

2 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 89403069.1

51 Int. Cl.⁵: **C25D 15/00, C25D 13/02**

22 Date de dépôt: 08.11.89

30 Priorité: 09.11.88 FR 8814607

43 Date de publication de la demande:
16.05.90 Bulletin 90/20

84 Etats contractants désignés:
DE FR GB

71 Demandeur: **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE
ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS
D'AVIATION, "S.N.E.C.M.A."**
2, boulevard du Général Martial Valin
F-75015 Paris(FR)

72 Inventeur: **Descamp, Martine**
8, Villa des Bruyères
F-94800 Villejuif(FR)
Inventeur: **Honnorat, Yves Christian Louis
Alain**
53 Domaine de Montvoisin Gometz la Ville
F-91400 Orsay(FR)
Inventeur: **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 **Dépôt électrophorétique anti-usure du type métal-céramique consolidé par nickelage électrolytique.**

57 Selon l'invention, pour réaliser un revêtement de protection 30 anti-usure en frottement alterné à moyenne température sur un substrat en acier ou en superalliage notamment à base nickel on réalise les étapes suivantes :

a) Dépôt électrophorétique d'une structure métal-céramique composée d'un mélange de 85 % à 50 % de poudre métallique et de 15 % à 50 % de poudre céramique, mélange dans lequel la poudre métallique est un superalliage base cobalt du type KC 25 NW ou du type M - Cr Al Y où M désigne un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de Ta et dans lequel la poudre céramique est choisie dans le groupe formé par les oxydes, notamment Al₂ O₃ ou Cr₂ O₃, les carbones, notamment Sic ou Cr₃ C₂ les nitrures, notamment BN ou TiN ou les borures notamment Ti B₂ ;

b) prénickelage électrolytique dans un bain d'électrolyse à pH compris entre 6 et 8 ;

c) nickelage électrolytique dans un bain acide de type sulfamate.

Application aux pièces de moteur subissant un frottement alterné à température proche ou supérieure à 700 °C.

EP 0 368 753 A1

DEPOT ELECTROPHORETIQUE ANTI-USURE DU TYPE METALLO CERAMIQUE CONSOLIDE PAR NICKELAGE ELECTROLYTIQUE

La présente invention concerne des pièces de moteur en acier ou en superalliage comportant un revêtement évitant l'usure en frottement alterné à température moyenne, c'est à dire voisine de 700 °C, ainsi que le procédé d'obtention de tels revêtements.

Dans les turbomachines par exemple, notamment celles destinées à l'aviation, un certain nombre de
5 pièces soumises à des températures de 400 ° à 800 ° subissent des frottements alternés contre lesquels elles doivent être protégées.

Des exemples peuvent être donnés dans les frottements entre les éléments suivants :

- centrage d'un diffuseur d'entrée de chambre de combustion sur l'étage de compresseur qui le précède ;
- appuis d'une plate-forme intérieure amont de distributeur de turbine haute pression sur la bride aval d'une
10 chambre de combustion ;
- positionnement de la plate-forme supérieure d'un distributeur de turbine haute pression sur les brides avant et arrière du carter de turbine haute pression ;
- bride de fixation des secteurs de turbine sur le carter de turbine HP.
- centrages du cône d'échappement sur le carter de sortie de turbine.

15 On a essayé en ces divers endroits de réaliser un revêtement qui permette de compenser des usures et de fournir une couche dure anti-usure. Pour ce faire, on a effectué sur ces endroits un dépôt électrolytique localisé de cobalt avec une phase d'oxyde de chrome Cr₂O₃ dans le bain de cobalt. On a toutefois constaté que si ce type de revêtement est efficace dans les deux premiers cas cités plus haut, il ne l'est pas du tout dans les trois derniers cas où l'on remarque des usures et des écaillages, voire le
20 décollement du revêtement.

On a pu corréliser ces constatations avec les températures que subissent les différentes zones et l'on a constaté que les revêtements électrolytiques de cobalt avec une phase dispersée de l'oxyde de chrome n'avaient un bon comportement qu'au dessous d'une température de 700 °C en continu et que au delà des écaillages se produisaient.

25 L'invention a pour but de résoudre ce problème pour fournir un revêtement anti-usure qui reste efficace au delà de 700 °C en continu.

Pour cela, on a pensé selon l'invention à effectuer un dépôt métallique du type M Cr Al Y où M est choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux ci avec adjonction éventuelle de Ta et dans lequel on a dispersé des particules céramiques choisies dans le groupe formé par les oxydes, les
30 carbures, les nitrures et les borures. Ce type de revêtement peut être réalisé par dépôt électrophorétique mais il est nécessaire pour le rendre adhérent au substrat d'augmenter la proportion de nickel dans le dépôt. On a donc pensé, selon l'invention, à consolider ce dépôt par adjonction de nickel par voie électrolytique puis de traiter thermiquement celui-ci à température relativement basse, de façon à le détensionner.

35 Les procédés de nickelage électrolytique les plus communément utilisés sont généralement réalisés dans des bains acides contenant du sulfamate de nickel. Toutefois on a constaté lors des étapes de nickelages électrolytiques en bain sulfamate effectués sur un dépôt électrophorétique composite du type M Cr Al Y plus céramique, que la couche électrophorétique était systématiquement détruite. La cause semble provenir de l'acidité des bains (pH inférieur à 4) qui crée une réaction chimique entre la solution acide et la
40 poudre.

Par contre, si on désire utiliser un bain de nickelage à PH voisin de 7, on est confronté à un autre problème tenant au mauvais rendement cathodique dû essentiellement à l'instabilité du bain provenant de la précipitation, à pH égal à 5,5, des sels de nickel sous forme d'hydroxyde Ni (OH)₂.

Une autre difficulté de ces dépôts métallocéramiques consolidés par nickelage provient du fait que pour
45 obtenir une couche suffisamment résistante, on est tenté d'effectuer un dépôt électrophorétique de poudre métallique de forte épaisseur. Or quelle que soit la nature du bain de nickel utilisé, les dépôts de forte épaisseur (supérieure à 40 microns) ont tendance à mal se comporter au nickelage.

Par contre, on a constaté qu'il était plus aisé de nickeler des dépôts électrophorétiques de faible épaisseur, l'intensité et la tension restant constante tout au long de l'opération.

50 En effet, on réalise le nickelage électrolytique à densité de courant (ddc) constante, mais la fragilité mécanique des couches épaisses du dépôt électrophorétique initial et leur résistance électrique font qu'on observe des phénomènes de claquage (mécanique et électrique), et donc des courts circuits si on choisit de travailler à une ddc trop élevée.

L'invention consistant à réaliser un dépôt métallocéramique électrophorétique consolidé par nickelage

électrolytique est permise notamment par le choix judicieux des paramètres des opérations successives d'électrophorèse et de nickelage électrolytique ainsi que par le choix qui a été effectué de réaliser, entre l'électrophorèse et un nickelage électrolytique en milieu acide, un prénickelage électrolytique en milieu proche de la neutralité afin de créer dans le dépôt électrophorétique un film de nickel qui amorce la

consolidation sans l'endommager et sert de base d'accrochage pour le nickel déposé ensuite en milieu acide.

L'invention a donc pour objet une pièce de moteur en acier ou en superalliage comportant un revêtement de protection anti-usure en frottement alterné à température moyenne caractérisé en ce que ledit revêtement protecteur est constitué d'une structure métallocéramique formée à partir d'un superalliage base cobalt du type KC25NW ou d'un mélange de poudres métalliques du type M Cr Al Y où M désigne un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de Ta et de poudres céramiques choisies dans le groupe formé par les oxydes notamment du type Al_2O_3 ou Cr_2O_3 , les carbures notamment du type SiC ou Cr_3C_2 , les nitrures notamment du type BN ou TiN et les borures notamment TiB_2 , ladite structure métallocéramique étant obtenue par dépôt électrophorétique et étant consolidée et liée au substrat par nickelage électrolytique et traitement thermique de détensionnement à température inférieure à 700 °C.

L'invention a également pour objet un procédé de réalisation d'un revêtement de protection anti-usure en frottement alterné à sec de température moyenne sur une pièce de moteur en acier ou en superalliage, notamment à base nickel qui comporte les étapes suivantes :

a) Dépôt électrophorétique d'une structure métallocéramique composée d'un mélange de 85% à 50% en masse de poudre métallique et de 15 % à 50 % de poudre céramique, mélange dans lequel la poudre métallique est du type M Cr Al Y où M désigne un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de Ta et dans lequel la poudre céramique est choisie dans le groupe formé par les carbures, les oxydes, les nitrures et les borures.

b) prénickelage électrolytique dans un bain d'électrolyse à pH compris entre 6 et 8 ;

c) nickelage électrolytique dans un bain acide de type sulfamate.

Selon l'invention, la durée de l'étape a) est comprise entre 5 et 60 secondes pour obtenir un dépôt électrophorétique d'une épaisseur comprise entre 10 et 40 microns suivant la granulométrie des poudres employées.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'étape b) de prénickelage électrolytique est effectuée dans un bain d'électrolyte contenant du lactate d'ammonium et ayant son pH maintenu entre 6,8 et 7 par adjonction de soude.

L'invention a également pour objet un procédé de réalisation de revêtement protecteur tel que défini plus haut dans lequel, pour obtenir une épaisseur importante du dépôt, par exemple 100 microns, on réalise le dépôt par empilage de couches, c'est à dire dans lequel on renouvelle la série des opérations :

a) dépôt électrophorétique M-Cr Al Y + céramique de faible épaisseur ;

b) prénickelage en milieu neutre ;

c) nickelage en milieu acide ; soit avec un traitement de détensionnement après chaque nickelage, soit avec un seul traitement thermique de détensionnement après le dernier nickelage, et ce, aussi longtemps que l'on n'a pas atteint l'épaisseur cherchée, alors que les connaissances antérieures de l'homme de l'art auraient poussé à réaliser en une seule fois un dépôt électrophorétique M-Cr Al Y + céramique de la bonne épaisseur, suivi des opérations de prénickelage, de nickelage et de détensionnement, ce qui aurait conduit aux difficultés de nickelage dont il a été question plus haut.

L'invention a également pour objet un procédé dans lequel, avant l'étape de dépôt métallocéramique électrophorétique, on réalise une étape de prénickelage et une étape de nickelage.

D'autres caractéristiques du revêtement protecteur selon l'invention et de son procédé d'obtention seront explicitées en regard des figures annexées et du complément de description ci-dessous exposé :

- Les figures 1 à 3 sont des photomicrographies après attaque micrographique dans un bain contenant HF 15%, HNO_3 15%, H_2O 70%, respectivement à GX100, GX500, GX500 d'une coupe d'un revêtement selon un premier exemple où le mélange métallocéramique est un Co Ni Cr Al Y Ta + 20% Al_2O_3 de granulométrie inférieure à 25 microns. (Echantillon 325).

- Les figures 4 à 6 sont des photomicrographies à GX100, GX500, GX500 similaires pour le revêtement selon l'exemple 2 (Echantillon 331), i.e: Co Ni Cr Al Y Ta de granulométrie inférieure à 25 microns + 20 % Cr_3C_2 de granulométrie inférieure à 45 microns.

- Les figures 7 à 9 sont des photomicrographies similaires à GX100, GX200, GX500 pour le revêtement selon l'exemple 3 (Echantillon 281).

Les figures 10 à 12 sont des photomicrographies à GX100, GX500 et GX1000 du revêtement selon le quatrième exemple (échantillon 285), i.e: Co Ni Cr Al Y Ta de granulométrie inférieure à 25 microns +

20 % Ti B₂ de granulométrie inférieure à 4 microns.

- Les figures 13 à 15 sont des photos similaires à GX100 et GX500 du revêtement selon l'exemple 5 (échantillon 469), i.e: KC 25NW + 20 % Al₂ O₃ les deux poudres ayant une granulométrie inférieure à 25 microns.

5 - Les figures 16 et 17 sont des photos à GX200 et GX500 de revêtement selon l'exemple 6, i.e: Co Ni Cr Al Y Ta + 20% Al₂O₃ de granulométrie inférieure à 25 microns avec sous-couche de nickel électrolytique.

- Les figures 18 et 19 sont des photos à GX200 et GX500 du revêtement selon l'exemple 7 (échantillon 328), i.e Co Ni Cr Al Y Ta + 30% Al₂ O₃ avec sous-couche de nickel électrolytique.

10 - Les figures suivantes 20 à 23 sont des photomicrographies de résultats d'essais de quadrillages, les photos indicées (a) sont à GX 25, celles indicées (b) à GX 200, et celles indicées (C) à GX 1000.

- Les photos 20a, 20b, 20C sont celles de l'échantillon 326 (exemple 1 mono-empilage)

- Les photos 21a, 21b, 21c sont celles de l'échantillon 333 (Exemple 2 mono-empilage)

- Les photos 22a, 22b, 22c sont celle de l'échantillon 325 (exemple 1, double empilage)

15 - Les photos 23a, 23b, 23c sont celles de l'échantillon 331 (exemple 2, double empilage)

- La figure 24 montre le principe de l'appareillage d'essai de frottement alterné à sec sur des éprouvettes dont la forme est représentée aux figures 25a, 25b et 25c.

- La figure 26 est une courbe théorique indiquant le volume usé en fonction du temps.

20 - La figure 27 est un graphique comparatif du volume usé en rodage comparant les revêtements selon l'invention à trois autres revêtements déjà connus.

De nombreux essais dans différentes conditions opératoires ont été réalisés, avec un processus général commun. Des éprouvettes constituées de plaques de 1dm² d'alliage Z12 C13 - Norme AFNOR (désignation commercial :AISI 410) dont la composition pondérale est la suivante :

Base Fe, 0,12 % C, 13 % Cr

25 sont utilisées pour réaliser un revêtement protecteur selon l'invention.

Après une préparation de type connu comportant un polissage et un nettoyage, les éprouvettes sont montées en position cathodique dans un dispositif de type connu permettant un dépôt électrophorétique. Dans tous les cas expérimentés, le bain utilisé est à base d'isopropanol/nitrométhane avec pour électrolyte un sel métallique ou organométallique soluble.

30 Le mélange métallocéramique à déposer est constitué dans les exemples suivants de 80% en poids de superalliage base cobalt ou de poudre de type M-Cr Al Y et de 20 % en poids de poudre céramique.

Dans le cas du superalliage base cobalt (échantillon N° 469), on a utilisé le KC25NW (Norme AFNOR), commercialisé sous la dénomination commerciale HS 31, dont la composition pondérale est Co: Base ; Cr 24 à 26 % ; Ni 10 à 12 % ; W 7 à 9 %.

35 Dans le cas de la poucre M-Cr Al Y (échantillons N° 281, 285, 286, 325, 328, 331), on a utilisé celle commercialisée sous la dénomination AMDRY 67, dont la composition pondérale est :

Co: base; Cr: 23 à 25% ; Ni: 8,5 à 11% ; Al : 6 à 8 % ; Ta: 4 à 6 % ; Y: 0,4 à 0,8 %.

Après mélange dans les proportions indiquées plus haut avec 20 % de poudre céramique, le mélange métallocéramique a alors pour composition pondérale dans l'exemple :

40 Co: 35,69 % ; céramique : 20 %; Cr : 19,37 % ; Ni : 8,65 ; Al : 8,06 % ; Ta : 7,84 % ; Y : 0,39 % ;

Diverses concentrations de mélange métallocéramique entre 40g/l et 100g/l ont été testées et de bons résultats ont été obtenus pour une concentration de 60g/l.

Les conditions de dépôt étaient les suivantes :

U : 500 V, durée comprise entre 5 et 60 secondes sous agitation magnétique.

45 Après ce dépôt électrophorétique, les éprouvettes sont placées dans une cuve à électrolyse où elles ont subi un prénickelage dans un bain proche de la neutralité constitué de :

- NiSO ₄	70g/l
- H ₃ BO ₃	15g/l
- NH ₄ Cl	15g/l
- Lactate d'ammonium	10g/l (8,5 ml/l)

55 sous les conditions opératoires suivantes :

- pH maintenu entre 6,8 et 7 par adjonction de NaOH ;

- ddc comprise entre 0,2 et 0,5 A/dm² ;

- température comprise entre 20° et 30° ;

- anodes en nickel pur ;
- durée comprise entre 10 minutes et 30 minutes.

Les éprouvettes subissent ensuite un nickelage en milieu acide (pH voisin de 4) dans les conditions suivantes :

- bain constitué de 75 g/l de Ni métal sous forme de sulfamate de Ni, 18g/l de chlorure de nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 35g/l H_3BO_3 et un agent mouillant ;
- d.d.c. comprise entre 0,5 et $1/\text{Adm}^2$;
- durée comprise entre 10 et 60 mn ;
- température comprise entre 20°C et 50°C .

- 10 Les éprouvettes subissent enfin un traitement de détensionnement du nickel, à 600°C sous vide durant 4 heures.

En suivant ce cadre général, on a fait varier les paramètres suivants :

- nature de la poudre céramique : SiC , Cr_3C_2 , Al_2O_3 , BN, TiN
- granulométrie des poudres : une première campagne d'essais a été réalisée avec des poudres de diamètre compris entre 40 et 50 microns, et une seconde campagne d'essais avec des poudres de diamètre inférieur à 25 microns.
- température lors des étapes de prénickelage et de nickelage.
- couples ddc/durée pour chacune des opérations de prénickelage et de nickelage.

- 15 Le tableau 1 (présenté à la fin de la description) résume les différentes conditions opératoires essayées lors des opérations de prénickelage et de nickelage. Dans chaque cas, deux ou trois empilages (comportant chacun un dépôt électrophorétique, un prénicklage en bain proche de la neutralité et un nickelage en bain acide) ont été réalisés.

25 Premier exemple (échantillons 325 et 326)

Un dépôt électrophorétique d'un mélange de poudres Co Ni Cr Al Y Ta plus 20% en poids d'alumine Al_2O_3 , chaque poudre ayant une granulométrie inférieure à 25 microns, est effectué sur un substrat en Z 12 C 13 de la façon indiquée plus haut

- 30 Le prénickelage en bain proche de la neutralité, au lactate d'ammonium est réalisé à 30°C pendant 20mn sous une d.d.c. de $0,1 \text{ A/dm}^2$.

Afin d'obtenir un pourcentage de nickel par couche important, le nickelage en bain sulfamate est effectué pendant une durée de 60 mn. Il est séparé en deux étapes ayant des paramètres (température et d.d.c.) différents. Ainsi, dans une première étape (C1) la température est de 30°C et la d.d.c. de $0,5 \text{ A/dm}^2$.

- 35 Dans une seconde étape (C2), la température du bain est portée à 50°C et la d.d.c. à 1 A/dm^2 .

Pour l'échantillon 325, deux empilements consécutifs comportant chacun un dépôt électrophorétique métallocéramique, un prénickelage et un nickelage tels que ci-dessus décrits, sont réalisés puis un traitement de détensionnement du nickel à 600°C sous vide pendant 4h est réalisé.

- 40 Dans les conditions ci-dessus mentionnées, on constate après analyse (voir tableau 1) que la composition finale du revêtement est un alliage comportant environ 50% de poudre métallocéramique et 50% de nickel électrolytique.

- La figure 1 montre que le revêtement est uniforme et que son épaisseur varie de 35 à microns. La photo de la figure 2, à un grossissement supérieur, effectuée sur une zone d'épaisseur moyenne de 35 microns montre une bonne répartition des particules d'alumine dans le nickel électrolytique. La figure de la figure 3, au même grossissement, effectuée sur une zone d'épaisseur 50 microns montre elle aussi la bonne répartition des particules métallique et céramique dans l'épaisseur du revêtement.

L'échantillon 326 a reçu un seul empilement et sera utilisé pour des essais comparatifs de tenue au quadrillage

50

Second exemple (échantillon 331 et 333)

La poudre métallique utilisée ici est identique à celle de l'exemple et de même granulométrie. La poudre céramique est un carbure de chrome Cr_3C_2 de granulométrie comprise entre 20 et 45 microns (20% en poids du mélange).

- 55 Les conditions opératoires sont les mêmes que dans l'exemple précédent. On constate qu'après deux empilages, (échantillon 331), on obtient (figure 4) un revêtement homogène d'épaisseur comprise entre 40 et 70 microns. Les photos des figures 5 et 6 montrent que l'interface substrat/alliage métallo-céramique est

chimiquement sain tout comme dans l'exemple précédent (figures 2 et 3) mais présente quelques pores, de même qu'au sein de l'alliage constitué, un certain nombre de pores ne sont pas comblés lors du nickelage. La répartition des particules de M-Cr Al Y et de carbure de chrome dans l'alliage métallo-céramique est régulière et homogène.

L'échantillon 333, revêtu d'un seul empilage sera utilisé pour des essais comparatifs de tenue au quadrillage.

Troisième exemple (échantillon 281)

La même poudre Co Ni Cr Al Y Ta est utilisée, à laquelle est incorporé 20% en poids de nitrure de bore BN, celui-ci ayant une granulométrie comprise entre 30 et 60 microns.

Trois empilages sont réalisés successivement dans les conditions opératoires suivantes :

- dépôt électrophorétique du mélange métallo-céramique ;
- pré-nickelage (b) à 30 ° C pendant 30 mn sous 0,1 A/dm² ;
- nickelage (c) en deux étapes :
 - C1 à 50 ° C pendant 30mn sous 0,5 A/dm² ;
 - C2 à 50 ° C pendant 45 mn sous 1A ;

Après détensionnement à 600 ° C pendant 4 heures sous vide, le nouvel alliage constitué comporte 49% de mélange Co Ni Cr Al Y Ta - BN et 51 % de nickel électrolytique. La couche de revêtement anti-usure (figure 7) est d'épaisseur homogène comprise entre 60 et 70 microns.

Les grains de BN plus gros que ceux du M-Cr Al Y sont néanmoins répartis régulièrement dans la couche et le nickel a diffusé de façon homogène vers le substrat.

Quatrième exemple (échantillon 285)

La même poudre Co Ni Cr Al Y Ta est utilisée à laquelle est mélangé 20% en poids de diborure de titane TiB₂, celui-ci ayant une granulométrie inférieure à 4 microns. Trois empilages sont réalisés dans des conditions opératoires strictement identiques à celles de l'exemple précédent.

Le nouvel alliage constitué comporte un peu plus de 50 % de M Cr Al Y Ta - Ti B₂ et un peu moins de 50 % de nickel électrolytique. L'épaisseur de la couche anti-usure (figure 10) est constante sur toute la surface de l'échantillon, proche de 54 microns. Les particules de diborure de titane de très faible granulométrie sont particulièrement bien répartis ainsi que les grains de M - Cr Al Y Ta au milieu du nickel électrolytique.

Cinquième exemple (échantillon 469)

Au lieu d'utiliser comme poudre métallique la poudre M Cr Al Y précédente, on utilise le superalliage base cobalt KC25NW (non commercial HS31) sous une granulométrie inférieure à 25 microns.

On y ajoute 20% en poids d'alumine Al₂ O₃ de granulométrie inférieure à 25 microns.

Les conditions opératoires de dépôt électrophorétique, de pré-nickelage, de nickelage et de détensionnement sont identiques à celles des exemples 3 et 4.

Après trois empilages successifs et détensionnement, les figures 13 à 15 montrent également la régularité de l'épaisseur du dépôt comprise entre 70 et 80 microns et la répartition homogène des particules d'HS31 et d'alumine dans le nickel électrolytique.

Sixième exemple (Echantillon 286)

Dans cet exemple, on a utilisé la poudre M-Cr Al Y des exemples 1 à 4 mélangée à 20% en poids d'alumine de granulométrie inférieure à 25 microns.

Ici on a cherché à obtenir un dépôt final d'épaisseur plus importante que celle des dépôts précédents.

Pour ce faire on a choisi plutôt que d'effectuer un nombre d'empilages supérieur à 3, de réaliser entre le substrat et le dépôt métallo-céramique de l'invention une sous-couche en nickel électrolytique. Cette sous-couche est obtenue après décapage acide du substrat par dépôt d'un flash de nickel dans un bain de nickelage de Wood comportant au montage - NiCl₂, 6H₂O : 240g/l

- Nickel métal : 59g/l
- HCl : de 80 à 110 ml/l à d : 1,16

Le prénickelage est effectué à température ambiante pendant 6 mn sous une d.d.c. comprise entre 4 et 4,5 A/dm². Le dépôt du flash de nickel est suivi d'un dépôt électrolytique de nickel en bain sulfamate dans les conditions indiquées plus haut pour les opérations de nickelage sulfamate de l'étape (c) de l'invention.

Après ce nickelage électrolytique, on effectue le dépôt métallo-céramique selon l'invention dans des conditions identiques à celles des exemples 3 à 5, c'est à dire avec trois empilages, le dernier empilage étant suivi d'un détensionnement sous vide pendant 4h à 600 °C.

Les photos des figures 16 et 17 montrent l'aspect du dépôt obtenu.

La sous couche de nickel électrolytique a une épaisseur voisine de 25 microns tandis que l'épaisseur de la couche métallo-céramique est comprise entre 80 et 90 microns. Les particules de M-Cr Al Y et l'alumine sont régulièrement réparties et l'interdiffusion du nickel électrolytique et de la couche anti-usure a réalisé un accrochage particulièrement efficace de la couche métallo-céramique.

15

Septième exemple (échantillon 328)

Comme dans l'exemple précédent, on a réalisé une sous-couche de nickel électrolytique dans les mêmes conditions en augmentant la durée du nickelage afin d'obtenir une sous-couche d'environ 45 microns d'épaisseur.

On a ensuite effectué un dépôt métallo-céramique comprenant 70 % en poids de la même poudre M-Cr Al Y et 30% d'alumine de granulométrie inférieure à 4 microns.

Deux empilages ont été réalisés dans les mêmes conditions que dans l'exemple précédent ; le dépôt anti usure a alors une épaisseur comprise entre 50 et 60 microns. Compte tenu de l'épaisseur de la sous-couche de nickel, on obtient un revêtement d'épaisseur comprise entre 95 et 105 microns.

On constate sur le tableau 1 et la figure 19 que le revêtement métallo-céramique comporte toujours environ 50 % de nickel, celui-ci étant réparti de façon un peu moins homogène que dans les dépôts précédents.

30

RESULTATS D'ESSAIS

Les qualités d'adhérence et de tenue à l'usure des revêtements selon l'invention ont été testés. Certains de ces essais font l'objet des résultats indiqués ci-après.

Des essais de pliage et de quadrillage ont été effectués sur des éprouvettes de 25X100 mm pour caractériser l'adhérence des dépôts obtenus avec les échantillons 325, 326, 331, 333.

Les résultats des essais de pliage sont résumés dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

40

	SPECIFICATIONS DE L'ESSAI	OBSERVATIONS 326-333- MONO EMPILAGE	RESULTATS 325 - 331 DOUBLE EMPILAGE
45	Pliage sur mandrin cylindrique $\varnothing$ 12,7 mm	Granulométrie: $\varnothing$ ~10 à 25 microns	Absence de fissures.
		Epaisseur théorique 100 à 150 μ m	Bons résultats.
50	Pliage sur mandrin cylindrique $\varnothing$ 8 mm	Epaisseur revêtement e~ 50 microns	Absence de fissures
		Allongement de 11 %	Bons résultats.

Des essais similaires ont été effectués sur les lots 285, 469, 286 et 328. Les résultats sont d'aussi bonne qualité, même pour les lots 286 et 328, à sous-couche nickel, dont l'épaisseur est importante.

Des essais de quadrillage ont été effectués sur dépôts mono-empilage (échantillons 326 et 333) et double empilage (échantillons 325 et 331) sur échantillons rayés à traits croisés.

Sur revêtements à simple empilage (échantillon 326 -photos 20a, 20b, 20c ; échantillon 333 - photos 21a,

21b, 21c), on ne constate aucun décollement du revêtement protecteur, bien que le métal de base du substrat soit atteint ;

Sur les revêtements à double empilage (échantillon 325, photos 22a, 22b, 22c ; échantillon 331, photos 23a, 23b, 23c), les résultats sont encore meilleurs puisque seule la première couche de l'empilage est affectée par le quadrillage.

Ces essais de quadrillage montrent la bonne tenue sur le substrat, des revêtements selon l'invention.

Des essais de frottement alterné à sec en couple homogène sur des éprouvettes brutes de dépôt ont été réalisés en comparaison avec d'autres types de revêtement anti-usure connus.

L'appareillage utilisé est montré à la figure 24 ainsi que les éprouvettes (figures 25a, 15b, 25c).

Les éprouvettes sont constituées de pions 1 possédant un bossage diamétral 2 de forme bombée qui reçoit un dépôt anti-usure selon l'invention selon deux des nuances représentées aux exemples 1 et 2 et correspondant respectivement aux échantillons 325 (Ni Co Cr Al Y Ta + 20% Al_2O_3) et 331 (Ni Co Cr Al Y Ta + 20 % Cr_3C_2).

Deux éprouvettes identiques 1 sont vissées face à face sur deux bras 3a et 3b articulés sur des axes 4.

Le bras 3a est actionné suivant un mouvement angulaire alternatif d'angle α au moyen d'un excentrique 5, tandis que le bras 3b est maintenu en appui contre le bras 3a par une lame de ressort 6 exerçant une charge pouvant varier de 1,7 à 70 daN. La partie extrême des bras 3a et 3b comportant les éprouvettes 2 est disposée à l'intérieur d'une enceinte chauffée 7 permettant de conduire les essais de frottement selon une gamme de température allant de 20 °C à 600 °C. La fréquence du frottement peut être ajustée entre 0 et 50 Hz et l'amplitude du mouvement peut varier de 0,1 à 2mm.

Sur la figure 26, on a fait figurer sur la courbe (1) la vitesse d'usure stabilisée "Vu" tandis que le prolongement théorique (à $t = 0$) de la droite à vitesse d'usure stabilisée constitue le volume usé pendant la période de rodage (V_a).

La courbe (2) établie à $V_u = 0$ est destinée à préciser la pression critique d'usure P_{cu} qui est le rapport de la charge appliquée à la surface usée de l'éprouvette en cas d'usure bloquée ($V_u = 0$).

Le tableau 3 ci-après est une comparaison des valeurs U_a , V_u et P_{cu} à 20 °C, 250 °C, 400 °C et 600 °C pour des couples homogènes pour les dépôts anti-usure suivants :

- Essais N° 1 : Couple homogène de revêtement anti-usure selon l'exemple 1 (échantillon 325) de l'invention.

- Essais N° 2 : Couple homogène de revêtement selon l'exemple 2 (échantillon 331) de l'invention.

- Essais N° 3 : Couple homogène de revêtement Amdry 996 (nom commercial) (composition pondérale :

Cobalt : balance,

Al : 6 à 8 %

Cr : 23 à 25 %

Ni : 8,5 à 11 %

Ta : 4 à 6 %

Y : 0,4 à 0,8 %

25 + 20 % en poids d'alumine consolidé à haute température (1150 °C) pendant 4 heures, selon l'état de la technique

- Essai N° 4 : Couple homogène de revêtement par dépôt plasma HS31 (nom commercial) (norme AFNOR KC 25 NW) selon l'état de la technique.

- Essai N° 5 : Couple homogène de revêtement Tribomet 104C (nom commercial): (dépôt électrolytique de cobalt-carbure de chrome selon l'état de la technique.

La figure 27, issue du tableau 3, est une comparaison des volumes usés en rodage en fonction de la température pour les cinq essais mentionnés ci-dessus. Les courbes 1 à 5 reprennent les valeurs des essais N° 1 à 5 précités.

On constate sur le tableau 3 et sur la figure 27, que, à température ambiante, la vitesse d'usure des revêtements selon l'invention est un peu plus élevée que celle des autres revêtements connus. Toutefois ce comportement s'améliore nettement lorsque la température augmente.

En effet, entre 250 °C et 600 °C, le dépôt selon l'invention contenant 20% d'alumine (lot 325) présente du fait de sa faible usure en rodage et de la pression critique d'usure relativement élevée, une très bonne tenue à l'usure, supérieure ou au moins équivalente aux autres revêtements de comparaison.

Le dépôt selon l'invention comportant du carbure de chrome (lot 331 - courbe N° 2) présente des caractéristiques de même qualité à partir de 400 °C, température au delà de laquelle la résistance à l'usure devient supérieure à celles de Amdry 996 + Al_2O_3 (courbe N° 3) et de Tribomet 104C (courbe 5) et voisine de celle de l'HS 31 plasma (courbe N° 4).

La figure 27 montre donc le grand intérêt de la consolidation par nickelage électrolytique basse

température dont les résultats sont bien supérieurs à ceux du traitement thermique haute température (1150° /4 h) de la courbe 3.

Des résultats équivalents (non représentés ici) ont été observés pour les dépôts contenant des nitrures ou des borures (échantillons 281 et 285), ainsi que sur les échantillons 286 et 328 comportant une sous-couche de nickel électrolytique.

Ces bons résultats à chaud rendent ce procédé de revêtement anti-usure d'un grand intérêt pour les pièces de forme complexe devant être consolidées à température moyenne.

Tout homme de l'art ayant les connaissances techniques nécessaires comprendra que ces exemples ne sont donnés qu'à titre informatif. Le mariage de deux techniques de dépôt aussi différentes que l'électrophorèse et l'électrogaivanie ouvre un grand choix de possibilités quant à la nature, la forme et la concentration des particules anti-usure ainsi que dans le traitement de consolidation (chromage, cobaltage, alliages, divers).

15

20

25

30

35

40

45

50

55

MELANGE % EN POIDS	GRANULOMETRIE POUDRES ϕ microns	ECHANTILLON N°	OPERATION (1) PL / NS	θ (°C)	CONDITIONS OPERATOIRES d.d.c (A/dm / temps (min)	REPÈRE DE L'EM- PILAGE	m electropho- rèse totale par empilage	% Ni électrolytique total par empilage	épais- seur (microns)
Co Ni Cr Al Y Ta + Al ₂ O ₃ (20 %)	$\phi \leq 25$	325 (2 em- pilages) 326 (1 em- pilage)	PL(b) NS(c1) C NS(c2)	30° 30° 50°	0,1/20 1/30	1er 2ème	9,2/16,8 8,4/17	45 50,5	35 à 50 gène
Co Ni Cr Al Y Ta + Cr ₂ C ₃ (20 %)	ϕ MCALY ≤ 25	331 (2 em- pilages) 233 (1 em- pilage)	PL(b) NS(c1) C NS(c2)	30° 30° 50°	0,1/20 0,5/30 1/30	1er 2ème	12,5/21,7 12,1/22,1	42 45	60 à 70 gène
Co Ni Cr Al Y Ta + 20 % BN	ϕ MCALY ≤ 25 30 $\leq \phi$ BN ≤ 60	281	PL(b) NS(c)	30° 50°	0,1/30 0,5/30 1/45	1er 2ème 3ème	12,2/21,6 10,2/20,8 11,3/22,9	44 51 51	60 à 70 microns
Co Ni Cr Al Y Ta + 20 % TiB ₂	ϕ MCALY ≤ 25 ϕ TiB ₂ ≤ 4	285	PL(b) NS(c)	30° 50°	0,1/30 0,5/30 1/45	1er 2ème 3ème	6,4/18,3 11,6/22,4 15,4/26,9	65 48 43	60 à 70 microns
KC 25 NW (H 531) 20 % Al ₂ O ₃	ϕ KC25 NW ≤ 25 ϕ AL ₂ O ₃ 25	469	PL(b)	30° 50°	0,1/30 0,5/30 1/45	1er 2ème 3ème	8,1/21,2 10,4/25 8,7/26,3	62 58 67	70 à 80 microns
Co Ni Cr Al Y Ta + 20 % Al ₂ O ₃	$\phi \leq 25$	286	PL(b) NS(c)	30° 50°	0,1/30 0,5/30 1/45	1er 2ème 3ème	7,3/17 9/19,2 8,6/25,4/	57 53 66	80 à 90 microns
Co Ni Cr Al Y Ta + 30 % Al ₂ O ₃	ϕ MCALY ≤ 25 ϕ AL ₂ O ₃ ≤ 4	328	PL(b) NS(c)	30° 50°	0,1/30 0,5/30 1/45	1er 2ème	8,7/17,2 8,6/18,2	49 53	50 à 60 microns

(1) Etape (a) : Conditions opératoires d'électrophorèse identiques dans tous les cas : U = 500 V ; t = 5s.

Etape (b) : Prénickelage en bain neutre au lactate d'ammonium 6,8 pH

Etape (c) : Nickelage en bain acide au sulfamate de nickel PH 4

TABLEAU 1

TABLEAU 3

Températures d'essais	20 ° C			250 ° C			400 ° C			600 ° C		
	Va	Vu	PCU	Va	Vu	PCU	Va	Vu	PCU	Va	Vu	PCU
1 Co Ni Cr Al Y Ta + 20 %	200	5450		26		13,1	15		18	10		36
10 Al O Ex 325	200	5450		26		13,1	15		18	10		36
2 Co Ni Cr Al Y Ta + 20 %	200	4600		280	1030		33		11,5	21		15,6
Cr C Ex 331	200	4600		280	1030		33		11,5	21		15,6
15 3 Amdry 996 + 20 %	1000	150		x	125		800		2,95			
Al O consolidé thermiquement à 1150 ° C pendant 1 Heure	1000	150		x	125		800		2,95			
20 4 HS 31 plasma	200	220		270	125		30		15			
	200	220		270	125		30		15			
5 T 104 C	0	250		330		4	170		5,7	7		23
	0	250		330		4	170		5,7	7		23
25 Ua : Volume usé en période de rodage (10^{-3} mm ³)												
Vu : Vitesse d'usure en régime stabilisé (10^{-3} mm ³ /h)												
PCU: Pression critique d'usure (MPa)												

Revendications

5

1 - Pièce de moteur en acier ou en superalliage comportant un revêtement de protection anti-usure en frottement alterné à température moyenne caractérisé en ce que ledit revêtement protecteur est constitué d'une structure métallocéramique formée à partir d'un superalliage base cobalt du type KC 25NW ou d'un mélange de poudres métalliques du type M - Cr Al Y où M désigne un métal choisi dans le groupe formé

10

par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de Ta, et de poudres céramiques choisies dans le groupe formé par les oxydes, notamment du type $Al_2 O_3$ ou $Cr_2 O_3$, les carbures, notamment du type SiC ou $Cr_3 C_2$, les nitrures notamment du type BN ou TiN et les borures notamment du type Ti B₂, ladite structure métallocéramique étant obtenue par dépôt électrophorétique et étant consolidée et liée au substrat par nickelage électrolytique et traitement thermique de détensionnement.

15

2 - Pièce de moteur selon la revendication 1 caractérisée en ce que le pourcentage pondéral de poudre céramique dans le mélange métallocéramique est compris entre 15 % et 50 % et en ce que la granulométrie de chacune des poudres du mélange métallocéramique est inférieure à 60 microns.

3 - Pièce de moteur selon la revendication 2 caractérisée en ce que la granulométrie du mélange de poudres métallocéramiques est inférieure à 25 microns.

20

4 - Pièce de moteur selon l'une des revendications 1 à 3 dont la poudre métallique a la composition pondérale suivante :

Cr : 23 à 25%; Ni : 8,5 à 11 %; Al: 6 à 8%; Ta : 4 à 6%; y : 0,4 à 0,8%; Co : reste , ladite poudre métallique mélangée avec 15 à 50 % de poudre céramique étant déposée électrophorétiquement sur le substrat dans les conditions suivantes :

25

- bain : mélange Isopropanol / Nitrométhane
- électrolyte : Sel métallique ou organo-métallique soluble dans le milieu précédent (< 0,1 g/l)
- poudre métallocéramique telle que définie ci-dessus : 40 à 100 g/l
- Champ électrique de 100 à 500 V/cm
- durée inférieure à 60 secondes

30

ledit dépôt métallocéramique étant consolidé par un dépôt galvanique du type nickelage électrolytique puis par traitement thermique de détensionnement.

5. Pièce de moteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le traitement de détensionnement est effectué à une température inférieure à 700 ° C.

35

6. Pièce de moteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend entre le substrat et le revêtement anti-usure une couche de nickel électrolytique obtenue par prénickelage de Wood effectué sous une d.d.c. comprise entre 4 et 5 A/dm² pendant une durée de 5 à 6 mn, suivi d'un nickelage en bain sulfamate sous une d.d.c. comprise entre 3 et 5 A/dm² pendant une durée de 20 à 40 mn.

40

7 - Procédé de réalisation d'un revêtement de protection anti-usure en frottement alterné à moyenne température sur une pièce de moteur en acier ou en superalliage notamment à base nickel, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) Dépôt électrophorétique d'une structure métallocéramique composée d'un mélange de 85 % à 50 % de poudre métallique et de 15 % à 50 % de poudre céramique, mélange dans lequel la poudre métallique est un superalliage base cobalt du type KC25 NW ou du type M - Cr Al Y où M désigne un métal choisi dans le groupe formé par Ni, Co, Fe ou un mélange de ceux-ci avec adjonction éventuelle de Ta et dans lequel la poudre céramique est choisie dans le groupe formé par les oxydes, notamment : $Al_2 O_3$ ou $Cr_2 O_3$, les carbonés, notamment : SiC ou $Cr_3 C_2$ les nitrures, notamment : BN ou TiN ou les borures, notamment Ti B₂ ;

45

b) prénickelage électrolytique dans un bain d'électrolyse à pH compris entre 6 et 8 ;

50

c) nickelage électrolytique dans un bain acide de type sulfamate.

8 - Procédé de réalisation d'un revêtement de protection anti-usure selon la revendication 6 caractérisé en ce que le dépôt électrophorétique effectué à l'étape a) du procédé utilise un mélange de poudre métallocéramique dont la poudre métallique a pour composition pondérale :

55

Cr : 23 à 25 % ; Ni : 8,5 à 11 % ; Al : 6 à 8 % ; Ta : 4 à 6 % ; Y : 0,4 à 8 % ; Co : reste et dont la poudre céramique est $Cr_3 C_2$, $Al_2 O_3$, BN ou TiB₂, mélange soumis aux conditions suivantes de mise en oeuvre :

- bain d'Isopropanol et nitrométhane en mélange ;
- électrolyte : Sel métallique ou organométallique à moins de 0,1 g/l soluble dans le bain ;
- poudre métallocéramique : 40 à 100 g/l ;

- Champ électrique : de 100 à 500 V/cm ;
- durée inférieure à : 60 secondes ;
- Agitation magnétique.

9 - Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que la durée de l'étape a) est comprise entre 5 et 60 secondes pour obtenir un dépôt électrophorétique d'une épaisseur inférieure à 40 microns.

10 - Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'étape b) de prénickelage électrolytique est effectuée dans un bain d'électrolyse constitué de

10 Ni SO₄ : 70 g/l ;

H₃ BO₃ : 15 g/l ;

NH₄ Cl : 15 g/l ;

Lactate d'ammonium : 10 g/l (8,5 ml/l) ;

ledit bain ayant un pH maintenu à une valeur comprise entre 6,8 et 7 par adjonction de NaOH, et étant utilisé sans agitation sous une densité de courant comprise entre 0,1 et 0,5 A/dm² et à une température comprise entre 25 °C et 35 °C pendant une durée comprise entre 10 et 30 minutes.

11- Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'étape c) de nickelage est réalisée dans un bain acide à pH voisin de 4 au sulfamate de nickel dans les conditions opératoires suivantes :

20 - température comprise entre 20 ° et 50 ° C ;

- d.d.c. comprise entre 0,5 et 1 A/dm² ;

- durée comprise entre 10 et 60 minutes.

12 - Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que l'opération c) de nickelage est séparée en deux opérations de nickelage successives dans le même bain, la première c1) étant conduite avec les paramètres suivants :

25 - température comprise entre 25 °C et 55 °C ;

- d.d.c : 0,5 A/dm² ;

- durée : 30 minutes ;

et la seconde c₂ à :

30 - température comprise entre 45 °C et 55 °C ;

- d.d.c : 1 A/dm² ;

- durée 30 minutes à 60 minutes.

13 - Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 12 caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire d) de détensionnement du nickel dans le dépôt à 600 °C pendant 4h sous vide.

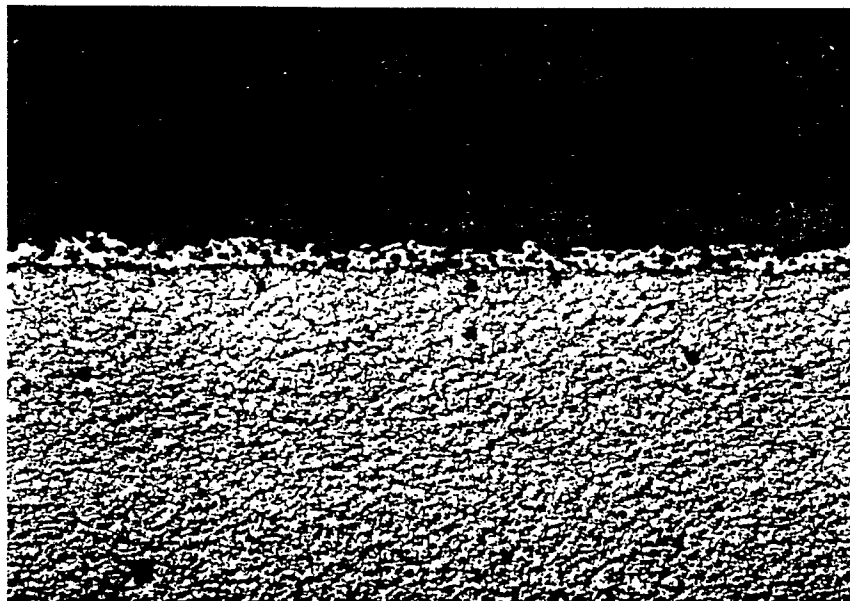
35 14 - Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que, pour obtenir un revêtement d'épaisseur voisine de 100 microns, on répète la succession des étapes a) b) et c) plusieurs fois jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée et en ce qu'on effectue une étape finale de détensionnement à 600 °C pendant 48H sous vide.

40 15 - Procédé de réalisation d'un dépôt protecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé en ce que, pour obtenir un revêtement d'épaisseur voisine ou dépassant 100 microns, on réalise sur le substrat avant l'étape a) de dépôt métallo-céramique électrophorétique une étape préalable de prénickelage pendant 5 à 6 minutes sous une d.d.c. comprise entre 4 et 5 A/dm² suivi d'une étape de nickelage en bain notamment sulfamate sous une d.d.c. comprise entre 3 et 5 A/dm² pendant une durée de 45 20 à 40 minutes, puis on répète la succession des étapes a), b), et c) plusieurs fois jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée et en ce qu'on effectue une étape finale de détensionnement à 600 °C pendant 4H sous vide.

50

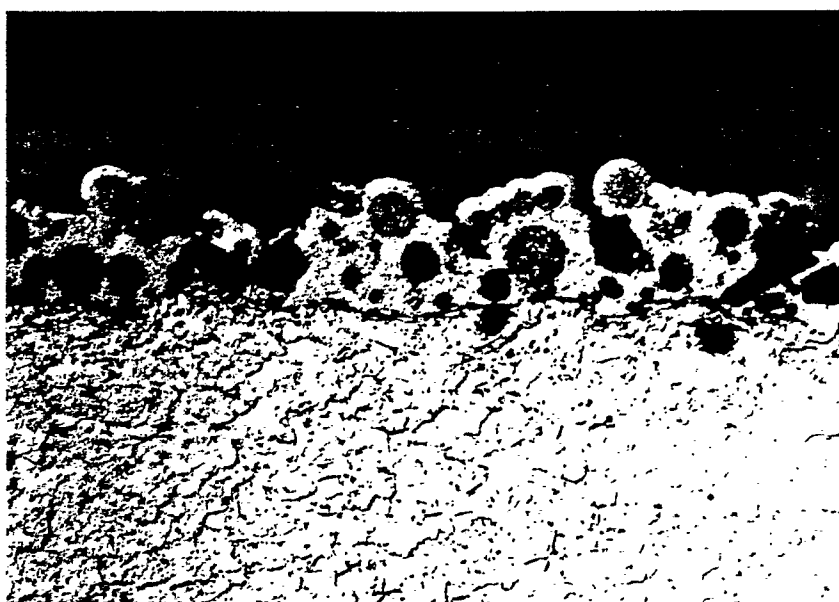
55

N°: 325



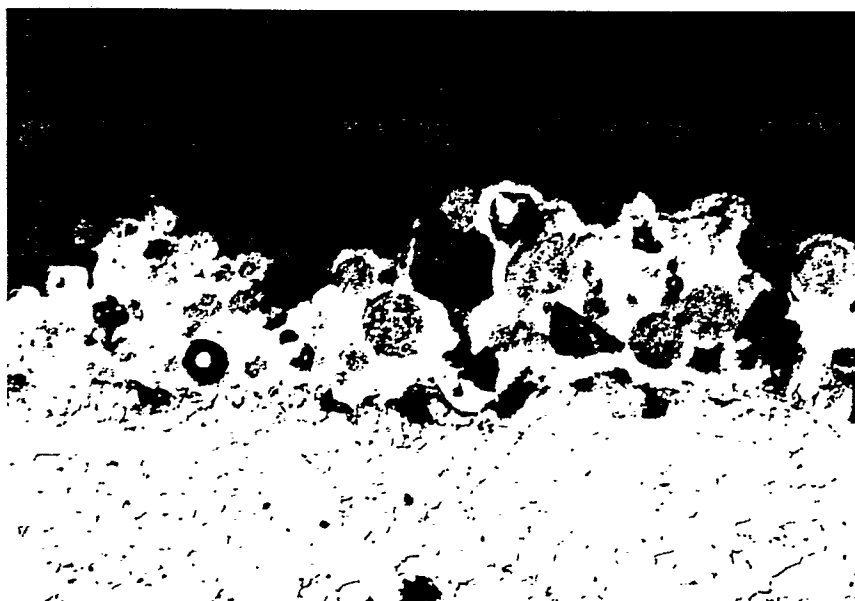
G×100

FIG : 1



G×500

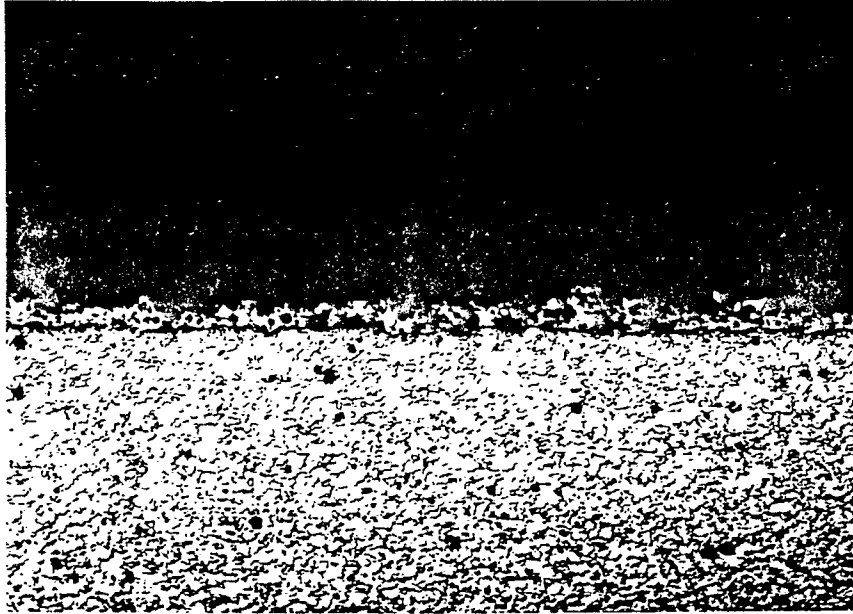
FIG : 2



G×500

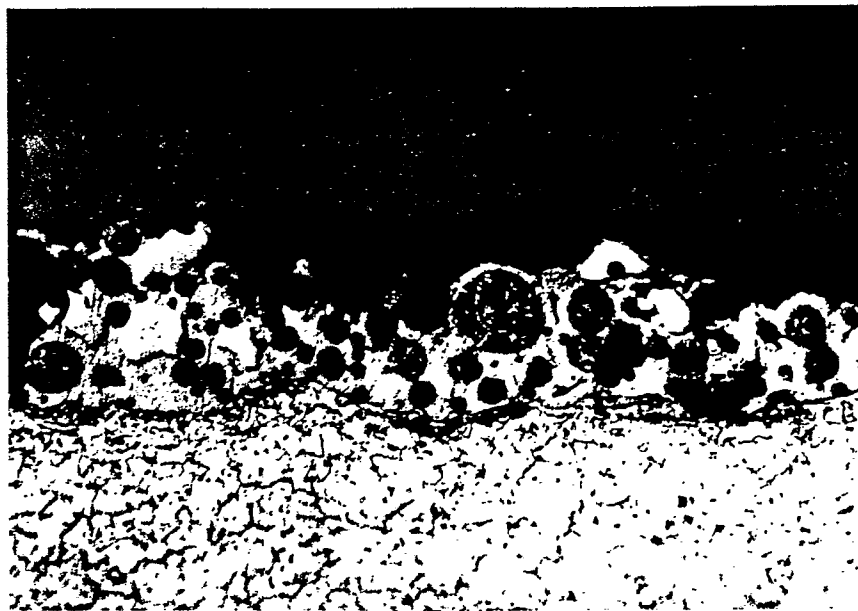
FIG : 3

N°: 331



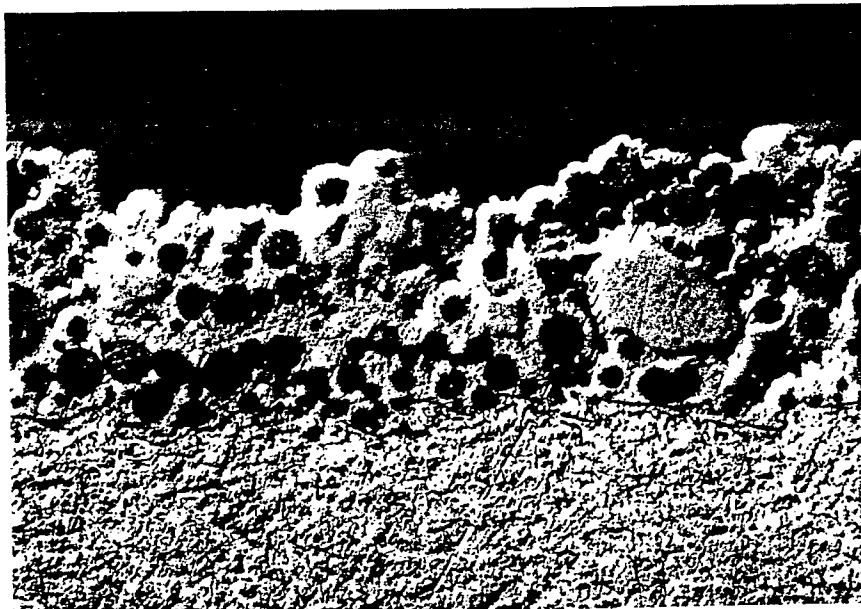
G × 100

FIG : 4



G × 500

FIG : 5



G × 500

FIG : 6

N°: 281



G×100

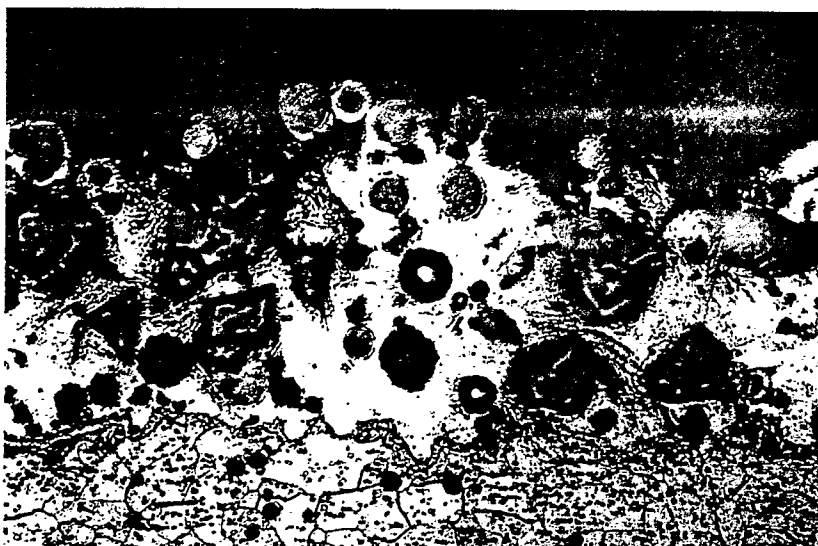
FIG : 7



e ≈ 60 à 70 μm

G×200

FIG : 8



M CrAlY

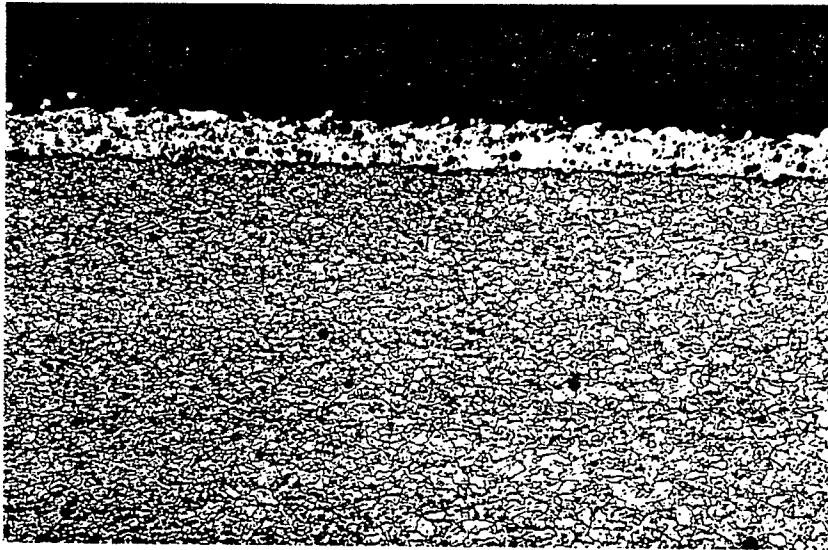
BN

Ni

G×500

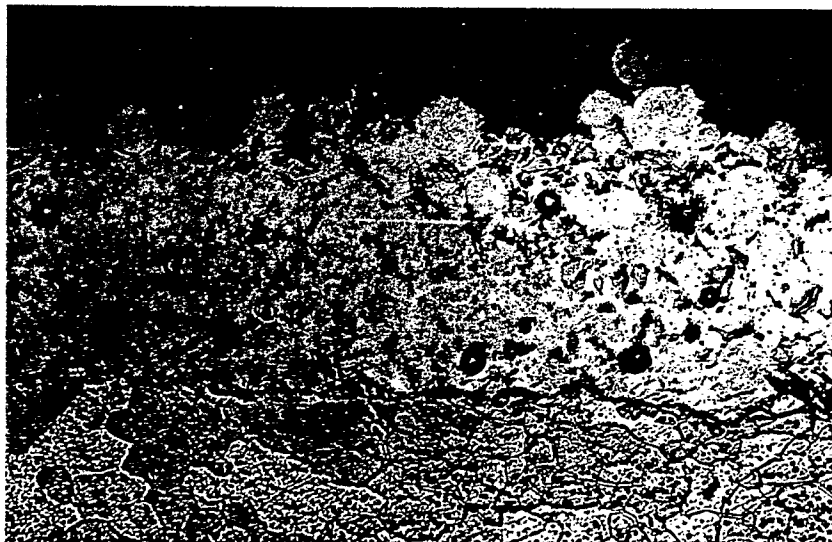
FIG : 9

N°: 285



G×100

FIG : 10



G×500

$e \approx 60 \text{ à } 70 \mu\text{m}$

M CrAlY

FIG : 11



M CrAlY

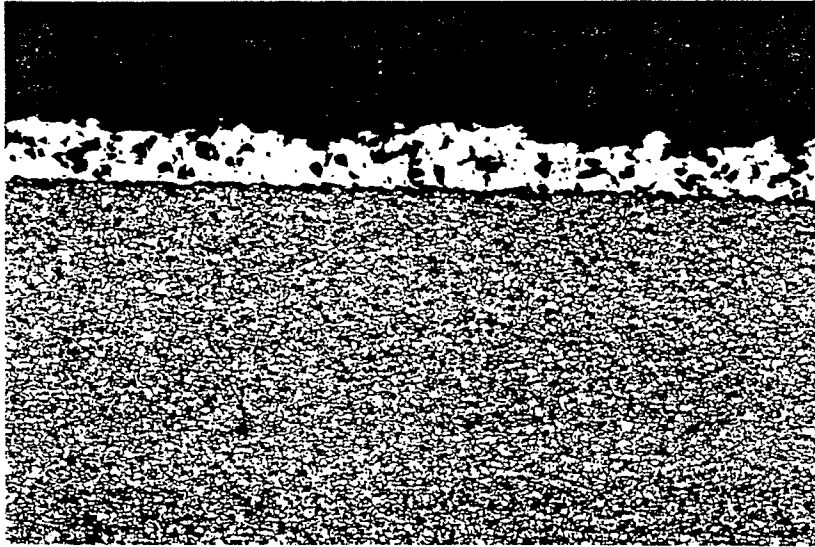
Ni

TiB₂

G×1000

FIG : 12

N°:469



G×100

FIG : 13

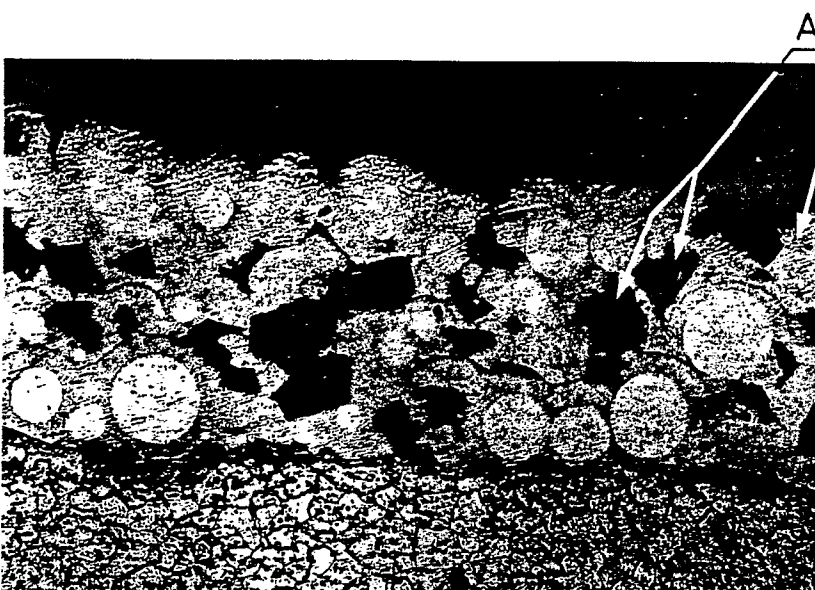


G×500

$e \approx 70 \mu\text{m}$

HS 31

FIG : 14



Al₂O₃

Ni

$e \approx 80 \mu\text{m}$

G×500

FIG : 15

N°: 286



Dépôt
métallocéramique.

Ni électrolytique.

Epaisseur totale
≈ 100 à 110 μm

G × 200

FIG : 16



Al₂O₃

MCrAlY

Ni

Ni: e ≈ 25 μm

G × 500

FIG : 17

N°: 328



Dépot
métallocéramique.

Ni électrolytique.

Epaisseur totale
 $\approx 100 \mu\text{m}$

G $\times$ 200

FIG : 18



MCrAlY

Ni

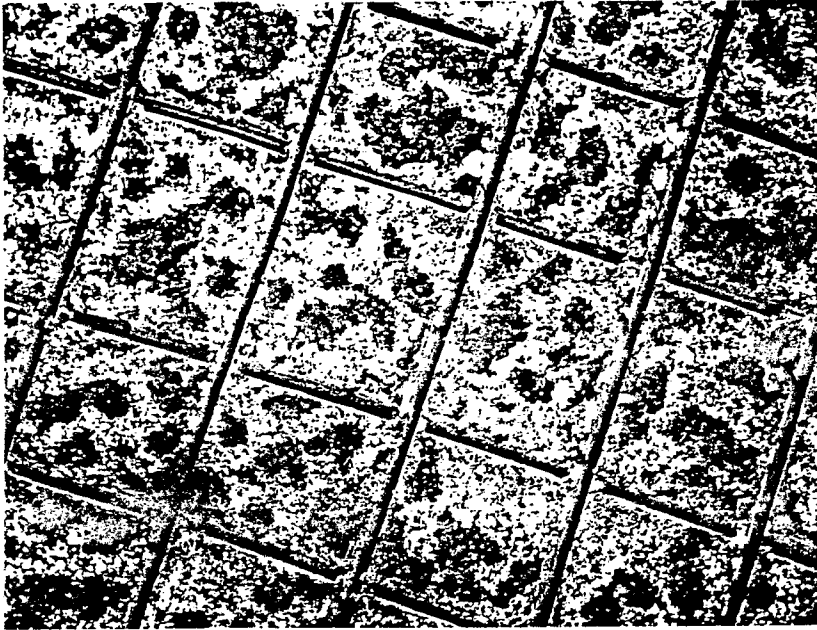
Al₂O₃

Ni: $e \approx 45 \mu\text{m}$

G $\times$ 500

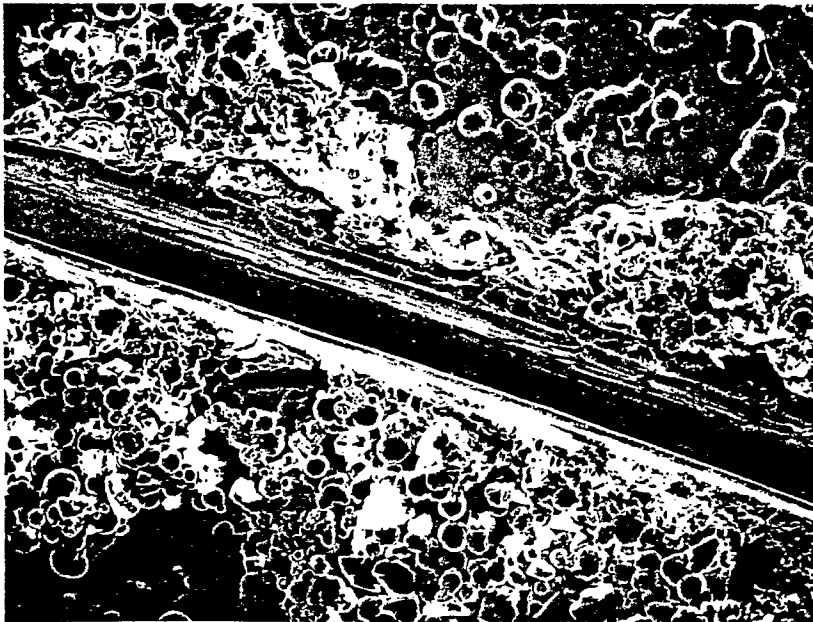
FIG : 19

N°: 326



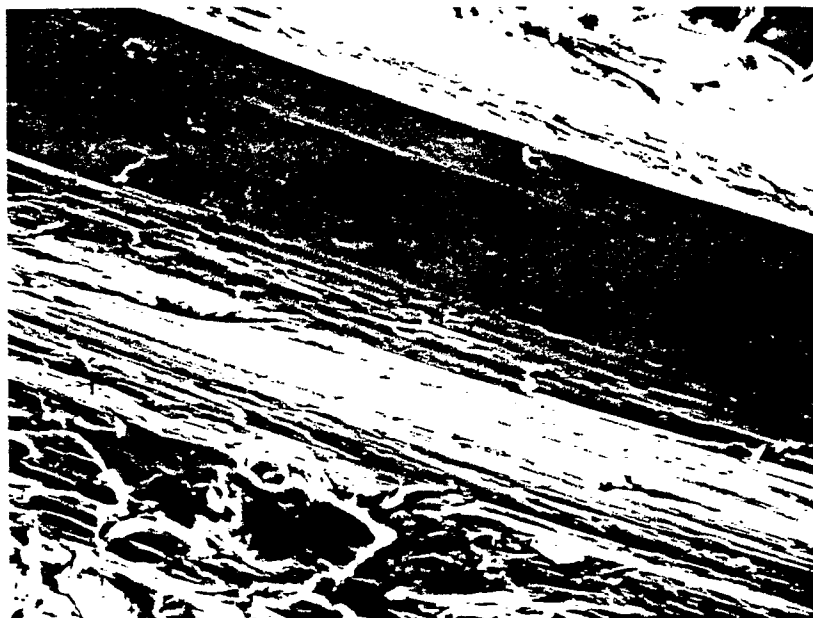
G × 25

FIG : 20a



G × 200

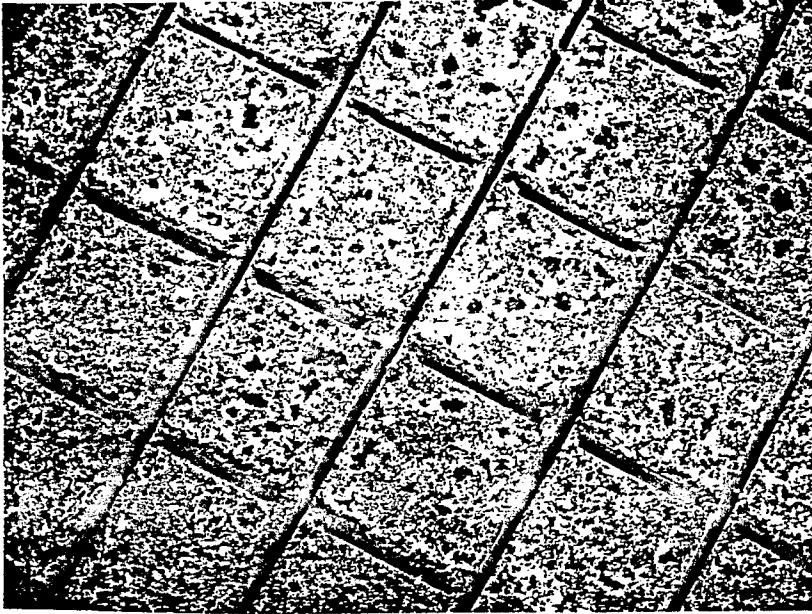
FIG : 20b



G × 1000

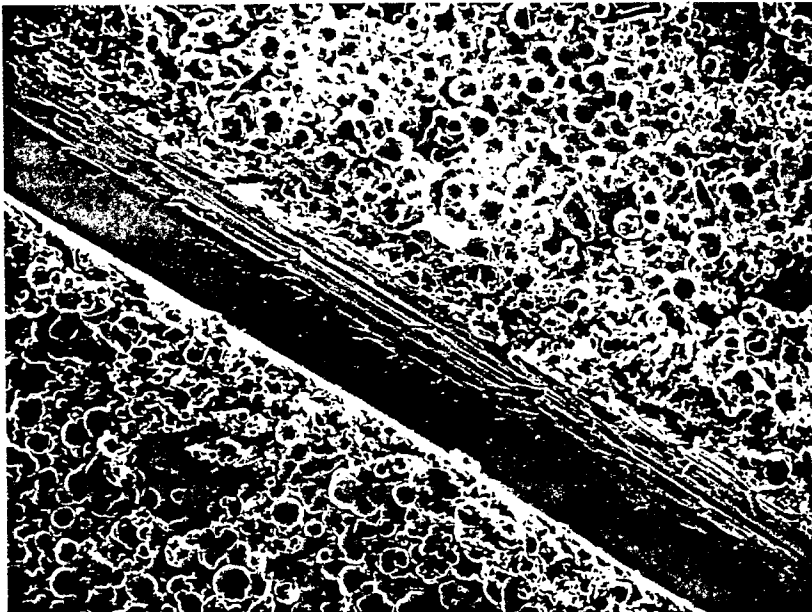
FIG : 20c

N°: 333



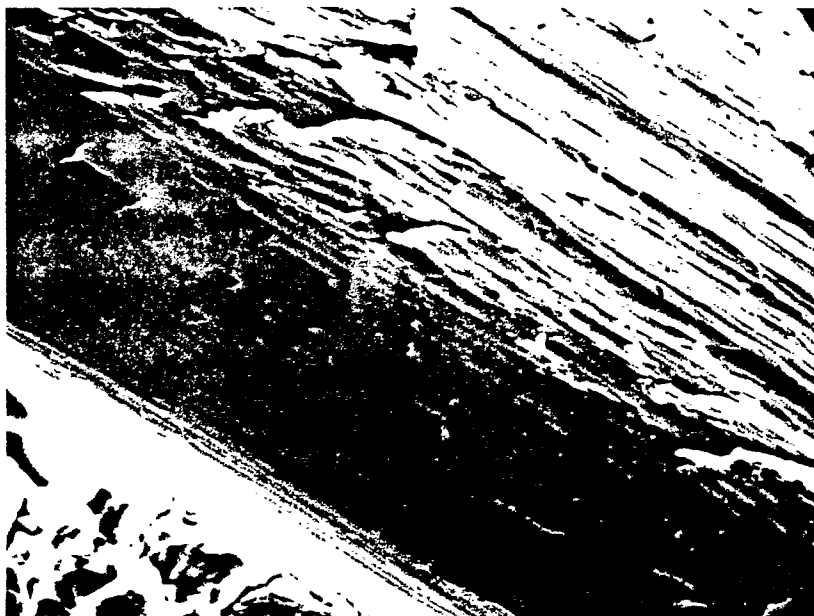
G× 25

FIG : 21a



G× 200

FIG : 21b



G× 1000

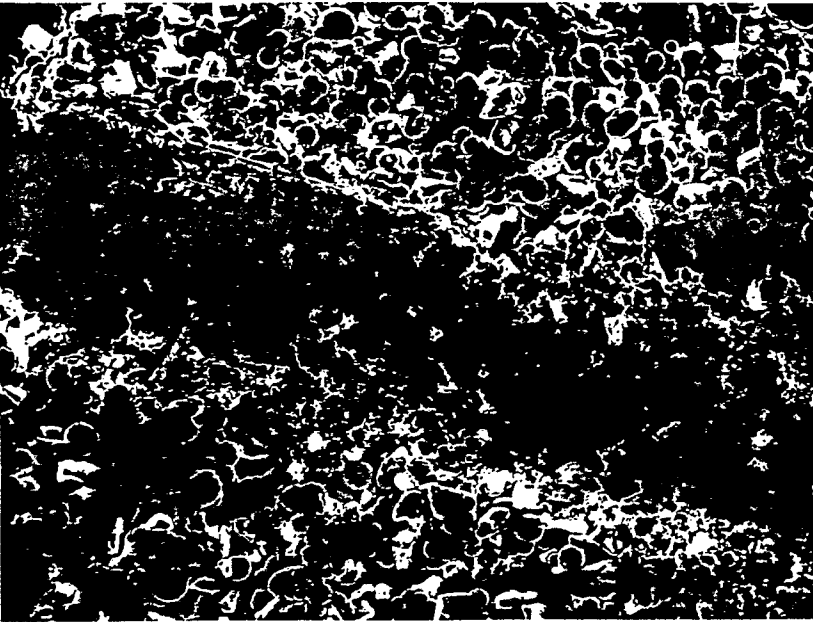
FIG : 21c

N° : 325



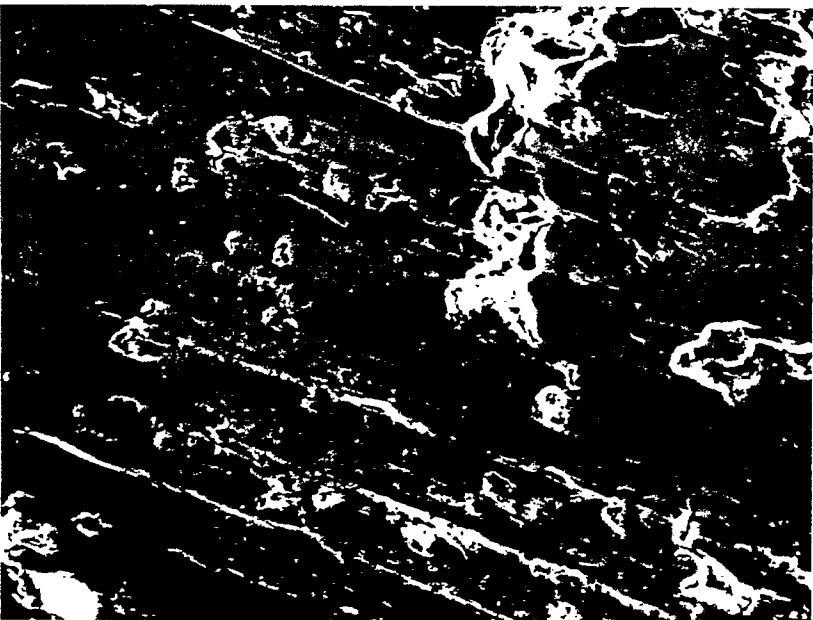
G×25

FIG : 22a



G×200

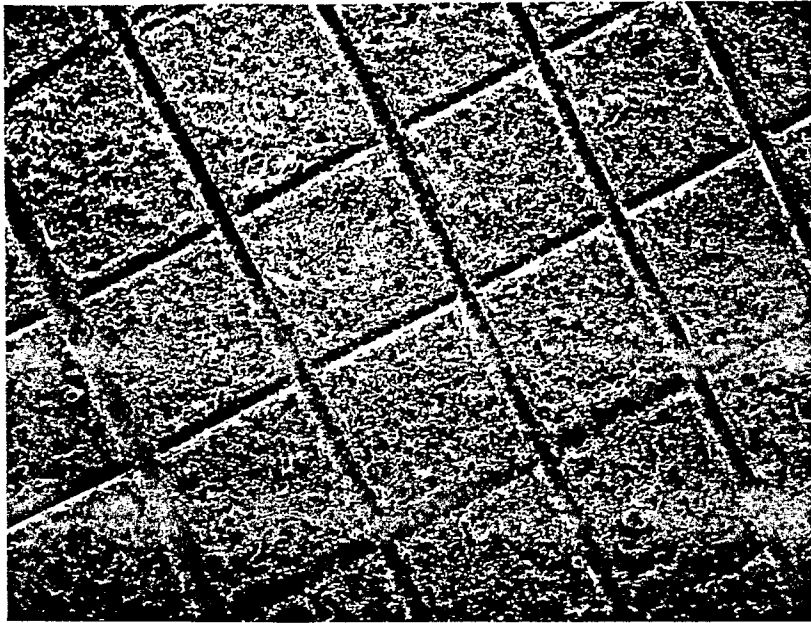
FIG : 22b



G×1000

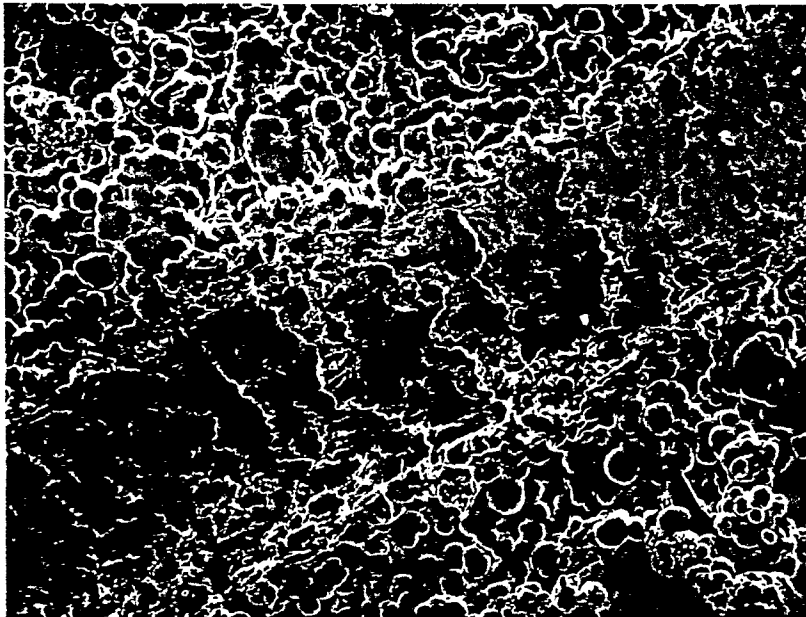
FIG : 22c

N° : 331



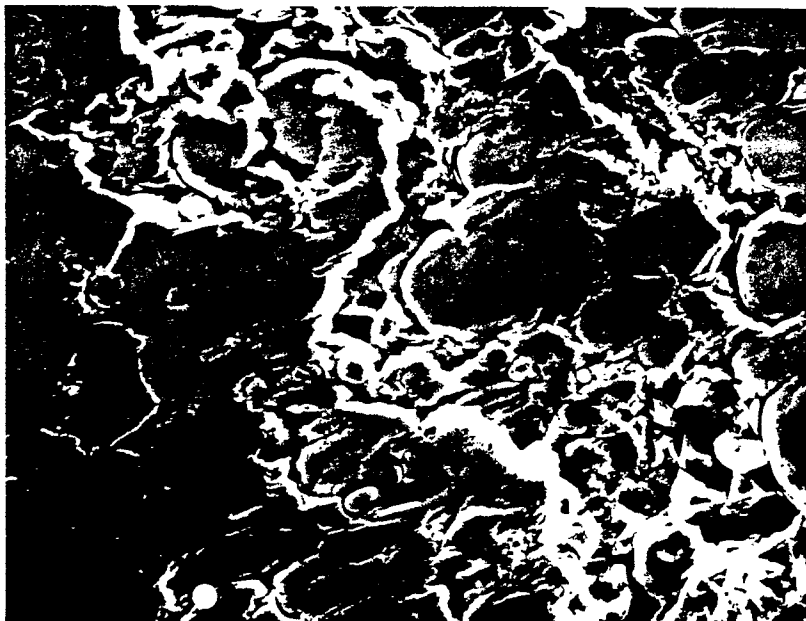
G × 25

FIG : 23a



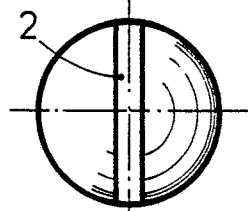
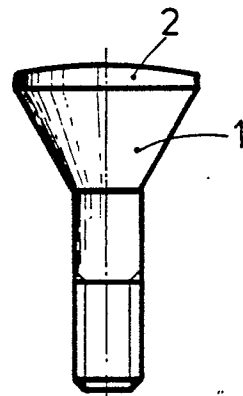
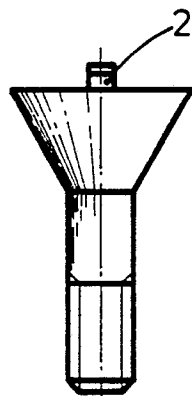
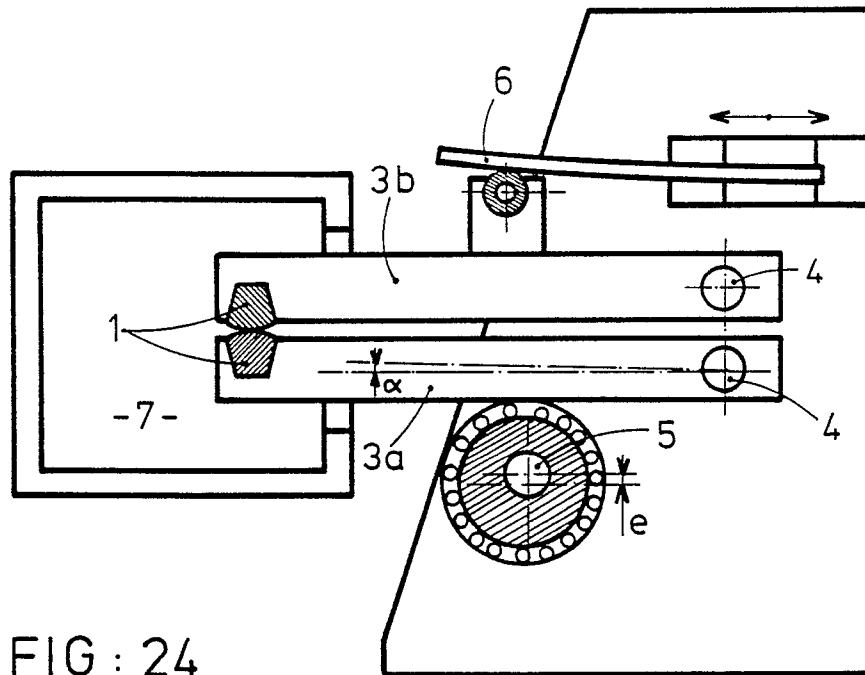
G × 200

FIG : 23b



G × 1000

FIG : 23c



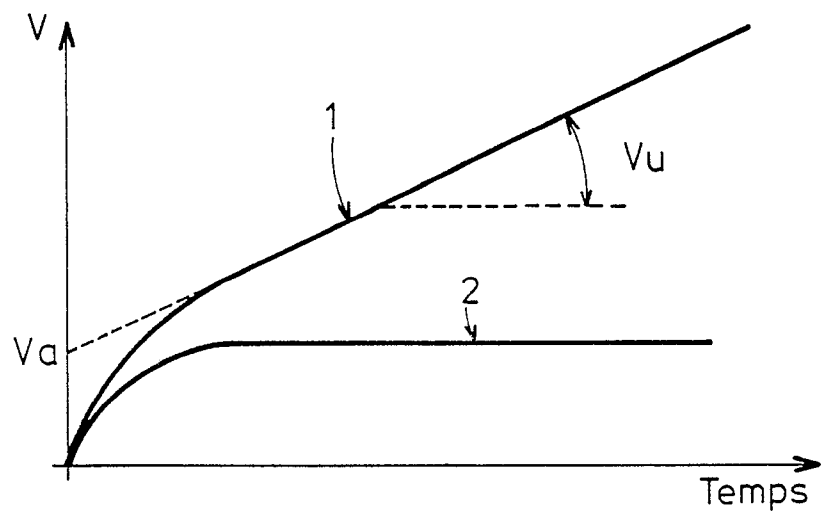


FIG: 26

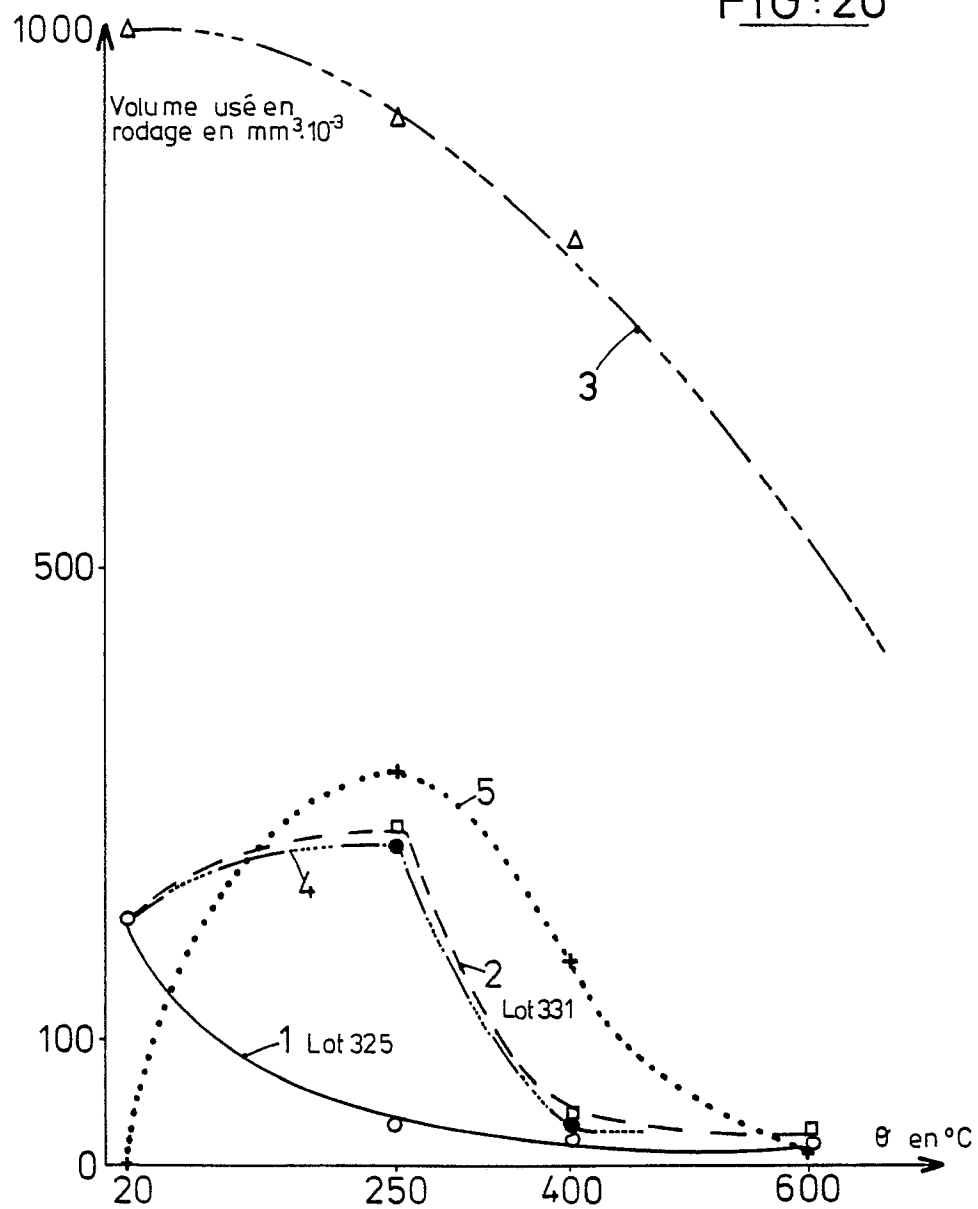


FIG: 27



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.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 16, octobre 1978, page 538, résumé no. 137652w, Columbus, Ohio, US; JP-A-78 46 441 (SUZUKI MOTOR CO. LTD) 26-04-1978 -----		C 25 D 15/00 C 25 D 13/02
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			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 19-01-1990	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			