

(19)



(11)

**EP 4 347 153 B1**

(12)

**FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

**02.07.2025 Bulletin 2025/27**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

**B22C 3/00** (2006.01) **B22C 9/10** (2006.01)  
**B22C 9/12** (2006.01) **B22C 9/18** (2006.01)  
**B22C 23/02** (2006.01) **C23C 28/00** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **22733698.9**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

**B22C 9/10; B22C 3/00; B22C 9/12; B22C 9/18;**  
**B22C 23/02; C23C 28/00; C23C 28/30;**  
**C23C 28/32; C23C 28/321; C23C 28/34;**  
**C23C 28/345**

(22) Date de dépôt: **30.05.2022**

(86) Numéro de dépôt international:

**PCT/FR2022/051021**

(87) Numéro de publication internationale:

**WO 2022/254139 (08.12.2022 Gazette 2022/49)**

(54) **PROCEDE DE REVETEMENT D'UNE PIECE EN ALLIAGE REFRACTAIRE ET PIECE AINSI REVETUE**

VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINES TEILS AUS EINER FEUERFESTEN LEGIERUNG UND SO BESCHICHTETES TEIL

METHOD FOR COATING A REFRACTORY ALLOY PART, AND THE PART THUS COATED

(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**

- **MONTANI, Alexandre**  
**38000 GRENOBLE (FR)**
- **BECHELANY, Mirna**  
**77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR)**
- **JAQUET, Virginie**  
**77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR)**
- **SABOUNDJI, Amar**  
**77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR)**

(30) Priorité: **01.06.2021 FR 2105756**

(43) Date de publication de la demande:  
**10.04.2024 Bulletin 2024/15**

(74) Mandataire: **Regimbeau**

**20, rue de Chazelles**  
**75847 Paris Cedex 17 (FR)**

(73) Titulaires:

- **SAFRAN**  
**75015 Paris (FR)**
- **Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives**  
**75015 Paris (FR)**

(56) Documents cités:

**WO-A1-2020/085716 FR-A1- 3 084 894**  
**JP-A- H0 623 476**

(72) Inventeurs:

- **SOULIER, Mathieu**  
**38430 SAINT JEAN DE MOIRANS (FR)**
- **LAUCOURNET, Richard**  
**38500 LA BUISSE (FR)**
- **BANCILLON, Jacky**  
**38120 SAINT EGREVE (FR)**

- **GREIL P: "ACTIVE-FILLER-CONTROLLED PYROLYSIS OF PRECERAMIC POLYMERS", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, BLACKWELL PUBLISHING, MALDEN, MA, US, vol. 78, no. 4, 1 April 1995 (1995-04-01), pages 835 - 848, XP000707875, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/J.1151-2916.1995.TB08404.X**

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).

**EP 4 347 153 B1**

## Description

### DOMAINE DE L'INVENTION

**[0001]** L'invention se situe dans le domaine des revêtements de protection pour des pièces en alliage réfractaire soumises à l'oxydation, par exemple des noyaux de fonderie.

**[0002]** La présente invention concerne plus précisément un procédé de revêtement d'une pièce en alliage réfractaire et une pièce en alliage réfractaire revêtue d'un tel revêtement de protection.

### ETAT DE LA TECHNIQUE

**[0003]** Au cours d'un procédé de fabrication par fonderie, des noyaux de fonderie sont classiquement disposés dans des moules de fonderie, préalablement à l'injection du métal liquide, de manière à réaliser une ou plusieurs cavités ou évidements dans les éléments mécaniques qui seront réalisés lors de ce procédé de fabrication.

**[0004]** Ces noyaux de fonderie sont classiquement réalisés en céramiques réfractaires.

**[0005]** Il est également connu d'utiliser des noyaux de fonderie réalisés en alliages réfractaires en remplacement ou en complément des noyaux céramiques classiquement utilisés.

**[0006]** Ces matériaux en alliages réfractaires, typiquement des alliages de molybdène, doivent être revêtus d'une couche de protection pour préserver leurs caractéristiques mécaniques, notamment lorsqu'ils sont soumis à des températures très élevées rencontrées par exemple lors de processus de fabrication d'aubes en superalliage pour turbomachines.

**[0007]** Dans le cas de procédés de fonderie à la cire perdue, des carapaces en matériau réfractaire sont réalisées autour d'un modèle en cire de l'élément mécanique à réaliser, de manière à former un moule du modèle de cet élément mécanique. La cire est ensuite évacuée dans un autoclave sous vapeur d'eau. Enfin, la carapace est chauffée pour être consolidée, afin de réaliser une empreinte de la forme externe de l'élément mécanique à réaliser.

**[0008]** Un noyau peut être disposé initialement dans le modèle en cire et être présent avant la coulée du matériau constitutif de l'élément mécanique à réaliser, le noyau définissant la forme interne de cet élément mécanique.

**[0009]** Dans le cas de la réalisation d'aubes de turbomachine, typiquement d'aubes de turbine en superalliage, par un procédé de moulage à la cire perdue, la consolidation de la carapace des aubes est réalisée sous air, à une température supérieure à 1000°C. En conséquence, des phénomènes d'oxydation importants peuvent être rencontrés, notamment pour le métal réfractaire qui constitue une partie du noyau ou le noyau complet.

**[0010]** Le molybdène, par exemple, lorsqu'il est non

revêtu, réagit avec l'oxygène à partir de 400°C, pour former jusqu'à 650°C le dioxyde de molybdène ( $\text{MoO}_2$ ), puis du trioxyde de molybdène au-delà de 650°C, le trioxyde de molybdène étant très volatile. La vitesse d'oxydation du molybdène suit de manière connue une augmentation linéaire entre 400°C et 650°C, puis une augmentation exponentielle au-delà et jusqu'à 1700°C.

**[0011]** Il est également connu d'utiliser pour la réalisation d'un noyau de fonderie, un alliage à base de molybdène comportant du zirconium et du titane (connu sous la dénomination d'alliage TZM), qui présente une résistance mécanique supérieure au molybdène à température ambiante, ce qui le rend plus facilement utilisable. Toutefois, le TZM est connu pour s'oxyder à partir de 540°C et l'oxydation devient exponentielle à partir de 790°C avec une volatilisation rapide du TZM.

**[0012]** Cette oxydation très importante des pièces en molybdène ou en TZM entraîne une perte de masse non négligeable, et une dégradation rapide de leurs propriétés mécaniques.

**[0013]** De plus, après la consolidation sous air de la carapace, le superalliage utilisé pour la fabrication de l'élément mécanique (par exemple une aube de turbomachine) est fondu et coulé sous vide dans la carapace. Il entre alors en contact avec l'alliage réfractaire qui constitue le noyau. Cette étape de coulée, réalisée sous vide, à une température supérieure à 1500°C, entraîne notamment des phénomènes de diffusion d'éléments du superalliage dans l'alliage réfractaire du noyau.

**[0014]** Une inter-diffusion des éléments de l'alliage réfractaire du noyau vers le superalliage de l'élément mécanique à fabriquer peut entraîner une modification des propriétés mécaniques du superalliage, et donc entraîner une dégradation des performances de l'élément mécanique obtenu.

**[0015]** Il est donc souhaitable de protéger ces pièces en alliage réfractaire par un revêtement de protection.

**[0016]** A cet effet, il est connu de réaliser des revêtements en polymère précéramique pour la protection à l'oxydation des pièces métalliques en alliage réfractaire. Il est entendu par "polymères précéramiques", des polymères qui, après pyrolyse, sont convertis en céramique.

**[0017]** La voie « polymère précéramique » est une méthode de synthèse permettant de fabriquer des céramiques homogènes et de haute pureté chimique. En raison d'un contrôle des propriétés viscoélastiques et de la composition à l'échelle atomique des polymères, il est en particulier possible de générer des céramiques de la forme et de la composition souhaitée.

**[0018]** Les classes les plus connues des céramiques obtenues par cette voie chimique sont les systèmes binaires  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, BN et AlN, les systèmes ternaires SiCN, SiCO et BCN, ainsi que les systèmes quaternaires SiCNO, SiBCN, SiBCO, SiAlCN et SiAlCO.

**[0019]** L'emploi des précurseurs céramiques ou "polymères précéramiques" pour élaborer des revêtements de protection est encourageant puisque, par comparai-

son aux techniques usuelles, cette voie se réalise à plus basse température et sans additifs de frittage.

**[0020]** La figure 1 jointe est un schéma illustrant un procédé de formation d'un revêtement au moyen d'un polymère précéramique. Ce procédé se décompose en cinq étapes :

1) Synthèse d'un précurseur moléculaire, ou monomère M.

2) Conversion du précurseur moléculaire en un polymère inorganique P de composition chimique et d'architecture contrôlée, en réalisant une étape de polymérisation. Ce polymère est conçu pour présenter une aptitude à la mise en forme (c'est-à-dire un polymère fusible ou soluble). Le polymère inorganique P est préférentiellement constitué du réseau de base de la céramique d'où sa dénomination de "précéramique".

3) Mise en forme du polymère (c'est-à-dire la formation du revêtement sur la pièce en alliage réfractaire) par des techniques traditionnelles, telles que l'enduction, l'infiltration, le compactage etc. Les propriétés physiques et chimiques du polymère précéramique, telles que sa solubilité, sa rhéologie, son degré de réticulation et sa pyrolyse, influencent largement la manière avec laquelle ce polymère peut être façonné et transformé en forme céramique définie. Le dépôt des revêtements est possible dans une gamme de température où une viscosité adéquate est atteinte mais sans phénomène de réticulation et de décomposition (en d'autres termes à une température  $T < T_{R,D}$  ( $T_{R,D}$  étant la température de réticulation et de décomposition)), tel qu'illustré en figure 2 jointe.

4) Etape de réticulation du polymère mis en forme, qui conduit à l'obtention d'un solide infusible S dont la forme est capable de supporter les étapes ultérieures de traitement thermique et chimique.

5) Etape de céramisation du produit infusible, par des traitements thermiques (et éventuellement chimiques) à haute température. Dans cette étape réalisée au moyen d'une étape de pyrolyse, on peut distinguer une phase de minéralisation, dans laquelle le solide S est transformé en un minéral inorganique C1 de composition chimique souhaitée, présentant un réseau (tridimensionnel) de liaisons covalentes, puis une phase de cristallisation dans laquelle le minéral, amorphe, s'organise progressivement en une céramique polycristalline C2 au cours d'une étape de cristallisation.

**[0021]** En raison de la différence de densité marquante entre les polymères (de 1 à 1,2 g.cm<sup>-1</sup>) et les matériaux céramiques (2-3 g.cm<sup>-1</sup>), un retrait linéaire de plus de

30% entraîne généralement une fissuration étendue et une porosité importante dans le revêtement céramique obtenu.

**[0022]** L'apparition de fissures dans le revêtement céramique obtenu est particulièrement préjudiciable pour son efficacité. Notamment, toute fissure traversante dans ce revêtement met la pièce en alliage réfractaire au contact de l'atmosphère oxydante et rend caduque la protection à l'oxydation du revêtement.

**[0023]** Pour surmonter ce problème, un procédé de modification, appelé AFCOP (de l'anglais "*Active Filler Controlled Polymer pyrolysis*") a été développé par Greil. On pourra se référer à la publication suivante : Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers, P. Greil, J. Am. Ceram. Soc. 1995. 78 : p. 835-48. Selon cette méthode, le polymère est partiellement chargé avec des particules de poudre inerte ou active, pour réduire le retrait et pour permettre l'élaboration des pièces céramiques de qualité. Des « *active fillers* » ou des charges actives, comme le Ti, Nb, Cr, Mo, B, MoSi<sub>2</sub> incorporés dans le polymère peuvent diminuer le retrait occasionné lors de la conversion du polymère en céramique, en réagissant avec les produits de décomposition solides et gazeux du précurseur polymérique et/ou l'atmosphère de pyrolyse pour former des carbures, des oxydes, des nitrures ou des siliciures. Cette réaction peut en fait, se produire avec une expansion des particules chargées ("*filler particles*"), ce qui neutralise le retrait lors de la densification, et conduit à un composite céramique le plus proche possible de sa forme finale.

**[0024]** On connaît également d'après le document FR 3 084 894, un procédé de revêtement d'une pièce en alliage réfractaire qui consiste à enduire cette pièce à l'aide d'une composition de traitement comprenant au moins un type de polymère précéramique, un solvant et des charges actives, puis à soumettre ladite pièce enduite à un traitement thermique permettant de convertir au moins partiellement le polymère précéramique en céramique et de former un revêtement, ce dernier étant configuré pour protéger l'alliage réfractaire de l'oxydation.

**[0025]** Ce procédé consiste à utiliser une faible proportion massique de charge active, inférieure à 35%. Les analyses des revêtements de protection ainsi obtenus ont montré qu'on obtenait sur la pièce en alliage réfractaire, une couche de protection discontinue d'un alliage binaire résultant de la co-réactivité de cette charge active avec la pièce en alliage réfractaire, cette couche discontinue étant recouverte d'une couche de céramique issue de la conversion du polymère précéramique. La réactivité de la charge active vis-à-vis du substrat est limitée parce que cette charge est enrobée dans le polymère pré-céramique qui fait obstacle à l'inter-diffusion.

**[0026]** Sur la figure 3 jointe qui est une vue au microscope électronique à balayage (MEB), on peut ainsi voir une pièce en alliage réfractaire en molybdène (Mo), recouverte d'une couche discontinue d'alliage binaire Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(résultant de la co-réactivité d'une charge active

de silicium avec le molybdène) puis d'une couche continue de céramique SiOC. Toutefois, la couche de céramique peut parfois être trop poreuse et fissurée pour assurer la protection et la couche d'alliage binaire située en dessous étant discontinue, ce revêtement est inefficace pour assurer la protection recherchée contre l'oxydation.

## EXPOSE DE L'INVENTION

**[0027]** Un but de l'invention est donc de former un revêtement de protection d'une pièce en alliage réfractaire, qui soit efficace pour protéger cette pièce contre l'oxydation.

**[0028]** A cet effet, l'invention concerne un procédé de revêtement d'une pièce en alliage réfractaire, comprenant des étapes :

- d'enduction d'au moins une zone de ladite pièce, à l'aide d'une composition de traitement comprenant au moins un type de polymère précéramique, un solvant et au moins une charge active,
- de traitement thermique de la pièce enduite de la composition de traitement, ce traitement thermique permettant de convertir au moins partiellement le polymère précéramique pour former une couche de céramique.

**[0029]** Conformément à l'invention, ladite composition de traitement comprend, par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 40% et 66% d'au moins une charge active, le ratio massique charge active/polymère précéramique est supérieur ou égal à 2, ladite charge active est choisie pour former par diffusion solide ou liquide, à la surface de ladite pièce en alliage réfractaire, au moins un alliage à minima ternaire résultant de la co-réactivité de cette charge active avec la pièce en alliage réfractaire et le polymère précéramique, cet alliage à minima ternaire formant une couche continue entre la surface de la pièce en alliage réfractaire et la couche de céramique obtenue par conversion et le traitement thermique est conduit de façon à former cette couche continue d'alliage à minima ternaire, qui protège ladite pièce en alliage réfractaire de l'oxydation.

**[0030]** Grâce à ces caractéristiques de l'invention, et notamment grâce à l'emploi d'une proportion massique plus élevée de charge active (d'au moins 40%) et au respect du ratio massique charge active/polymère précéramique supérieur ou égal à 2, on peut obtenir à la surface de la pièce en alliage réfractaire, une couche continue d'alliage à minima ternaire, sous la couche de céramique, cette couche continue protégeant efficacement la pièce en alliage réfractaire contre l'oxydation et/ou de la corrosion par métaux fondus. La charge active est choisie pour réagir à la fois avec le substrat et le polymère pré-céramique (ou ses produits de conversion en céramique). La co-réactivité du polymère pré-céramique lui permet de participer à la formation d'une cou-

che continue à l'interface Si-O-C et le substrat (au lieu d'être un obstacle à la diffusion).

**[0031]** Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou en combinaison :

- ladite composition de traitement comprend, par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 45% et 60% d'au moins une charge active et en ce que le ratio massique charge active/polymère précéramique est compris entre 2 et 3 ;
- ladite composition de traitement comprend, par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 55% et 60% d'au moins une charge active et en ce que le ratio massique charge active/polymère précéramique est compris entre 2 et 2,5 ;
- ladite au moins une charge active est choisie parmi une poudre de silicium, une poudre d'aluminium, une poudre de fer, une poudre de cuivre, une poudre de cobalt, une poudre de nickel, une poudre de lanthane, une poudre de germanium, une poudre de zirconium, une poudre de chrome, une poudre de titane, une poudre d'hafnium, une poudre de lanthane et une poudre de rhénium ;
- le polymère précéramique est choisi parmi les siloxanes, les polysiloxanes à haut rendement de céramisation qui se convertissent en silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou en oxycarbure de silicium (Si-O-C) par pyrolyse, les polysilazanes ou les polycarbosilanes ;
- la composition de traitement comprend en outre des charges dites passives, configurées pour moduler le coefficient de dilatation thermique de la couche d'alliage à minima ternaire, de manière à avoir un écart entre le coefficient de dilatation thermique de la pièce en alliage réfractaire et le coefficient de dilatation thermique de la couche d'alliage à minima ternaire inférieur à  $3.10^6 \text{ K}^{-1}$  ;
- le procédé comprend au moins une première étape d'enduction et une deuxième étape d'enduction consécutives, et au moins une étape de traitement thermique réalisée entre deux étapes d'enduction consécutives, l'étape de traitement thermique étant une étape de réticulation du ou des polymères précéramiques, configurée pour générer un réseau polymère infusible capable de supporter les étapes ultérieures de la pyrolyse, la deuxième étape d'enduction étant appliquée pour obtenir une couche de composition de traitement plus épaisse ;
- la composition de traitement mise en œuvre lors de la deuxième étape d'enduction présente une viscosité inférieure à la viscosité de la composition de traitement utilisée lors de la première étape d'enduc-

tion ;

- l'étape de réticulation est réalisée en présence d'air à une température supérieure ou égale à la température de réticulation la plus élevée parmi les différentes températures de réticulation des différentes espèces de polymère précéramique de la solution de traitement ;
- l'étape de traitement thermique comprend les étapes de :
  - réticulation à une première température configurée pour évaporer le solvant et accélérer ainsi la réticulation,
  - conversion réalisée à une deuxième température, supérieure à la première, configurée pour convertir le polymère en céramique et éliminer les espèces organiques, de manière à obtenir une céramique ayant une structure amorphe,
  - structuration réalisée à une troisième température, supérieure à la deuxième, configurée pour convertir la céramique de structure amorphe, en céramique ayant une structure cristalline ;
- l'étape de traitement thermique est réalisée sous atmosphère contrôlée de manière à éviter l'oxydation de la pièce en alliage réfractaire, tout en ayant une pression partielle d'oxygène suffisante pour assurer la conversion du polymère précéramique en céramique oxycarbure ou en céramique oxyde ;
- la couche de céramique obtenue par conversion est retirée après le traitement thermique, par action mécanique ou chimique pour ne laisser que la couche d'alliage à minima ternaire.

**[0032]** L'invention concerne également une pièce en alliage réfractaire, notamment à base de molybdène.

**[0033]** Conformément à l'invention, cette pièce est obtenue par le procédé de revêtement précité et elle est revêtue d'une couche continue d'au moins un alliage à minima ternaire résultant de la co-réactivité de la charge active avec la pièce en alliage réfractaire et le polymère précéramique, et d'une couche de céramique, la couche continue d'au moins un alliage à minima ternaire étant disposée entre la pièce en alliage réfractaire et la couche de céramique.

**[0034]** Cette pièce est par exemple un noyau de fonderie en alliage réfractaire.

## DESCRIPTION DES FIGURES

**[0035]** D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit, qui est purement illustrative et non limitative, et qui doit être lue en regard des dessins annexés sur lesquels :

[Fig. 1] est une représentation schématique des étapes d'un revêtement au moyen d'un polymère précéramique selon l'art antérieur.

[Fig. 2] un diagramme d'état d'un polymère précéramique en fonction de la viscosité et de la température.

[Fig. 3] est une vue en coupe au microscope électronique à balayage d'une pièce obtenue par un procédé selon l'art antérieur.

[Fig. 4] est un schéma représentant les différentes étapes du procédé conforme à l'invention.

[Fig. 5] est une vue en coupe au microscope électronique à balayage d'une première pièce obtenue par un procédé selon l'invention.

[Fig. 6] est une vue de détail de la figure 5.

[Fig. 7] est une vue en coupe au microscope électronique à balayage d'une deuxième pièce obtenue par un procédé selon l'invention.

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

**[0036]** Le procédé conforme à l'invention peut s'appliquer à tout type de pièce en alliage réfractaire, notamment un alliage réfractaire à base de molybdène ou un alliage réfractaire comportant comme élément majoritaire du molybdène par exemple l'alliage titane-zirconium-molybdène (TZM), afin de protéger cette pièce de l'oxydation, notamment en présence de températures importantes (supérieures à 400°C) et d'air.

**[0037]** Une telle pièce est par exemple une pièce mécanique, telle que par exemple un noyau de fonderie ou un élément chauffant d'un four. Dans le cas d'un noyau de fonderie, l'invention peut s'appliquer à un noyau de fonderie en alliage réfractaire utilisé par exemple pour réaliser une aube de turbomachine en superalliage.

**[0038]** Comme on peut le voir sur la figure 4, le procédé de revêtement conforme à l'invention comprend des étapes :

- d'enduction d'au moins une zone d'une pièce en alliage réfractaire 1, de préférence de toute la pièce, à l'aide d'une composition de traitement 2 comprenant au moins un type de polymère précéramique, un solvant et au moins une charge active, cette composition et les proportions massiques de ses différents constituants étant décrites ultérieurement,
- de traitement thermique de la pièce 1 enduite de la composition de traitement 2, de façon à convertir au moins partiellement le polymère précéramique en céramique et à former, autour de ladite pièce, un revêtement qui la protège de l'oxydation.

**[0039]** Plus précisément, ce traitement thermique permet de former par diffusion solide ou liquide, à la surface de ladite pièce en alliage réfractaire 1 :

- au moins un alliage à minima ternaire résultant de la co-réactivité de cette charge active avec la pièce en alliage réfractaire 1 et le polymère précéramique,
- et une couche de céramique 4 obtenue par conversion,

cet alliage à minima ternaire formant une couche continue 3 entre la surface de la pièce en alliage réfractaire 1 et la couche de céramique 4 obtenue par conversion.

#### Composition de traitement.

**[0040]** La composition de traitement 2 comprend par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 40% et 66% d'au moins une charge active, et le ratio massique charge active/polymère précéramique est supérieur ou égal à 2.

**[0041]** De façon avantageuse, la proportion massique de solvant sera choisie pour ajuster la viscosité de la composition de traitement et la rendre compatible avec le procédé d'impression retenu.

**[0042]** De préférence encore, la composition de traitement 2 comprend une proportion massique de charge(s) active(s) comprise entre 45% et 60% et un ratio massique charge active/polymère précéramique compris entre 2 et 3. Le taux de solvant est à ajuster en fonction du procédé d'impression retenu (sur la gamme 10-40%).

**[0043]** De façon encore préférée, la composition de traitement 2 comprend une proportion massique de charge(s) active(s) comprise entre 55% et 60% et un ratio massique charge active/polymère précéramique compris entre 2 et 2,5.

#### Polymère précéramique.

**[0044]** Le polymère précéramique comprend avantageusement des polysiloxanes à haut rendement de céramisation qui se convertissent en silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou en oxycarbure de silicium ( $\text{Si-O-C}$ ) par pyrolyse mais peut également être choisi parmi les polysilazanes ou les polycarbosilanes. Par "haut rendement de céramisation", il est entendu que le taux de conversion théorique en céramique, en dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  ou en oxycarbure de silicium  $\text{Si-O-C}$  est d'au moins 70% en masse, préférentiellement d'au moins 80%.

**[0045]** On peut citer par exemple et préférentiellement les siloxanes de référence commerciale SILRES® de la société Wacker.

#### Solvant.

**[0046]** Le solvant est de préférence organique et peut

comprendre par exemple un solvant ou une combinaison de solvants choisis parmi les éthers de glycol, le terpinéol, la butanone, la méthyléthylcétone (MEK), l'acétone, le benzène, le xylène, le toluène ou d'autres solvants organiques.

**[0047]** Il est possible d'adapter la viscosité de la composition de traitement 2 en modifiant le type de solvant utilisé, ou la proportion de solvant dans cette composition de traitement.

#### Charges actives.

**[0048]** La ou les charges actives utilisées sont choisies de façon à ce qu'au moins l'une d'entre elles réagisse avec la pièce en alliage réfractaire et avec le polymère précéramique lors du traitement thermique qui sera décrit ci-après. Par "réaction avec le polymère précéramique", on entend que la charge active et la pièce en alliage réfractaire co-réagissent avec les produits de décomposition solide et gazeux de ce polymère précéramique et/ou avec l'atmosphère de la pyrolyse du polymère précéramique qui conduit à la formation de la céramique.

**[0049]** Ces éléments interdiffusent à la surface de la pièce en alliage réfractaire 1 par diffusion pour former un ou plusieurs alliages dont au moins un est un alliage à minima ternaire qui se présente sous forme d'une couche continue constituée :

- d'un élément atomique de la chaîne polymérique du polymère précéramique ou de l'un de ces polymères s'il y en a plusieurs,
- d'un ou de plusieurs éléments atomiques de la pièce métallique en alliage réfractaire revêtue,
- d'un ou plusieurs éléments atomiques de la charge active ou des charges actives incorporée(s).

**[0050]** Cette couche continue 3 se forme directement au contact de la pièce métallique en alliage réfractaire 1 et se forme sous la couche de céramique 4 formée.

**[0051]** Par "alliage à minima ternaire", on entend un alliage ternaire composé de trois éléments atomiques différents, ou tout autre alliage composé de plus de trois éléments atomiques différents, par exemple un alliage quaternaire ou plus.

**[0052]** Cette couche continue 3 d'alliage à minima ternaire est ensuite capable de générer une couche d'oxyde passivante lorsqu'elle est soumise à des conditions oxydantes.

**[0053]** Ainsi, au cours du cycle de vie de la pièce 1, dans le cas où la couche de céramique formée 4 présente des porosités ouvertes permettant à l'oxygène de la traverser ou si elle vient à s'écailler ou à se fissurer, la couche continue 3 d'alliage formé est exposée localement aux conditions extérieures. Lorsque les conditions du milieu sont oxydantes, cet alliage à minima ternaire 3

génère en surface une couche d'oxyde passivante, apte à protéger la pièce 1 contre l'oxydation et la diffusion d'espèces extérieures.

**[0054]** Cet effet de cicatrisation permet donc d'augmenter grandement la durée de vie de la pièce en alliage réfractaire 1.

**[0055]** Les charges métalliques actives peuvent avantageusement contenir une espèce ou une combinaison de plusieurs des espèces listées ci-après : une poudre de silicium, une poudre d'aluminium, une poudre de fer, une poudre de cuivre, une poudre de cobalt, une poudre de nickel, une poudre de lanthane, une poudre de germanium, une poudre de zirconium, une poudre de chrome, une poudre de titane, une poudre d'hafnium, une poudre de lanthane, une poudre de rhénium.

**[0056]** Afin d'obtenir un revêtement homogène et d'optimiser la surface de contact entre les charges actives présentes dans l'alliage à minima ternaire et la pièce en alliage réfractaire 1 et de faciliter la diffusion, la granulométrie des charges actives dans la composition de traitement 2 avant la conversion thermique est de préférence choisie de façon à être inférieure à 20 microns, de préférence encore inférieure à 10 microns. Si nécessaire, un broyage des charges actives peut être réalisé pour abaisser la granulométrie sous ce seuil de 20 microns.

**[0057]** Les alliages à minima ternaire (couche 3) formés à la surface de la pièce 1 par diffusion solide de la ou des charges actives de la composition 2 dans cette pièce 1 sont des composés thermodynamiquement stables. Les alliages susceptibles d'être formés sont définis par les diagrammes de phases entre ses charges actives et la pièce 1 à recouvrir. Le polymère précéramique en excès forme après pyrolyse une couche céramique continue à la surface de la pièce 1. Cette couche céramique généralement poreuse peut jouer le rôle de barrière thermique pour la pièce 1 ou encore avoir un impact sur la résistance à la corrosion de la pièce 1 en modifiant la mouillabilité de la pièce 1 ainsi revêtue vis-à-vis d'un métal fondu en contact.

**[0058]** Plusieurs exemples sont cités ci-après.

**[0059]** A titre d'exemple, la composition de traitement 2 peut contenir comme charge active une poudre de germanium et comme polymère précéramique, un polysiloxane et un solvant, le tout en respectant les proportions massiques et ratios massiques conforme à l'invention précitées.

**[0060]** Lorsque la pièce 1 est en molybdène ou en alliage à base de molybdène comportant du zirconium et du titane (alliage TZM), et qu'elle est revêtue par ladite composition 2 par enduction, puis qu'elle subit le traitement thermique conforme l'invention et qui sera décrit ultérieurement, alors une couche continue 3 d'un alliage ternaire de  $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$  est formée à la surface de ladite pièce 1, cette couche 3 étant surmontée par la couche de céramique 4 formée par conversion du polymère précéramique (phase  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{SiOC}$  en fonction de la pression partielle en oxygène lors du traitement

thermique. La source de silicium pour former cet alliage ternaire provient des produits de la pyrolyse du polymère précéramique. Cette couche d'alliage ternaire 3 est susceptible de former une couche passivante de silice en conditions oxydantes, comme évoqué précédemment.

**[0061]** Au titre d'un autre exemple, la composition de traitement 2 peut contenir comme charge active une poudre de cobalt et comme polymère précéramique, un polysiloxane et un solvant, le tout en respectant les proportions massiques et ratios massiques conforme à l'invention précitées.

**[0062]** Lorsque la pièce 1 est en molybdène ou en alliage à base de molybdène comportant du zirconium et du titane (alliage TZM), et qu'elle est revêtue par ladite composition 2 par enduction, puis qu'elle subit le traitement thermique conforme l'invention et qui sera décrit ultérieurement, alors une couche continue 3 d'un alliage ternaire de  $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$  est formée à la surface de ladite pièce 1, cette couche 3 étant surmontée par la couche de céramique 4 formée par conversion du polymère précéramique (phase  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{SiOC}$  en fonction de la pression partielle en oxygène lors du traitement thermique. La source de silicium pour former cet alliage ternaire provient des produits de la pyrolyse du polymère précéramique.

**[0063]** Les revêtements à base de cobalt sont utilisés pour protéger des pièces contre l'usure ou la corrosion en formant une couche passivante d'oxyde de chrome (III),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**[0064]** Au titre d'encore un autre exemple, la composition de traitement 2 peut contenir comme charge active une poudre d'aluminium et comme polymère précéramique, un polysiloxane et un solvant, le tout en respectant les proportions massiques et ratios massiques conforme à l'invention précitées.

**[0065]** Lorsque la pièce 1 est en molybdène ou en alliage à base de molybdène comportant du zirconium et du titane (alliage TZM), et qu'elle est revêtue par ladite composition 2 par enduction, puis qu'elle subit le traitement thermique conforme l'invention et qui sera décrit ultérieurement, alors une couche continue 3 d'un alliage ternaire de  $\text{Mo}(\text{Si}_x\text{Al}_{1-x})_2$  est formée à la surface de ladite pièce 1, cette couche 3 étant surmontée par la couche de céramique 4 formée par conversion du polymère précéramique (phase  $\text{SiO}_2$  et/ou  $\text{SiOC}$  en fonction de la pression partielle en oxygène lors du traitement thermique. La source de silicium pour former cet alliage ternaire provient des produits de la pyrolyse du polymère précéramique.

**[0066]** Cette couche d'alliage ternaire est capable de former une couche passivante de silice et d'alumine en conditions oxydantes, comme évoqué précédemment et ce, dans des ratios qui dépendent des teneurs respectives en aluminium et silicium dans l'alliage ternaire.

#### Charges passives optionnelles.

**[0067]** Il est également possible d'ajouter à la compo-

sition de traitement 2 précitée une ou plusieurs charges passives, à hauteur allant jusqu'à 30% massique de la masse totale. Toutefois, ce pourcentage massique en charge(s) passive(s) sera adapté en fonction des quantités de charge(s) active(s) utilisée(s), et le maximum sera donc, dans certains cas, inférieur à 30% massique.

**[0068]** Une charge passive permet d'éviter un retrait excessif causé par la céramisation lors du traitement thermique effectué après l'enduction.

**[0069]** Les charges passives permettent également de moduler le coefficient de dilatation thermique de la couche 3 d'alliage à minima ternaire, en fonction des propriétés de la pièce 1 recouverte, notamment de manière à éviter les gradients de coefficients de dilatation thermique à l'interface entre la couche 3 et la pièce 1. Une différence de coefficient de dilatation thermique inférieure à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre la pièce 1 et la couche 3 d'alliage à minima ternaire et une différence de coefficient de dilatation thermique inférieure à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre la couche 3 d'alliage à minima ternaire et la couche de céramique 4 permettent d'éviter la délamination et la fissuration lors des traitements thermiques.

**[0070]** En effet, une brusque variation de coefficient de dilatation thermique peut entraîner une délamination ou un décollement du revêtement (c'est-à-dire de la couche 3 ou de la couche 4) au cours de variations thermiques importantes.

**[0071]** Optionnellement, mais avantageusement, dans le cas où la pièce 1 est un noyau de fonderie en alliage réfractaire, la ou les charges passives comportent des charges céramiques issues en partie ou totalement de la composition des noyaux céramiques classiquement utilisés, par exemple du zircon, de l'alumine ou de la silice, mais également d'autres oxydes, par exemple des aluminosilicates, de la calcite, de la magnésie, ou d'autres espèces non listées ou un mélange de celles-ci. Des exemples de compositions céramiques peuvent être trouvés dans le brevet US 5 043 014.

**[0072]** Ainsi, au cours du démoulage d'un produit de fonderie, le décochage des noyaux de fonderie peut être simplifié. En effet, si la couche de céramique 4 a été obtenue en utilisant une composition 2 avec des charges passives comportant des charges céramiques, telles que précitées, alors il sera possible de dissoudre cette couche de céramique 4 à l'aide d'un dissolvant basique, comme cela se faisait dans l'art antérieur pour les noyaux de fonderie en céramique. Ainsi, il existera un jeu entre le produit de fonderie (par exemple une aube) et le noyau de fonderie constituant la pièce 1 et il sera plus facile de démouler le produit de fonderie.

**[0073]** On pourrait également utiliser comme charges passives des oxydes : zircon, zircone, mullite, de l'alumine ou de la silice, mais également d'autres oxydes, par exemple des aluminosilicates, de la calcite, de la magnésie, ou un mélange de celles-ci, des carbures par exemple du SiC ou des nitrures, par exemple  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## Enduction.

**[0074]** Le revêtement de la pièce 1 peut être réalisé suivant un procédé comportant une ou plusieurs étapes d'enduction, qui peuvent elles-mêmes être réalisées par une même méthode ou par différentes méthodes.

**[0075]** Le choix de la méthode d'enduction dépend notamment de la viscosité de la composition de traitement 2, de la taille et de la complexité de la géométrie de la pièce 1 à recouvrir et de son état de surface.

**[0076]** De plus, l'épaisseur de la couche souhaitée influe sur le choix de la méthode d'enduction.

**[0077]** L'enduction est de préférence réalisée par centrifugation, par trempage ou par pulvérisation.

**[0078]** Le dépôt par centrifugation permet d'obtenir une fine couche homogène sur une surface plane d'une pièce 1. L'épaisseur de la couche déposée peut en outre être ajustée en modifiant la vitesse de rotation de la pièce 1.

**[0079]** Pour réaliser une couche épaisse, il est également possible d'adapter la viscosité de la composition de traitement 2, en plus de diminuer la vitesse de rotation de la pièce 1.

**[0080]** Pour des géométries complexes, l'étape d'enduction est avantageusement réalisée par trempage, la pièce 1 étant trempée dans un bain de composition de traitement 2, de manière à recouvrir la totalité de la surface de la pièce 1 d'une couche de composition de traitement 2.

**[0081]** Enfin, la pulvérisation est réalisée en utilisant un dispositif de pulvérisation qui projette localement la composition de traitement 2 sur une zone de la pièce à traiter 1, de manière à recouvrir ladite zone d'une couche de composition de traitement 2. La pulvérisation s'applique avantageusement à des pièces présentant des géométries complexes, en particulier lorsqu'il n'est pas nécessaire ou que l'on veut éviter de réaliser un revêtement sur la totalité de la surface de la pièce 1.

**[0082]** Les méthodes d'enduction par trempage ou par pulvérisation conviennent également à des pièces 1 présentant une géométrie simple.

**[0083]** Enfin, on notera que la composition de traitement 2 peut également être déposée par différents procédés d'impression qui facilitent le recouvrement des pièces 1 complexes à des coûts réduits. Ces procédés d'impression sont par exemple choisis parmi l'électrophorèse, le dépôt centrifuge, le dépôt par pulvérisation et la pulvérisation de plasma en suspension (ces trois dernières techniques étant respectivement connues en anglais par les dénominations de "*Spin coating*", "*Spray coating*" et "*Suspension plasma spraying*").

**[0084]** De préférence, le procédé conforme à l'invention est mené de façon à avoir une épaisseur globale de la couche d'alliage 3 et de la couche de céramique 4 inférieure à  $5 \mu\text{m}$ , de façon à garantir que la couche de céramique 4 reste intacte. Au-dessus de cette épaisseur et à plus forte raison au-dessus de  $50 \mu\text{m}$ , des phénomènes de fissuration et de délamination de la

couche de céramique 4 peuvent survenir.

**[0085]** Toutefois, dans le cadre du procédé conforme à l'invention, la couche 3 d'alliage à minima ternaire obtenue est continue. En conséquence, il est possible d'avoir une couche globale (couches 3 et 4) d'une épaisseur supérieure à l'épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  précitée, puisque dans ce cas, la fissuration de la couche 4 n'est pas critique, la couche d'alliage 3 assurant la protection de la pièce 1 contre l'oxydation.

#### Couches multiples.

**[0086]** Pour obtenir des revêtements épais sans défauts jusqu'à une épaisseur de plusieurs centaines de microns, il est possible de réaliser plusieurs étapes successives d'enduction, en réalisant une pluralité de couches déposées avec ou sans traitement thermique intermédiaire.

**[0087]** La viscosité de la composition de traitement 2 est avantageusement réduite à chaque itération d'enduction afin de combler la porosité de la couche précédente.

**[0088]** Entre chaque passe d'enduction, une étape de réticulation (traitement thermique) du revêtement peut avantageusement être réalisée.

**[0089]** Au cours de l'étape de réticulation, la pièce 1 est chauffée en présence d'air à une température de réticulation (de 100°C à 200°C) du ou des polymères précéramiques contenus dans la composition de traitement 2.

**[0090]** Si les polymères précéramiques mis en œuvre ont une température de réticulation différente, la réticulation sera réalisée à la température de réticulation la plus élevée parmi les températures de réticulation des espèces en présence.

**[0091]** L'enduction d'une pièce 1 est réalisée avec autant de passes d'enduction que nécessaires à l'obtention d'un revêtement souhaité.

#### Traitement thermique.

**[0092]** Le procédé de transformation des polymères précéramiques en céramiques est une approche complexe. Plusieurs facteurs peuvent varier et modifier la composition, la microstructure, la densité, le rendement céramique et les propriétés des céramiques issues de polymères précéramiques. Parmi ces facteurs, on peut citer :

- la rhéologie, le rendement céramique, la réactivité et le degré de réticulation du précurseur,
- l'atmosphère de pyrolyse (inerte/réactive/sou vide) durant la mise en forme et/ou durant la céramisation,
- la pression du gaz durant la céramisation,
- la vitesse du chauffage,
- la température du chauffage,
- la durée du palier.

**[0093]** Consécutivement à l'étape d'enduction, le poly-

mère précéramique de la composition de traitement 2 est converti par un traitement thermique en céramique.

**[0094]** La pièce 1, recouverte de la composition 2 est disposée dans une enceinte 5 qui est portée à une température requise pour le traitement. De façon avantageuse, cette enceinte 5 est hermétique et contient un gaz inerte vis-à-vis de la pièce 1 ou la composition de traitement 2.

**[0095]** Le traitement thermique du polymère précéramique est préférentiellement réalisé dans une atmosphère non oxydante pour la pièce 1, mais dont la pression partielle d'oxygène est suffisante pour convertir le polymère précéramique en céramique, notamment en céramique oxycarbure ou en céramique oxyde.

**[0096]** Par exemple, la gamme de pression partielle du dioxygène peut être comprise entre  $10^{-15}$  bar et  $10^{-30}$  bar pour un traitement de pyrolyse effectué à 1350°C.

**[0097]** Le traitement thermique peut comporter plusieurs étapes, à savoir une étape de réticulation, une étape de conversion et une étape de structuration.

**[0098]** Une étape de réticulation est préférentiellement réalisée après l'étape d'enduction et antérieurement à toute autre étape de traitement thermique.

**[0099]** L'étape de réticulation permet notamment de vaporiser le solvant et d'engendrer la réticulation du polymère précéramique. Cette étape de réticulation engendre une teneur faible en groupements organiques qui améliore le rendement céramique et évite les variations trop brutales de la densité et du volume au cours de la conversion.

**[0100]** Ce traitement est réalisé à une première température, de préférence entre 100°C et 400°C, de préférence encore à une température avoisinant les 200°C.

**[0101]** Optionnellement, la réticulation peut être induite par un rayonnement ultraviolet.

**[0102]** Une étape de conversion est réalisée de manière à convertir le polymère en céramique. Cette conversion conduit à la décomposition et à l'élimination des fractions organiques (telles que le méthyle, l'éthyle, le phényle ou le vinyle) et des groupes Si-H ou Si-NHx au cours du traitement.

**[0103]** L'étape de conversion est de préférence réalisée à une deuxième température supérieure à la première, par exemple comprise entre 600°C et 800°C. Après l'étape de conversion une structure amorphe est obtenue.

**[0104]** Consécutivement à l'étape de conversion, une étape de structuration est réalisée, à une troisième température, supérieure à la deuxième et choisie pour définir la structure cristalline finale, la microstructure et les propriétés du revêtement. De préférence, l'étape de structuration est réalisée à une température comprise entre 1000°C et 1350°C.

**[0105]** Différentes techniques de traitement peuvent être employées pour réaliser une ou plusieurs étapes du traitement thermique précité.

**[0106]** La pyrolyse, par exemple induite par un laser, est avantageusement utilisée pour des pièces 1 ayant

une faible température de fusion, et pour générer des dépôts céramiques avec des compositions spécifiques.

**[0107]** Le traitement par un faisceau d'ions est avantageusement utilisé afin de maîtriser la rupture des liaisons chimiques et la réticulation du polymère précéramique.

**[0108]** Le traitement thermique de la pièce 1 en alliage réfractaire (qu'elle soit en molybdène ou en alliage de molybdène), revêtue de la composition 2, est paramétré et mené de façon à assurer la conversion en céramique 4 de tout ou une partie du polymère précéramique contenu dans la composition de traitement 2 et pour permettre la co-réactivité des produits de la décomposition du polymère précéramique avec la charge active et avec la pièce 1.

**[0109]** Enfin, on notera qu'il est possible de retirer la couche de céramique 4 obtenue par conversion après le traitement thermique, par une action mécanique ou chimique, pour ne conserver que la couche continue 3. En effet, la couche 4 est potentiellement moins adhérente que la couche 3 et peut risquer de se délaminer avec le temps ou de s'user plus rapidement que la couche 3.

#### Exemple de réalisation d'un revêtement :

**[0110]** On a préparé une composition de traitement 2 comprenant, par rapport à sa masse totale :

- 37% en masse de solvant Terpeneol,
- 18,5% en masse de SILRES MK® (polymère précéramique de polysiloxane, présentant un taux de conversion théorique en céramique en dioxyde de silicium SiO<sub>2</sub> ou en oxycarbure de silicium Si-O-C de 80% en masse),
- 44,5% en masse d'aluminium (charge active), dont la granulométrie est inférieure à 20 microns.

**[0111]** Le ratio massique charge active/polymère précéramique est égal à 44,5/18,5 soit 2,4 c'est-à-dire supérieur ou égal à 2.

**[0112]** Dans un premier temps, la dissolution du polymère précéramique dans le solvant Terpeneol est réalisée à 60°C, sous agitation magnétique, dans un bécher pendant 30 minutes minimum. La poudre d'aluminium est ensuite ajoutée et l'agitation est maintenue pendant au moins 12 heures.

**[0113]** La composition de traitement 2 est ensuite refroidie et stabilisée entre 19°C et 21 °C pendant la phase de trempage et également maintenue sous agitation magnétique.

**[0114]** La pièce 1 en molybdène ou en alliage de molybdène est introduite dans la composition de traitement 2 à la vitesse de 10 mm/min, maintenue 30 secondes dans la formulation, puis sortie à une vitesse de 10 mm/min.

**[0115]** Lorsque la pièce est totalement émergée de la

composition de traitement 2, celle-ci est séchée à l'air chaud (entre 150°C et 220°C) jusqu'à évaporation du solvant. Au total six trempages successifs avec séchage à l'air chaud intermédiaires ont été réalisés pour obtenir un revêtement parfaitement continu d'une épaisseur de 40 à 50 microns.

**[0116]** La pièce est ensuite soumise à un traitement thermique de réticulation à l'air pendant 1 heure, à une température comprise entre 170°C et 230°C, par exemple à 200°C.

**[0117]** Si nécessaire, des étapes supplémentaires de trempage/séchage/réticulation peuvent être ajoutées en utilisant la même composition de traitement 2 ou une composition de traitement 2 plus diluée, pour obtenir un dépôt épousant le contour de la pièce 1 à revêtir. De cette manière, les fissures éventuelles d'une première couche du revêtement seront comblées par une couche de revêtement supplémentaire, réalisant ainsi un revêtement sans fissure.

**[0118]** Le traitement thermique doit conduire à la conversion partielle ou totale du SILRES MK® en céramique mais aussi permettre la réactivité des produits de décomposition siliciés solides et gazeux du SILRES avec la pièce 1 et la charge active d'aluminium. Le temps de palier du traitement thermique doit être suffisant pour permettre ensuite une interdiffusion dans le support molybdène ou base molybdène pour former une couche continue d'alliage ternaire molybdène-silicium-aluminium. Dans l'un ou l'autre des cas, les traitements thermiques peuvent optionnellement être réalisés au cours d'un même cycle thermique dans un four tubulaire en alumine sous balayage d'argon à un débit de 35 à 40 L/h.

**[0119]** Cela permet notamment de réduire le nombre d'étapes du procédé et ainsi de réduire sa durée et donc son coût.

**[0120]** Dans cet exemple, le cycle thermique imposé à la pièce revêtue est réalisé dans un four tubulaire en alumine et comporte des rampes de montée et descente en température de 200°C/h et un palier de 15 heures à 900°C sous balayage d'argon de 35L/h. Un guetteur d'oxygène en zirconium est placé en amont de la pièce par rapport au flux d'argon pour empêcher l'oxydation de la pièce molybdène lors du traitement thermique.

**[0121]** La figure 5 montre une vue en coupe, obtenue par microscope électronique à balayage (MEB), d'une tige 1 en molybdène revêtue de la composition de l'exemple cité ci-dessus, après traitement thermique. La solution aboutit à un revêtement multicouche métal/céramique.

**[0122]** Sur cette figure 5, on peut voir la tige 1 en molybdène, une couche 3 continue formée de différents alliages, dont au moins un issu de la réactivité entre la pièce 1, la charge active (ici l'aluminium) et la céramique 4 issue de la conversion du polymère précéramique.

**[0123]** La partie céramique 4 est constituée d'une couche inférieure à 50 microns de compositions hétérogène : la matrice est constituée d'oxycarbure de silicium (Si-O-C) issue de la conversion du polymère précéramique en

céramique. La couche comporte également des inclusions d'aluminium (résidu de la charge active de la formulation n'ayant pas réagi car trop loin de la tige), du carbone libre (produit de décomposition du polymère précéramique), de la silice (idem) et possiblement de polysiloxane si la conversion du polymère précéramique initial n'est pas complète.

**[0124]** Sur la figure 6 qui est une vue rapprochée de la figure 5, on peut voir que la couche 3 du revêtement est composée de trois phases d'alliages principales (listées de la tige 1 vers l'extérieur) :

- une couche continue 3a de solution solide d'aluminium et de silicium dans le molybdène (<2 microns). La teneur en Al dans cette couche est inférieure à 35% atomique et la teneur en silicium inférieure à 25% atomique ;
- une couche 3b inférieure à 10 microns d'alliage binaire  $Al_8Mo_3$  issue de la réactivité entre la charge active et le support en molybdène.
- une couche 3c inférieure à 10 microns d'alliage ternaire  $Mo(Si,Al)_2$  dont le silicium provient de l'atmosphère de la pyrolyse du polymère précéramique et/ou de ses produits de décompositions siliciés.

**[0125]** On a également préparé une composition de traitement 2 comprenant, par rapport à sa masse totale :

- 17% en masse de solvant acétone,
- 25% en masse de SILRES MK® (polymère précéramique de polysiloxane, présentant un taux de conversion théorique en céramique en dioxyde de silicium  $SiO_2$  ou en oxycarbure de silicium  $Si-O-C$  de 80% en masse),
- 58% en masse d'aluminium (charge active), dont la granulométrie est inférieure à 20 microns.

**[0126]** Dans cet autre exemple, le ratio massique de charge active/polymère précéramique supérieur à 2 (ici 58/25 soit 2,32).

**[0127]** La pièce 1 en molybdène ou en alliage de molybdène est introduite dans la composition de traitement 2 à la vitesse de 10 mm/min, maintenue 30 secondes dans la formulation, puis sortie à une vitesse de 10 mm/min.

**[0128]** La figure 7 montre une vue en coupe, obtenue par microscope électronique à balayage (MEB), d'une tige 1 en molybdène revêtue, après quatre trempages successifs avec séchage à l'air chaud intermédiaires suivi d'un traitement thermique identique à celui de l'exemple 1.

**[0129]** La partie céramique 4 constituée d'oxycarbure de silicium ( $Si-O-C$ ) d'épaisseur inférieure à 40  $\mu m$  a été retirée par action mécanique (sablage).

**[0130]** La couche 3 du revêtement est composée de trois phases d'alliages principales (listées de la tige 1 vers l'extérieur) :

- une couche continue 3a de solution solide d'aluminium et de silicium dans le molybdène (<2 microns). La teneur en Al dans cette couche est inférieure à 35% atomique et la teneur en silicium inférieure à 25% atomique ;
- une couche 3b inférieure à 15 microns d'alliage binaire  $Al_8Mo_3$  issue de la réactivité entre la charge active et le support en molybdène.
- une couche 3c comprise entre 10 et 25 microns d'alliage ternaire  $Mo(Si,Al)_2$  dont le silicium provient de l'atmosphère de la pyrolyse du polymère précéramique et/ou de ses produits de décompositions siliciés.

## Revendications

1. Procédé de revêtement d'une pièce en alliage réfractaire (1), notamment à base de molybdène, comprenant des étapes :

- d'enduction d'au moins une zone de ladite pièce, à l'aide d'une composition de traitement (2) comprenant au moins un type de polymère précéramique, un solvant et au moins une charge active,

- de traitement thermique de la pièce (1) enduite de la composition de traitement (2), ce traitement thermique permettant de convertir au moins partiellement le polymère précéramique pour former une couche de céramique (4), ladite charge active étant choisie pour former par diffusion solide ou liquide, à la surface de ladite pièce en alliage réfractaire (1), au moins un alliage à minima ternaire résultant de la co-réactivité de cette charge active avec la pièce en alliage réfractaire et le polymère précéramique, cet alliage à minima ternaire formant une couche continue (3) entre la surface de la pièce en alliage réfractaire (1) et la couche de céramique (4) obtenue par conversion,

et le traitement thermique étant conduit de façon à former cette couche continue (3) d'alliage à minima ternaire, qui protège ladite pièce en alliage réfractaire de l'oxydation,

**caractérisé en ce que** ladite composition de traitement (2) comprend, par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 40% et 66% d'au moins une charge active, et **en ce que** le ratio massique charge active/polymère précéramique est supérieur ou égal à 2.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite composition de traitement (2) comprend, par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 45% et 60% d'au moins une charge active et **en ce que** le ratio massique charge active/polymère précéramique est compris entre 2 et 3.
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ladite composition de traitement (2) comprend, par rapport à sa masse totale, une proportion massique comprise entre 55% et 60% d'au moins une charge active et **en ce que** le ratio massique charge active/polymère précéramique est comprise entre 2 et 2,5.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ladite au moins une charge active est choisie parmi une poudre de silicium, une poudre d'aluminium, une poudre de fer, une poudre de cuivre, une poudre de cobalt, une poudre de nickel, une poudre de lanthane, une poudre de germanium, une poudre de zirconium, une poudre de chrome, une poudre de titane, une poudre d'hafnium, une poudre de lanthane et une poudre de rhénium.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le polymère précéramique est choisi parmi les siloxanes, les polysiloxanes à haut rendement de céramisation qui se convertissent en silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou en oxycarbure de silicium ( $\text{Si-O-C}$ ) par pyrolyse, les polysilazanes ou les polycarbosilanes.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la composition de traitement (2) comprend en outre des charges dites passives, configurées pour moduler le coefficient de dilatation thermique de la couche (3) d'alliage à minima ternaire, de manière à avoir un écart entre le coefficient de dilatation thermique de la pièce en alliage réfractaire et le coefficient de dilatation thermique de la couche (3) d'alliage à minima ternaire inférieur à  $3.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le procédé comprend au moins une première étape d'enduction et une deuxième étape d'enduction consécutives, et au moins une étape de traitement thermique réalisée entre deux étapes d'enduction consécutives, l'étape de traitement thermique étant une étape de réticulation du ou des polymères précéramiques, configurée pour générer un réseau polymère infusible capable de supporter les étapes ultérieures de la pyrolyse, la deuxième étape d'enduction étant appliquée pour obtenir une couche de composition de traitement (2) plus épaisse.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la composition de traitement (2) mise en oeuvre lors de la deuxième étape d'enduction présente une viscosité inférieure à la viscosité de la composition de traitement (2) utilisée lors de la première étape d'enduction.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 ou 8, dans lequel l'étape de réticulation est réalisée en présence d'air à une température supérieure ou égale à la température de réticulation la plus élevée parmi les différentes températures de réticulation des différentes espèces de polymère précéramique de la solution de traitement (2).
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermique comprend les étapes de :
  - réticulation à une première température configurée pour évaporer le solvant et accélérer ainsi la réticulation,
  - conversion réalisée à une deuxième température, supérieure à la première, configurée pour convertir le polymère en céramique et éliminer les espèces organiques, de manière à obtenir une céramique ayant une structure amorphe,
  - structuration réalisée à une troisième température, supérieure à la deuxième, configurée pour convertir la céramique de structure amorphe, en céramique ayant une structure cristalline.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'étape de traitement thermique est réalisée sous atmosphère contrôlée de manière à éviter l'oxydation de la pièce en alliage réfractaire (1), tout en ayant une pression partielle d'oxygène suffisante pour assurer la conversion du polymère précéramique en céramique oxycarbure ou en céramique oxyde.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la couche de céramique (4) obtenue par conversion est retirée après le traitement thermique, par action mécanique ou chimique pour ne laisser que la couche (3) d'alliage à minima ternaire.
13. Pièce en alliage réfractaire (1) notamment à base de molybdène, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par le procédé de revêtement selon l'une des revendications 1 à 12 et **en ce qu'elle** est revêtue d'une couche continue (3) d'au moins un alliage à minima ternaire résultant de la co-réactivité de la charge active avec la pièce en alliage réfractaire et le poly-

mère précéramique, et d'une couche de céramique (4), la couche continue (3) d'au moins un alliage à minima ternaire étant disposée entre la pièce en alliage réfractaire (1) et la couche de céramique (4).

14. Pièce en alliage réfractaire selon la revendication 13, **caractérisée en ce qu'**elle est un noyau de fonderie en alliage réfractaire.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines Teils aus einer feuerfesten Legierung (1), insbesondere auf Molybdänbasis, das folgende Schritte umfasst:

- Beschichtung mindestens eines Bereichs des Teils mit einer Behandlungszusammensetzung (2), die mindestens einen Typ eines präkeramischen Polymers, ein Lösungsmittel und mindestens einen aktiven Füllstoff umfasst,

- Wärmebehandlung des mit der Behandlungszusammensetzung (2) beschichteten Teils (1), wobei diese Wärmebehandlung erlaubt, das präkeramische Polymer zumindest teilweise umzuwandeln, um eine Keramischicht (4) zu bilden,

wobei der aktive Füllstoff gewählt ist, um durch feste oder flüssige Diffusion an der Oberfläche des Teils aus einer feuerfesten Legierung (1) mindestens eine mindestens ternäre Legierung zu bilden, die aus der gemeinsamen Reaktivität dieses aktiven Füllstoffs mit dem Teil aus einer feuerfesten Legierung und dem präkeramischen Polymer resultiert, wobei diese mindestens ternäre Legierung eine durchgehende Schicht (3) zwischen der Oberfläche des Teils aus einer feuerfesten Legierung (1) und der durch Umwandlung erhaltenen Keramischicht (4) bildet,

und die Wärmebehandlung derart durchgeführt wird, dass diese durchgehende Schicht (3) aus mindestens ternärer Legierung gebildet wird, die das Teils aus einer feuerfesten Legierung vor Oxidation schützt,

**dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungszusammensetzung (2) in Bezug auf ihre Gesamtmasse einen Massenanteil zwischen 40 % und 66 % mindestens eines aktiven Füllstoffs umfasst

und dass das Massenverhältnis aktiver Füllstoff/präkeramisches Polymer größer oder gleich 2 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungszusammensetzung (2) in Bezug auf ihre Gesamtmasse einen Massenanteil zwischen 45 % und 60 % mindestens

eines aktiven Füllstoffs umfasst und dass das Massenverhältnis aktiver Füllstoff/präkeramisches Polymer zwischen 2 und 3 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungszusammensetzung (2) in Bezug auf ihre Gesamtmasse einen Massenanteil zwischen 55 % und 60 % mindestens eines aktiven Füllstoffs umfasst und dass das Massenverhältnis aktiver Füllstoff/präkeramisches Polymer zwischen 2 und 2,5 liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine aktive Füllstoff aus einem Siliziumpulver, einem Aluminiumpulver, einem Eisenpulver, einem Kupferpulver, einem Kobaltpulver, einem Nickelpulver, einem Lanthanpulver, einem Germaniumpulver, einem Zirkoniumpulver, einem Chrompulver, einem Titanpulver, einem Hafniumpulver, einem Lanthanpulver und einem Rheniumpulver ausgewählt ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das präkeramische Polymer aus den Siloxanen, den Polysiloxanen mit hohem Keramisierungsgrad, die sich durch Pyrolyse in Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Siliziumoxycarbid ( $\text{Si-O-C}$ ) umwandeln, den Polysilazanen oder den Polycarbosilanen ausgewählt ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Behandlungszusammensetzung (2) ferner als passiv bezeichnete Füllstoffe umfasst, die ausgelegt sind, um den Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht (3) aus mindestens ternärer Legierung derart zu modulieren, dass die Differenz zwischen dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des Teils aus einer feuerfesten Legierung und dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht (3) aus mindestens ternärer Legierung kleiner als  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mindestens einen ersten Beschichtungsschritt und einen zweiten Beschichtungsschritt nacheinander und mindestens einen Wärmebehandlungsschritt, der zwischen zwei aufeinanderfolgenden Beschichtungsschritten durchgeführt wird, umfasst, wobei der Wärmebehandlungsschritt ein Vernetzungsschritt des oder der präkeramischen Polymere ist, der ausgelegt ist, um ein unschmelzbares Polymernetzwerk zu erzeugen, das imstande ist, den nachfolgenden Pyrolyseschritten standzuhalten, wobei der zweite Beschichtungsschritt durchgeführt wird, um eine dickere Behandlungszusammensetzungsschicht (2) zu erhalten.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die beim zweiten Beschichtungsschritt verwendete Behandlungszusammensetzung (2) eine niedrigere Viskosität aufweist als die beim ersten Beschichtungsschritt verwendete Behandlungszusammensetzung (2). 5
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei der Vernetzungsschritt in Gegenwart von Luft bei einer Temperatur durchgeführt wird, die höher oder gleich der höchsten Vernetzungstemperatur unter den verschiedenen Vernetzungstemperaturen der verschiedenen präkeramischen Polymerspezies der Behandlungslösung (2) ist. 10
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wärmebehandlungsschritt die folgenden Schritte umfasst: 15
- Vernetzung bei einer ersten Temperatur, die ausgelegt ist, um das Lösungsmittel zu verdampfen und dadurch die Vernetzung zu beschleunigen, 20
  - Umwandlung, die bei einer zweiten Temperatur über der ersten durchgeführt wird, die ausgelegt ist, um das Polymer in Keramik umzuwandeln und die organischen Spezies zu entfernen, so dass eine Keramik mit einer amorphen Struktur erhalten wird, 25
  - Strukturierung, die bei einer dritten Temperatur über der zweiten durchgeführt wird, die ausgelegt ist, um die Keramik mit amorpher Struktur in eine Keramik mit kristalliner Struktur umzuwandeln. 30
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wärmebehandlungsschritt unter kontrollierter Atmosphäre derart durchgeführt wird, dass die Oxidation des Teils aus einer feuerfesten Legierung (1) vermieden wird, während ein ausreichender Sauerstoffpartialdruck vorhanden ist, um die Umwandlung des präkeramischen Polymers in Oxycarbidkeramik oder Oxidkeramik sicherzustellen. 35 40
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durch Umwandlung erhaltene Keramikschicht (4) nach der Wärmebehandlung durch mechanische oder chemische Einwirkung entfernt wird, damit nur die Schicht (3) aus mindestens ternärer Legierung verbleibt. 45 50
13. Teil aus einer feuerfesten Legierung (1), insbesondere auf Molybdänbasis, **dadurch gekennzeichnet, dass** es durch das Beschichtungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt wird und dass es mit einer durchgehenden Schicht (3) aus mindestens einer mindestens ternären Legie-

rung, die aus der gemeinsamen Reaktivität des aktiven Füllstoffs mit dem Teil aus einer feuerfesten Legierung und dem präkeramischen Polymer resultiert, und einer Keramikschicht (4) bedeckt ist, wobei die durchgehende Schicht (3) aus mindestens einer mindestens ternären Legierung zwischen dem Teil aus einer feuerfesten Legierung (1) und der Keramikschicht (4) angeordnet ist.

14. Teil aus einer feuerfesten Legierung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um einen Gießereikern aus einer feuerfesten Legierung handelt. 15

## Claims

1. A method for coating a refractory alloy part (1), in particular based on molybdenum, comprising the steps of:
- coating at least one zone of said part, using a treatment composition (2) comprising at least one type of preceramic polymer, a solvent and at least one active filler, 25
  - heat treatment of the part (1) coated with the treatment composition (2), this heat treatment allowing to at least partially convert the preceramic polymer to form a ceramic layer (4), said active filler being chosen so as to form, by solid or liquid diffusion, on the surface of said refractory alloy part (1), at least one alloy which is at least ternary resulting from the co-reactivity of this active filler with the refractory alloy part and the preceramic polymer, this at least ternary alloy forming a continuous layer (3) between the surface of the refractory alloy part (1) and the ceramic layer (4) obtained by conversion, and the heat treatment being carried out so as to form this continuous layer (3) of at least ternary alloy, which protects said refractory alloy part from oxidation, 30
- characterised in that** said treatment composition (2) comprises, relative to its total mass, a mass proportion of between 40% and 66% of at least one active filler, and **in that** the active filler/preceramic polymer mass ratio is greater than or equal to 2.
2. The method according to claim 1, **characterized in that** said treatment composition (2) comprises, relative to its total mass, a mass proportion of between 45% and 60% of at least one active filler and **in that** the active filler/preceramic polymer mass ratio is between 2 and 3. 55
3. The method according to claim 1, **characterized in that** said treatment composition (2) comprises, re-

lative to its total mass, a mass proportion of between 55% and 60% of at least one active filler and **in that** the active filler/preceramic polymer mass ratio is between 2 and 2.5.

4. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** said at least one active filler is chosen from a silicon powder, an aluminium powder, an iron powder, a copper powder, a cobalt powder, a nickel powder, a lanthanum powder, a germanium powder, a zirconium powder, a chromium powder, a titanium powder, a hafnium powder, a lanthanum powder and a rhenium powder.

5. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the preceramic polymer is chosen from siloxanes, polysiloxanes with a high ceramization yield which are converted to silica ( $\text{SiO}_2$ ) or to silicon oxycarbide ( $\text{Si-O-C}$ ) by pyrolysis, polysilazanes or polycarbosilanes.

6. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the treatment composition (2) furthermore comprises so-called passive filters, configured to modulate the coefficient of thermal expansion of the at least ternary alloy layer (3), so as to have a difference between the coefficient of thermal expansion of the refractory alloy part and the coefficient of thermal expansion of the at least ternary alloy layer (3) of less than  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

7. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the process comprises at least a first coating step and a second coating step which are consecutive, and at least one heat treatment step carried out between two consecutive coating steps, the heat treatment step being a step of crosslinking the preceramic polymer or polymers, configured to generate an infusible polymer network capable of withstanding the subsequent steps of pyrolysis, the second coating step being applied to obtain a thicker layer of treatment composition (2).

8. The method according to claim 7, wherein the treatment composition (2) used during the second coating step has a lower viscosity than the viscosity of the treatment composition (2) used in the first coating step.

9. The method according to one of claims 7 or 8, wherein the crosslinking step is carried out in the presence of air at a temperature greater than or equal to the highest crosslinking temperature among the different crosslinking temperatures of the different species of preceramic polymer in the treatment solution (2).

10. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the heat treatment step comprises the steps of :

- crosslinking at a first temperature configured to evaporate the solvent and thus accelerate the crosslinking,
- conversion carried out at a second temperature, higher than the first, configured to convert the polymer into ceramic and eliminate the organic species, so as to obtain a ceramic having an amorphous structure,
- structuring carried out at a third temperature, higher than the second, configured to convert the ceramic with an amorphous structure into a ceramic with a crystalline structure.

11. The method according to one of the preceding claims, **characterized in that** the heat treatment step is carried out in a controlled atmosphere so as to avoid oxidation of the refractory alloy part (1), while having a sufficient partial pressure of oxygen to ensure conversion of the preceramic polymer into oxycarbide ceramic or oxide ceramic.

12. The method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the ceramic layer (4) obtained by conversion is removed after the heat treatment, by mechanical or chemical action, to leave only the layer (3) of the at least ternary alloy.

13. A refractory alloy part (1), in particular based on molybdenum, **characterized in that** it is obtained by the coating method according to one of claims 1 to 12 and **in that** it is coated with a continuous layer (3) of at least one alloy which is at least ternary resulting from the co-reactivity of the active filler with the refractory alloy part and the preceramic polymer, and with a ceramic layer (4), the continuous layer (3) of at least one alloy which is at least ternary being disposed between the refractory alloy part (1) and the ceramic layer (4).

14. The refractory alloy part according to claim 13, **characterised in that** it is a refractory alloy foundry core.

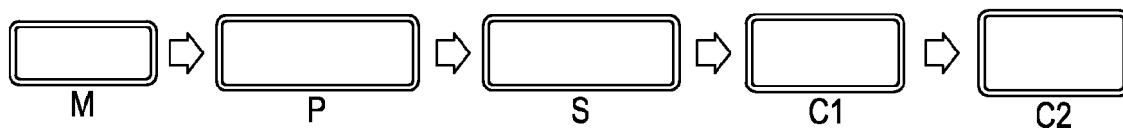


FIG. 1

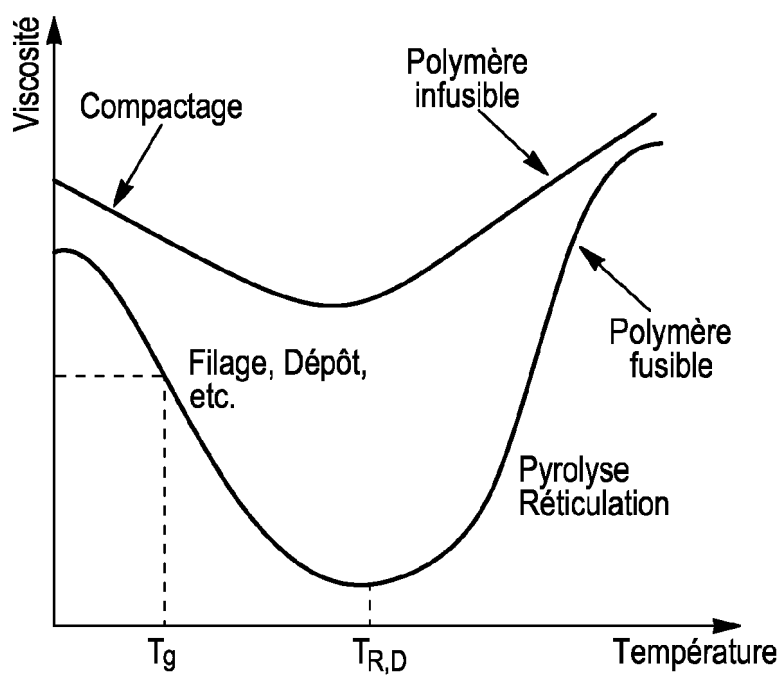


FIG. 2

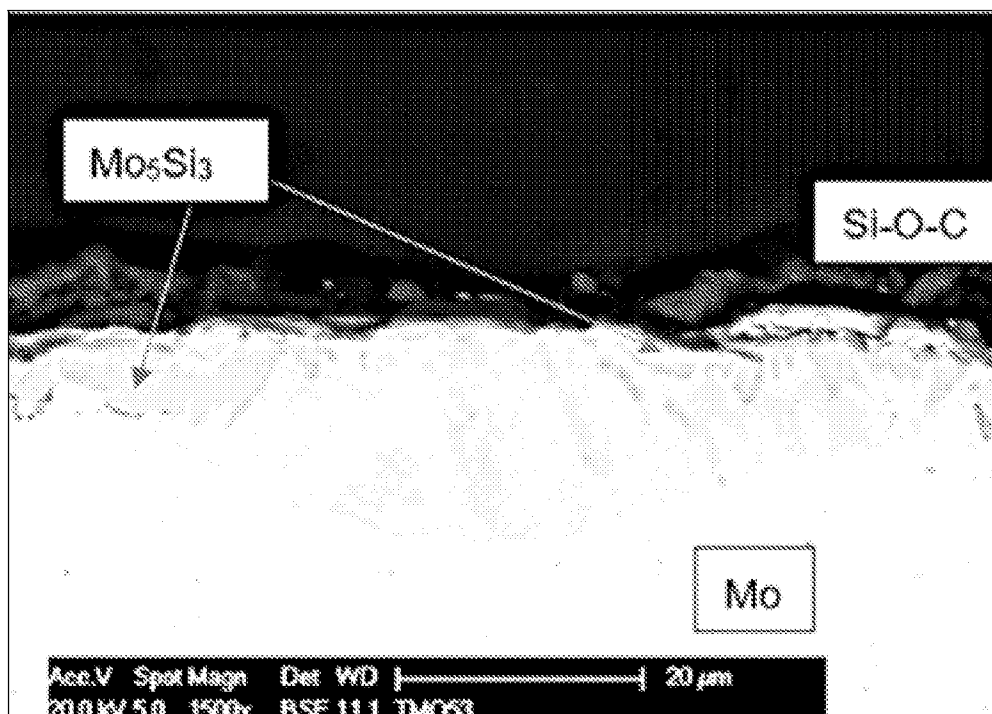


FIG. 3

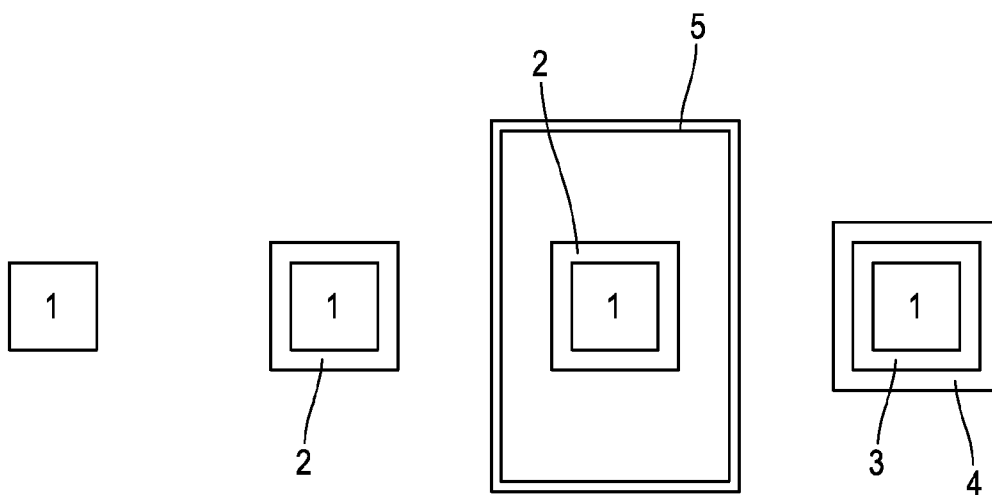


FIG. 4

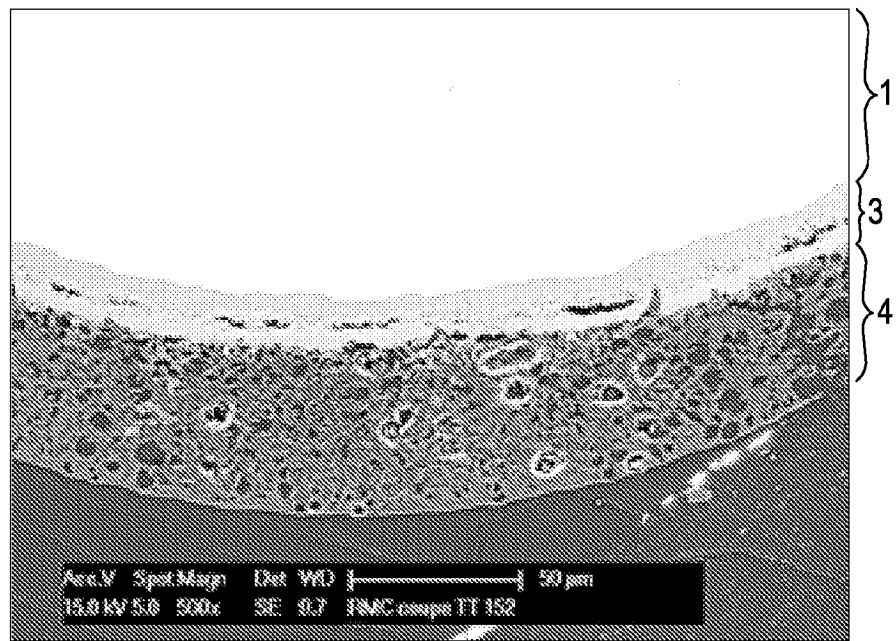


FIG. 5

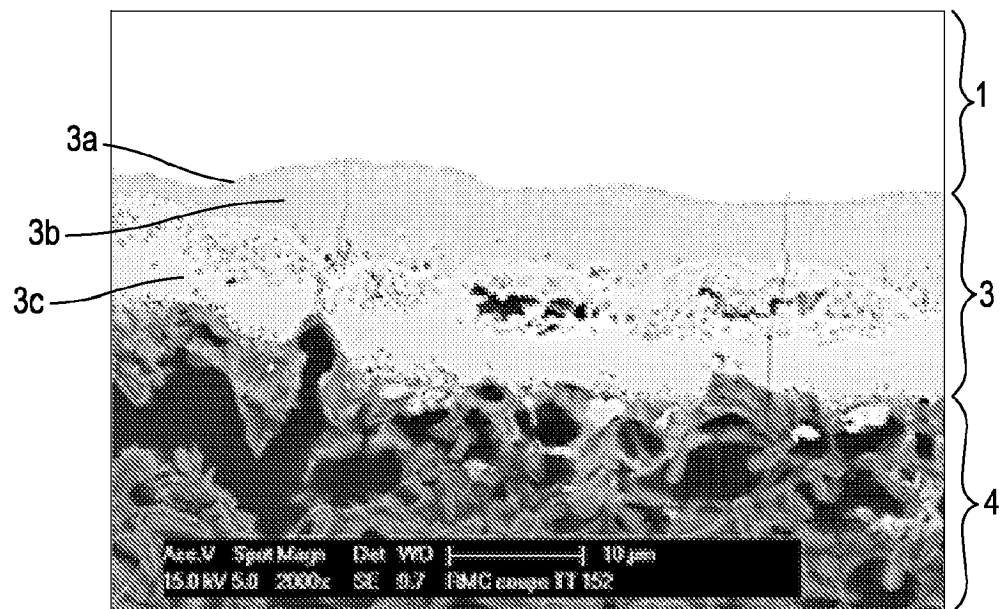


FIG. 6

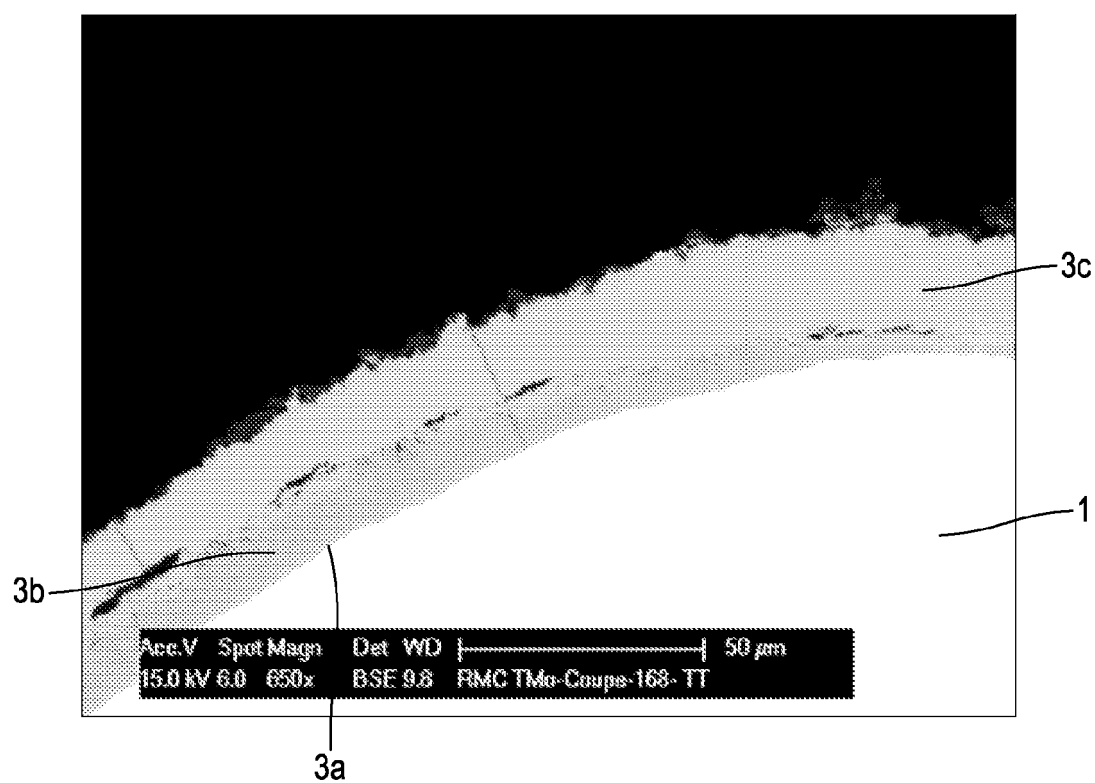


FIG. 7

**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**

- FR 3084894 [0024]
- US 5043014 A [0071]

**Littérature non-brevet citée dans la description**

- **P. GREIL.** Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, vol. 78, 835-48 [0023]