

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 757 114 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
05.02.1997 Bulletin 1997/06

(51) Int Cl.⁶: **C23C 4/08, C22C 21/00,
C22C 21/12, C23C 30/00,
F23D 14/46**

(21) Numéro de dépôt: **96401628.1**

(22) Date de dépôt: **19.07.1996**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

- **Bego, Luc**
93210 La Plaine Saint Denis (FR)
- **Dubois, Jean-Marie**
54340 Pompey (FR)
- **Bucaille, Bernard**
84000 Avignon (FR)

(30) Priorité: **31.07.1995 FR 9509310**

(71) Demandeur: **GAZ DE FRANCE**
75017 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Thinat, Michel et al**
Cabinet Weinstein,
20 Avenue de Friedland
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **Meslif, Alain**
95270 Saint Martin du Tertre (FR)

(54) Revêtement en matériau quasi-cristallin et son procédé de dépôt

(57) La présente invention concerne un revêtement en matériau quasi-cristallin et son procédé de dépôt.

$e \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$, $5 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 10$, avec $c + d \geq 10$ et $a + b + c + d + e = 100\%$ en nombre d'atomes, est caractérisé en ce qu'il contient au moins 90 % en masse d'une phase quasi-cristalline.

Le revêtement, ayant une composition correspondant à la formule générale $Al_aCu_bFe_cCr_dI_e$, dans laquelle I représente les impuretés d'élaboration inévitables,

L'invention s'applique notamment au revêtement de chapeaux de brûleurs en fonte.

Description

L'invention concerne un revêtement en matériau quasi-cristallin et un procédé de dépôt d'un tel revêtement.

On connaît les chapeaux de brûleurs, par exemple de cuisinière à gaz, uniquement constitués de fonte, qui présentent l'inconvénient, de par leur structure et composition, d'absorber les graisses. Ces graisses sont calcinées partiellement et forment des dépôts qui ne peuvent être que difficilement enlevés en employant un détergent et/ou d'un grattage vigoureux. Lors de ce grattage, la pièce en fonte s'use très rapidement.

On a alors proposé des chapeaux de brûleurs recouverts d'une couche d'email qui a de meilleures propriétés d'anti-adhérence vis-à-vis des salissures que la fonte elle-même.

Cependant, l'email est un matériau fragile qui résiste mal aux chocs thermiques et/ou mécaniques.

L'invention a pour but d'apporter une solution à ces problèmes en proposant un revêtement en matériau quasi-cristallin ayant une composition correspondant à la formule générale $Al_aCu_bFe_cCr_dI_e$, dans laquelle I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $e \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$, $5 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 10$, avec $c + d \geq 10$ et $a + b + c + d + e = 100\%$ en nombre d'atomes, caractérisé en ce qu'il contient au moins 90 % en masse d'une phase quasi-cristalline, pour le revêtement de chapeaux de brûleurs en fonte.

Selon une variante du revêtement de l'invention, la phase quasi-cristalline est une phase décagonale.

Selon une autre variante du revêtement de l'invention, la phase quasi-cristalline est une phase icosaédrique.

Selon toujours une autre variante du revêtement de l'invention, la phase quasi-cristalline est une phase approximante orthorombique de la phase décagonale.

Plus précisément le revêtement de l'invention est constitué d'un matériau quasi-cristallin qui a la composition, en pourcentage atomique à 1% près $Al_{71}Cu_{10}Cr_{10}Fe_9$.

Ce revêtement est déposé, sur le substrat en fonte constituant le chapeau du brûleur, par projection par plasma en employant un mélange Ar/He comme gaz plasmagène, dépôt suivi d'un traitement thermique à environ 820°C pendant environ 10 mn.

L'invention propose également un procédé de dépôt d'un revêtement quasi-cristallin sur un substrat du type comprenant les étapes de :

- étuvage de la poudre du matériau quasi-cristallin,
- surfaçage du substrat,
- sablage du substrat,
- dépôt par projection par plasma de la poudre de matériau quasi-cristallin sur le substrat, caractérisé

en ce que le substrat est en fonte et en ce que le dépôt par plasma du matériau quasi-cristallin est effectué avec un mélange Ar/He comme gaz plasma-gène.

5 A la suite du dépôt par projection par plasma, un traitement thermique est effectué à environ 820°C pendant environ 10 mn, pour obtenir un revêtement constitué d'au moins 90 % en poids de phase quasi-cristalline.

10 L'invention sera mieux comprise et d'autres buts et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description explicative qui suit.

15 L'invention a pour objet un revêtement pour chapeaux de brûleurs en fonte qui a d'excellentes propriétés d'anti-adhérence, une excellente résistance à l'abrasion, à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et qui est de plus compatible avec une utilisation dans le domaine alimentaire et résiste à des températures supérieures ou égales à 600°C.

20 A cet effet, le revêtement de l'invention est composé d'un matériau quasi-cristallin pur.

Les termes "matériau quasi-cristallin" tels qu'utilisés ici représentent un matériau dont le diagramme de diffraction des rayons X révèle qu'il présente des symétries de rotation normalement incompatibles avec la symétrie de translation, c'est-à-dire des symétries d'axe de rotation d'ordre 5, 8, 10 et 12. Il peut désigner un matériau constitué d'une ou plusieurs phases quasi-cristallines, ces phases quasi-cristallines étant soit des phases quasi-cristallines au sens strict, par exemple icosaédrique ou décagonale, soit des phases dites approximante, par exemple orthorombique.

25 Ce type de matériau ne sera pas décrit plus en détail ici, étant bien connu dans l'art.

30 35 Il est fondamental que le revêtement de l'invention contienne au moins 90 % en poids du composé utilisé sous forme quasi-cristalline.

35 En effet, en dessous de 90 %, le revêtement perd de ses propriétés anti-adhérentes, sa dureté diminue et 40 sa résistance à la corrosion, en particulier à l'oxydation se détériore.

45 Le composé quasi-cristallin utilisé de préférence dans l'invention est sous forme orthorombique approximante de la forme quasi-cristalline décagonale.

50 Plus précisément, le revêtement de l'invention est un composé décagonal ayant une composition correspondant à la formule générale $Al_aCu_bFe_cCr_dI_e$, où I représente les impuretés d'élaboration inévitables, e est inférieur ou égal à 2, b est compris entre 14 et 30, c est compris entre 5 et 30, d est compris entre 0 et 10, avec $c + d \geq 10$ et $a + b + c + d + e = 100\%$ en nombre d'atomes.

55 55 Le revêtement de l'invention est destiné à être déposé sur un substrat en fonte et doit conserver toutes ses propriétés à des températures supérieures ou égales à 600°C.

Le revêtement de l'invention est déposé sur le substrat en fonte constituant le chapeau du brûleur, par un procédé de dépôt par projection par plasma soufflé.

La projection au plasma fait partie des procédés de projection thermique utilisant le plasma comme source d'énergie.

Dans les torches à plasma, un gaz dit plasmagène (souvent un mélange Ar/H₂, mais aussi Ar/He, N₂/H₂, Ar/H₂/He etc...) est injecté au travers d'un arc électrique établi entre une électrode en tungstène thoré (cathode) et une électrode en cuivre électrolytique (anode).

Ce gaz subit alors une ionisation plus ou moins complète (mélange de molécules, d'atomes, d'électrons et d'ions positifs).

L'échauffement provoqué permet l'expansion à la détente du gaz dans le canal de l'anode, formant ainsi la colonne plasma dans laquelle on injecte la poudre à projeter.

La température à la sortie de la tuyère peut atteindre 14000 K et à la distance de projection environ 6000 K.

Il faut donc un minimum de vitesse relative torche/plasma pour éviter de détruire la pièce.

Quant à la vitesse des particules, elle atteint à la sortie de la tuyère environ 250 m/s et à la distance de projection environ 200 m/s.

Celles-ci, après être fondues, s'écrasent alors sur le substrat à revêtir sur lequel elles s'accrochent mécaniquement.

Les dépôts sont moins poreux (porosité ouverte inférieure à 10 %) et plus adhérents (entre 30 et 50 MPa mesurés par éprouvette de traction) que les dépôts obtenus par pistolet flamme ou arc électrique.

Le gaz plasmagène préféré dans l'invention est un mélange Ar/He. De préférence, on utilise un rapport en volume Ar:He de 40:15.

Afin de mieux faire comprendre l'invention, on va en décrire maintenant un exemple de mise en oeuvre, exemple donné uniquement à titre indicatif et non limitatif.

Exemple

Une poudre d'une composition en poids Al_{53,9}Cu_{17,5}Cr_{15,5}Fe_{13,75} a été étuvée à 60°C pendant 1 heure afin d'éviter tout problème d'agglomération qui pourrait gêner son écoulement dans le tuyau d'arrivée à la torche plasma.

La poudre utilisée a une granulométrie de 25 à 63 microns.

Le substrat en fonte doit également subir une préparation préalable.

En effet, dans le cas de pièces en fonte brute de fonderie c'est-à-dire sujette à de nombreux défauts tels que des trous et un aspect granuleux, il est important de prendre certaines précautions dans la préparation de surface de pièces car celle-ci conditionne la bonne adhérence du dépôt sur le substrat.

Il ne s'agit pas de gommer les défauts mais de les atténuer.

Dans ce but, on effectue un surfacage de la pièce

pour enlever l'aspect granuleux, par exemple par un polissage avec un abrasif SiC. Ensuite, la pièce est nettoyée à l'acétone pour enlever toute trace de salissures et de graisses.

5 La pièce est manipulée avec des mains gantées et on procède alors à un sablage dont le but est de créer artificiellement des rugosités (Ra d'environ 10 à 20 microns suivant les paramètres de sablage et type de substrat). C'est une étape incontournable de la projection thermique.

10 Ensuite, on procède au dépôt de la poudre sur le substrat en fonte, avec un mélange Ar:He à un rapport en volume de 40:15.

Le dépôt réalisé a ensuite été analysé par diffraction des rayons X. Cette analyse révèle que les dépôts bruts de projection ne présentent pas une phase cristalline pure c'est-à-dire au moins 90 % en poids de phase quasi-cristalline, mais environ 50 % de phase quasi-cristalline et 50 % de phase cubique. Ce revêtement brut 15 de projection ne présente pas les excellentes propriétés anti-adhérentes obtenues avec un revêtement constitué d'au moins 90 % de phase quasi-cristallin.

De plus, la dureté Vickers de ce revêtement était de 500 HV100g alors que celle d'un revêtement constitué 20 à 90 % de phase quasi-cristalline était de 600 HV100 g.

Egalement, la résistance à la corrosion, particulièrement à l'oxydation, était moindre pour le revêtement obtenu juste après dépôt du matériau quasi-cristallin.

En effet, le passage de la poudre dans le plasma 25 provoque un déséquilibre de phase durant la fusion des particules et génère un dépôt en phase métastable.

Afin d'obtenir une phase quasi-cristalline pure, on procède alors à un traitement thermique consistant en un maintien à 820°C ± 5°C pendant environ 10 minutes 30 qui permet par phénomène de diffusion d'obtenir un dépôt quasi-cristallin. De manière générale, 10 minutes suffisent.

Le traitement thermique peut s'effectuer sous atmosphère neutre ou tout simplement à l'air. Le traitement thermique sous air présente l'avantage de ne pas nécessiter de confinement d'atmosphère particulier et est très facile à mettre en oeuvre.

Le dépôt est effectué à une épaisseur de 200 microns.

45 Afin de satisfaire à la moindre adhérence aux projections de graisse, deux types de polissage ont été mis en oeuvre :

- un polissage "brillant" donnant un aspect de surface très compact enlevant environ 70 microns de dépôt. Le revêtement final a alors une épaisseur de 130 microns.

- un polissage "satiné" donnant un aspect de surface poreux. Ce polissage enlève environ 100 microns du dépôt. Le dépôt a donc une épaisseur de 100 microns après polissage.

Le polissage préféré pour les buts de l'invention est le polissage brillant car il permet d'obtenir les meilleures propriétés d'anti-adhérence vis-à-vis des salissures.

Il est réalisé à l'aide de bandes abrasives de SiC de 40 et 15 microns.

Le polissage satiné quant à lui est effectué avec un papier abrasif de SiC 100, 320, et 800.

A la suite du polissage choisi, le dépôt est nettoyé par traitement aux ultrasons avec un mélange d'eau et d'acétone pendant environ 5 minutes. Les pièces sont alors rincées à l'eau, et séchées à l'aide d'un chiffon propre.

Le revêtement ainsi obtenu présente une excellente résistance aux chocs mécaniques et/ou thermiques.

Du fait de ses propriétés d'anti-adhérences vis-à-vis des salissures et des graisses, il peut être facilement nettoyé sans grattage important. Il pourra être nettoyé par exemple dans un lave-vaisselle. Et comme il présente une excellente résistance mécanique, il pourra être gratté si nécessaire, sans perdre ses qualités. Il présente également une excellente résistance à la corrosion, plus particulièrement à l'oxydation. Il résiste à des températures supérieures ou égales à 600°C.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit qui n'a été donné que dans un but illustratif et non limitatif.

En effet, toute poudre de composition différente pourra être utilisée, dans la mesure où elle amènera à la production d'un dépôt constitué d'au moins 90 % en poids d'une phase quasi-cristalline.

Egalement, le traitement thermique pourra varier en fonction de la composition du revêtement juste après dépôt, dans la mesure où il permettra d'obtenir au moins 90 % de phase quasi-cristalline.

De la même façon, tout autre procédé de dépôt pourra être utilisé, notamment le dépôt en phase vapeur.

C'est dire que l'invention comprend tous les équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont effectuées suivant son esprit.

Revendications

1. Revêtement en matériau quasi-cristallin ayant une composition correspondant à la formule générale $Al_aCu_bFe_cCr_dI_e$, dans laquelle I représente les impuretés d'élaboration inévitables, $a \leq 2$, $14 \leq b \leq 30$, $5 \leq c \leq 30$, $0 \leq d \leq 10$, avec $c + d \geq 10$ et $a + b + c + d + e = 100\%$ en nombre d'atomes, caractérisé en ce qu'il contient au moins 90 % en masse d'une phase quasi-cristalline, pour le revêtement de chapeaux de brûleurs en fonte.
2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase quasi-cristalline est une phase décagonale.

3. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase quasi-cristalline est une phase approximante orthorombique de la phase décagonale.

5 4. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase quasi-cristalline est une phase icosaédrique.

10 5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a la composition en pourcentage atomique $Al_{71}Cu_{10}Cr_{10}Fe_9$.

15 6. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est déposé sur le substrat en fonte du chapeau du brûleur, par projection par plasma en employant un mélange Ar/He comme gaz plasmagène, dépôt suivi d'un traitement thermique à environ 820°C pendant environ 10 mn.

20 7. Procédé de dépôt d'un revêtement quasi-cristallin sur un substrat du type comprenant les étapes de :

25 - étuvage de la poudre de matériau quasi-cristallin,

- surfaçage du substrat,

30 - sablage du substrat,

- dépôt par projection plasma de la poudre de matériau quasi-cristallin sur le substrat,

35 caractérisé en ce que le substrat est en fonte et en ce que le dépôt par plasma du matériau quasi-cristallin est effectué avec un mélange Ar/He comme gaz plasmagène.

40 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'à la suite du dépôt par projection par plasma, on effectue un traitement thermique à environ 820°C pendant environ 10 mn, pour obtenir un revêtement constitué d'au moins 90 % en poids de phase quasi-cristalline.

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 96 40 1628

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.6)
A	WO-A-93 13237 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * page 1, ligne 6 - ligne 17; revendications 1-0; tableau 1 *	1-3	C23C4/08 C22C21/00 C22C21/12 C23C30/00 F23D14/46
A	WO-A-92 13111 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * page 2, ligne 9 - ligne 20 * * page 4, ligne 24 - page 5, ligne 11; revendications 1,11-13,18-23; exemple 10 *	1-3	
A	EP-A-0 356 287 (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) * revendications 1-4,10 *	1-3	
A	EP-A-0 272 527 (EOS) * revendications 1,4 *	1	
A	GB-A-901 649 (RINTARO TAKAHASHI) * revendications 1,2,5-8,11,13 *	1,6-8	
A	GB-A-2 228 267 (DELORO STELLITE) * revendication 1 *	6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 134 (M-1099), 3 Avril 1991 & JP-A-03 017411 (SANYO ELECTRIC), 25 Janvier 1991, * abrégé *		C23C F23D C22C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 65 (M-061), 6 Juin 1979 & JP-A-54 042044 (MATSUSHITA ELECTRIC IND), 3 Avril 1979, * abrégé *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		7 Novembre 1996	Elsen, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-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			