

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 88401192.5

(51) Int. Cl. 4: **C 23 C 4/02**

**C 23 C 28/00, C 25 D 15/02**

(22) Date de dépôt: 17.05.88

(30) Priorité: 26.05.87 FR 8707372

(43) Date de publication de la demande:  
21.12.88 Bulletin 88/51

(84) Etats contractants désignés:  
BE DE ES FR GB IT SE

(71) Demandeur: SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE  
CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION,  
"S.N.E.C.M.A."  
2 Boulevard Victor  
F-75015 Paris (FR)

**ASSOCIATION POUR LA RECHERCHE ET LE  
DEVELOPPEMENT DES METHODES ET PROCESSUS  
INDUSTRIELS (ARMINES)**  
60, Boulevard Saint-Michel  
F-75272 Paris Cédex 06 (FR)

(72) Inventeur: Fayeulle, Dominique Michel Maurice  
8, rue Nocard  
F-94220 Charenton Le Pont (FR)

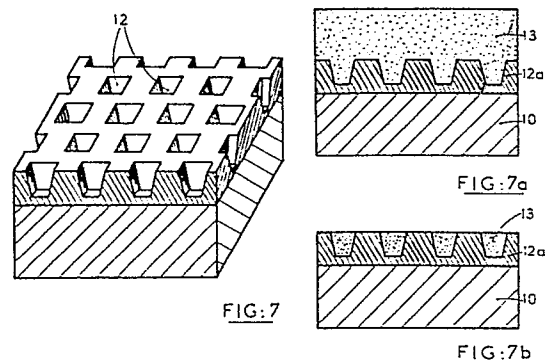
Henon, Jean-Paul  
3, rue de Nancy  
F-78000 Versailles (FR)

Morbioli, René Jean  
36, rue du Bas coudray  
F-91100 Corbeil (FR)

(74) Mandataire: Moinat, François et al  
S.N.E.C.M.A. Service des Brevets Boîte Postale 81  
F-91003 Evry Cédex (FR)

(54) Pièces de machine thermique en alliage comportant un revêtement protecteur métallo-céramique.

(57) Un revêtement de pièce de machine thermique (10) et notamment d'une pièce de turbomachine en superalliage est constitué d'une structure métallique présentant une forme cellulaire (12a) à cellules (12) de taille déterminée, notamment de composition M Cr Al Y, M désignant Ni, Co ou Fe, obtenue par dépôt électrophorétique, consolidée par un traitement de frittage éventuellement réactif ou de métallisation, notamment en phase vapeur et complétée par un matériau céramique (13) projeté à la flamme plasma. Le procédé de réalisation du revêtement est également concerné.



## Description

**PIECES DE MACHINE THERMIQUE EN ALLIAGE COMPORTANT UN REVETEMENT PROTECTEUR METALLO-CERAMIQUE.**

La présente invention concerne des pièces de machine thermique constituées en un alliage présentant de bonnes propriétés de résistance mécanique et de tenue aux hautes températures, comportant un revêtement protecteur et notamment des pièces de turbomachine en superalliage, notamment à base de nickel, comportant un revêtement de protection contre la corrosion/oxydation. Elle concerne également un procédé de réalisation dudit revêtement protecteur sur lesdites pièces.

La recherche de hautes performances dans le développement des turbomachines et en particulier dans les applications aéronautiques a conduit à des températures de fonctionnement toujours plus élevées en même temps que la rationalisation de l'exploitation des matériels impose d'accroître la durée de vie des pièces et il en est résulté la mise au point de nombreuses solutions concernant les revêtements de protection contre l'oxydation/corrosion pour les pièces de turbomachine soumises à de hautes températures.

US-A-4 328 285 fournit l'exemple de pièces de turbine à gaz en superalliage, protégées par une sous-couche métallique, de composition du type M Cr Al Y, M désignant Fe, Ni, Co ou un mélange de ces métaux, appliquée par projection à la flamme plasma et suivie d'un revêtement à base de céramique comportant de l'oxyde de zirconium et au moins 15 % en poids d'oxyde de cérium, également obtenu par projection à la flamme plasma.

US-A 4 248 940 fournit un autre exemple de revêtement pour pièces en superalliage formant barrière thermique, obtenu par projection à la flamme plasma et à partir d'un mélange de poudres comprenant un matériau d'accrochage du type M Cr Al Y, M désignant Fe, Ni, Co ou un mélange de ceux-ci et un matériau de type céramique à base d'oxyde de zirconium stabilisé par un autre oxyde, le revêtement comportant un pourcentage croissant de céramique à partir du substrat.

Toutefois, aucune solution connue antérieure ne donne entière satisfaction, en fonction des conditions particulières d'utilisation et compte-tenu d'exigences croissantes de tenue en service et d'amélioration des propriétés d'isolation thermique et de résistance aux différents agents combinés d'oxydation et de corrosion de diverses natures. Un phénomène particulièrement sensible a été observé et qui peut être décrit comme l'apparition et la propagation de criques ou fissures sous l'effet de contraintes qui se développent dans le revêtement et ont une origine, en particulier, thermique.

D'autres machines thermiques, notamment dans les applications des moteurs à cycle Diesel, comportent également des pièces pour lesquelles l'amélioration de la tenue en service conduit à prévoir un revêtement protecteur.

Le but de l'invention est ainsi d'obtenir une structure améliorée du revêtement au moyen de l'application d'un procédé amélioré de réalisation.

5 Cette structure obtenue par l'invention vise en particulier à modifier le mode de rupture observé sur le revêtement dans des conditions critiques de fonctionnement des pièces revêtues.

10 Une pièce de machine thermique en alliage comportant un revêtement protecteur ainsi amélioré est caractérisée en ce que ledit revêtement protecteur est constitué d'une structure métallique, notamment de composition M Cr Al Y, M désignant un métal choisi dans le groupe formé par nickel, cobalt, fer ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de tantale, présentant une forme cellulaire, c'est à dire présentant des cellules d'une taille déterminée et à répartition régulière, obtenue par dépôt électrophorétique, dans des conditions choisies en fonction de la structure cellulaire recherchée, cette structure métallique comportant en outre une composition modifiée et une liaison avec ledit substrat en alliage obtenues au moyen d'un traitement de consolidation, consistant notamment en une opération de frittage éventuellement réactif ou en une métallisation, notamment en phase vapeur, dans des conditions de température et de durée connues en soi pour l'application audit alliage et d'un matériau à base de céramique appliqué par une projection du type atmosphérique à la flamme plasma.

25 Le revêtement protecteur de pièce de machine thermique en alliage conforme à l'invention procure des avantages significatifs de durée de vie et de tenue en service améliorées. Un essai d'explication du phénomène observé peut être amorcé à partir des essais effectués.

30 Les figures 1a, 1b, et 1c donnent une représentation schématique vue en section d'un substrat 1a revêtu selon une technique antérieure avec sous-couche métallique 1b et couche externe céramique 1c obtenues par projection à la flamme plasma. A partir de l'amorçage d'une fissure critique 2 montrée à la figure 1b, en poursuivant l'application de chocs thermiques représentatifs des conditions de fonctionnement d'une pièce revêtue, la figure 1c montre l'apparition d'une rupture du revêtement à partir de la propagation de ladite fissure 2.

45 Les figures 2a, 2b, 2c, donnent une représentation schématique analogue à celle des figures 1a, 1b et 1c pour un substrat 2a revêtu, conforme à l'invention, dans lequel la structure métallique 2b obtenue par dépôt électrophorétique présente la forme cellulaire recherchée, à taille contrôlée des cellules. A la suite de chocs thermiques, une fissure critique 2 est également amorcée, comme visible à la figure 2b. Mais l'analogie s'arrête là, car l'invention permet d'obtenir un mécanisme de fissuration différent. Comme représenté à la figure 2c, on observe d'une part en 3 une déviation de la fissure qui n'a plus, comme sur la figure 1c représentant la technique antérieure, une propagation dans une direction parallèle à la surface du revêtement ou aux plans des différentes interfaces métal/céramique. Enfin, on

observe en 4 un arrêt de propagation de la fissure au niveau d'un élément de structure cellulaire métallique plus résistant à la fissuration. Cette ébauche d'explication reste toutefois partielle et d'autres avantages de la structure du revêtement conforme à l'invention conduisant à une amélioration des résultats doivent être soulignés. La modification du mode de rupture est également obtenue grâce à une amélioration de l'adhérence mécanique à l'interface métal/céramique, la structure cellulaire favorisant notamment une interpénétration entre les deux couches. En outre, à l'interface céramique/métal la structure obtenue induit une modification de la répartition des contraintes d'où il résulte, non seulement, comme exposé ci-dessus, des propriétés particulières de propagation de fissure, mais également et de manière avantageuse, des conditions particulières d'apparition ou amorçage des dites fissures ou criques induisant notamment leur retard. Selon les applications de l'invention, une structure du type représenté aux figures 2a, 2b et 2c peut être recherchée ou dans certains cas, une structure du type représenté à la figure 2d dans laquelle la structure cellulaire métallique 2b affleure à la surface externe du revêtement protecteur final obtenu. Ces avantages et résultats améliorés que présentent les pièces, notamment en superalliage comportant le revêtement protecteur conforme à l'invention sont obtenus en appliquant un procédé de réalisation dudit revêtement protecteur caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) - dépôt électrophorétique d'une structure métallique, notamment de composition M Cr Al Y, M désignant un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci, avec adjonction éventuelle de Ta, dans des conditions déterminées de manière à obtenir une forme cellulaire pour ladite structure, c'est à dire présentant des cellules d'une taille déterminée et à répartition régulière;

b) - traitement de consolidation, consistant notamment en une opération de frittage éventuellement réactif ou en une métallisation, notamment en phase vapeur dans des conditions de température et de durée connues en soi pour l'application audit alliage, de manière à assurer une consolidation de ladite structure obtenue à l'étape (a) du procédé ;

c) - projection de type atmosphérique à la flamme plasma d'une poudre à base de céramique, de manière à constituer le revêtement protecteur complet.

Pour chaque application particulière, les paramètres, à chaque étape, sont définis conformément aux caractéristiques énoncées.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture qui va suivre de la description d'exemples de réalisation et d'essais effectués, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- les figures 1a, 1b et 1c concernant une technique antérieure ont été précédemment décrites ainsi que les figures analogues 2a, 2b, 2c et 2d montrant un résultat avantageux de l'invention ;

- les figures 3a, 3b représentent des éprouvettes utilisées pour effectuer des essais de tenue de revêtement protecteur sur pièce en superalliage conforme à l'invention ;

- Les figures 4, 5 et 6 représentent des courbes de variation de masse de poudre déposée en fonction de divers paramètres de dépôt électrophorétique ;

- la figure 7 est un schéma de structure cellulaire obtenue après dépôt électrophorétique ;

- Les figures 7a et 7b sont des schémas de structure du revêtement final obtenu ;

- les figures 8a, 8b, 8c, 8d montrent des photos en microscopie électronique à balayage de structures différentes obtenues selon les valeurs de paramètres du dépôt électrophorétique ;

- les figures 9a, 9b montrent deux photos prises en microscopie électronique à balayage de structures obtenues après traitement de consolidation du dépôt électrophorétique et les figures 9c et 9d montrent les détails de la liaison entre la couche déposée et le substrat ;

- la figure 10 montre une photo prise en microscopie électronique à balayage d'une structure de revêtement final obtenu selon l'invention et la figure 10a montre un détail agrandi de la figure 10 ;

- la figure 11 représente schématiquement un cycle thermique appliqué à une éprouvette d'essai revêtue selon l'invention ;

- la figure 12 représente schématiquement les résultats d'essais de tenue aux chocs thermiques réalisés selon le cycle de la figure 11.

Des éprouvettes 10 et 11 représentées aux figures 3a et 3b sont utilisées pour réaliser un revêtement protecteur conforme à l'invention. Dans cet exemple, le matériau de base des éprouvettes 10 et 11 est un superalliage à base de nickel dont la composition en pourcentages pondéraux est indiquée ci-après :

C 0,05-0,15; Si 1 maximum; Mn 1 maximum; Cr 20,5-23,0; Fe 17,0-20,0; Mo 8,0-10,0; Co 0,50-2,50; W 0,20-1,0 et Ni complément à 100.

Après une préparation, d'un genre connu en soi, comportant uniquement un polissage et un nettoyage, une éprouvette, telle que 10 ou 11, est montée dans un dispositif connu en soi permettant d'effectuer un dépôt électrophorétique, ladite éprouvette étant montée en position de cathode.

Dans l'exemple, le bain utilisé est à base de méthanol CH<sub>3</sub> OH, l'électrolyte est le chlorure d'aluminium Al<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub>. Diverses concentrations d'électrolyte ont été testées, notamment à 0,5g/l et la concentration est restée inférieure à 1,5g/l. La poudre à déposer, du type M Cr Al Y correspond dans l'exemple à la composition pondérale suivante :

Cr 21; Al 8,5 ; Y 0,6 ; Ta 5,7 et Ni complément et est constituée de particules sphériques dont le diamètre est compris entre 45 μ m et 75 μ m.

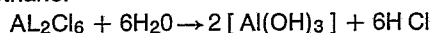
Diverses quantités de poudre, entre 1500 et 2000 g/l ont également été testées et de bons résultats

sont obtenus en utilisant 2000 g/l.

Le champ électrique appliqué reste inférieur à une valeur de 2500 V. cm<sup>-1</sup> et la densité de courant à une valeur inférieure à 100 mA.cm<sup>-2</sup>. La température du bain est maintenue à une température comprise entre 15 et 35 °C et de bons résultats sont obtenus à une température ambiante comprise entre 18 et 21°C. Au cours du dépôt électrophorétique, les différentes réactions chimiques peuvent être schématisées suivant le processus ci après :

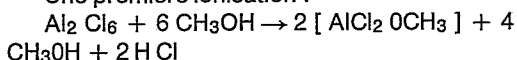
- la mise en solution du chlorure d'aluminium dans le méthanol donne lieu aux réactions :

a) avec l'eau résiduelle contenue dans le méthanol

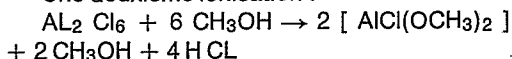


b) avec le méthanol

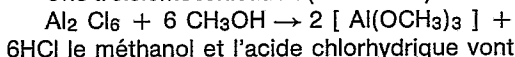
Une première ionisation :



Une deuxième ionisation :



Une troisième ionisation (éventuelle) :



le méthanol et l'acide chlorhydrique vont dans ces conditions réagir pour donner un dégagement gazeux de chlorure de méthyle CH<sub>3</sub>Cl (effet catalyseur de Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) ;

- lors de l'introduction de la poudre MCrAlY, l'hydroxyde d'aluminium, l'alkoxyde d'aluminium et les chloroalkoxydes d'aluminium viennent s'adsorber en surface du MCrAlY pour engendrer une densité surfacique de charge ;

- après l'application du champ électrique, une électrophorèse et une électrolyse simultanées se produisent ; dans les conditions et paramètres de réalisation indiqués, la tension entre les électrodes correspond à la tension fournie par le générateur et, simultanément au dépôt de poudre M Cr Al Y sur la surface de la cathode constituée par la pièce ou éprouvette 10 ou 11 à revêtir, il se produit également un dégagement d'hydrogène à la cathode.

Dans les conditions indiquées qui ont été déterminées, le dépôt obtenu présente une structure cellulaire provoquée par ledit dégagement d'hydrogène.

Une répartition régulière des cellules est obtenue dans les conditions indiquées et la taille des cellules peut être ajustée en fonction de la structure souhaitée, selon l'application particulière envisagée, en faisant varier certains paramètres de l'opération de dépôt électrophorétique, notamment la valeur du champ électrique ou de la température.

La figure 4 représente des courbes de variation de la masse de poudre déposée en mg/cm<sup>2</sup>, reportée en ordonnées, en fonction du temps de dépôt en secondes, reporté en abscisses, pour des conditions fixées de température à 23°C, de concentration d'électrolyte à 1g/l, d'apport de poudre M Cr Al Y à 2000 g/l et selon la valeur du champ électrique indiquée ci-après :

- 54 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 4 A
- 108 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 4 B
- 180 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 4 C
- 360 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 4 D

- 710 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 4 E

De manière analogue, la figure 5 représente des courbes de variation de la masse de poudre déposée en mg/cm<sup>2</sup> reportée en ordonnées en fonction de la valeur du champ électrique appliqué en V. cm<sup>-1</sup> reportée en abscisses pour les mêmes conditions de température, concentration d'électrolyte et quantité de poudre M Cr Al Y qu'à la figure 4 et selon le temps de dépôt retenu à savoir :

- 9 s pour la courbe 5 A,
- 15 s pour la courbe 5 B,
- 30 s pour la courbe 5 C,
- 60 s pour la courbe 5 D.

De manière analogue, la figure 6 représente des courbes de variation de la masse de poudre déposée en mg/cm<sup>2</sup> reportée en ordonnées en fonction de la température du bain en °C reportée en abscisses pour les mêmes conditions de concentration d'électrolyte et quantité de poudre M Cr Al Y qu'aux figures 4 et 5, avec un temps de dépôt de 15 secondes et selon la valeur du champ électrique retenue, à savoir :

- 55 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 6 A
- 80 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 6 B
- 110 V. cm<sup>-1</sup> pour la courbe 6 C

La figure 7 montre une représentation schématisée d'un exemple de structure cellulaire de la sous-couche métallique obtenue par dépôt électrophorétique selon l'invention. Une répartition régulière de cellules 12 est obtenue.

Les figures 8a, 8b, 8c, 8d montrent différents types de structure obtenus en faisant varier les paramètres du dépôt électrophorétique, notamment la valeur du champ électrique ou la température, les autres conditions étant fixées et le temps de dépôt, égal à 9 secondes étant identique.

Ainsi la structure de la figure 8a présente des petites cellules, de taille d<sub>c</sub> inférieure à 100 μm et elle est obtenue à 8°C et 100 V.cm<sup>-1</sup>.

Par contre, la structure de la figure 8b présente de grosses cavités de taille d<sub>c</sub> de l'ordre de 500 μm et elle est obtenue à 31°C et 130 V. cm<sup>-1</sup>.

De faibles densités de cellules peuvent également être obtenues et des variations d'épaisseur de couche selon la valeur du champ électrique. Ainsi la figure 8c montre une structure de dépôt monocouche d'une épaisseur de l'ordre de 50 μm, obtenu à 23°C et 20 V. cm<sup>-1</sup> alors que la figure 8d montre une structure relativement compacte de dépôt épais, de l'ordre de 500 μm d'épaisseur, obtenu à 23°C et 110 V. cm<sup>-1</sup>.

Le bain utilisé de méthanol avec un électrolyte de chlorure d'aluminium présente des avantages supplémentaires de permettre des temps de dépôts très courts, évitant l'échauffement du bain, d'éviter des dépôts parasites, la présence d'hydroxychlorure d'aluminium étant notamment inférieure à 1mg/cm<sup>2</sup>. En outre, le séchage du dépôt à sa sortie du bain électrophorétique est immédiat par suite de la faible pression de vapeur du méthanol.

La recherche d'une tenue mécanique suffisante, entre autres, du dépôt électrophorétique de M Cr Al Y obtenu conduit à prévoir un traitement de consolidation de la structure cellulaire métallique revêtant les pièces en superalliage. Ledit traitement

visé également à assurer au revêtement des propriétés satisfaisantes de protection chimique. Un mode de réalisation retenu est d'effectuer un traitement thermo-chimique d'aluminisation en phase vapeur. Les conditions de température et de durée de ce traitement déterminées pour le superalliage constituant le substrat de base des pièces à revêtir sont de pratique courante et ont été décrites notamment par FR-A 1433 497 et il n'est pas nécessaire de développer d'autres détails de mise en oeuvre qui sont connus.

Les figures 9a et 9b montrent deux photos prises en microscopie électronique à balayage d'éprouvettes ayant subi ce traitement d'aluminisation en phase vapeur. Pour la figure 9a, la durée a été de 1 heure à 1155°C. La structure initiale est préservée et la vue en coupe de l'éprouvette représentée à la figure 9c ainsi que le détail de la liaison entre le substrat et le dépôt représentée à la figure 9d montre l'absence de décollement et la bonne liaison avec le substrat. Pour la figure 9b, la durée a été de 3 heures à 1150 °C. Une bonne consolidation est également obtenue, mais le dépôt est légèrement moins poreux.

Le revêtement est complété par l'application d'un matériau céramique formant barrière thermique. Le constituant choisi est l'oxyde de zirconium  $Zr O_2$  dont la stabilité de phase est assurée par un autre oxyde mélangé. Dans l'exemple réalisé, la poudre utilisée comporte 8% de  $Y_2 O_3$  en pourcentage pondéral mélangé à  $Zr O_2$ , la granulométrie étant comprise entre 45 et 75  $\mu m$ . Une projection de type atmosphérique à la flamme plasma dans les conditions opératoires courantes pour ce genre d'application a été effectuée pour obtenir l'apport de matériau céramique dans le revêtement. Après projection de la céramique, la forme cellulaire initiale de la structure métallique consolidée est conservée. La figure 7a montre ainsi une représentation schématisée d'une pièce obtenue après revêtement montrant en 10 le substrat en superalliage, en 12a la structure métallique à forme cellulaire et en 13 le matériau céramique. En fonction des applications particulières, une structure du type représenté à la figure 7a peut être recherchée ou dans certains cas, comme représenté à la figure 7b, la structure cellulaire métallique 12a est affleurante à la surface du revêtement obtenu après application du matériau céramique 13. La figure 10 montre une photo prise au microscope électronique à balayage montrant un exemple de réalisation conforme à l'invention et montrant le remplissage des cellules de la structure métallique par le matériau céramique et la figure 10a montre un détail agrandi. Différents essais de projection à la flamme plasma de la céramique concernée ont été mis en oeuvre avec succès en faisant varier la morphologie de la structure cellulaire de la sous-couche métallique utilisée, notamment avec des structures dont la taille des cellules est, soit  $d_c$  inférieur à 100  $\mu m$ , soit  $d_c$  compris entre 100 et 300  $\mu m$ , soit  $d_c$  supérieur à 300  $\mu m$ .

Des essais ont été réalisés afin de tester la tenue à des conditions représentatives des conditions d'utilisation des pièces en superalliage revêtues. Un essai particulier et significatif concerne la tenue aux

chocs thermiques. Il consiste à faire subir aux éprouvettes revêtues conformément à l'invention des cycles thermiques selon le cycle représenté à la figure 11 et se décomposant en 15 minutes à 1100°C suivi d'un refroidissement à l'air ambiant en 15 minutes.

La figure 12 schématise les résultats obtenus sur six éprouvettes. Deux éprouvettes témoins T1 et T2 ont été revêtues uniquement par projection à la flamme plasma d'une sous-couche métallique M Cr Al Y et d'une couche externe céramique alors que quatre éprouvettes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub> ont reçu un revêtement conforme à l'invention. Une durée de vie nettement supérieure représentée sur la figure 12 par le nombre de cycles en ordonnées correspondent à chaque éprouvette. Sur les éprouvettes témoins T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> une fissuration et un décollement du revêtement céramique sont observés. L'éprouvette E<sub>1</sub> à une durée égale à celle de T<sub>2</sub> présente une faible fissuration mais pas de décollement. Les éprouvettes E<sub>2</sub> et E<sub>3</sub> ont une durée de vie supérieure à T<sub>2</sub> et à 2083 cycles (au lieu de 780 cycles pour T<sub>2</sub>), E<sub>3</sub> présente de la fissuration mais pas de décollement. E<sub>4</sub> a été soumis à un cyclage thermique plus sévère comportant 8 minutes à 1100°C et 2 minutes de refroidissement forcé à l'air comprimé mais présente cependant une durée de vie supérieure à 2000 cycles. De ces résultats et des observations micrographiques effectuées, on a pu déduire que les buts visés sont atteints ; en particulier, la modification de la répartition des contraintes, notamment d'origine thermique, à l'interface entre la structure cellulaire métallique et la couche externe céramique a été obtenue. Comme noté précédemment, en référence aux figures 2a, 2b et 2c, la propagation de fissures est contrariée ou bloquée par la présence de cellules dans la sous-couche métallique mais il semble également qu'un niveau de contraintes plus faible obtenu à l'interface métal/céramique soit obtenu grâce à une ductilité améliorée de la structure métallique due à sa forme cellulaire. Il résulte de la structure cellulaire particulièrement une adaptation améliorée aux dilatations d'origine thermique et des points d'amorçage de rupture peuvent se présenter à l'interface métal/céramique de manière très dispersée permettant une répartition des contraintes à un niveau plus faible en chaque point. En fait le niveau de contraintes résultant des dilatations différentielles métal/céramique n'est plus déterminée par les dimensions des pièces revêtues mais par la taille et la répartition des cellules formées dans le revêtement. D'autres avantages ont été relevés résultant de la structure particulière du revêtement protecteur conforme à l'invention. En particulier, le pouvoir isolant thermique du revêtement est augmenté par suite de la présence de cellules dans la structure métallique qui sont remplies de matériau céramique. Par ailleurs, le traitement thermo-chimique d'aluminisation en phase vapeur appliqué selon l'invention en plus de la consolidation de la structure cellulaire métallique assure également la protection chimique excellente que procure ledit traitement.

D'autres exemples d'application ont également été mis en oeuvre en utilisant des plaquettes planes de

30X30X5 mm en superalliage et ont conduit aux mêmes bons résultats, ce qui montre que des pièces de superalliage de formes diverses peuvent être revêtues conformément à l'invention.

## Revendications

1. Pièce de machine thermique constituée en un alliage présentant de bonnes propriétés de résistance mécanique et de tenue aux hautes températures, comportant un revêtement protecteur et notamment pièce de turbomachine en superalliage, notamment à base de nickel, comportant un revêtement de protection contre la corrosion/oxydation caractérisée en ce que ledit revêtement protecteur est constitué d'une structure métallique, notamment de composition M Cr Al Y, M désignant un métal choisi dans le groupe formé par nickel, cobalt, fer ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de tantale, présentant une forme cellulaire, c'est à dire présentant des cellules (12) d'une taille déterminée et à répartition régulière, obtenue par dépôt électrophorétique, dans des conditions choisies en fonction de la structure cellulaire recherchée, cette structure métallique comportant en outre une composition modifiée et une liaison avec ledit substrat en alliage obtenues au moyen d'un traitement de consolidation consistant notamment en une opération de frittage éventuellement réactif ou en une métallisation, notamment en phase vapeur, dans des conditions de température et de durée connues en soi pour l'application audit alliage et d'un matériau à base de céramique appliqué par une projection du type atmosphérique à la flamme plasma.

2. Pièce de turbomachine selon la revendication 1 dont le matériau céramique entrant dans le revêtement protecteur est composée de zircone  $ZrO_2$  stabilisé à 8 % pondéral de  $Y_2O_3$  et est obtenue à partir d'une poudre dont la granulométrie est comprise entre 45 et 75  $\mu m$ .

3. Pièce de turbomachine selon l'une des revendications 1 ou 2 constituée en un superalliage à base de nickel comportant un revêtement protecteur dont la structure métallique est obtenue à partir d'une poudre dont la composition pondérale est la suivante :

Cr : 21 ; Al : 8,47 ; Y : 0,59 ; Ta : 5,7 ; Ni complément à 100 et dont le diamètre des particules est compris entre 45  $\mu m$  et 75  $\mu m$ , et présente une forme cellulaire obtenue en réalisant le dépôt électrophorétique dans les conditions suivantes :

- bain : méthanol  $CH_3OH$ ,
- électrolyte : chlorure d'aluminium  $Al_2Cl_6$ , dans des concentrations ne dépassant pas 1,5 g/l,
- poudre de ladite composition : entre 1500 et 2000 g/l,
- champ électrique appliqué inférieur à 2500 V.

$cm^{-1}$

- densité de courant inférieure à 100 mA.  $cm^{-2}$
- température du bain comprise entre 15 et 35°C

5 - le temps de dépôt variant de 1 seconde à 3 minutes, en fonction de l'épaisseur de structure recherchée et selon la valeur du champ électrique appliqué,

10 ladite structure cellulaire du revêtement protecteur étant consolidée par un traitement d'aluminisation en phase vapeur connu en soi effectué à 1150°C pendant une durée variant de 1 à 3 heures.

15 4. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur sur une pièce de machine thermique constituée en un alliage présentant de bonnes propriétés de résistance mécanique et de tenue aux hautes températures et notamment d'un revêtement de protection contre la corrosion/oxydation sur une pièce de turbomachine en superalliage notamment à base de nickel caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a)- Dépôt électrophorétique d'une structure métallique notamment de composition M Cr Al Y, M désignant un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci, avec adjonction éventuelle de Ta, dans des conditions déterminées de manière à obtenir une forme cellulaire pour ladite structure, c'est à dire présentant des cellules d'une taille déterminée et à répartition régulière ;

b) - traitement de consolidation, consistant notamment en une opération de frittage éventuellement réactif ou en une métallisation, notamment en phase vapeur, dans des conditions de température et de durée connues en soi pour l'application audit alliage, de manière à assurer une consolidation de ladite structure métallique obtenue à l'étape (a) du procédé ;

c) - projection de type atmosphérique à la flamme plasma d'une poudre à base de céramique, de manière à constituer le revêtement protecteur complet.

50 5. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon la revendication 4 appliqué à une pièce de turbomachine en superalliage à base de nickel dans lequel le dépôt effectué à l'étape (a) du procédé s'applique à une poudre de composition définie par les pourcentages pondéraux de ses éléments à savoir :

55 Cr : 21 ; Al : 8,5 ; Y : 0,6 ; Ta : 5,7 et Ni complément

et est soumis aux conditions suivantes de mise en oeuvre :

- bain : méthanol  $CH_3OH$
- électrolyte : chlorure d'aluminium  $Al_2Cl_6$ , dans des concentrations ne dépassant pas 1,5 g/l ;
- poudre de ladite composition pondérale : entre 1500 et 2000 g/l ;
- champ électrique appliqué inférieur à 2500 V.  $cm^{-1}$  ;

- densité de courant inférieure à  $100 \text{ m A. cm}^{-2}$  ;
- température du bain comprise entre 15 et  $35^{\circ}\text{C}$  ;
- le temps de dépôt variant entre 1 seconde et 3 minutes, en fonction des épaisseurs de couche recherchées et selon la valeur du champ électrique appliqué.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

7

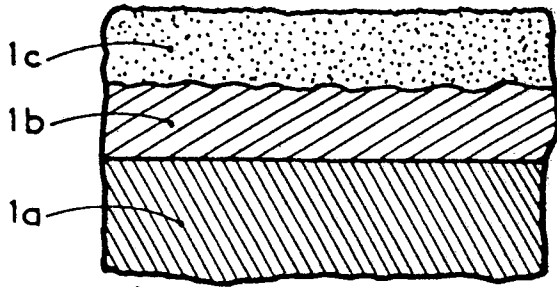


FIG: 1a

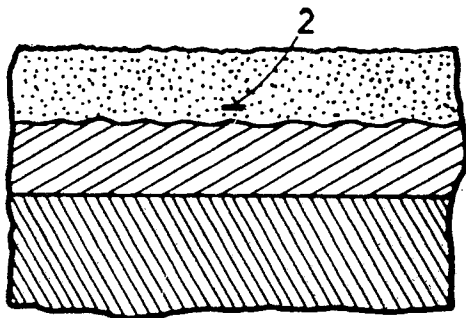


FIG: 1b

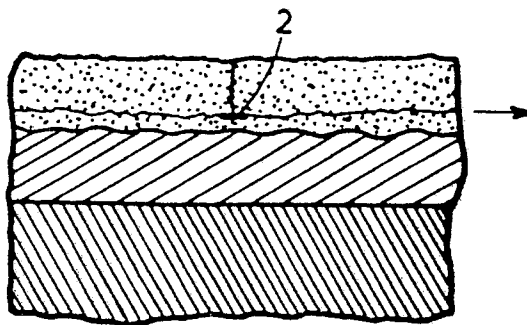


FIG: 1c

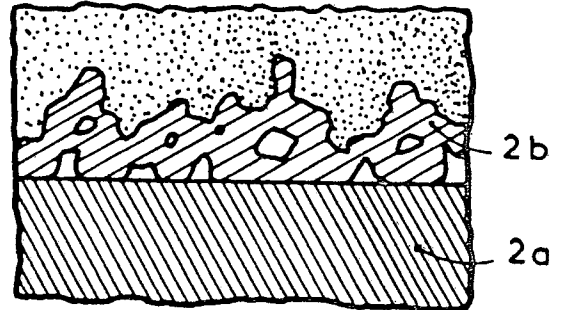


FIG: 2a

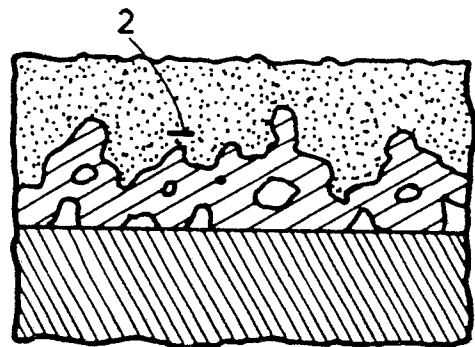


FIG: 2b

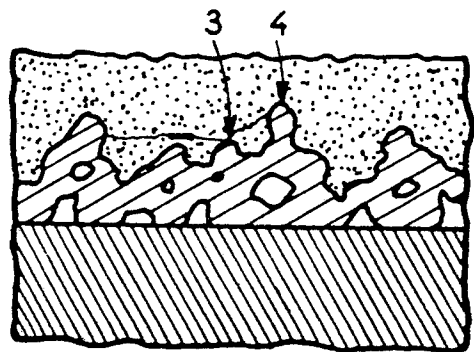


FIG: 2c

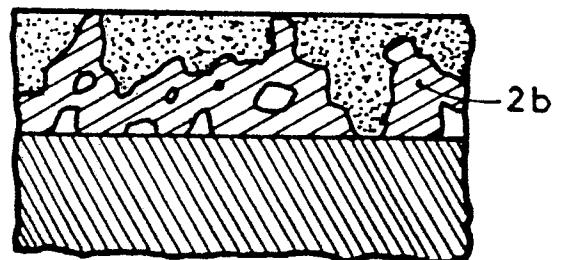


FIG: 2d

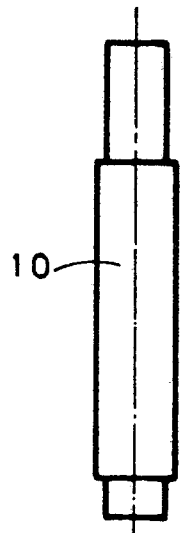


FIG:3a

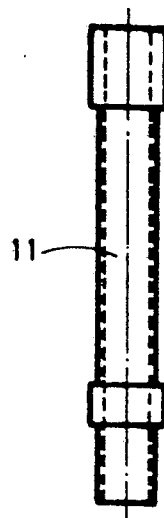


FIG:3b

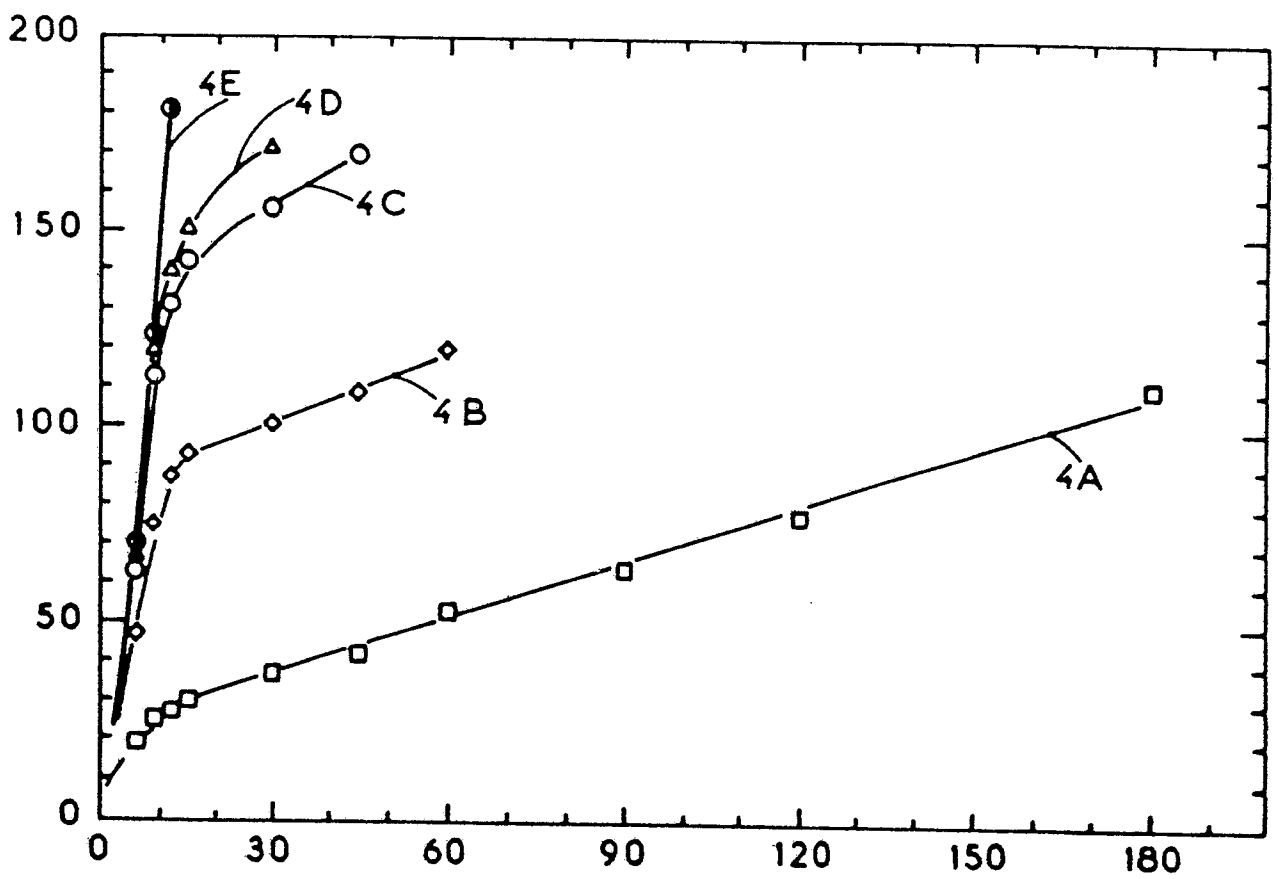


FIG:4

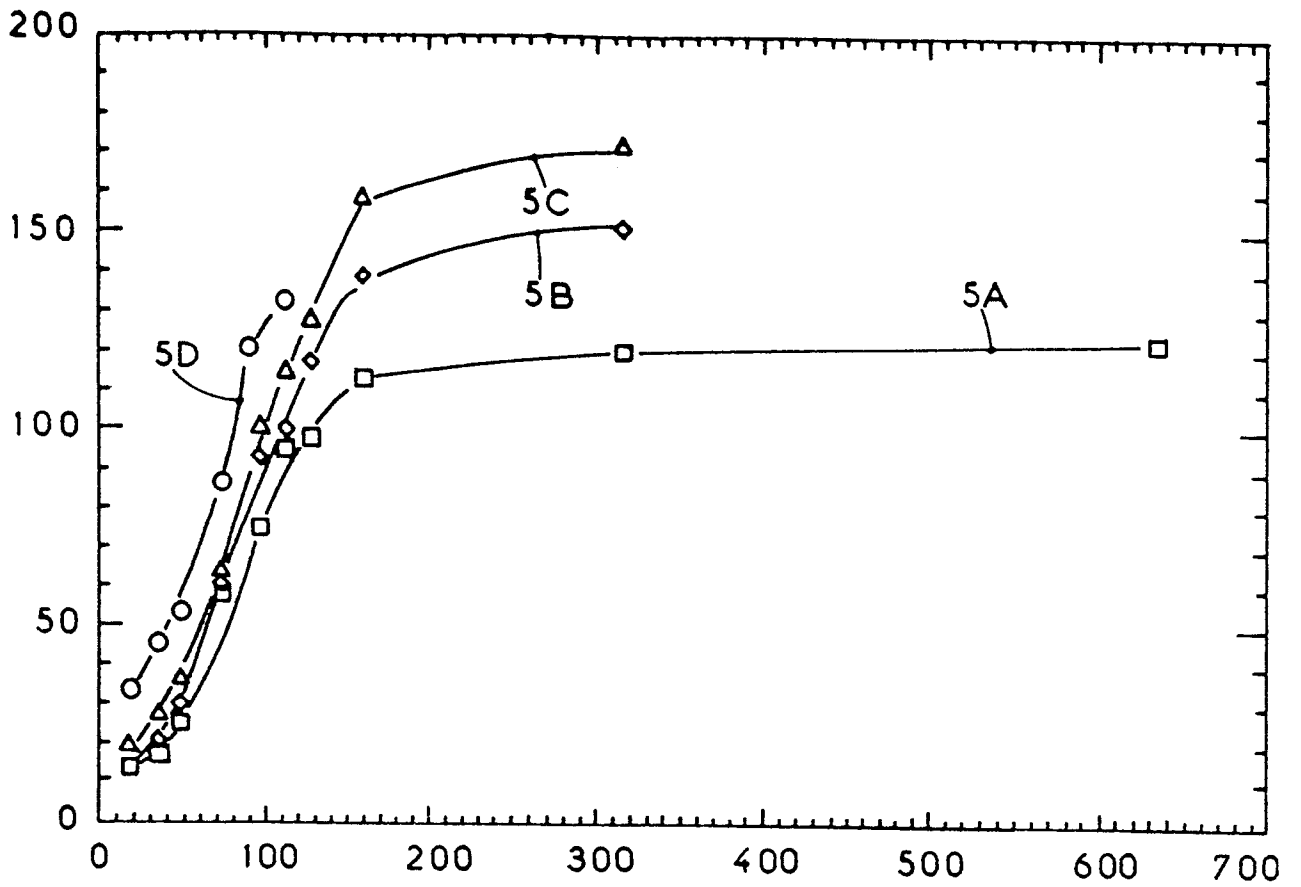


FIG: 5

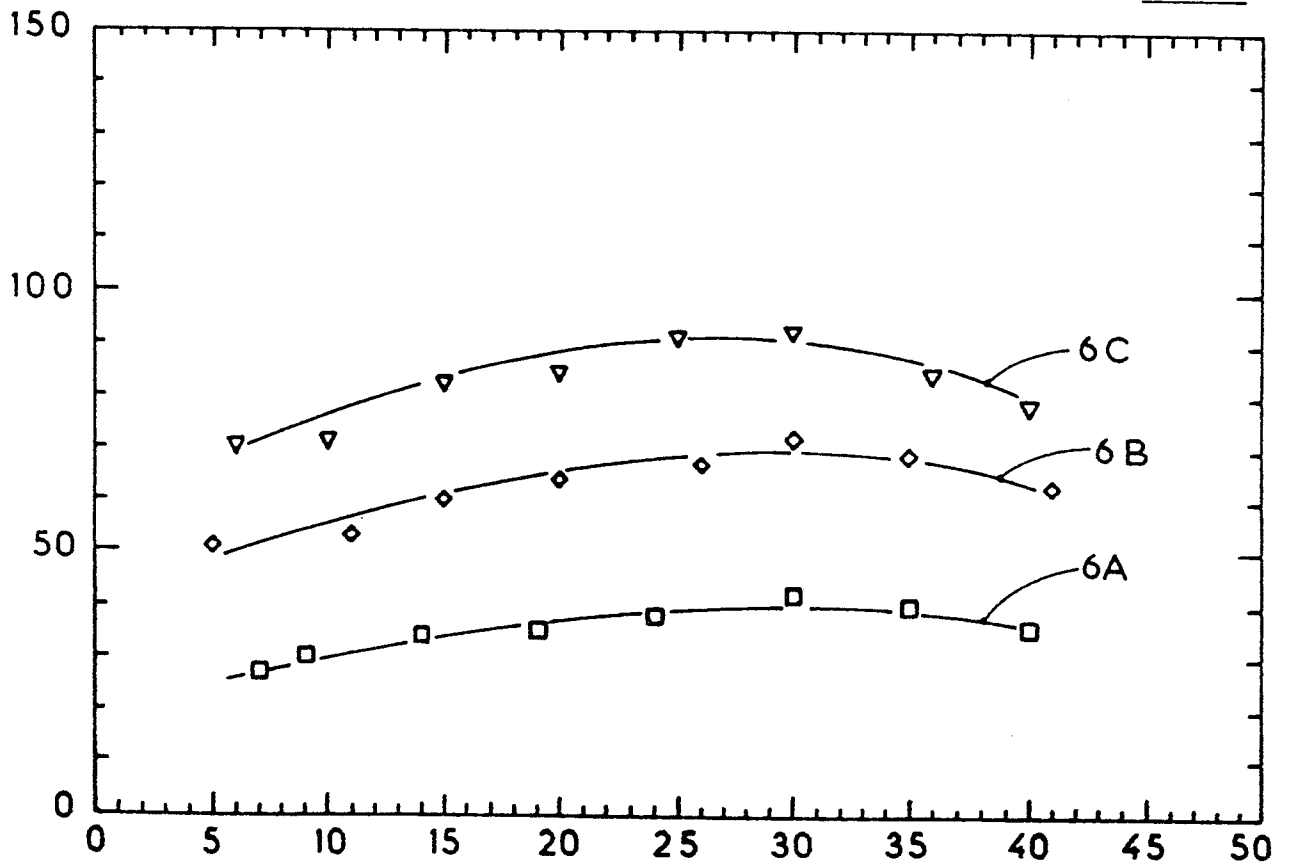


FIG: 6

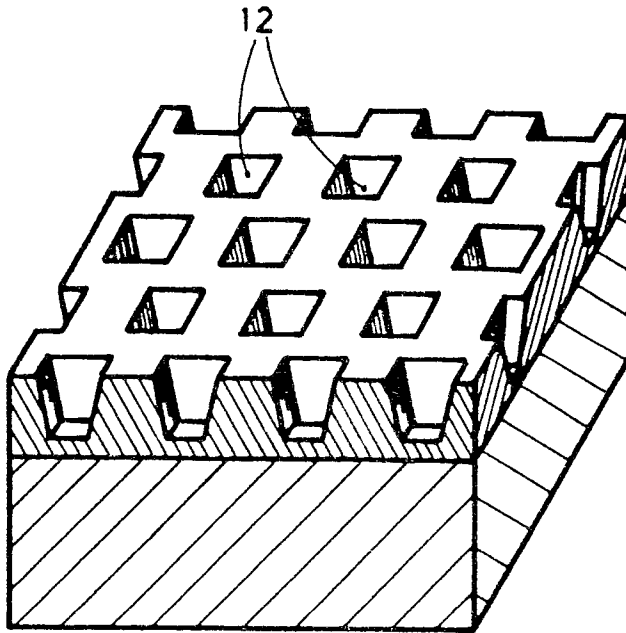


FIG:7

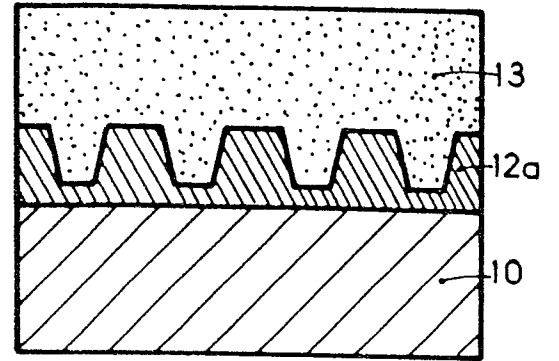


FIG:7a

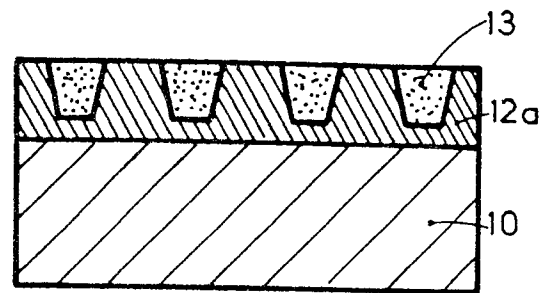


FIG:7b

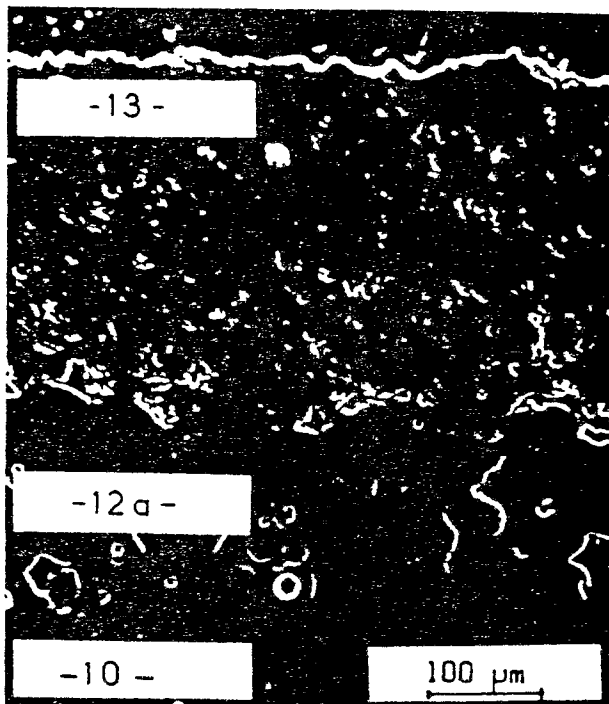


FIG:10

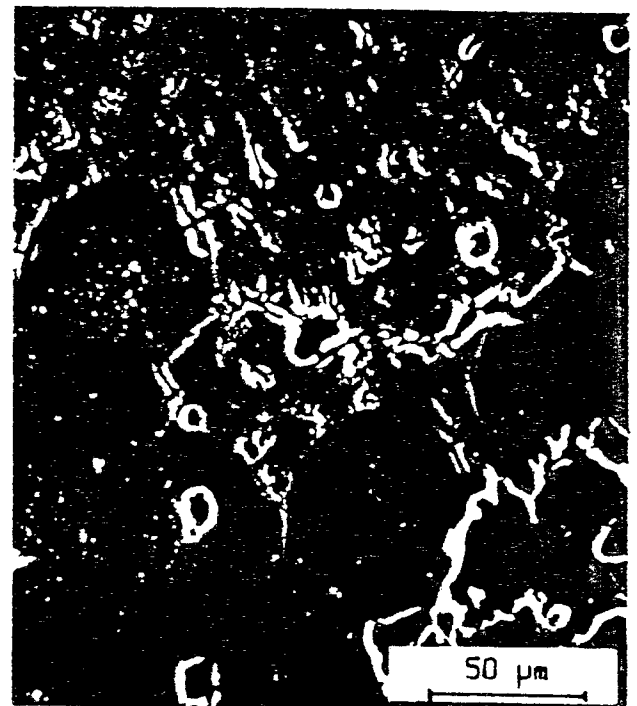


FIG:10a

0295975

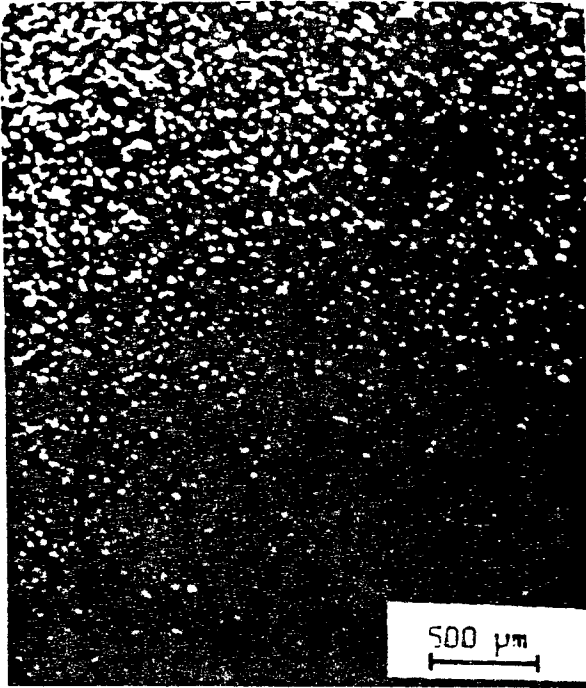


FIG:8a



FIG:8b

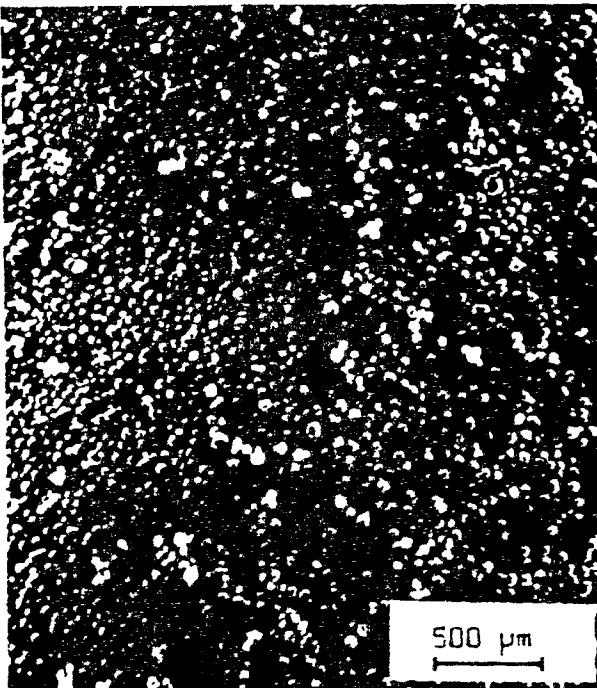


FIG:8c

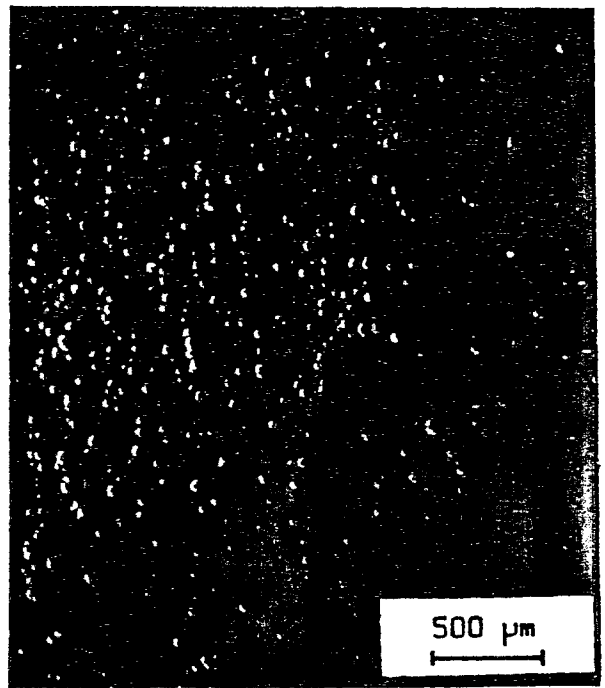


FIG:8d

0295975

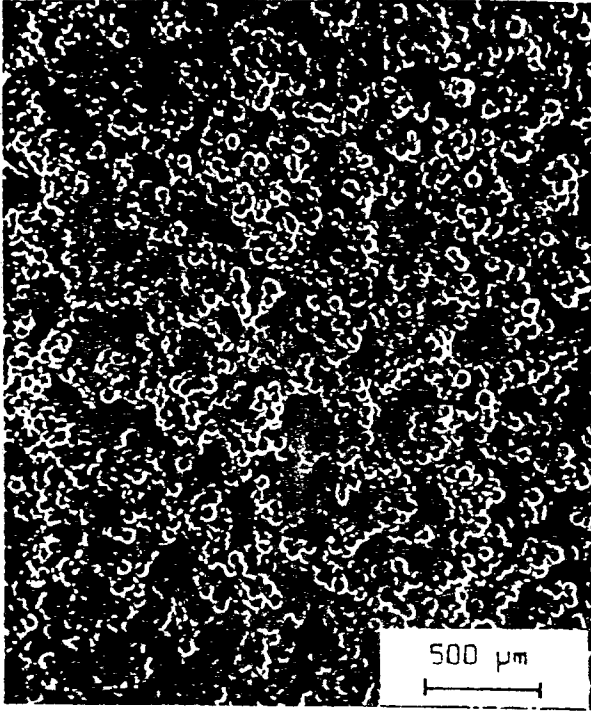


FIG:9a

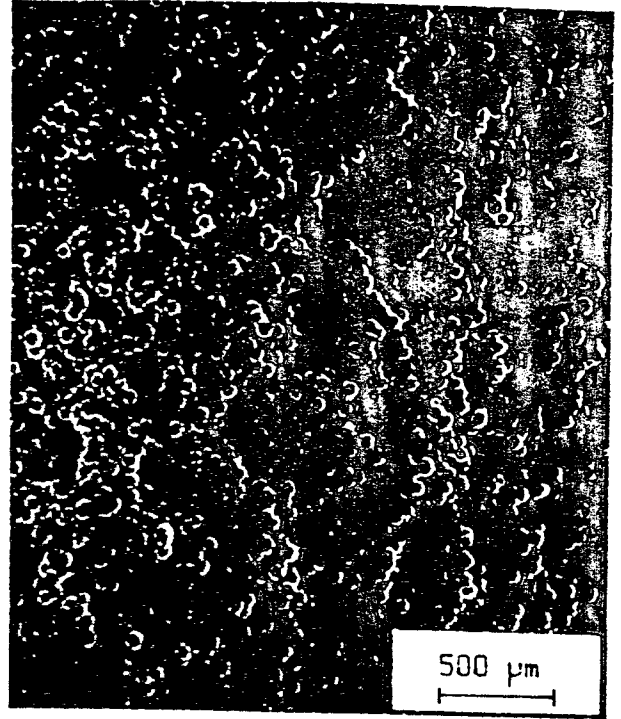


FIG:9b

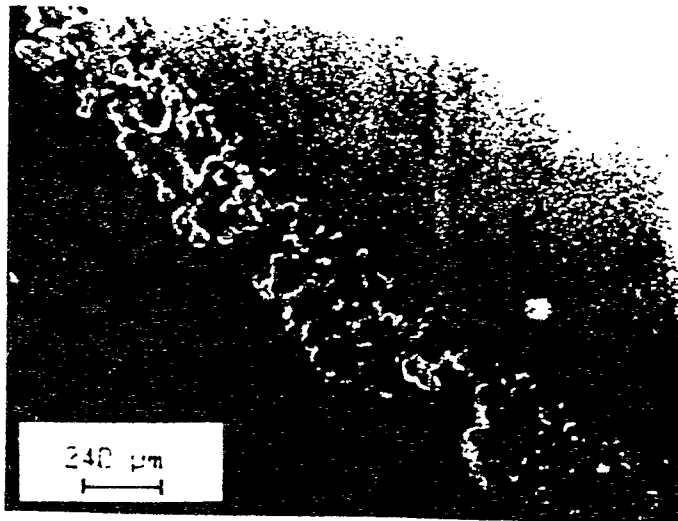


FIG:9d

0295975

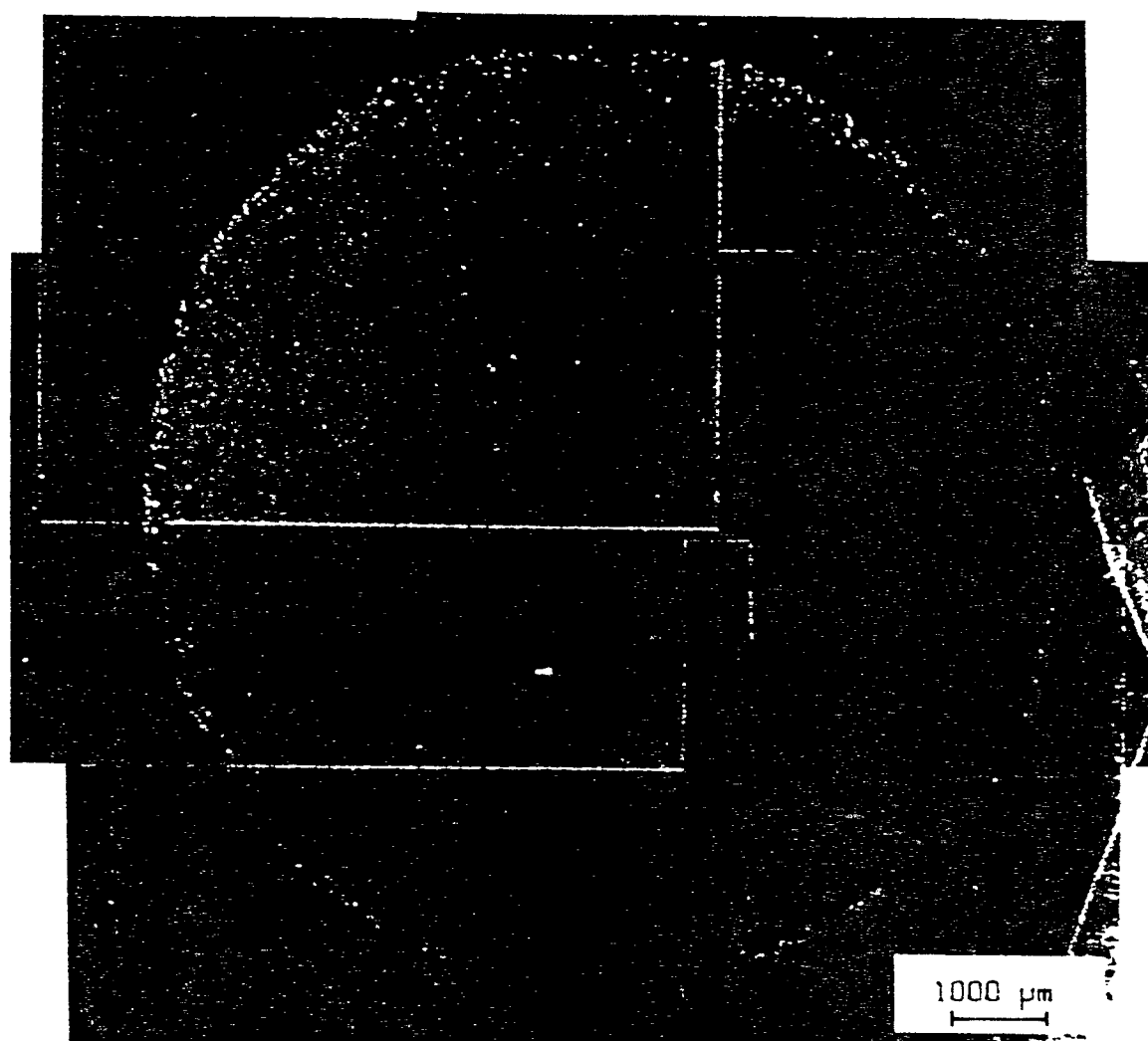


FIG:9c

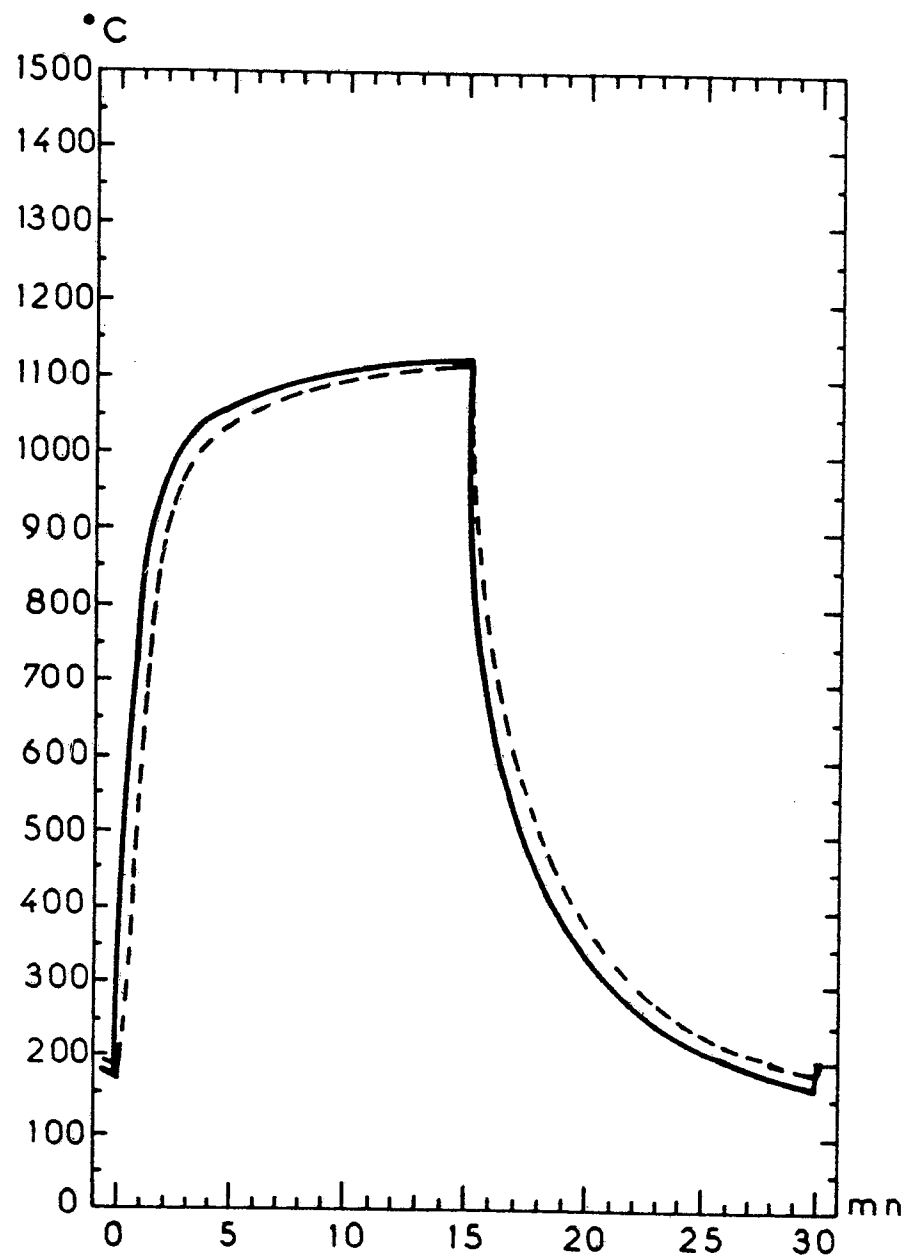


FIG:11

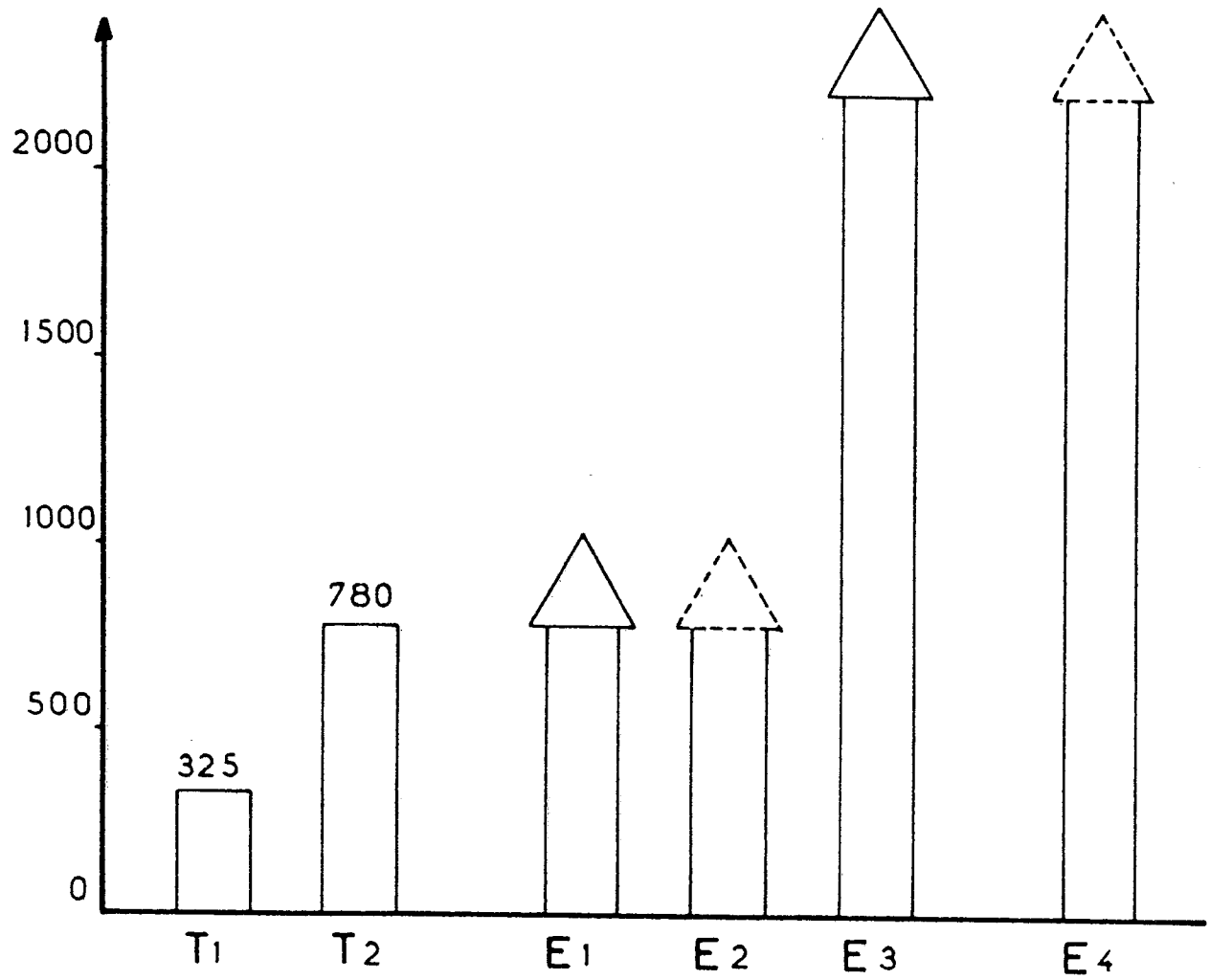


FIG: 12



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 174 (C-33)[656], 2 décembre 1980, page 133 C 33; & JP-A-55 115 972 (TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.) 06-09-1980 * En entier *	1,4	C 23 C 4/02 C 23 C 28/00 C 25 D 15/02
A	WO-A-8 200 162 (BAJ VIKKERS LTD) * Revendications 1,2,7,8,11 *	1,4	
A	FR-A-2 571 386 (BAJ LTD ET THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) * Revendications 1,4 *	1,4	
A	US-A-4 576 874 (SPENGLER et al.) * Colonne 3, lignes 9-40 *	1,2	
A	US-A-4 590 090 (SIEMERS et al.) * Revendication 1 *	2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 23 C C 25 D C 23 F F 01 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02-09-1988	Examineur PATTERSON A.M.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			