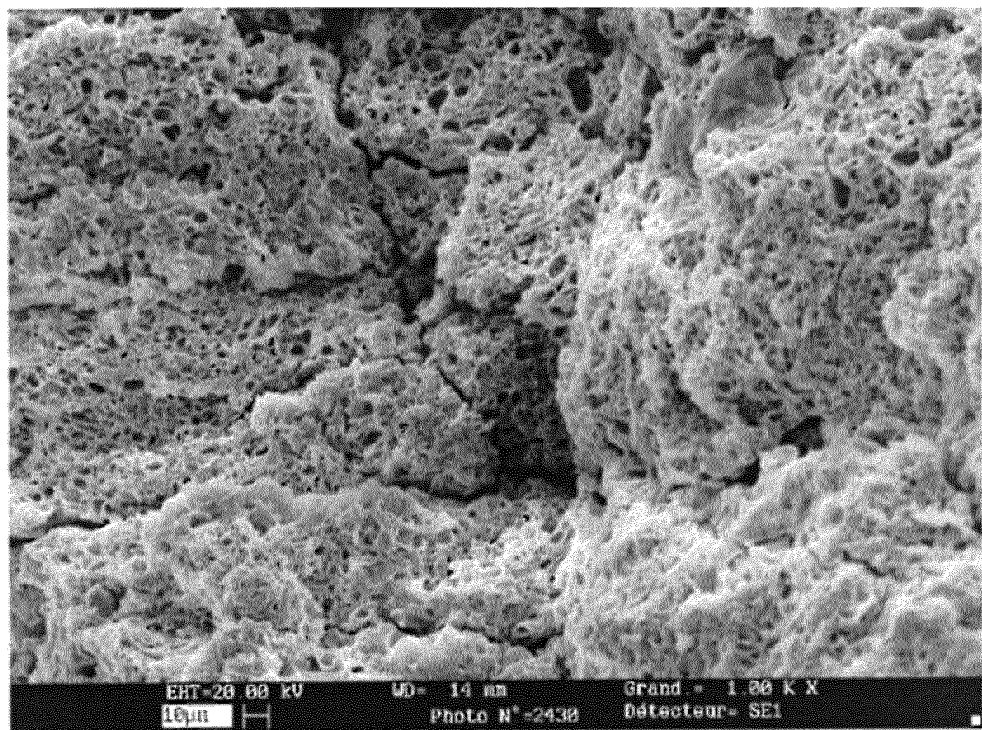


FIG.9

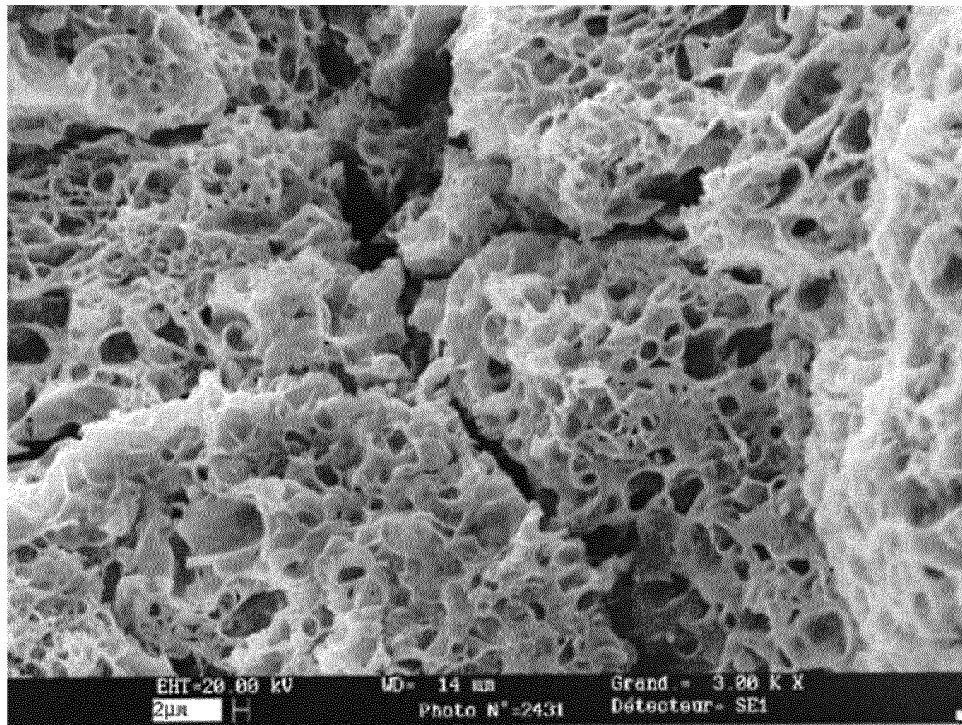


FIG.10

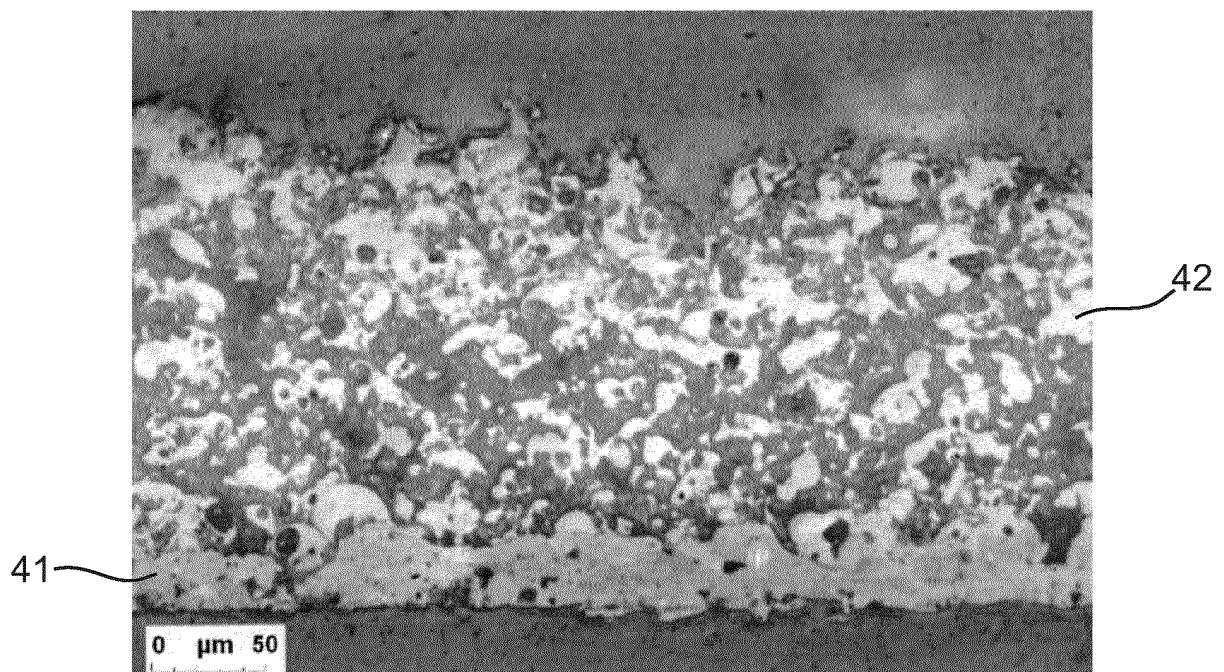


FIG.11

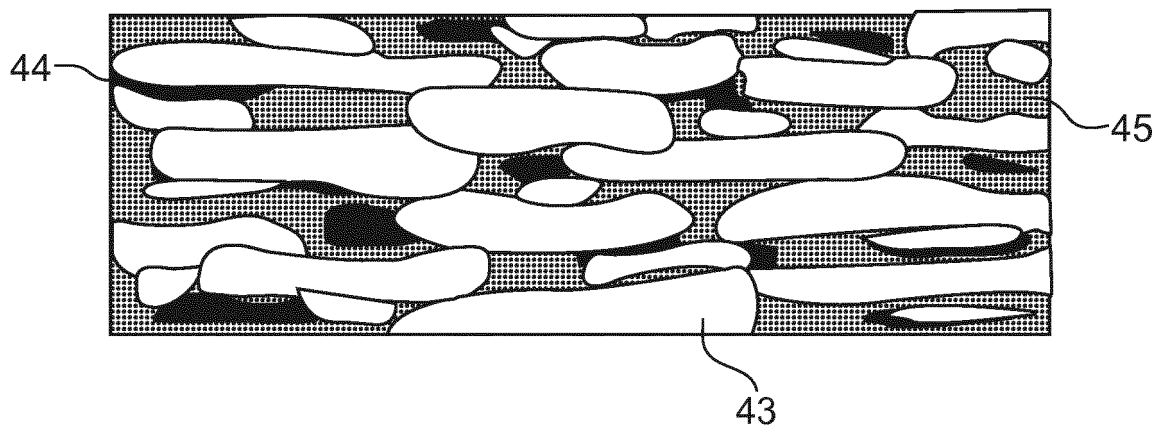


FIG.12

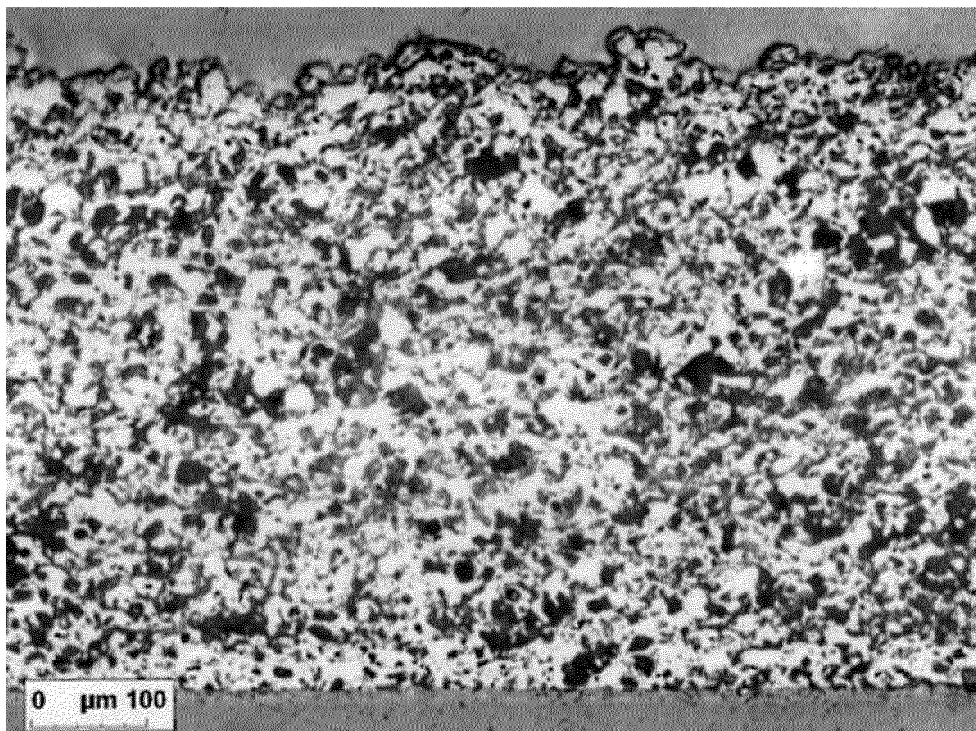


FIG.13

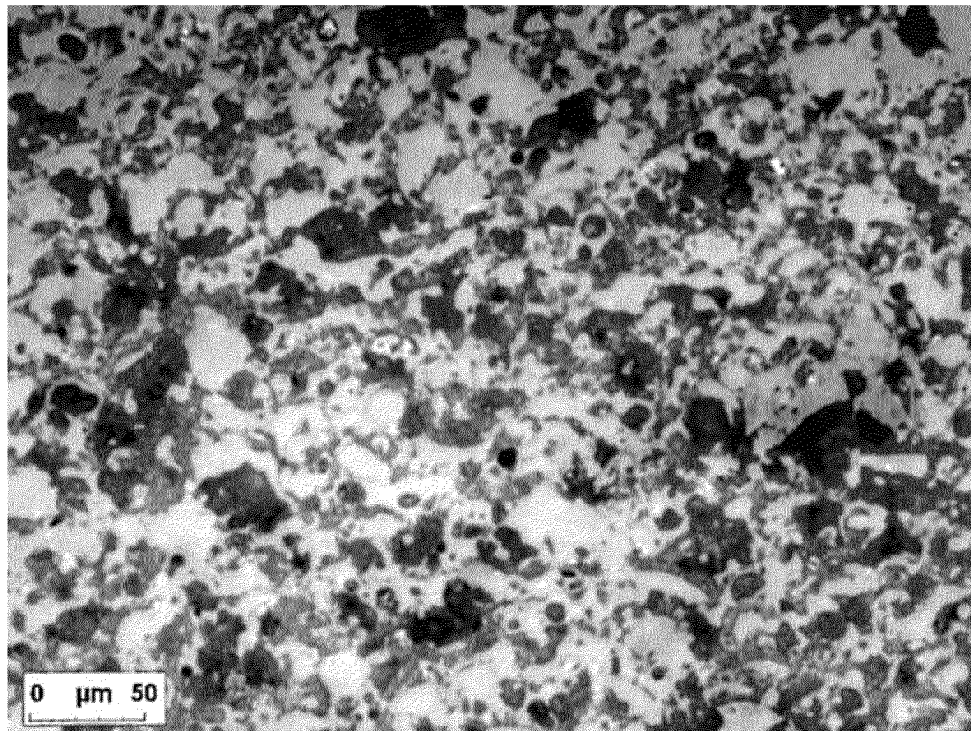


FIG.14

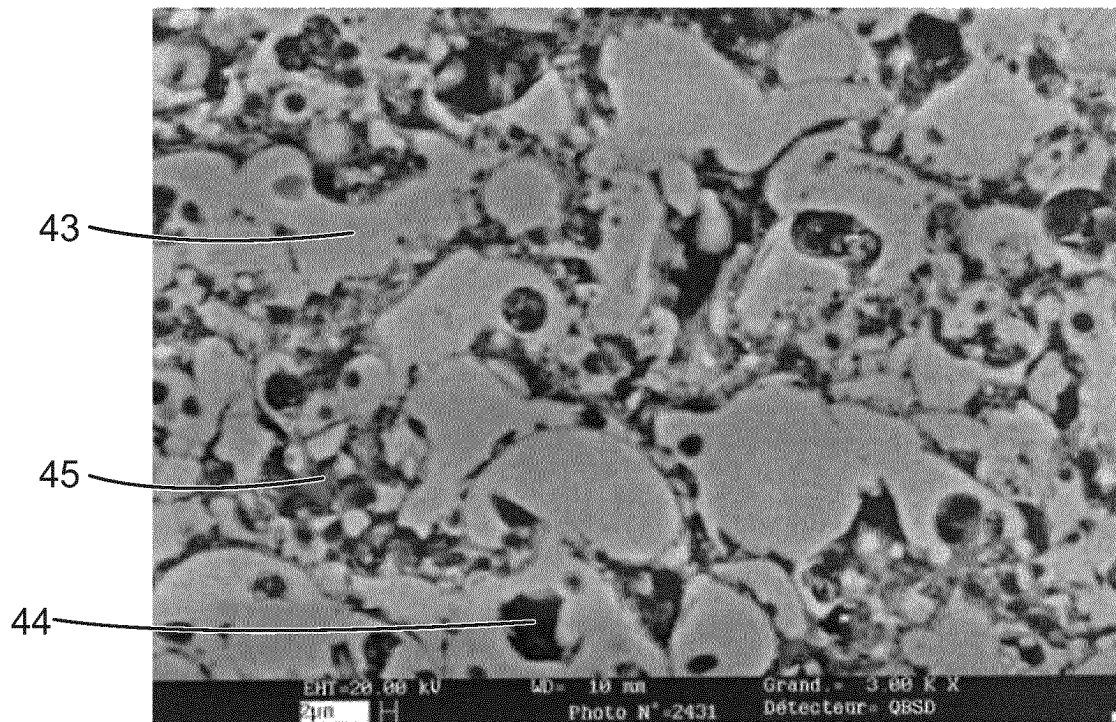


FIG.15

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 3084064 A [0220]
- US 3879831 A [0220]
- FR 2877015 A1 [0220]
- US 20080090071 A1 [0220]
- US 4269903 A [0220]
- US 4936745 A [0220]
- US 5434210 A [0220]
- FR 2832180 A1 [0220]
- US 4696855 A [0220]
- US 20080167173 A [0220]
- US 20100015350 A [0220]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley-Interscience, 1985 [0220]