



(11) **EP 3 084 046 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

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

(51) Int Cl.:
C25D 11/02 (2006.01) C25D 11/26 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **14821803.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2014/053206

(22) Date de dépôt: **08.12.2014**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2015/092205 (25.06.2015 Gazette 2015/25)

(54) **PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE PIÈCE REVÊTUE D'UN REVÊTEMENT PROTECTEUR**
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES TEILS MIT EINER SCHUTZSCHICHT
METHOD FOR MANUFACTURING A PART COATED WITH A PROTECTIVE COATING

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

(30) Priorité: **16.12.2013 FR 1362707**

(43) Date de publication de la demande:
26.10.2016 Bulletin 2016/43

(73) Titulaire: **Safran Aircraft Engines**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeur: **KNITTEL, Stéphane**
F-77550 Moissy-cramayel Cedex (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Beau de Loménie**
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A1- 1 231 299 EP-A1- 1 818 428
DE-A1-102006 017 820 FR-A1- 2 877 018
US-A- 3 956 080

- **LÉO PORTEBOIS ET AL: "Protective Coatings for Niobium Alloys: Manufacture, Characterization and Oxidation Behaviour of (TiXCr)₇Si₆ with X = Fe, Co and Ni", OXIDATION OF METALS, vol. 80, no. 3-4, 10 octobre 2013 (2013-10-10), pages 243-255, XP055139262, ISSN: 0030-770X, DOI: 10.1007/s11085-013-9376-0**

EP 3 084 046 B1

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

Description

Arrière-plan de l'invention

[0001] L'invention concerne des pièces revêtues d'un revêtement protecteur ainsi que des procédés de fabrication de telles pièces.

[0002] Actuellement au sein des parties les plus chaudes des turbomachines seuls les superalliages à base de nickel sont utilisés à l'échelle industrielle. Bien que ces superalliages à base de nickel soient revêtus d'un système de barrière thermique, leur température d'utilisation peut être limitée à 1150°C en raison de la proximité de leur point de fusion.

[0003] De récents travaux de recherche se sont focalisés sur la mise en œuvre de nouveaux matériaux à base de métaux réfractaires capables d'être utilisés à des températures supérieures aux températures d'utilisation des superalliages à base de nickel. Ces familles de matériaux sont couramment appelées : matériaux composites à matrice réfractaire (RMICs).

[0004] Parmi les solutions mises en évidence, les alliages à base de niobium apparaissent comme particulièrement prometteurs afin de remplacer ou d'être utilisés en complément des superalliages à base de nickel existants. Ces différents alliages ont l'avantage de présenter des points de fusion supérieurs aux superalliages existants. Par ailleurs, les alliages à base de niobium peuvent aussi avantageusement présenter des densités relativement faibles (6,5-7 g/cm³ à comparer à 8-9 g/cm³ pour les superalliages à base de nickel). De tels alliages peuvent donc avantageusement permettre de réduire significativement la masse de pièces de turbomachines, par exemple d'aubages de turbine haute pression, en raison de leur faible densité et de leurs propriétés mécaniques proches de celles des superalliages à base de nickel à des températures voisines de 1100°C.

[0005] Les alliages à base de niobium peuvent généralement comporter de nombreux éléments d'additions tels que le silicium (Si), le titane (Ti), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le hafnium (Hf), le molybdène (Mo), ou l'étain (Sn), par exemple. Ces alliages présentent une microstructure constituée d'une matrice de niobium (Nb_{ss}) renforcée par des éléments d'additions dissous en solution solide. Cette phase assure la ténacité des alliages à basse température. A cette matrice réfractaire sont associés des précipités de siliciures de métaux réfractaires dont la composition et la structure peuvent varier selon les éléments d'additions (M₃Si, M₅Si₃).

[0006] Ces alliages peuvent présenter à haute température (T>1100°C) des propriétés mécaniques particulièrement intéressantes. Toutefois, leur comportement en oxydation à chaud peut aujourd'hui limiter leur utilisation à grande échelle. En effet, lorsque les alliages à base de siliciures de niobium sont exposés à haute température (>1000°C), ils peuvent s'oxyder par oxydation interne via la diffusion de l'oxygène au travers de l'alliage (principalement dans la solution solide de niobium). Il peut alors se former en surface une couche comportant un mélange d'oxydes issus des éléments contenus dans le substrat. La couche d'oxydes formée peut être peu adhérente et non protectrice en raison de la croissance anarchique d'oxydes non souhaités. Des silicates plus ou moins complexes peuvent être formés. Sans assistance extérieure, la teneur en silicium dans les alliages peut être insuffisante pour générer suffisamment de silicates afin de développer une couche d'oxydes suffisamment protectrice lors de l'exposition à haute température.

[0007] On connaît en particulier DE 10 2006 017820 qui divulgue des pièces de turbine formées d'un alliage niobium-silicium. On connaît en outre FR 2 877 018 qui divulgue un procédé d'oxydation micro arc pour revêtir des pièces destinées à être utilisées à des températures de l'ordre de 100°C à 150°C.

[0008] Il existe donc un besoin pour améliorer la résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud présentée par ce type d'alliages à base de niobium.

[0009] Il existe encore un besoin pour disposer de nouveaux matériaux présentant à la fois de bonnes propriétés mécaniques (ténacité à froid et fluage à haute température pour les pièces mobiles) ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température.

Objet et résumé de l'invention

[0010] La présente invention vise un procédé selon la revendication 1.

[0011] La présente invention permet avantageusement d'atteindre durant le traitement par oxydation micro-arcs un régime d'autorégulation. Le fait d'atteindre un tel régime est caractérisé par une disparition progressive des arcs électriques lorsque l'on observe à l'œil nu la pièce soumise aux cycles de courant imposés.

[0012] L'invention permet avantageusement de former à la surface de la pièce un revêtement d'oxydes protecteur dense et pouvant comporter une teneur en silicates relativement élevée. Un tel revêtement protecteur permet avantageusement d'améliorer la protection contre l'oxydation et la corrosion à chaud ainsi que la résistance à l'usure du matériau.

[0013] Un autre avantage lié à la mise en œuvre d'un traitement par oxydation micro-arcs réside dans la possibilité de réaliser des revêtements céramiques par voie électrochimique en solution aqueuse et à basse température.

[0014] De préférence, le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) peut, pour tout ou partie des cycles de courant, être compris entre 0,8 et 0,9.

[0015] Dans un exemple de réalisation, la pièce peut d'abord être soumise à une succession de cycles de courant pour lesquels le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) est compris entre 0,9 et 1,6, la pièce pouvant ensuite être soumise à une succession de cycles de courant pour lesquels le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) est compris entre 0,8 et 0,9.

[0016] Une telle modulation du rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) permet avantageusement d'accélérer la formation du revêtement protecteur.

[0017] Dans un exemple de réalisation, le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) peut, pour tout ou partie des cycles de courant, être compris entre 0,85 et 0,90.

[0018] La pièce peut, par exemple, comporter, notamment consister en, une matrice de niobium dans laquelle sont présentes des inclusions de siliciures métalliques choisis parmi : Nb_5Si_3 et/ou Nb_3Si .

[0019] Chaque cycle de courant comporte une phase de stabilisation positive durant laquelle un courant constant d'intensité positive traverse la pièce, la durée de la phase de stabilisation positive étant comprise entre 15 % et 50 %, par exemple entre 17 % et 23 %, de la durée totale dudit cycle.

[0020] Chaque cycle de courant comporte une phase de stabilisation négative durant laquelle un courant constant d'intensité négative traverse la pièce, la durée de la phase de stabilisation négative étant comprise entre 30 % et 80 %, par exemple entre 55 % et 65 %, de la durée totale dudit cycle.

[0021] Dans un exemple de réalisation, la densité du courant traversant la pièce durant la phase de stabilisation positive peut être comprise entre 10 A/dm² et 100 A/dm², par exemple entre 50 A/dm² et 70 A/dm².

[0022] Dans un exemple de réalisation, la densité du courant traversant la pièce durant la phase de stabilisation négative peut, en valeur absolue, être comprise entre 10 A/dm² et 100 A/dm².

[0023] Dans un exemple de réalisation, le rapport (densité du courant traversant la pièce durant la phase de stabilisation négative)/(densité du courant traversant la pièce durant la phase de stabilisation positive) peut, en valeur absolue, être compris entre 30 % et 80 %, par exemple entre 50 % et 60 %.

[0024] De préférence, la pièce peut être présente dans un électrolyte et l'électrolyte peut comporter, avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs, un silicate par exemple présent en une concentration supérieure ou égale à 1 g/L, par exemple supérieure ou égale à 15 g/L. Le silicate peut, avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs, être présent dans l'électrolyte en une concentration comprise entre 1 g/L et Cs où Cs désigne la concentration limite de solubilité du silicate dans l'électrolyte. Cs peut, par exemple, être égal à 300 g/L.

[0025] De tels électrolytes permettent avantageusement d'augmenter encore la teneur en silicates présents dans le revêtement protecteur obtenu et ainsi d'améliorer encore la résistance à la corrosion de la pièce revêtue.

[0026] Le solvant de l'électrolyte peut, par exemple, être de l'eau.

[0027] Le pH de l'électrolyte peut, par exemple, être compris entre 10 et 14 durant tout ou partie du traitement d'oxydation micro-arcs.

[0028] Dans un exemple de réalisation, la pièce est présente dans un électrolyte et l'électrolyte peut être maintenu à une température inférieure ou égale à 40°C, par exemple inférieure ou égale à 20 °C, durant tout ou partie du traitement par oxydation micro-arcs.

[0029] Dans ce cas, un système de refroidissement peut permettre de maintenir l'électrolyte à de telles températures. Il va des connaissances générales de l'homme du métier d'adapter le refroidissement réalisé afin de maintenir l'électrolyte à ces températures.

[0030] Dans un exemple de réalisation, la durée pendant laquelle la pièce est traitée par oxydation micro-arcs peut être supérieure ou égale à 10 minutes, par exemple comprise entre 10 minutes et 60 minutes.

[0031] Dans un exemple de réalisation, la pièce peut être traitée par un traitement d'oxydation micro-arcs permettant d'atteindre un régime d'autorégulation, le régime d'autorégulation pouvant alors être maintenu pendant une durée inférieure ou égale à 10 minutes, par exemple pendant une durée comprise entre 3 minutes et 10 minutes.

[0032] Dans un exemple de réalisation, chaque cycle de courant comporte une phase de montée du courant positif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est positive et strictement croissante, la durée de la phase de montée du courant positif pouvant être comprise entre 3 % et 15 %, par exemple entre 9 % et 13 %, de la durée totale dudit cycle.

[0033] Dans un exemple de réalisation, chaque cycle de courant comporte une phase de descente du courant positif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est positive et strictement décroissante, la durée de la phase de descente du courant positif pouvant être comprise entre 1 % et 10 %, par exemple entre 1,5 % et 2,5 %, de la durée totale dudit cycle.

[0034] Dans un exemple de réalisation, chaque cycle de courant comporte une phase de stabilisation à courant nul durant laquelle la pièce n'est traversée par aucun courant, la durée de la phase de stabilisation à courant nul pouvant être comprise entre 0,5 % et 1,5 % de la durée totale dudit cycle.

[0035] Dans un exemple de réalisation, chaque cycle de courant comporte une phase de descente du courant négatif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est négative et strictement décroissante, la durée de la phase

de descente du courant négatif pouvant être comprise entre 1 % et 10 %, par exemple 2,5 % et 3,5 %, de la durée totale dudit cycle.

[0036] Dans un exemple de réalisation, chaque cycle de courant comporte une phase de montée du courant négatif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est négative et strictement croissante, la durée de la phase de montée du courant négatif pouvant être comprise entre 1 % et 10 %, par exemple entre 1,5 % et 2,5 %, de la durée totale dudit cycle.

[0037] Dans un exemple de réalisation, chaque cycle de courant comporte :

- une phase de montée du courant positif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est positive et strictement croissante, la durée de la phase de montée du courant positif étant par exemple comprise entre 3 % et 15 %, par exemple entre 9 % et 13 %, de la durée totale dudit cycle, puis
- une phase de stabilisation positive durant laquelle un courant constant d'intensité positive traverse la pièce, la durée de la phase de stabilisation positive étant comprise entre 15 % et 50 %, par exemple entre 17 % et 23 %, de la durée totale dudit cycle, puis
- une phase de descente du courant positif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est positive et strictement décroissante, la durée de la phase de descente du courant positif étant, par exemple, comprise entre 1 % et 10 %, par exemple entre 1,5 % et 2,5 %, de la durée totale dudit cycle, puis
- éventuellement une phase de stabilisation à courant nul durant laquelle la pièce n'est traversée par aucun courant, la durée de la phase de stabilisation à courant nul pouvant être comprise entre 0,5 % et 1,5 % de la durée totale dudit cycle, puis
- une phase de descente du courant négatif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est négative et strictement décroissante, la durée de la phase de descente du courant négatif étant, par exemple, comprise entre 1 % et 10 %, par exemple 2,5 % et 3,5 %, de la durée totale dudit cycle, puis
- une phase de stabilisation négative durant laquelle un courant constant d'intensité négative traverse la pièce, la durée de la phase de stabilisation négative étant comprise entre 30 % et 80 %, par exemple entre 55 % et 65 %, de la durée totale dudit cycle, puis
- une phase de montée du courant négatif durant laquelle l'intensité du courant traversant la pièce est négative et strictement croissante, la durée de la phase de montée du courant négatif étant, par exemple, comprise entre 1 % et 10 %, par exemple entre 1,5 % et 2,5 %, de la durée totale dudit cycle.

[0038] Dans un exemple de réalisation, la pièce est présente dans un électrolyte et le courant peut traverser durant le traitement d'oxydation micro-arcs la pièce ainsi qu'une contre-électrode présente dans l'électrolyte, la contre-électrode ayant la même forme que la pièce.

[0039] L'utilisation d'une contre-électrode de forme adaptée à celle de la pièce permet avantageusement pour des pièces de forme relativement complexe de s'affranchir des problèmes de répartition des lignes de courant. Plus généralement, quelle que soit la forme de la contre-électrode, celle-ci peut être située à une distance comprise entre 1 cm et 20 cm de la pièce. Par exemple, la contre-électrode est située à 2,5 cm de la pièce.

[0040] Il est avantageux que la pièce soit séparée de la contre-électrode par une distance inférieure ou égale à 20 cm afin de diminuer les pertes de courant dans l'électrolyte et d'augmenter l'efficacité du procédé. En outre, il est avantageux que la pièce soit séparée de la contre-électrode par une distance supérieure ou égale à 1 cm afin de limiter l'impact des effets de bord.

[0041] Dans un exemple de réalisation, les cycles de courant appliqués peuvent être périodiques. Dans un exemple de réalisation, la fréquence des cycles de courant peut être comprise entre 50 Hz et 1000 Hz, et par exemple être comprise entre 50 Hz et 150 Hz.

[0042] L'épaisseur du revêtement formé peut être supérieure ou égale à 20 μm , de préférence à 50 μm . L'épaisseur du revêtement formé est, par exemple, comprise entre 100 μm et 150 μm .

[0043] La pièce peut, par exemple, constituer une aube de turbomachine. La pièce peut encore, par exemple, constituer une vanne ou un distributeur de turbomachine.

[0044] La présente invention vise également une pièce revêtue par un revêtement protecteur susceptible d'être obtenue par mise en œuvre d'un procédé tel que décrit plus haut ainsi qu'une turbomachine comportant une telle pièce.

[0045] Le brevet décrit encore l'utilisation pour améliorer la résistance à l'oxydation d'une pièce d'un traitement d'oxydation micro-arcs dans lequel une pièce comportant une matrice de niobium dans laquelle des inclusions de siliciures métalliques sont présentes est soumise à une succession de cycles de courant, le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) étant, pour chaque cycle de courant, compris entre 0,80 et 1,6.

[0046] Le brevet décrit encore l'utilisation pour améliorer la résistance à l'usure d'une pièce d'un traitement d'oxydation micro-arcs dans lequel une pièce comportant une matrice de niobium dans laquelle des inclusions de siliciures métalliques sont présentes est soumise à une succession de cycles de courant, le rapport (quantité de charge positive appliquée à

la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) étant, pour chaque cycle de courant, compris entre 0,80 et 1,6.

[0047] Le brevet décrit encore un procédé de fabrication d'une pièce revêtue d'un revêtement protecteur, le procédé comportant l'étape suivante :

- formation par traitement d'oxydation micro-arcs d'un revêtement protecteur sur la surface externe d'une pièce, la pièce comportant une matrice de niobium dans laquelle des inclusions de siliciures métalliques sont présentes, un régime d'autorégulation étant atteint durant le traitement d'oxydation micro-arcs.

[0048] Les caractéristiques et avantages décrits plus haut s'appliquent à ce dernier aspect de l'invention.

Brève description des dessins

[0049] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description suivante de modes particuliers de réalisation de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 représente, de manière schématique et partielle, une section d'une pièce revêtue par un revêtement protecteur obtenue par mise en œuvre d'un procédé selon l'invention,
- la figure 2 représente de manière schématique et partielle un dispositif expérimental pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'invention,
- la figure 3 représente de manière schématique un exemple de cycle de courant utilisable dans un traitement d'oxydation micro-arcs selon l'invention,
- la figure 4 représente de manière schématique et partielle une variante de réalisation d'une contre-électrode utilisable dans le cadre d'un procédé selon l'invention,
- la figure 5 est une photographie du résultat obtenu après traitement par un procédé selon l'invention d'une pièce comportant une matrice de niobium dans laquelle des inclusions de siliciures métalliques sont présentes, et
- les figures 6A et 6B sont des observations en section par microscopie électronique à balayage du revêtement protecteur formé à la surface de la pièce de la figure 5.

Description détaillée de modes de réalisation

[0050] On a représenté, à la figure 1, une section d'une pièce 1 revêtue d'un revêtement protecteur. Un revêtement protecteur 3 est formé sur la surface externe S d'une pièce 2 comportant une matrice de niobium dans laquelle des inclusions de siliciures métalliques sont présentes.

[0051] L'épaisseur e du revêtement 3 formé peut, par exemple, être comprise entre 20 μm et 150 μm .

[0052] On a représenté à la figure 2 un dispositif expérimental pour la mise en œuvre d'un traitement d'oxydation micro-arcs utilisable dans le cadre de la présente invention. La pièce 2 est immergée dans un électrolyte 10 comportant des silicates. Une contre-électrode 6 est présente en regard de la pièce 2 et est elle aussi immergée dans l'électrolyte 10. Dans une variante non illustrée, des contre-électrodes sont présentes de part et d'autre de la pièce. La contre-électrode 6 peut, par exemple, être de forme cylindrique et, par exemple, être constituée d'un acier inoxydable 304L. La pièce 2 et la contre-électrode 6 sont reliées à un générateur 5 lequel les soumet à une succession de cycles de courant.

[0053] Lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention, une première couche d'oxyde se forme tout d'abord sur la surface externe S de la pièce 2 traitée. Un courant suffisant est appliqué afin d'atteindre le point de claquage diélectrique de la première couche d'oxyde initialement formée à la surface S de la pièce 2. Des arcs électriques sont alors générés et conduisent à la formation d'un plasma en surface S de la pièce 2 traitée. Le revêtement protecteur 3 est alors formé par conversion des éléments contenus dans la pièce 2 mais aussi par incorporation d'éléments contenus dans l'électrolyte 10. Le dispositif expérimental utilisé comporte, en outre, un système de refroidissement (non représenté) permettant de limiter l'échauffement de l'électrolyte durant le traitement d'oxydation micro-arcs.

[0054] On applique à la pièce 2 une succession de cycles de courant périodiques. La forme d'un des cycles de courant appliqué est fournie à la figure 3. Les paramètres sont donnés dans le tableau 1 figurant ci-dessous :

Tableau 1

I_p : Intensité du courant traversant la pièce durant la phase de stabilisation positive	T_1 : durée de la phase de montée du courant positif
I_n : Intensité du courant traversant la pièce durant la phase de stabilisation négative	T_2 : durée de la phase de stabilisation positive
	T_3 : durée de la phase de descente du courant positif

(suite)

Q_p : quantité de charge positive appliquée à la pièce durant le cycle de courant

Q_n : quantité de charge négative appliquée à la pièce durant le cycle de courant

T : Période des cycles de courant

F : Fréquence des cycles de courant

T_4 : durée de la phase de stabilisation à courant nul

T_5 : durée de la phase de descente du courant négatif

T_6 : durée de la phase de stabilisation négative

T_7 : durée de la phase de montée du courant négatif

T_8 : durée de la phase de stabilisation à courant nul

[0055] Comme illustré à la figure 3, chacun des cycles de courant appliqués peut comporter la succession suivante de phases :

- phase de montée du courant positif, puis
- phase de stabilisation positive, puis
- phase de descente du courant positif, puis
- éventuellement phase de stabilisation à courant nul, puis
- phase de descente du courant négatif, puis
- phase de stabilisation négative, puis
- phase de montée du courant négatif.

$$\sum_{i=1}^7 T_i ,$$

[0056] La durée totale du cycle de courant correspond à la somme suivante : c'est-à-dire à la durée séparant le début de la phase de montée du courant positif de la fin de la phase de montée du courant négatif. La fréquence des

$$\frac{1}{\sum_{i=1}^8 T_i} .$$

cycles de courant correspond quant à elle à la grandeur

[0057] On a représenté à la figure 4 une variante de réalisation dans laquelle la contre-électrode 6 a une forme adaptée à celle de la pièce 2.

[0058] La contre-électrode 6 peut, comme illustré, avoir une forme similaire à celle de la pièce 2 et épouser sa forme. La pièce et la contre-électrode peuvent encore être toutes les deux de forme cylindrique ou de forme plane.

Exemple

[0059] Un substrat a été traité par un procédé selon l'invention. Le tableau 2 détaille ci-dessous les conditions opératoires (les temps sont exprimés en % de la durée totale du cycle de courant). Le cycle imposé comporte la même succession de phases que le cycle de courant représenté à la figure 3.

Tableau 2

Paramètres électriques	Composition de l'électrolyte avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs	Composition du substrat de base avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs (%atomique) : alliage MASC (décrit dans US 5942055)
I (A) = 11 R = I_n/I_p = 55%	NaOH = 0,4 g/L Na ₂ SiO ₂ ·5H ₂ O = 15g/L	Nb = 47% Ti = 25 %

(suite)

Paramètres électriques	Composition de l'électrolyte avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs	Composition du substrat de base avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs (%atomique) : alliage MASC (décrit dans US 5942055)
Fréquence = 100 Hz	pH 12-13	Hf = 8 %
$Q_p/Q_n = 0,87$ T1 = 11 % T2 = 20 % T3 = 2 % T4 = 1 % T5 = 3 % T6 = 61 % T7 = 2 %	solvant = eau	Cr = 2 % Al = 2 % Si = 16 %

[0060] Un régime d'autorégulation caractérisé par une extinction progressive des arcs électriques a été atteint après environ 30 minutes de traitement. L'échantillon a encore traité 5 minutes supplémentaires en régime d'autorégulation de manière à faire croître la couche d'oxyde formée et améliorer sa compacité.

[0061] Ces conditions opératoires ont avantageusement permis de former un revêtement protecteur relativement dense d'épaisseur environ égale à 150 μm à la surface de l'éprouvette traitée.

[0062] Après traitement, le barreau apparaît parfaitement revêtu. Son aspect macroscopique est donné à la figure 5.

[0063] La couche formée à la surface du substrat a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (voir figures 6A et 6B). La couche formée s'avère d'un aspect uniforme sur l'ensemble de la circonférence du barreau et au niveau des deux zones analysées.

[0064] Le revêtement formé par oxydation anodique micro-arcs est parfaitement adhérent.

[0065] L'expression « comportant/contenant un(e) » doit se comprendre comme « comportant/contenant au moins un(e) ».

[0066] L'expression « compris(e) entre ... et ... » ou « allant de ... à ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

[0067] Le revêtement formé par oxydation anodique micro-arcs est parfaitement adhérent.

[0068] L'expression « comportant/contenant un(e) » doit se comprendre comme « comportant/contenant au moins un(e) ».

[0069] L'expression « compris(e) entre ... et ... » ou « allant de ... à ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce (1) revêtue d'un revêtement protecteur, le procédé comportant l'étape suivante :

- formation par traitement d'oxydation micro-arcs d'un revêtement protecteur (3) sur la surface externe (S) d'une pièce (2), la pièce (2) comportant une matrice de niobium dans laquelle des inclusions de siliciures métalliques sont présentes, le courant traversant la pièce (2) étant contrôlé durant le traitement d'oxydation micro-arcs afin de soumettre la pièce (2) à une succession de cycles de courant, le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) étant, pour chaque cycle de courant, compris entre 0,80 et 1,6,

dans lequel chaque cycle de courant comporte :

- une phase de stabilisation positive durant laquelle un courant constant d'intensité positive (I_p) traverse la pièce, la durée de la phase de stabilisation positive (T_2) étant comprise entre 15 % et 50 % de la durée totale dudit cycle, et
 - une phase de stabilisation négative durant laquelle un courant constant d'intensité négative (I_n) traverse la pièce, la durée de la phase de stabilisation négative (T_6) étant comprise entre 30 % et 80 % de la durée totale dudit cycle.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pièce (2) est présente dans un électrolyte (10) et en

ce que l'électrolyte (10) comporte, avant le début du traitement d'oxydation micro-arcs, un silicate.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la pièce (2) est présente dans un électrolyte (10) et **en ce que** l'électrolyte (10) est maintenu à une température inférieure ou égale à 40°C durant tout ou partie du traitement par oxydation micro-arcs.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la pièce (2) est présente dans un électrolyte (10) et **en ce que** le courant traverse durant le traitement d'oxydation micro-arcs la pièce (2) ainsi qu'une contre-électrode (6) présente dans l'électrolyte (10), la contre-électrode (6) ayant la même forme que la pièce (2).
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la durée pendant laquelle la pièce (2) est traitée par oxydation micro-arcs est supérieure ou égale à 10 minutes.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la pièce (2) est traitée par un traitement d'oxydation micro-arcs permettant d'atteindre un régime d'autorégulation, ledit régime d'autorégulation étant alors maintenu pendant une durée comprise entre 3 minutes et 10 minutes.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) est, pour tout ou partie des cycles de courant, compris entre 0,8 et 0,9.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la pièce (2) est d'abord soumise à une succession de cycles de courant pour lesquels le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) est compris entre 0,9 et 1,6, la pièce étant ensuite soumise à une succession de cycles de courant pour lesquels le rapport (quantité de charge positive appliquée à la pièce) / (quantité de charge négative appliquée à la pièce) est compris entre 0,8 et 0,9.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Teils (1), das mit einem Schutzüberzug beschichtet ist, wobei das Verfahren den folgenden Schritt umfasst:

- Ausbilden eines Schutzüberzugs (3) auf der Außenfläche (S) eines Teils (2) durch Mikrolichtbogen-Oxidationsbehandlung, wobei das Teil (2) eine Niobmatrix umfasst, in der Einschlüsse von Metallsiliziden vorhanden sind, wobei der durch das Teil (2) fließende Strom während der Mikrolichtbogen-Oxidationsbehandlung gesteuert wird, um das Teil (2) einer Folge von Stromzyklen auszusetzen, wobei das Verhältnis (Menge der an das Teil angelegten positiven Ladung) / (Menge der an das Teil angelegten negativen Ladung) für jeden Stromzyklus im Bereich zwischen 0,80 und 1,6 liegt,

wobei jeder Stromzyklus umfasst:

- eine positive Stabilisierungsphase, während der ein konstanter Strom mit positiver Stärke (I_p) durch das Teil fließt, wobei die Dauer der positiven Stabilisierungsphase (T_2) zwischen 15 % und 50 % der Gesamtdauer des Zyklus beträgt, und
 - eine negative Stabilisierungsphase, während der ein konstanter Strom mit negativer Stärke (I_n) durch das Teil fließt, wobei die Dauer der negativen Stabilisierungsphase (T_6) zwischen 30 % und 80 % der Gesamtdauer des Zyklus beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil (2) in einem Elektrolyten (10) vorliegt und dass der Elektrolyt (10) vor dem Beginn der Mikrolichtbogen-Oxidationsbehandlung ein Silikat umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil (2) in einem Elektrolyten (10) vorliegt und dass der Elektrolyt (10) während der gesamten Mikrolichtbogen-Oxidationsbehandlung oder eines Teils dieser auf einer Temperatur von weniger als oder gleich 40 °C gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil (2) in einem Elektrolyten

(10) vorliegt und dass der Strom während der Mikrolichtbogen-Oxidationsbehandlung durch das Teil (2) sowie eine Gegenelektrode (6) fließt, die in dem Elektrolyten (10) vorhanden ist, wobei die Gegenelektrode (6) die gleiche Form wie das Teil (2) aufweist.

- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zeitdauer, während der das Teil (2) durch Mikrolichtbogen-Oxidation behandelt wird, länger als oder gleich 10 Minuten ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil (2) mittels einer Mikrolichtbogen-Oxidationsbehandlung behandelt wird, die ermöglicht, einen Selbstregelungsbetrieb zu erreichen, wobei der Selbstregelungsbetrieb dann für eine Zeitdauer zwischen 3 Minuten und 10 Minuten aufrechterhalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis (Menge der an das Teil angelegten positiven Ladung) / (Menge der an das Teil angelegten negativen Ladung) für alle oder einen Teil der Stromzyklen im Bereich zwischen 0,8 und 0,9 liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Teil (2) zunächst einer Folge von Stromzyklen ausgesetzt wird, bei denen das Verhältnis (Menge der an das Teil angelegten positiven Ladung) / (Menge der an das Teil angelegten negativen Ladung) im Bereich zwischen 0,9 und 1,6 liegt, wobei das Teil anschließend einer Folge von Stromzyklen ausgesetzt wird, bei denen das Verhältnis (Menge der an das Teil angelegten positiven Ladung) / (Menge der an das Teil angelegten negativen Ladung) im Bereich zwischen 0,8 und 0,9 liegt.

Claims

1. A method of fabricating a part (1) coated with a protective coating, the method including the following step:

- using micro-arc oxidation treatment to form a protective coating (3) on the outside surface (S) of a part (2), the part (2) comprising a niobium matrix having metallic silicide inclusions present therein, the current passing through the part (2) being controlled during the micro-arc oxidation treatment in order to subject the part (2) to a succession of current cycles, the ratio of (quantity of positive charge applied to the part)/(quantity of negative charge applied to the part) lying in the range 0.80 to 1.6 for each current cycle,

wherein each current cycle includes:

- a positive stabilization stage during which a constant positive current (I_p) passes through the part (2), the duration of the positive stabilization stage (T_2) lying in the range 15% to 50% of the total duration of said cycle, and
- a negative stabilization stage during which a constant negative current (I_n) passes through the part (2), the duration of the negative stabilization stage (T_6) lying in the range 30% to 80% of the total duration of said cycle.

2. A method according to claim 1, **characterized in that** the part (2) is present in an electrolyte (10), and **in that** prior to the beginning of the micro-arc oxidation treatment the electrolyte (10) includes a silicate.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the part (2) is present in an electrolyte (10), and **in that** throughout all or part of the micro-arc oxidation treatment, the electrolyte (10) is maintained at a temperature less than or equal to 40°C.
4. A method according to any one of claims 1 to 3, **characterized in that** the part (2) is present in an electrolyte (10), and **in that** during the micro-arc oxidation treatment, the current passes through the part (2) and through a counter-electrode (6) present in the electrolyte (10), the counter-electrode (6) having the same shape as the part (2).
5. A method according to any one of claims 1 to 4, **characterized in that** the duration during which the part (2) is subjected to micro-arc oxidation treatment is greater than or equal to 10 minutes.
6. A method according to any one of claims 1 to 5, **characterized in that** the part (2) is subjected to a micro-arc oxidation treatment enabling self-regulation conditions to be achieved, said self-regulation conditions then being maintained for a duration lying in the range 3 minutes to 10 minutes.

EP 3 084 046 B1

7. A method according to any one of claims 1 to 6, **characterized in that**, for all or part of the current cycles, the ratio (quantity of positive charge applied to the part)/(quantity of negative charge applied to the part) lies in the range 0.8 to 0.9.

5 8. A method according to any one of claims 1 to 7, **characterized in that** the part (2) is initially subjected to a succession of current cycles for which the ratio (quantity of positive charge applied to the part)/(quantity of negative charge applied to the part) lies in the range 0.9 to 1.6, the part subsequently being subjected to a succession of current cycles for which the ratio (quantity of positive charge applied to the part)/(quantity of negative charge applied to the part) lies in the range 0.8 to 0.9.

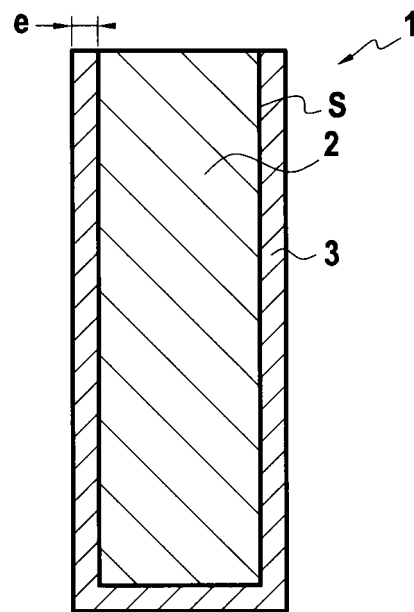


FIG.1

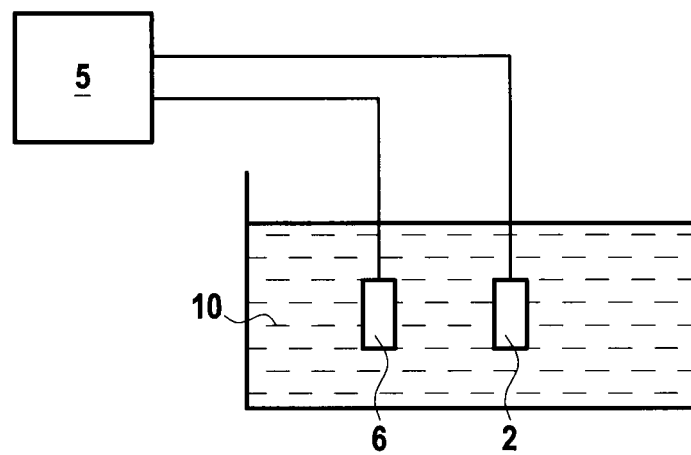


FIG.2

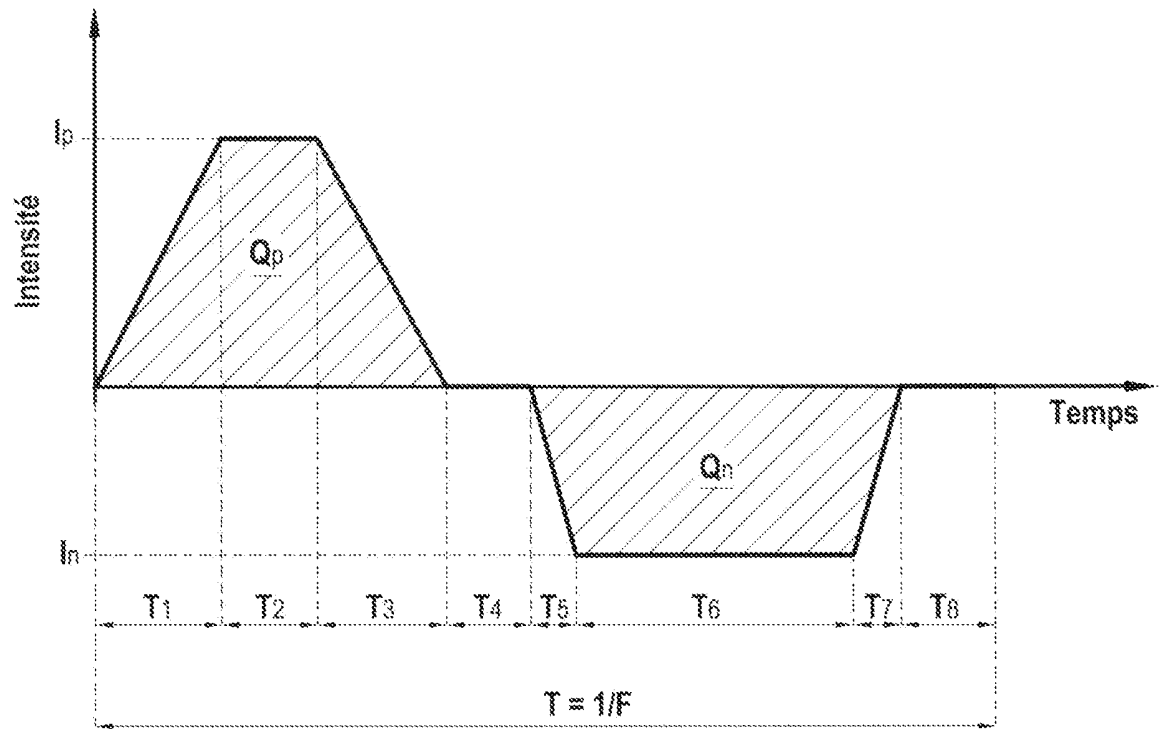


FIG.3

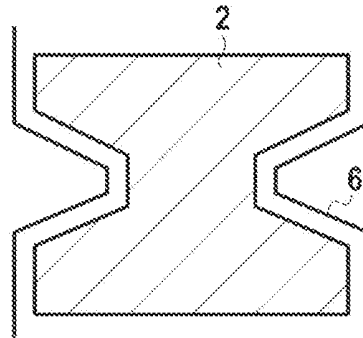


FIG.4

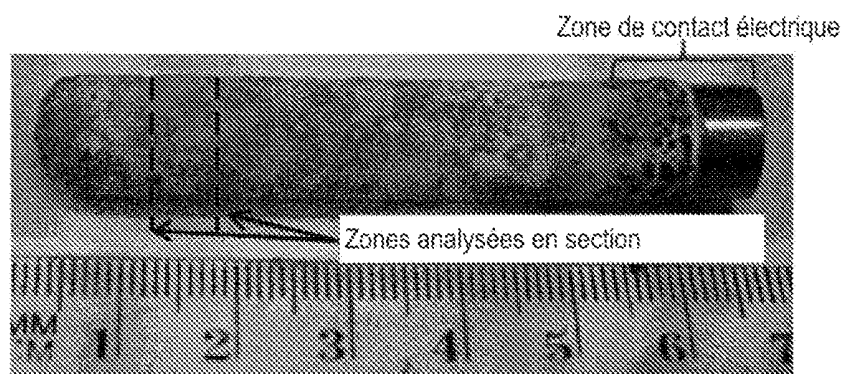


FIG.5

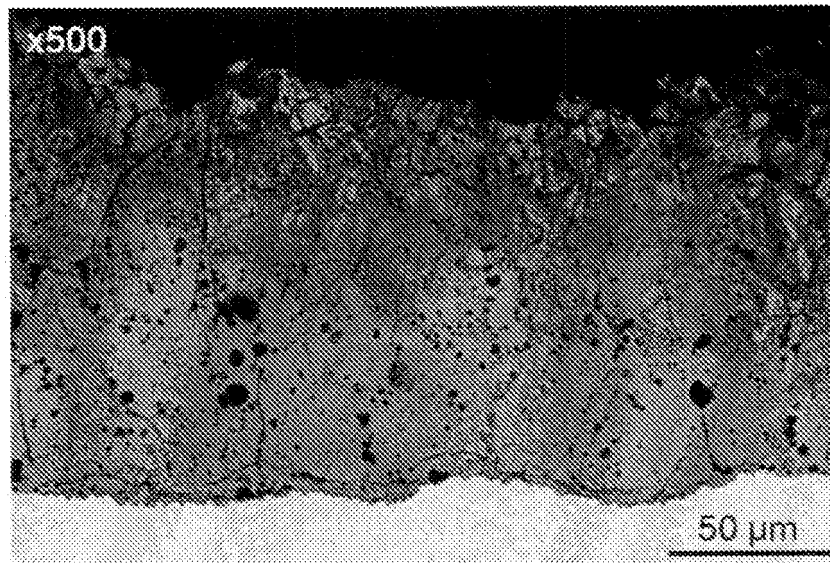


FIG.6A

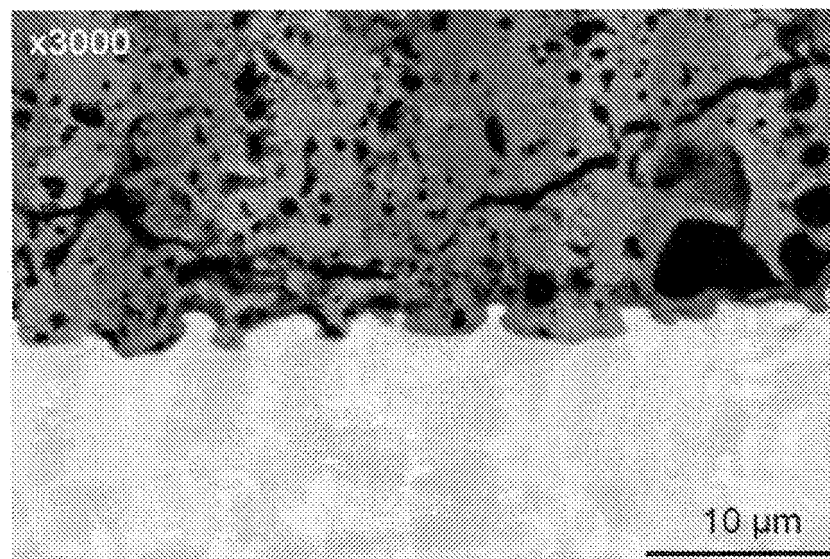


FIG.6B

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

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

Documents brevets cités dans la description

- DE 102006017820 [0007]
- FR 2877018 [0007]
- US 5942055 A [0059]