

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88401677.5**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 25 D 15/02**

㉔ Date de dépôt: **30.06.88**

③① Priorité: **01.07.87 FR 8709289**

④③ Date de publication de la demande:
04.01.89 Bulletin 89/01

⑧④ Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI 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)**

⑦② Inventeur: **Martinou, Robert Lucien
47, avenue du Général Leclerc
F-94360 Bry Sur Marne (FR)**

**Ruimi, Michel Meyer
17, Allée des Eiders
F-75019 Paris (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 **Procédé de codéposition électrolytique d'une matrice nickel-cobalt et de particules céramiques et revêtement obtenu.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de protection contre l'oxydation et l'érosion par frottement de pièces soumises en fonctionnement à des températures inférieures à 600°, selon lequel on dépose par électrolyse sur la pièce à protéger un revêtement nickel cobalt comportant une dispersion uniforme de particules céramiques choisies dans le groupe des carbures et des oxydes, notamment SiC, Al₂ O₃, Cr₂ O₃, la teneur massique des particules céramiques étant comprise entre 3,5 % et 10 %.

Ces revêtements améliorent la tenue en frottement des matériaux en couples hétérogènes.

Description

PROCEDE DE CODEPOSITION ELECTROLYTIQUE D'UNE MATRICE NICKEL-COBALT ET DE PARTICULES CERAMIQUES ET REVETEMENT OBTENU

L'invention concerne un procédé de protection contre l'oxydation et l'érosion par frottement de pièces utilisées jusqu'à 600°C réalisées en acier alliés ou en superalliage à base nickel.

Les assemblages de pièces de turbomachines fonctionnent, fréquemment, sans lubrification conventionnelle par circuits d'huile ou de graissage.

Ces divers assemblages tels que les emmanchements d'aubes de compresseurs dans les alvéoles de disques, les cannelures d'arbre principal, les passages des tirants de disques, les axes de suspension, les articulations, ou encore les amortisseurs de disque compresseur HP sont le site de contacts locaux entre pièces souvent associés à de très petits déplacements et à des usures par microdébattements (grippage). Il existe par ailleurs un nombre de cas d'usure provoqués par des déplacements relatifs importants.

Ces phénomènes peuvent être générateurs de fissures de fatigue et conduire à la rupture prématurée de pièces.

En outre, dans les veines de compresseur un type de dégradation assez particulier et tout aussi pénalisant est observé : la dégradation par érosion.

Tous les types d'usure évoqués provoquent la détérioration des surfaces ou/et des modifications de cotes dans les assemblages des aubes au niveau des sommets, des bords d'attaque et des bords de fuite, avec pour incidences pratiques de réduire la durée de vie des aubes et de provoquer des pertes de rendement notables du compresseur HP. Cette sensibilité est liée aux matériaux constituant les aubages, principalement les pièces mobiles.

Ainsi des études effectuées sur des compresseurs HP en fonctionnement ont montré qu'au bout de 3000 cycles de vol de 3 heures et 30 minutes, des pertes de rendement importantes, allant jusqu'à 14% de perte de débit, étaient dues aux facteurs ci-dessus évoqués notamment par usure des sommets d'aubes et érosion des aubages.

Certains remèdes peuvent être apportés aux problèmes d'usure à sec par microdébattements en employant des matériaux massifs comme les aciers à haute teneur en carbone tels que le Z100 CD 17 (norme AFNOR - acier comportant 1% C, 17% Cr et 0,5% Mo) de dureté élevée à froid ou les alliages base cobalt forgés, coulés ou rapportés par fusion. Des revêtements projetés au plasma comme les carbures de tungstène à 17% de cobalt, les carbures de chrome, les alliages base cobalt sont utilisables mais ne sont applicables qu'en couple homogène, afin d'obtenir des coefficients de frottement suffisamment faibles.

Le recours à des revêtements électrolytiques de cobalt et de 30% environ de carbure de chrome indiqué dans le document FR-A-2-412 626 permet d'améliorer le comportement en frottement à sec dans un domaine de température compris entre 300° et 750°C.

Toutefois les procédés énumérés plus haut ne permettent pas de résoudre simultanément les problèmes d'usure par microdébattements ou par érosion.

La réalisation de revêtements par voie électrolytique est souhaitable dans de nombreux cas, par exemple :
- lorsque la géométrie des pièces à traiter est complexe, la projection de revêtements plasma peut être difficile sinon impossible (cas par exemple d'alésages de faible diamètre),

- chaque fois que l'on désirera des dépôts d'épaisseurs faibles à moyennes homogènes.

- lors du remplacement de certains revêtements projetés, qui appliqués sur des pièces en frottement, pourraient conduire à des déformations par échauffement dues à la projection,

- suivant le type de pièces, les revêtements électrolytiques peuvent être meilleurs marchés que les revêtements plasma, donc présenter un meilleur compromis efficacité/coût,

Le document US 3 152 971 mentionne la possibilité d'un codépôt de nickel électrolytique avec des poudres du type céramique afin de réaliser un revêtement de finition satiné anti-reflet ce qui constitue un but tout différent de celui de l'invention. En outre ce document ne révèle la réalisation effective d'aucune combinaison nickel-cobalt-céramique et n'enseigne pas les moyens d'optimiser une concentration en particules céramiques homogène en tout point dans le revêtement.

L'invention porte donc sur un procédé électrolytique permettant le co-dépôt nickel-cobalt et particules céramiques donnant un composite dur ayant une bonne résistance à l'usure et à l'érosion.

La difficulté de tels co-dépôts nickel-cobalt provient du fait suivant : pour que deux ou plusieurs espèces puissent se décharger simultanément sur la cathode lors d'une électrolyse, ces espèces doivent se trouver sous des formes ioniques telles qu'elles aient des potentiels de décharge voisins au cours de la déposition, ce qui n'est pas le cas du nickel et du cobalt.

L'obtention d'un tel alliage électrolytique Ni-Co-céramique nécessite :

- le rapprochement des tensions d'équilibre des métaux présente en solution,

- l'augmentation de la surtension du métal le plus positif,

- la diminution de la surtension du métal le plus négatif.

Ainsi un des buts de l'invention est de trouver le meilleur compromis entre toutes les conditions opératoires pour aboutir à un dépôt électrolytique efficace de nickel cobalt et d'optimiser le rapport Ni/Co lors du processus d'électrolyse afin de permettre une bonne dispersion des particules céramiques dans le revêtement final ainsi qu'une homogénéité suffisante dudit revêtement.

Ainsi, selon l'objet de l'invention, un procédé de protection contre l'oxydation et l'érosion par frottement à une température inférieure à 600°C, d'un substrat en acier allié ou en superalliage base nickel est réalisé par codéposition électrolytique d'un revêtement formé d'une matrice binaire nickel-cobalt comportant une dispersion homogène de particules céramiques M choisies dans le groupe des oxydes et des carbures comme par exemple SiC, Al₂O₃ et Cr₂O₃, ledit revêtement comportant une teneur massique de particules céramiques M comprise entre 3,5% et 10%.

Selon une particularité de l'invention, le dépôt électrolytique est effectué dans un bain en milieu sulfamate comportant une teneur totale en sels métalliques (Ni + Co) comprise entre 70g/l et 100g/l, la concentration totale des particules M en suspension dans le bain est comprise entre 50g/l et 300g/l tandis que le rapport massique Ni/Co du bain d'électrolyse sera choisi entre 5 et 33 ainsi qu'il sera vu plus loin.

D'autres caractéristiques du procédé selon l'invention, et les résultats obtenus seront explicités ci-après en regard des figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 montre en coupe une cuve à électrolyse du type utilisé dans le processus selon l'invention.
- la figure 2 montre l'influence du rapport Ni/Co et de la densité de courant sur la composition du revêtement,
- la figure 3 montre l'influence de la concentration en sels métalliques (Ni + Co) dans le bain sur la composition du revêtement.
- la figure 4 est une photomicrographie (grossissement 1000 fois) de la coupe d'un revêtement Nickel-Cobalt - SiC obtenu par le procédé décrit dans l'invention,
- la figure 5 est une vue similaire d'un revêtement Nickel-Cobalt + Cr₂O₃ selon l'invention,
- la figure 5a est également une coupe d'un revêtement Nickel-Cobalt Al₂O₃, au même grossissement,
- les figures 6a à 6h montrent des micrographies (grossissement 1000 fois) du revêtement Ni-Co-SiC pour présenter l'influence de la température et du temps de maintien à température sur la morphologie et l'oxydation du revêtement,
- les figures 7a et 7b montrent des micrographies (grossissement 5000 fois) du même revêtement à l'état brut 100h à 600°C sous air,
- les photos 8a, 8b, 9a, 9b, 10a, 10b, montrent respectivement des images X du silicium (8), du nickel (9) et du cobalt (10) respectivement à l'état brut (indice a) et après 100h à 600°C (indice b), d'un revêtement Ni-Co-SiC (grossi 5000 fois),
- les figures 11 à 13 donnent les courbes d'usure d'un revêtement Ni-Co-SiC en couples homogènes (matériaux identiques opposés l'un à l'autre) et en couples hétérogènes (matériaux différents) respectivement à 20°, 250° et 400°C pour les couples suivants :

Ni-Co-SiC sur Ni-Co-SiC (à 400°C)

Ni-Co-SiC sur ZrO₂ Cl₃

(à 20°, 250° et 400°C)

Ni-Co-SiC sur NC 20 K 14

Les diverses expériences effectuées ont été réalisées dans une cuve d'électrolyse rectangulaire ou cylindrique telle que celle montrée à la figure 1. Si l'on s'y réfère, dans un bac 1 rempli d'eau chauffée par une résistance chauffante 2, on a disposé une cuve 3 d'électrolyse comportant des sels de Ni et Co et des particules céramiques en suspension et dont la composition sera précisée plus loin. Des anodes 4 alimentées par un générateur de courant (non représenté) étant constituées de billes de nickel S disposées dans des paniers de titane.

Un système combiné d'agitation du bain a été réalisé. En effet, les modes d'agitation simple se sont révélés peu efficaces pour maintenir la dispersion des particules au sein de l'électrolyte et pour obtenir dans le revêtement final un taux d'occlusion acceptable et reproductible.

La combinaison de plusieurs agitations appropriées a permis de maîtriser la mise en suspension des fines particules céramiques dans l'électrolyte et de ce fait leur assurer une meilleure incorporation dans la matrice métallique. Ainsi a été mise au point une installation particulière comprenant d'une part un double brassage de l'électrolyte par air comprimé 5 et par l'emploi d'un disperseur à turbine 7 tournant à haute vitesse, les essais effectués entre 1750 et 2250 tours par minute ayant montré qu'une vitesse de rotation de 2000 t/minute du disperseur 7 combinée avec le brassage à l'air était préférentielle. D'autre part les pièces 6 disposées sur la cathode ont été installées sur un mécanisme de translation "monte et baisse" à vitesse contrôlée ayant une course variable suivant la nature et la taille des pièces à revêtir.

Avant d'incorporer des particules céramiques dans le bain, celui-ci a été optimisé et pour ce faire, diverses compositions d'électrolyte ont été testées et on a retenu des bains nickel-cobalt en milieu sulfamate en raison des revêtements performants qu'ils produisent tant au point de vue des caractéristiques mécaniques que de

la stabilité de composition d'alliage. De plus, contrairement aux autres bains couramment utilisés (au chlorure, à l'acétate ou au pyrophosphate), ils procurent des revêtements à faibles contraintes internes tout en acceptant des vitesses de déposition élevées.

Les bains utilisés comprenaient :

- 5 - des constituants primaires
 - . le sulfamate de nickel, source d'ions Ni^{++} indispensable au revêtement de nickel ;
 - . le sulfamate de cobalt, source d'ions Co^{++} permettant le dépôt simultané avec le nickel,
 - . l'acide borique, agent tampon utilisé pour maintenir constant le pH au sein du bain et à l'interface cathode-solution,
 - 10 . le chlorure de nickel (en concentration maximale 10 g/l), car bien qu'étant à l'origine de contraintes internes, il favorise la corrosion des anodes, donc l'augmentation du rendement cathodique du bain et en variante,
 - . le bromure de nickel qui peut être employé à la place du chlorure de nickel, si le bain contient peu de cobalt (1,5 g/l) ; mais crée un risque de passivation anodique si la teneur en cobalt dans le bain est élevée.
 - 15 - des constituants secondaires (agents d'addition) :
 - . des produits mouillants (tensio-actifs et/ou surfactants) qui accélèrent le départ des bulles d'hydrogène à la surface des pièces et permettent d'éviter la formation de piqûres dans le revêtement,
 - . des produits nivellants qui diminuent la présence de fortes excroissances aux densités de courant cathodiques élevées,
 - 20 - des produits réducteur de tensions internes.

9 combinaisons ont été essayées, correspondant à des rapports Ni/Co égaux respectivement à 5,15 et 20 soit une teneur en cobalt en solution de l'ordre de 16,6 - 6,2 et 4,3 % et à des teneurs massiques de sel métalliques Ni + Co égales respectivement à 75 g/l (concentration en normalité 2,54 N), 87,5 g/l (concentration 2,96 N) et 100 g/l (concentration 3,40 N). Ces 9 compositions de bains sulfamate sont détaillées dans le tableau 1.

Les conditions de montage des bains utilisés ont été réalisées selon la séquence suivante :

- mettre dans la cuve la moitié du volume d'eau déionisée nécessaire,
- ajouter le volume de nickel sulfamate calculé à partir des solutions concentrées réceptionnées,
- chauffer la solution à 40 - 45°C et agiter constamment.
- 30 - ajouter la quantité de chlorure de nickel par petites quantités et agiter la solution jusqu'à dissolution complète,
- ajouter l'acide borique peu à peu, (il est recommandé de dissoudre l'acide borique dans une solution d'eau déionisée chauffée à 65-70°C pour accélérer cette opération),
- ajouter le volume de sulfamate de cobalt requis et homogénéiser la solution ,
- 35 - traiter la solution au charbon actif pour éliminer les impuretés organiques, la durée du traitement est de 3 heures.
- filtrer la solution,
- ajuster le pH avec une solution d'acide sulfamique diluée à 10% en masse,
- amener au volume requis avec de l'eau déionisée,
- 40 - ajouter l'agent mouillant (lauryl-sulfate de sodium).

L'évolution de l'élément cobalt dans l'alliage nickel-cobalt formé a pu être suivie sur toute une gamme de densités de courants en tenant compte de paramètres variables comme le rapport Ni/Co et la concentration totale en sels métalliques (Ni + Co).

- 45 Les analyses effectuées par spectrométrie d'émission plasma (ICP) sur les échantillons ayant reçu un revêtement électrolytique dans les 9 bains C à K (voir Tableau 1), ont permis de sélectionner quatre compositions d'alliages (23 ± 3 , 42 ± 4 , 64 ± 2 et $72 \pm 2\%$ de cobalt) en vue de les caractériser en structure, dureté et niveau de contrainte interne et ces derniers tests ont conduit à ne retenir que les revêtements à 29 et 42% de cobalt correspondant aux bains F et G. Le revêtement à 29% Co a été choisi pour ses faibles contraintes internes (environ 100 MPa), celui à 42% de Co pour sa dureté élevée (550HV).

- 50 Les essais de caractérisation ont montré que l'alliage à 29% de Co est légèrement supérieur au nickel pur et à l'alliage à 42% dans les domaines de la résistance à l'usure à 20°C en couples hétérogènes, de la résistance à l'abrasion et de la tenue à l'érosion sous faibles angles d'impact.

Pour ces raisons, le revêtement final souhaité, incorporant des particules céramiques, a été choisi comme la matrice binaire nickel-cobalt à 29% de cobalt.

- 55 Toutefois, pour obtenir cette valeur finale en cobalt compte-tenu de la présence des particules céramiques M dans le bain, le rapport Ni/Co a été choisi égal à 15 et la teneur totale (Ni + Co) égale à 87,5 g/l (bain G du tableau 1), pour aboutir à la concentration en cobalt désirée.

- 60 Ces paramètres de codéposition Ni-Co ayant été optimisés, l'incorporation de poudres céramiques M de trois sortes a été testée dans les bains d'électrolyte. Ainsi ont été utilisés le carbure de silicium SiC, Cr_2O_3 et l'alumine Al_2O_3 .

Dans les trois cas, la teneur massique des particules céramiques M en suspension dans l'électrolyte a été retenue dans la gamme comprise entre 70 et 150 g/l.

- 65 Les nombreux essais effectués ont montré que l'homogénéité de la dispersion des particules céramique dans le revêtement obtenu était satisfaisante avec une granulométrie de la poudre M comprise entre 1 et 5 micromètres, comme le confirment les photomicrographies des figures 5 à 7.

On a constaté également que, avant addition des particules céramiques dans les bains d'électrolyse et en particulier avec SiC et Al₂O₃, il est important d'éliminer toute trace d'impuretés métalliques gênantes (par exemple le fer) et, pour ce faire, on prévoit dans l'invention de soumettre les poudres céramiques à une opération préalable de décontamination par lavage acide en milieu chlorhydrique.

Les essais effectués avec les trois types de céramiques précitées ont été accomplis avec les paramètres d'électrolyse suivants :

- densité de courant (ddc) comprise entre 2,5 et 15 A/dm²
- température comprise entre 50 et 54°C,
- pH compris entre 3,5 et 4,5.

La détermination de ces paramètres a été dictée par les raisons suivantes :

Le choix d'une température particulière réside dans le fait que l'intérêt fondamental d'une élévation de température est d'accroître le maximum admissible de densité de courant en vue d'obtenir des vitesses de réactions électrochimiques et de diffusion élevées. Cependant, on observe des problèmes au niveau de la vitesse de transport des particules, ce qui peut diminuer le taux d'occlusion.

Dans un domaine de températures compris entre 20 et 60°C, le taux d'incorporation des particules Al₂O₃ ou de SiC reste constant, mais celui de Cr₂O₃ croît avec la température.

La densité de courant est un paramètre important qui dépend de la concentration molaire de l'électrolyte et de la température du bain. Lors de la formation d'un revêtement la densité de courant conditionne sa vitesse de déposition, sa structure, sa répartition...

En ce qui concerne les revêtements composites, la quantité de particules incorporées est en relation directe avec la densité de courant appliquée. Ainsi le pourcentage global de particules occluses diminue avec l'augmentation de la densité de courant et, c'est pourquoi il est préférable de travailler à basse densité de courant (5A/dm²) pour augmenter le taux de particules dans la matrice métallique étant donné que la vitesse des ions métalliques est supérieure à la vitesse d'adsorption des particules.

Cette observation est vérifiée notamment dans le cas d'incorporation de particules Al₂O₃ et celles de SiC. Plus précisément dans le cas où les particules céramiques sont respectivement SiC, Al₂O₃, Cr₂O₃, les paramètres précédents ont été choisis aux valeurs suivantes :

	SiC	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
ddc =	5 A/dm ²	5 A/dm ²	3 A/dm ²
Température	52°C ± 2°C	52°C ± 2°C	52°C ± 2°C
pH =	4 ± 0,2	4 ± 0,2	4 ± 0,2

et les revêtements obtenus avaient pour compositions pondérales :

66 ± 2% Ni, 30 ± 2% Co, 4 ± 2% SiC.

63 ± 3% Ni, 32 ± 2% Co, 4,5 ± 0,5 Al₂O₃

58 ± 3% Ni, 33 ± 3% Co, 9 ± 1% Cr₂O₃

Les revêtements précités ont été déposés sur deux types de substrats, un acier allié à haute résistance Z 85 W CD V6 (Norme AFNOR - acier comportant 0,85% C + 6% W + 5% Cr + 4% Mo + 2% Va) et deux superalliages base nickel NC 19 FeNb (Norme AFNOR - alliage base Ni comportant 19% Cr + 18% Fe + 5% Nb) et NC 22 FeD (Norme AFNOR - alliage base nickel comportant 22% Cr + 19% Fe + 9% Mo).

Ces substrats sont significatifs des alliages base fer et base nickel car les revêtements selon l'invention présentent une bonne adhérence sur ces alliages et, de ce fait, tous les substrats base fer ou base nickel peuvent être aussi recouverts par les revêtements de protection selon l'invention.

Ces substrats doivent subir une préparation de surface avant de subir le revêtement électrolytique. Les gammes de préparation de surface comprenant les opérations de dégraissage, d'activation de surface sont classiques. Un bain de prénickelage contenant une teneur plus ou moins élevée en acide chlorhydrique doit être utilisé pour assurer une adhérence maximale avant d'appliquer le revêtement de nickel-cobalt-céramique sur les substrats précités.

La pièce est alors apte à recevoir le dépôt nickel-cobalt céramique indiqué plus haut.

Après formation de ce revêtement dans les conditions précitées, on peut effectuer un chromage électrolytique de faible épaisseur, par exemple comprise entre 2 et 10 micromètres afin d'augmenter la

résistance à l'oxydation à chaud du revêtement Nickel-Cobalt-Céramique.

En ce qui concerne le cas particulier du revêtement Ni-Co-SiC, la consolidation des particules dans la matrice peut être améliorée par un traitement thermique ultérieur de diffusion du silicium sous gaz inerte pendant une durée comprise entre 1 heure et 3 heures à une température de 550°C à 620°C.

5 - Après dépôt du revêtement protecteur, des examens de structure ont été effectués, les exemples donnés ici ayant été choisis dans le cas d'un revêtement Ni-Co-SiC. Les examens ont été réalisés sur état brut après revêtement et après des maintiens de 2 à 100 H à des températures variant de 400 à 600°C. Les méthodes suivantes ont été utilisées :

- microscopie optique sur état poli non attaqué

10 - microscopie électronique à balayage (MEB) après polissage électrolytique dans une solution sulfurique/méthane (1/7 - 0°C - 10 sec.)

- analyses en dispersion d'énergie (ADE).

A l'issue de ces examens, les points importants suivants au regard des tableaux et des planches annexées ont été retenus :

15 - A l'état brut (figures 6a à 6h) les particules SiC (en gris foncé) sont réparties uniformément dans le revêtement. Les examens MEB mettent en évidence le contact intime entre ces particules et la matrice métallique nickel-cobalt.

- Parallèlement l'état vieilli 100 H à 600°C a fait l'objet d'une caractéristique particulière.

20 Les micrographies (photos 7a et 7b) mettent en évidence un changement de coloration des particules SiC (de gris foncé en gris clair) correspondant à un appauvrissement en silicium. En effet, la microanalyse X révèle un phénomène de diffusion du silicium des particules dans la matrice métallique nickel-cobalt (photos 8 à 10).

Au cours de la préparation des échantillons, on remarque le bon accrochage des particules dans la matrice.

25 Pour vérifier la présence éventuelle de diffusions substrat-revêtement, des filiations de compositions des principaux éléments chimiques au moyen de microanalyse X ont été effectuées. A l'issue de ces examens, seules des diffusions des éléments chrome et fer dans la matrice nickel-cobalt ont pu être observées sur des profondeurs respectives de 10 et 20 micromètres par rapport à l'interface substrat/revêtement.

- La comparaison de différents états vieillis 100 h à 450, 500, 550 et 600°C a permis de montrer l'évolution de comportement des revêtements (photos 6b à 6h) :

30 - après 100 h à 450°C, on constate que le changement de coloration (gris foncé à gris clair) ne s'est pas réalisé totalement. Cependant de nombreuses particules présentent deux zones de coloration différentes : une zone gris foncé avec une teneur en silicium comparable à celle obtenue à l'état brut et une zone gris clair appauvrie en silicium.

Donc après 100 h à 450°C, la diffusion du silicium des particules vers la matrice nickel-cobalt est encore incomplète.

35 Les photos 6a à 6h montrent également que la profondeur oxydée en surface est liée au temps de maintien en température mais que cette couche est d'épaisseur sensiblement constante pour 100 h à 500, 550 ou 600°C.

- Des essais d'usure par abrasion sur abrasimètre TABER comportant deux meules circulaires chargées d'un lest entraînées par frottement par la pièce à tester animée d'un mouvement circulaire, dont les résultats sont résumés au tableau 2, montrent que les revêtements Ni-Co-SiC présentent une excellente tenue à l'usure par abrasion, comparativement à des revêtements traditionnels Ni-Co à 29% ou à 42% de Co sans adjonction de céramique. Jusqu'à 700°C pendant 2 h le Ni-Co-SiC présente un meilleur comportement que les revêtements Ni et Ni-Co sans adjonction de céramique ;

45 - des essais de résistance à l'usure en frottement alterné à sec des revêtements composites selon l'invention ont été réalisés en couple homogène et en couple hétérogène. Les couples testés ont été les suivants :

Ni-Co-SiC / Ni-Co-SiC (à 400°C)

50

Ni-Co-SiC / Z12 C13

(à 20, 250 et 400°C)

55

Ni-Co-SiC / NC 20 K14

60 Les résultats en sont donnés aux figures 11 à 13 et montrent que, si le revêtement Ni-Co-SiC a un comportement moyen en couples homogènes, le comportement en couples hétérogènes est bon à 400°C et que ce comportement peut encore être sensiblement amélioré par une rectification préalable du revêtement.

Les essais similaires effectués avec les revêtements Ni-Co-Al₂O₃ et Ni-Co-Cr₂O₃ (bien que non illustrés ici), montrent des résultats équivalents avec toutefois une meilleure tenue à l'érosion pour Ni-Co-Al₂O₃ et une meilleure tenue en frottement pour Ni-Co-Cr₂O₃.

65 Le type de revêtements composites selon l'invention est intéressant car il permet en fonction du matériau

antagoniste, d'obtenir un couple de frottement plus faible que ceux rencontrés avec d'autres types de revêtements protecteurs.

Il a pour autre avantage de permettre l'utilisation en frottement de couples hétérogènes de matériaux.

Ces revêtements protecteurs composites présentent donc des avantages notables et peuvent se révéler également intéressants pour la fonction étanchéité en sommet d'aubes de compresseur, où la garantie d'un jeu minimal est impérative sur le plan performances. L'étanchéité est, dans ce cas, assurée par le matériau abrasable situé sur le carter partiellement usinable par l'aube en vis-à-vis. Les revêtements composites selon l'invention permettent d'assurer l'interférence aube/abrasable sans usure notable. Ils permettent en effet de jouer sur la ductilité de la matrice "nickel-cobalt" et sur la fragilité/dureté du grain abrasif "particules céramiques" de façon à assurer l'usure de l'abrasable par l'aube dans le rapport 90/10 et de limiter ainsi la réduction des performances du moteur.

Dans le cas où ces revêtements ont subi l'étape complémentaire de chromage électrolytique ils trouveront une utilisation privilégiée dans les pièces de frottement soumises à des températures supérieures ou égales à 400°C en atmosphère oxydante.

D'autre part, les revêtements selon l'invention, ayant subi le traitement thermique complémentaire de diffusion verront leur durée de vie en frottement notablement augmentée.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU 1

Formulations de bains nickel-cobalt (volume 1 litre)

Repères bains	Ni — Co	Nickel Sulfamate		Chlorure de Nickel		Nickel total g/l	Cobalt Sulfamate		Volume eau q.s / l	pH du bain	Masse Volumique à 20° C
		ml volume	Ni° g/l	g/l NiCl2	Ni° g/l		ml volume	Co° g/l			
Ni + Co = 75 g/l (2,54 N)											
D	5	364	60	10	2,5	62,5	71,4	12,5	565	3,9 ± 0,2	1,246
C	15	411	67,8	"	"	70,3	28,4	4,7	561	3,9 ± 0,2	1,242
E	20	418	69	"	"	71,5	20,3	3,6	562	3,9 ± 0,2	1,247
Ni + Co = 87,5 g/l (2,96 N)											
H	5	427	70,4	10	2,5	72,9	83,4	14,6	490	3,9 ± 0,2	1,291
G	15	482	79,5	"	"	82,00	31,2	5,4	487	4,0 ± 0,2	1,282
F	20	490	80,8	"	"	83,3	23,8	4,2	436	3,9 ± 0,2	1,282
Ni + Co = 100 g/l (3,39 N)											
K	5	492	81,2	10	2,5	83,7	95,4	16,7	412	3,9 ± 0,2	1,315
J	15	553	91,2	"	"	93,7	35,7	6,26	411	4,0 ± 0,2	1,305
I	20	562	92,8	"	"	95,3	27,1	4,75	411	3,9 ± 0,2	1,307

- rajout de 40 g/l d'acide borique + 40 mg/l de lauryl sulfate de sodium (agent mouillant)
 * solution nickel sulfamate à 165 g de nickel métal/l soit 1g nickel métal = 6,06 ml (NiNH₂SO₃) 2 4H₂O
 ** solution cobalt sulfamate à 175 g de cobalt métal/l soit 1g cobalt métal = 5,71 ml (CoNH₂SO₃) 2 4H₂O

TABLEAU 2

Résultats d'essais d'abrasion TABER du NiCoSiC.

Traitements	Variation de	Indice	Volume abrasé
	masse	d'usure	
Thermiques/air	mg/4000 cycles	TABER	(mm ³)
-----	-----	-----	-----
sans	8	2	0,9
-----	-----	-----	-----
2 h 400°C	8	2	0,9
-----	-----	-----	-----
2 h 500°C	8	2	0,9
-----	-----	-----	-----
2 h 600°C	9	2,25	1
-----	-----	-----	-----
100 h 600°C	14	3,5	1,6
-----	-----	-----	-----
2 h 700°C	12	3	1,4
-----	-----	-----	-----

Revendications

5

1. - Procédé de protection contre l'oxydation et l'érosion par frottement à une température inférieure à 600°C, d'un substrat en acier allié ou en superalliage base nickel caractérisé en ce qu'il est réalisé par codéposition électrolytique d'un revêtement formé d'une matrice binaire nickel-cobalt comportant une dispersion homogène de particules céramiques M choisies dans le groupe des oxydes et des carbures et notamment formé par SiC, Al₂O₃ et Cr₂O₃, ledit revêtement comportant une teneur massique de particules céramiques M comprise entre 3,5% et 10%, ladite codéposition étant effectuée dans un bain sulfamate comportant une teneur en sels métalliques (Ni + Co) comprise entre 70g/l et 100 g/l avec un rapport massique Ni/Co du bain comprise entre 5 et 33 et en ce que la teneur massique des particules M en suspension dans le bain est comprise entre 50g/l et 300 g/l.

10

15

2. - Procédé de protection selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport massique Ni/Co de bain d'électrolyse est égal à 15.

3. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la concentration totale en sels métalliques (Ni + Co) du bain est égale à 87,5 g/l.

20

4. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la teneur massique des particules céramiques M en suspension dans le bain est comprise entre 70 et 150 g/l.

5. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la granulométrie des particules céramiques M en suspension est comprise entre 1 et 5 micromètres.

25

6. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que avant l'introduction des particules céramiques M dans le bain électrolytique, on les soumet à une opération de décontamination par lavage acide en milieu chlorhydrique.

7. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le codépôt électrolytique Ni-Co-M est conduit avec les paramètres suivants :

30

- densité de courant (ddc) comprise entre 2,5 et 15A/dm² ;

- température comprise entre 50 et 54°C ;

- pH compris entre 3,5 et 4,5 ;

8. - Procédé de protection selon la revendication 7, caractérisé en ce que les anodes sont constituées de billes de nickel S disposées dans des paniers en titane.

35

9. - Procédé de protection selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que le co-dépôt électrolytique Ni-Co-M est réalisé avec un brassage du bain d'électrolyte aux moyens combinés d'un disperseur à turbine et d'un brassage à l'air comprimé et avec un mouvement de translation "monte et baisse" de la cathode.

10. - Procédé de protection selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que le codépôt électrolytique est réalisé dans une cuve comportant au moins un disperseur à turbine d'axe vertical à vitesse de rotation comprise entre 1750 et 2250 t/mn ainsi qu'une arrivée d'air sous pression en fond de cuve, la pièce à revêtir soumise à une tension cathodique étant disposée entre le disperseur et l'arrivée d'air comprimée sur un bras "monte et baisse".

40

11. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'on effectue une étape supplémentaire de chromage électrolytique d'épaisseur comprise entre 2 et 10 micromètres.

45

12. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 4 à 12 dans lequel les particules M sont des particules SiC, caractérisé en ce que les conditions opératoires de codépôt électrolytique sont :

50

- ddc = 5 A/dm²

- température = 52°C

- pH = 4

13. - Procédé de protection selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'on effectue une opération supplémentaire de traitement thermique de diffusion du silicium dans la matrice sous gaz neutre pendant une durée comprise entre 1 heure et 3 heures à une température comprise entre 550°C et 620°C.

55

14. - Revêtement protecteur obtenu par le procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce qu'il comporte une composition pondérale égale à

Ni : 63 ± 2%, Co = 30 ± 2%, SiC = 4 ± 2%.

60

15. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 2 à 10 dans lequel les particules M sont des particules Al₂O₃, caractérisé en ce que les conditions opératoires de codépôt électrolytique sont :

- ddc = 5 A/dm²

- température = 52°C

- pH = 4

65

16. - Revêtement protecteur obtenu selon le procédé de la revendication 15, caractérisé en ce qu'il

comporte une composition pondérale égale à :

Ni = $63 \pm 3\%$, Co = $32 \pm 2\%$, Al₂O₃ = $4,5 \pm 0,5\%$.

17. - Procédé de protection selon l'une quelconque des revendications 2 à 10 dans lequel les particules M sont des particules Cr₂O₃, caractérisé en ce que les conditions opératoires de codépôt électrolytique sont :

- ddc = 3 A/dm²

- température = 52 °C

- pH = 4

18. - Revêtement protecteur obtenu selon le procédé de la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comporte une composition pondérale égale à :

Ni = $58 \pm 3\%$, Co = $33 \pm 3\%$, Cr₂O₃ = $9 \pm 1\%$

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

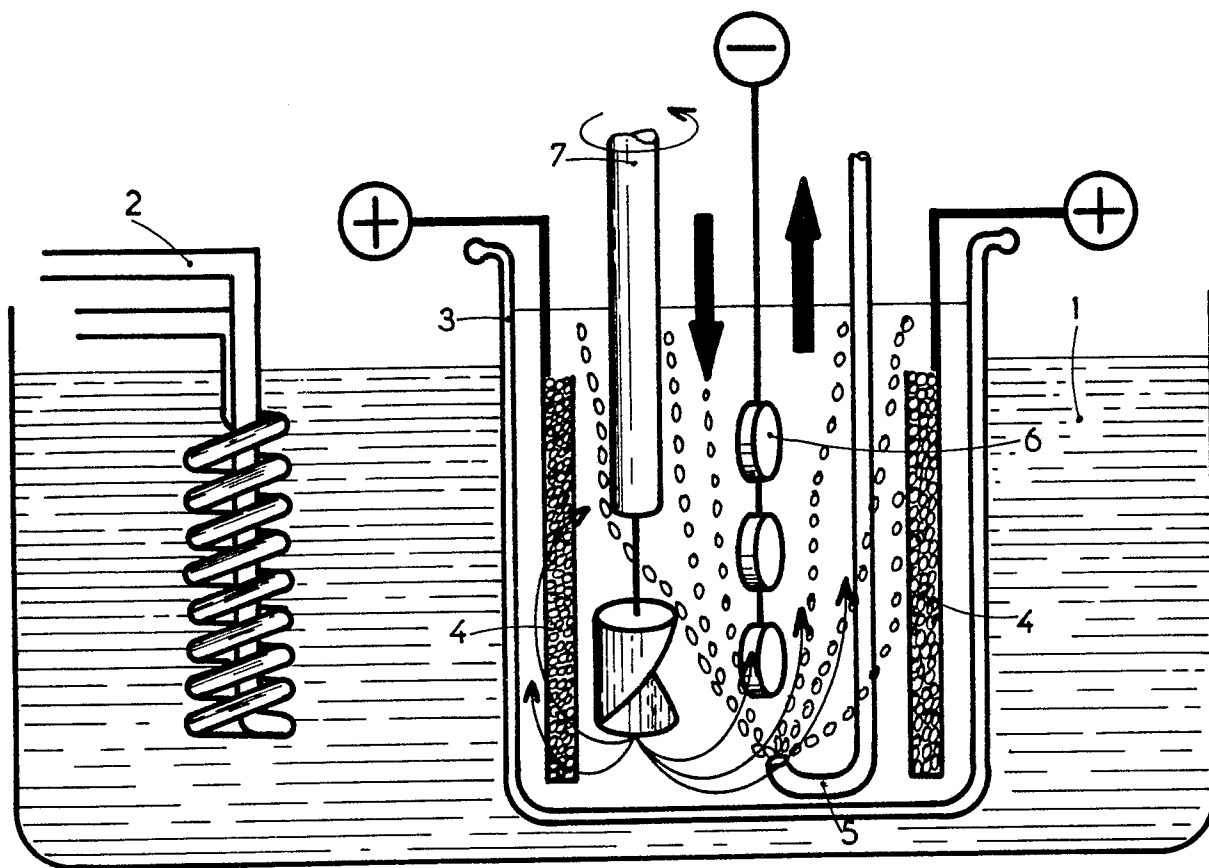


FIG:1

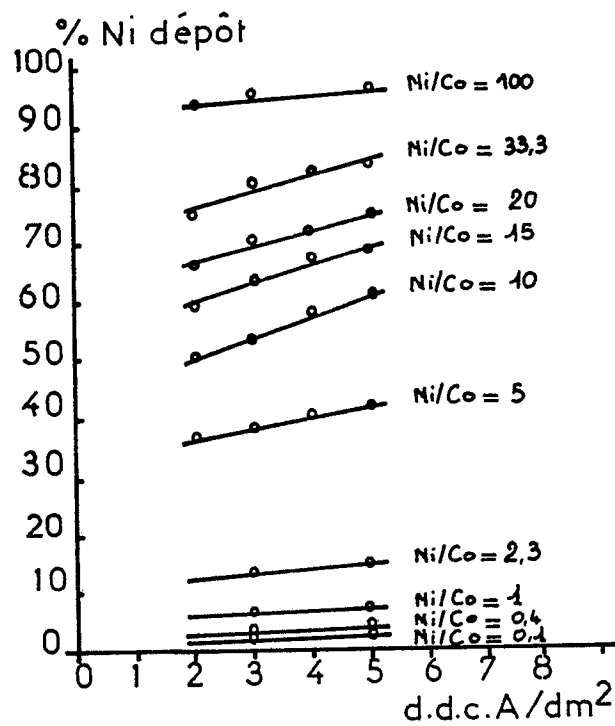


FIG:2

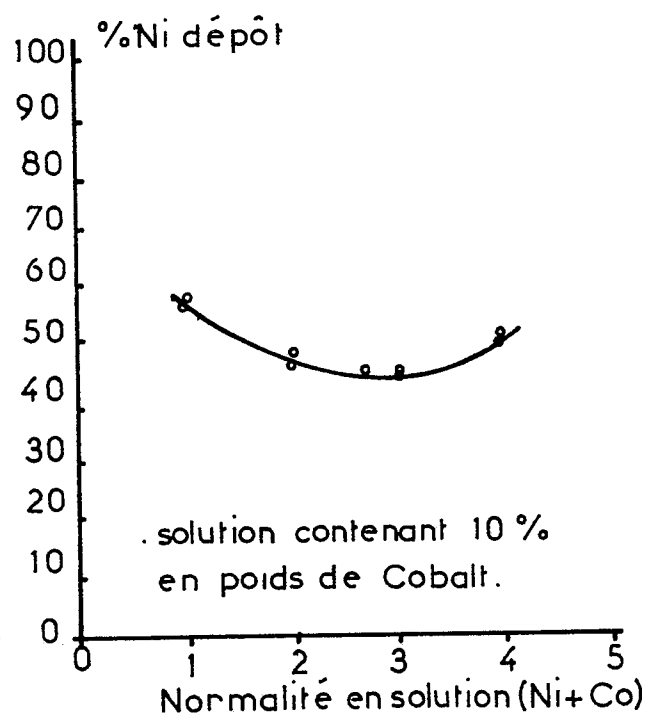
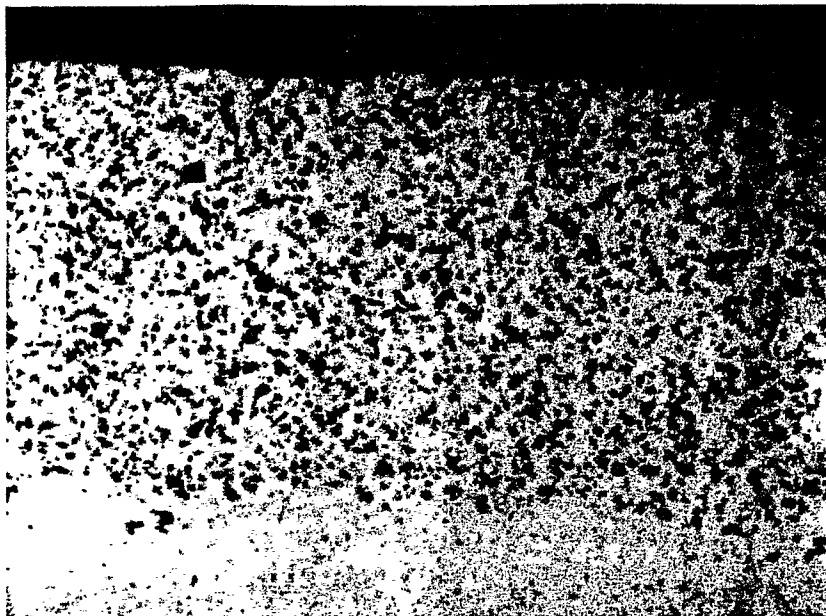


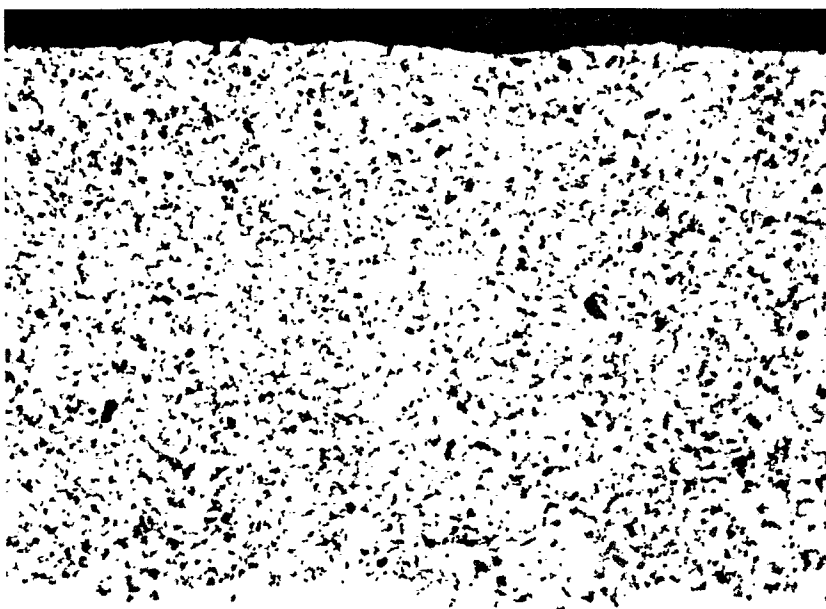
FIG:3

0297982



Nickel - Cobalt + SiC

FIG:4



Nickel - Cobalt + Cr₂O₃

FIG:5



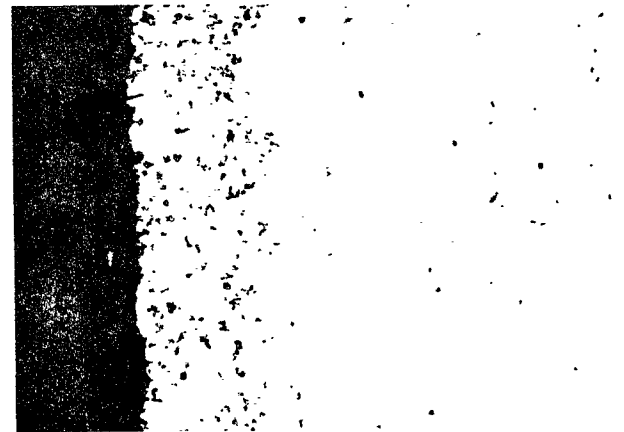
Nickel - Cobalt + Al₂O₃

FIG:5a



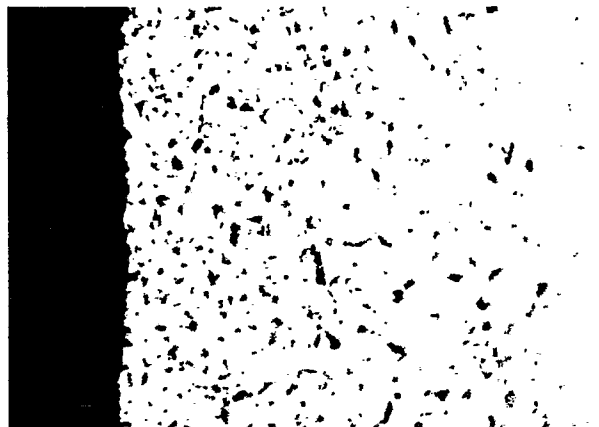
• Etat tel

FIG:6a



• 100h - 500°C

FIG:6c



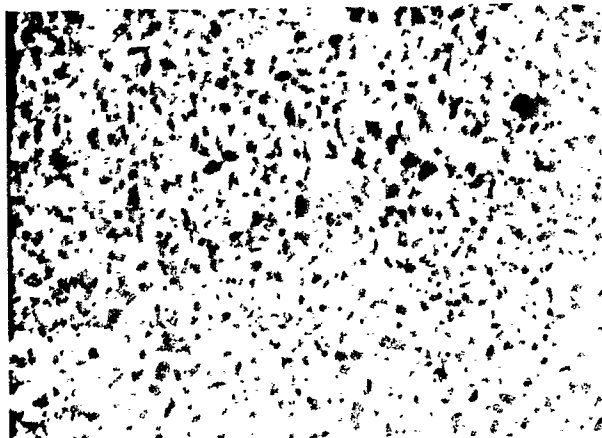
• 100h - 450°C

FIG:6b



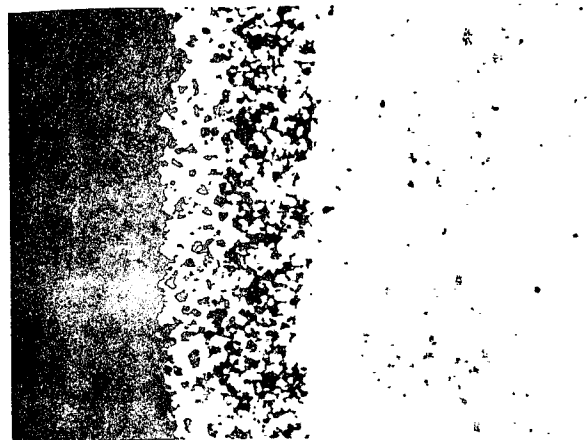
• 100h - 550°C

FIG:6d



• 2h - 600°C

FIG:6e



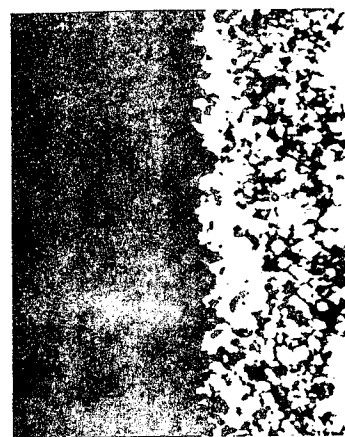
◦ 75h - 600°C

FIG:6g



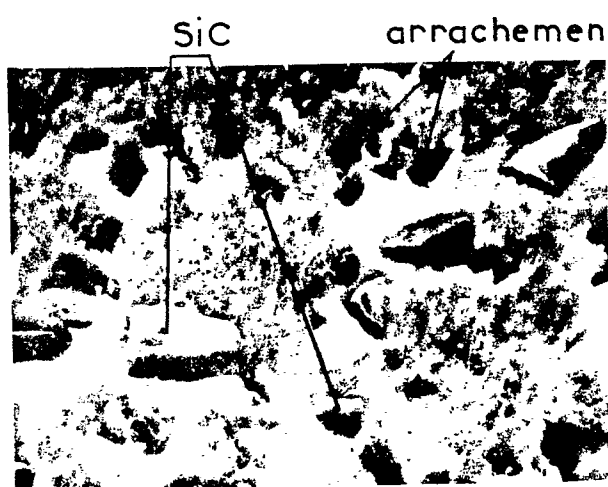
• 25h - 600°C

FIG:6f



◦ 100h - 600°C

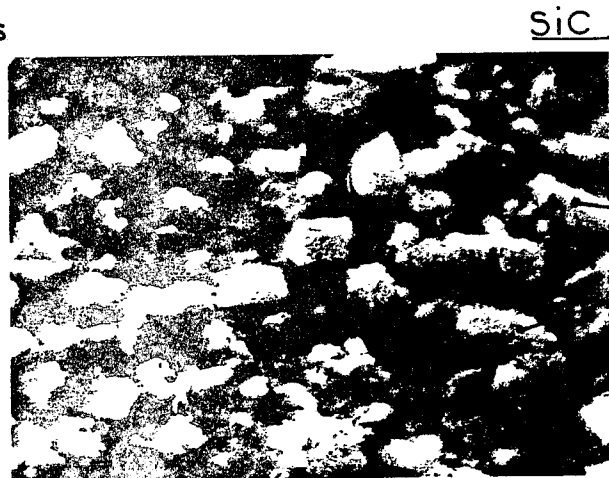
FIG:6h



SiC

arrachements

FIG:7a



SiC

FIG:7b

0297982



FIG:8a

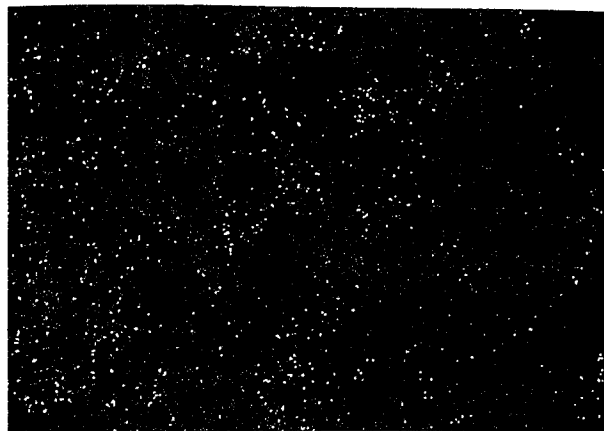


FIG:8b

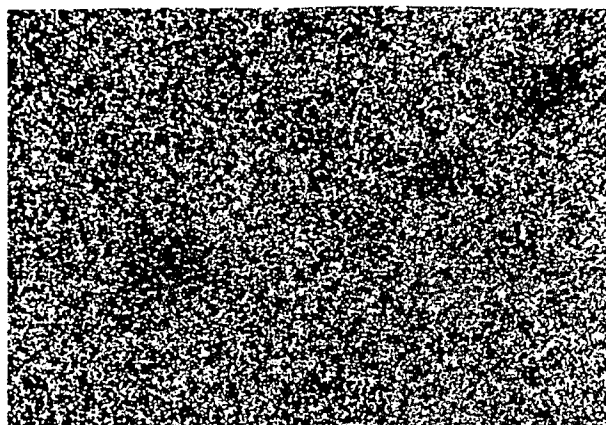


FIG:9a

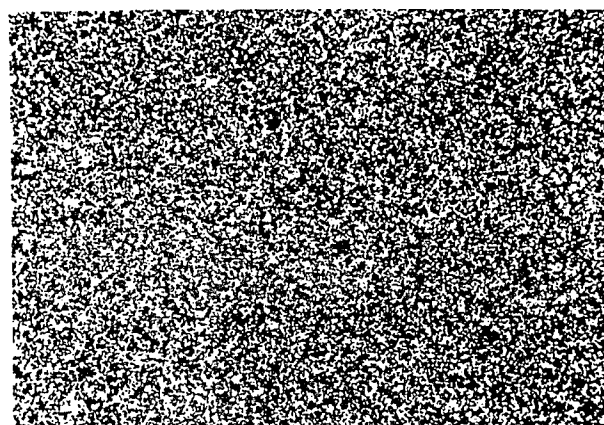


FIG:9b

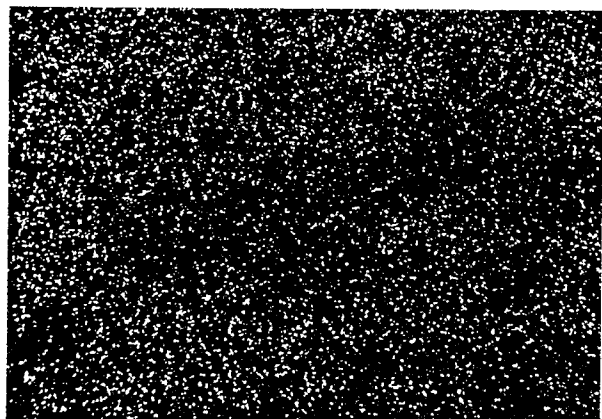


FIG:10a

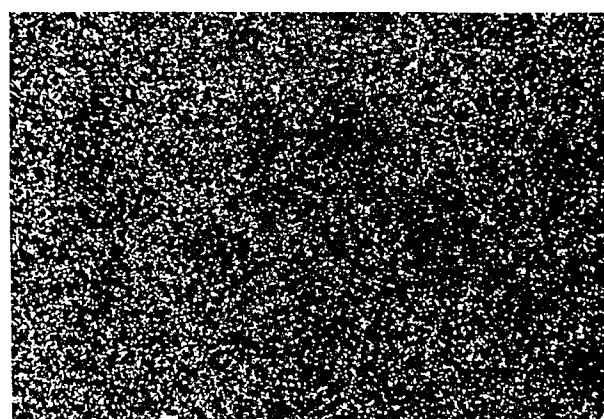


FIG:10b

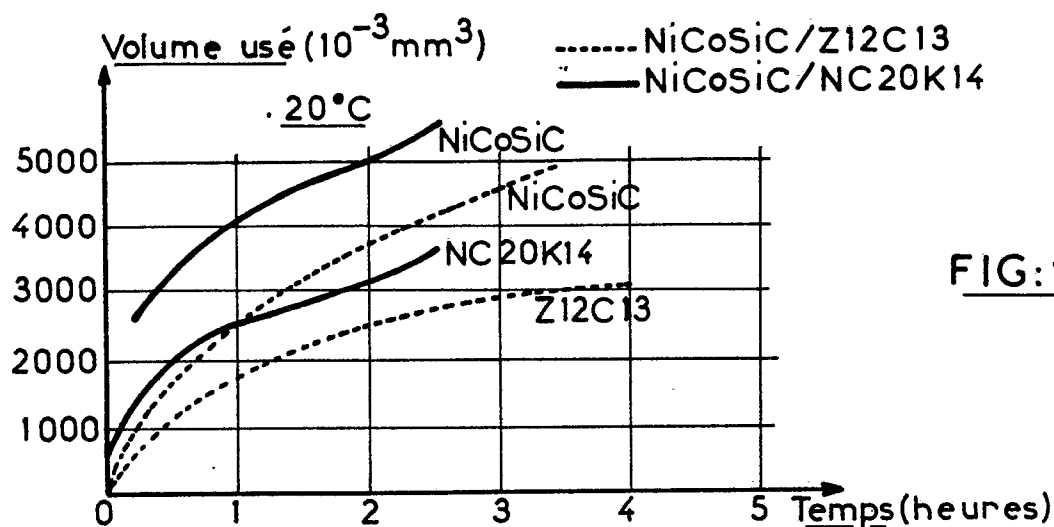


FIG:11

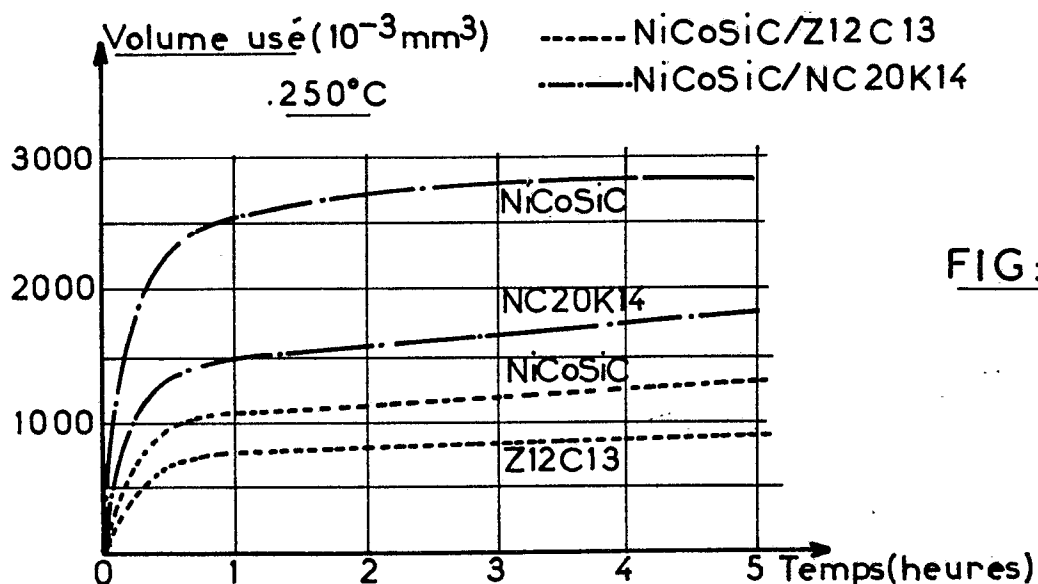


FIG:12

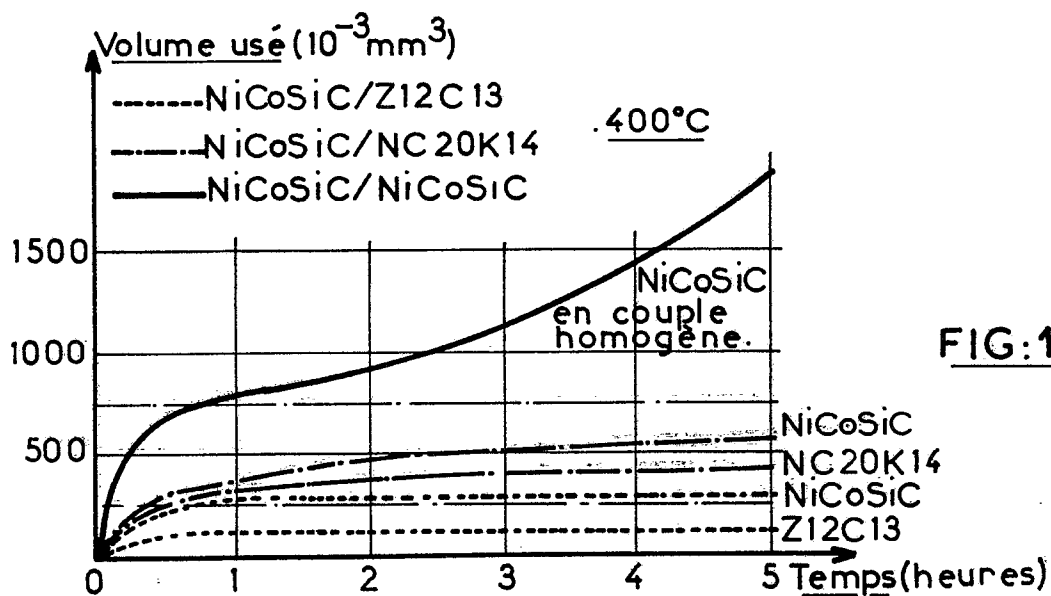


FIG:13



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 1677

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	DE-B-1 533 441 (KRUPP) ---		C 25 D 15/02
A	US-A-4 613 388 (WALTER) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-07-1988	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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 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			