

WO 2011/012818 A1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
3 février 2011 (03.02.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2011/012818 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C25D 9/08 (2006.01) C23C 4/10 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01) H01M 8/12 (2006.01)
F01D 5/28 (2006.01) F02D 41/14 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)

(74) Mandataires : CARDY, Sophie et al.; CABINET BEAU DE LOMENIE, 158 rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051613

(22) Date de dépôt international :
29 juillet 2010 (29.07.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0955368 30 juillet 2009 (30.07.2009) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
SNECMA [FR/FR]; 2 Boulevard du Général Martial Valin, F-75015 Paris (FR). UNIVERSITE DE LA ROCHELLE [FR/FR]; 23 avenue Albert Einstein, F-17071 La Rochelle Cedex 09 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : PEDRAZA DIAZ, Fernando [ES/FR]; 73 avenue Robespierre, F-17000 La Rochelle (FR). BOUCHAUD, Baptiste [FR/FR]; Les Grands Puydossus, F-16220 St Sornin (FR). BALMAIN, Josseline [FR/FR]; 32 avenue Amerigo Vespucci, F-17000 La Rochelle (FR). BONNET, Gilles [FR/FR]; 168 avenue du Cimetière, F-17000 La Rochelle (FR). MENUY, Justine [FR/FR]; 5 rue Jeanne d'Arc, F-86100 Chatellerault (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : PART COMPRISING A SUBSTRATE SUPPORTING A CERAMIC COATING LAYER

(54) Titre : PIÈCE COMPORTANT UN SUBSTRAT PORTANT UNE COUCHE DE REVÊTEMENT CÉRAMIQUE

(57) Abstract : The invention relates to a part comprising a substrate formed from an electronically conducting material and, over at least a portion of the surface of the substrate, a coating comprising a ceramic coating layer. Characteristically, said coating layer is based on cerium oxides and said coating layer has an oxygen vacancy concentration of $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ or higher. Application to parts intended for use at high temperature, in particular in the aeronautical field.

(57) Abrégé : L'invention concerne une pièce comportant un substrat formé dans un matériau conducteur des électrons et, sur au moins une partie de la surface du substrat, un revêtement comportant une couche de revêtement céramique. De façon caractéristique, ladite couche de revêtement est formée d'une base d'oxydes de cérium et en ladite couche de revêtement présente une concentration en lacunes d'oxygène supérieure ou égale à $1.10^{17}/\text{cm}^3$. Application à des pièces destinées à des applications à haute température, en particulier dans le domaine aéronautique.

Pièce comportant un substrat portant une couche de revêtement céramique

La présente invention concerne une pièce comportant un substrat formé dans un matériau conducteur des électrons et, sur au moins une partie de la surface du substrat, un revêtement comportant une couche de revêtement céramique. En particulier, l'invention concerne une pièce destinée à des applications à haute température, en particulier dans le domaine aéronautique.

Une telle couche de revêtement céramique est notamment utilisée en particulier à titre de barrière thermique : grâce aux propriétés d'isolation thermique (très faible conductivité thermique), il est possible d'abaisser la température de fonctionnement du substrat sous-jacent d'un gradient de température qui peut dépasser 100°C.

Par ailleurs, des couches métalliques sont utilisées, soit seules soit comme sous-couche entre le substrat et la couche de revêtement céramique, pour leurs propriétés de résistance à la corrosion par oxydation à chaud, en particulier lorsque ces couches métalliques comportent de l'aluminium qui engendre par oxydation une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ protectrice notamment sous conditions de faible pression partielle de dioxygène et/ou à de températures supérieures à 1000°C sous pression atmosphérique. On peut en particulier mentionner les couches d'aluminires et d'alliages de type MCrAlY, M étant un métal choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer ou un mélange de ces métaux. Une telle oxydation s'effectue notamment de façon naturelle à l'air à des températures élevées.

On connaît à l'heure actuelle plusieurs méthodes pour fabriquer de telles couches céramiques ou métalliques.

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (dénommée CVD) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Elle présente l'avantage d'être relativement économique et de permettre une distribution homogène ainsi qu'un contrôle de l'épaisseur de la couche de revêtement. Par contre, cette méthode de fabrication utilise des espèces polluantes (précurseurs/activateurs) et nécessite un traitement ultérieur de ces déchets. En outre, les températures d'élaboration sont relativement élevées et le temps de fabrication de la couche de revêtement est de l'ordre de plusieurs heures, au moins trois

heures, pour des applications à des pièces thermomécaniques dans des domaines tels que l'aéronautique.

Les couches de revêtement déposées sur des substrats selon cette technique sont classiquement des couches d'aluminures. Pour améliorer la durée de vie et les performances des substrats avec leurs couches de revêtement, on a proposé en particulier d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxydes protecteurs par platinisation des couches d'aluminures. Cependant, le platine est une matière première très onéreuse et la platinisation induit un certain nombre d'opérations supplémentaires avant l'aluminisation, ce qui augmente davantage les coûts de production.

Les techniques de projection thermique consistent en l'envoi d'un gaz vecteur servant à accélérer et transporter jusqu'au substrat de fines particules (typiquement 5 à 100 micromètres) qui peuvent être à l'état liquide, pâteux voir solide. Ce gaz vecteur peut être aussi source enthalpique, permettant de chauffer ces particules jusqu'au point de fusion (notamment dans le cas de la projection plasma). De manière générale, les techniques de projection sont directionnelles, c'est-à-dire qu'elles envoient un jet suivant un axe linéaire, de sorte que cette technique nécessite la mise en œuvre de systèmes automatisés ou des post-traitements coûteux destinés à projeter et/ou égaliser la couche projetée sur toutes les parties d'un substrat de forme géométrique complexe. En outre, cette technique de projection utilise des poudres fabriquées par des procédés polluants, en particulier par atomisation sous vide.

Les couches de revêtement déposées sur des substrats selon cette technique sont classiquement des couches MCrAlY, par exemple FeCrAlY, CoCrAlY ou NiCoCrAlY. Ces éléments nécessitent, pour être déposés, d'être thermiquement et chimiquement compatibles avec le substrat.

On connaît également la technique d'ajout d'éléments réactifs sous forme métallique à la surface d'un alliage ou d'un revêtement par implantation ionique. Cette technique, relativement coûteuse, nécessite l'emploi d'un accélérateur de particules et d'une enceinte sous vide, ce qui limite la taille des pièces/substrats pouvant être implantées et ne permet

qu'un dopage superficiel, de l'ordre de 0,05 à 0,5 µm. La géométrie des pièces/substrats doit aussi être simple, essentiellement plane.

Il est également possible de former cette couche en appliquant une suspension aqueuse ou organique (« *slurry* » ou sol-gel) formant une peinture qui peut être appliquée au pinceau, à la brosse, ou bien en immergeant les pièces (« *dipping* ») et qui est ensuite vaporisée. Cependant, dans ce cas, on utilise des liants, notamment organiques, qui libèrent des éléments volatiles éventuellement nocifs. En outre, afin d'obtenir une épaisseur suffisante pour la couche de revêtement, il est nécessaire de réaliser l'application de la suspension à plusieurs reprises successives, ce qui engendre un procédé relativement long à mettre en œuvre compte-tenu des étapes de séchage intermédiaires. De plus, il est difficile d'appliquer de façon homogène une telle suspension sur des pièces de forme complexe.

Les revêtements protecteurs proposés sont la plupart du temps coûteux, relativement polluants et présentent une durée de vie limitée avec l'accroissement des températures en service.

La présente invention a pour objectif de proposer un revêtement alternatif qui permette de former une barrière thermique et/ou un revêtement protecteur contre les phénomènes d'oxydation à chaud.

On cherche également à proposer un revêtement qui présente de bonnes propriétés d'adhérence.

Un autre objectif est de proposer un revêtement qui présente des propriétés de captation d'espèces nocives et polluantes qui permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre.

A cet effet, l'invention concerne une pièce comportant un substrat formé dans un matériau conducteur des électrons et, sur au moins une partie de la surface du substrat, un revêtement comportant une couche de revêtement céramique, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement est formée d'une base d'oxydes de cérium et en ce que ladite couche de revêtement présente une concentration en lacunes d'oxygène supérieure ou égale à $1.10^{17}/\text{cm}^3$.

Par l'expression « base d'oxydes de cérium », on entend que la couche de céramique présente comme constituant majoritaire, et éventuellement unique, des oxydes de cérium, et en particulier Ce_2O_3 et/ou CeO_2 .

A titre complémentaire et optionnel, ce ou ces oxyde de cérium, sont dopés et/ou stabilisés par au moins un autre oxyde d'élément de terre rare parmi les oxydes de lanthanide, d'yttrium, de zirconium et d'hafnium.

5 Parmi les lanthanides, on choisit de préférence le lanthane et/ou le gadolinium, mais il est possible d'utiliser également l'un parmi les autres lanthanides, à savoir praséodyme, néodyme, prométhium, samarium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium et lutécium.

10 Une telle couche de revêtement céramique à base d'oxydes de cérium permet de réaliser un revêtement formant une barrière thermique et capable d'apporter une protection contre les phénomènes d'oxydation.

En effet, la présence d'un nombre important de lacunes d'oxygène permet d'accéder à une bonne résistance à l'oxydation à haute 15 température.

Notamment, une telle couche de revêtement céramique peut constituer à elle seule, sans dépôt préalable d'une sous-couche de liaison métallique, un revêtement complet.

De préférence, la concentration en lacunes d'oxygène de la 20 couche de revêtement est supérieure ou égale à $10.10^{20}/\text{cm}^3$.

Selon une disposition préférentielle, ladite couche de revêtement présente une pluralité de fissures débouchant à sa surface. Cette caractéristique donne une apparence morphologique de « boue séchée » de la surface de la couche de revêtement.

25 Par exemple, la distance entre deux fissures voisines est comprise entre 5 et 50 μm . De préférence, lesdites fissures présentent une largeur comprise entre 1 et 25 μm .

En effet, la présence de ces fissures permet un accès limité à l'oxygène environnant, à travers la couche de revêtement, jusqu'au 30 substrat, et elle accentue la réduction de la conductivité thermique de la couche de revêtement.

Selon une disposition préférentielle, ladite couche de revêtement présente une épaisseur d'au moins 5 μm et d'au plus 100 μm .

Par ailleurs, de préférence, ladite couche de revêtement 35 comprend :

- entre 0,5 et 35 % atomique d'oxydes de cérium,

- entre 0,5 et 75 % atomique d'oxygène,
- entre 0,5 et 30 % atomique d'azote.

Selon une autre disposition préférentielle, la couche de revêtement comporte, outre une majorité d'oxyde de cérium un seul, deux 5 ou davantage d'oxydes supplémentaires parmi le groupe comprenant les oxydes de lanthanides, d'yttrium, de zirconium et d'hafnium.

De préférence, ledit substrat est formé dans un matériau appartenant au groupe comprenant les superalliages, les superalliages à base de nickel, les superalliages à base de cobalt, le titane et ses alliages, 10 les composés intermétalliques à base d'aluminiures et/ou de siliciures, les composites à matrice métallique, les composites à matrice céramique et les composites à matrice organique.

Si le substrat est à base d'aluminiure(s), on choisit en particulier l'un des aluminiures suivants, ou un mélange d'entre eux : aluminiure de 15 nickel, de cobalt, de fer, de titane, de ruthénium ou de platine. Si le substrat est à base de siliciure(s), on choisit en particulier l'un des siliciures suivants, ou un mélange d'entre eux : siliciure de molybdène ou de fer.

Selon une disposition avantageuse, ledit substrat comporte de 20 l'aluminium et en ce que le revêtement comporte, entre le substrat et la couche de revêtement, une couche d'alumine.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit et qui se réfère aux dessins annexés sur lesquels :

25 - la figure 1 représente schématiquement un montage pouvant être utilisé pour la mise en œuvre d'une méthode de fabrication préférentielle de la couche de revêtement selon l'invention,

30 - les figures 2 à 4 sont des vues micrographiques de la surface d'une couche de revêtement obtenue selon la méthode de fabrication préférentielle de la couche de revêtement de la présente invention, en utilisant des densités de courant différentes,

35 - les figures 5 et 6 sont des vues micrographiques de la surface d'une couche de revêtement de la présente invention obtenue selon la méthode de fabrication préférentielle, en utilisant des formulations différentes de sels contenus dans l'électrolyte,

- les figures 7 à 9 sont des coupes micrographiques représentant la couche de revêtement déposée à la surface du substrat, respectivement sans traitement thermique, avec un premier traitement thermique et avec un deuxième traitement thermique,

5 - la figure 10 représente le comportement à l'oxydation isotherme, par analyse thermogravimétrique, d'un substrat nu et d'un substrat revêtu selon différentes alternatives, et

10 - la figure 11 représente le comportement à l'oxydation cyclique, par analyse gravimétrique, d'un substrat nu et d'un substrat revêtu selon différentes alternatives.

Selon une possibilité donnée à titre d'exemple préférentiel de méthode de fabrication de la couche de revêtement céramique recouvrant au moins une partie de la surface du substrat formant la pièce, la couche de revêtement est déposée sur le substrat uniquement par un procédé 15 d'électrodéposition cathodique (ou CELD pour « *Cathodic ElectroDeposition* ») entre au moins une cathode et une anode. Il est entendu que le substrat est formé dans un matériau conducteur des électrons et constitue la cathode. Pour obtenir la composition de la couche de revêtement céramique selon l'invention, l'électrolyte comprend au 20 moins un sel de cérium de sorte que par le procédé d'électrodéposition la couche de revêtement est formée d'une base d'oxydes de cérium.

Cette méthode permet de former une couche de revêtement, soit directement sur le substrat constituant le matériau de la pièce, soit sur une sous-couche recouvrant la pièce et constituant alors le substrat à 25 recouvrir.

Il est également possible de ne recouvrir qu'une partie de la surface du substrat, par exemple en utilisant un masque dans la ou les zones sur lesquelles on ne souhaite pas déposer la couche de revêtement, ou bien par électrodéposition locale.

30 Selon une disposition possible, ledit électrolyte comporte au moins deux sels dont du sel de cérium et au moins un autre sel parmi le groupe comprenant les sels de lanthanides, d'yttrium, de zirconium et d'hafnium de sorte que par le procédé d'électrodéposition la couche de revêtement comporte une base d'oxydes de cérium et au moins un autre 35 oxyde parmi le groupe comprenant les oxydes de lanthanides, d'yttrium, de zirconium et d'hafnium.

De cette façon, on réalise la co-déposition d'oxo-hydroxydes de terre rare mixtes en une seule étape (par exemple cérium et lanthane, ou encore cérium et lanthane et gadolinium, etc.).

Une telle méthode de fabrication d'une couche de revêtement 5 selon l'invention est particulièrement écologique et économique (temps court de réalisation, réalisation sous pression atmosphérique évitant les matériels de mise sous vide) par rapport à des techniques de dépôt en phase vapeur ou de projection thermique. De cette façon, il est possible de revêtir des pièces non revêtues jusqu'alors.

10 En outre, la mise en œuvre de cette méthode de fabrication est compatible avec des pièces percées : la géométrie des lignes de courant empêchant tout dépôt significatif dans les trous, en particulier des trous de refroidissement de petite taille qui ne sont ainsi pas obstrués.

15 Egalement, il faut noter que l'emploi d'une telle méthode évite le recours à des produits chimiques dangereux ainsi que la production de déchets toxiques.

L'installation d'électrodéposition 20 pouvant être utilisée comporte une unique cuve 22 remplie d'électrolyte 24 dans lequel est plongée la pièce formant le substrat à recouvrir et qui sert de cathode 26 20 (électrode de travail). Une anode 28 (ou contre-électrode) est également immergée dans l'électrolyte 24. Cette anode 28 est constituée en un matériau chimiquement inerte par rapport au bain électrolytique (électrolyte), par exemple sous la forme d'une grille de platine, et est positionnée de manière à créer des lignes de courant homogènes au 25 niveau du substrat (cathode 26).

Avantageusement, le procédé d'électrodéposition utilise en outre une électrode de référence 30, qui est placée à proximité de la cathode 26, et ce pour minimiser les effets de résistance de l'électrolyte 24 et pour permettre un meilleur contrôle lors de l'électrodéposition. Cette 30 électrode de référence 30 est de préférence constituée d'une électrode au calomel saturée ECS (chlorure mercureux Hg_2Cl_2).

Cette installation d'électrodéposition 20 à trois électrodes permet le suivi in-situ précis de la densité de courant et de la tension simultanément à la réalisation de la couche de revêtement.

Les trois électrodes (cathode 26, anode 28 et l'électrode de référence 30) sont reliées à une source de courant électrique 32 couplée à un système de contrôle et d'acquisition des données 34.

Selon une première alternative, on utilise le mode 5 potentiostatique, dans lequel la source de courant électrique 32 impose entre l'anode 28 et la cathode 26 une tension (potentiel ou voltage). Dans ce cas, la source de courant électrique 32 est un potentiostat et le procédé 10 d'électrodéposition est effectué par application d'une tension entre la cathode 26 et l'anode 28. De préférence, la tension appliquée entre la cathode 26 et l'anode 28 est comprise entre -30 et +30 V (volts), de préférence entre -2,5 et +2,5V.

Selon une deuxième alternative, préférentielle, on utilise le mode galvanostatique, dans lequel la source de courant électrique 32 impose entre l'anode 28 et la cathode 26 une densité de courant. Dans ce 15 cas, la source de courant électrique 32 est un galvanostat et le procédé d'électrodéposition est effectué par application d'une densité de courant entre la cathode 26 et l'anode 28. De préférence, la densité de courant appliquée entre la cathode 26 et l'anode 28 est comprise entre -0,5 et -5 mA/cm² (milliampère par centimètre carré), de préférence entre -0,5 et 20 -2 mA/cm².

L'électrolyte contient la (ou les) espèces à déposer sur la cathode, sous la forme de sels dissous dans cet électrolyte 24. L'application d'une densité de courant ou d'un potentiel électrique permet la réduction des espèces avec lesquelles on va former la couche de 25 revêtement de céramique à l'interface (couche de diffusion) entre le volume d'électrolyte et la surface de la cathode 26 (substrat).

On peut obtenir des caractéristiques homogènes ou en gradient dans l'épaisseur du dépôt (composition, microstructure, caractéristiques cristallographiques....).

Les sels sont composés d'une ou de plusieurs espèces 30 anioniques et/ou cationiques, en particulier de nitrates, de sulfates, de chlorures ou d'acétate, avec une préférence pour les nitrates. Ainsi, de préférence, l'électrolyte comprend des sels de nitrate, en particulier de nitrate de cérium, en concentration supérieure ou égale à 0,05 mole par 35 litre. On peut prévoir des sels de nitrate en concentration supérieure ou égale à 0,1 mole par litre.

La ou les espèces cationiques de la couche de revêtement électrodeposité comportent toute combinaison incluant le cérium de façon majoritaire, à savoir essentiellement ou uniquement une espèce à base de cérium ou et éventuellement une ou plusieurs autres espèces appartenant 5 au groupe formé des espèces de la série des lanthanides, de l'yttrium, du zirconium et de l'hafnium. L'utilisation du lanthane ou du gadolinium est également privilégiée.

Cet électrolyte 24 présente une composition et une concentration qui est dépendante de la quantité de sel dissout dans le 10 solvant. En particulier, l'électrolyte 24 présente une forte conductivité ionique, entre 25 et 1000 mS.m²/mol⁻¹ (millisiemens mètre carré par mole), de préférence entre 150 et 500 mS.m²/mol⁻¹.

L'électrolyte 24 est une solution relativement concentrée d'un 15 ou plusieurs sels contenant essentiellement des sels de cérium et éventuellement un ou plusieurs autres sels parmi les lanthanides et/ou l'yttrium et/ou le zirconium et/ou l'hafnium. Ainsi, on prévoit une concentration totale de l'électrolyte 24 comprise entre 0,05 et 5 moles par litre.

De préférence, les sels de cérium (seuls ou en présence de sels 20 de lanthanides, d'yttrium, de zirconium et d'hafnium) se présentent initialement dans l'électrolyte à une concentration comprise entre 0,05 et 5 moles par litre, de préférence entre 0,1 et 0,3 moles par litre.

Le solvant de l'électrolyte 24 est à base aqueuse ou une solution alcoolique (éthanol) ou encore à base de cétone, d'ester ou d'aldéhyde, ou 25 bien un mélange entre deux d'entre eux. On préfère un électrolyte avec un solvant à base aqueuse qui est moins polluant et plus facile à régénérer.

De préférence, la température de l'électrolyte 24 est comprise entre 4°C et 100°C, et de préférence entre 15°C et 25°C (température 30 ambiante) afin d'éviter de fortes évaporations et de consommer moins d'énergie à maintenir la température de l'électrolyte 24. En outre, une telle gamme de température permet d'obtenir des tailles de cristaux et une concentration en lacunes d'oxygène optimales pour des applications contre l'oxydation à haute température et/ou des applications de barrière thermique.

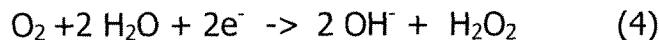
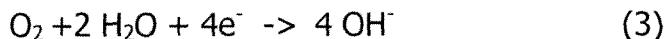
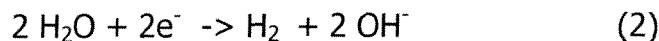
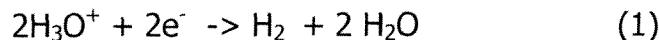
De préférence, le pH de l'électrolyte 24 est inférieur à 7, voire nettement acide entre 2,5 et 5,5.

De façon complémentaire, mais non nécessaire, l'électrolyte 24 comprend en outre un ou plusieurs additifs et/ou tensioactifs.

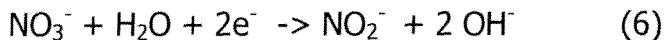
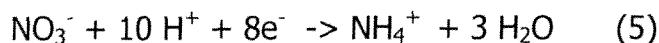
5 La cuve 22 comprenant l'électrolyte et les trois électrodes 26, 28 et 30 est en contact avec l'air ambiant à pression atmosphérique. Cette cuve 22 est inerte vis-à-vis de l'électrolyte 24. Une légère agitation de l'électrolyte 24 est possible.

10 De préférence, l'électrodéposition dure au plus 1 heure. Cette durée est de préférence comprise entre 10 et 30 minutes, et de préférence entre 15 et 25 minutes. Ainsi, la mise en œuvre de cette méthode de fabrication est relativement rapide.

15 Au cours de cette électrodéposition, on obtient une ou plusieurs réactions de réduction (1) à (4), qui produit(sen)t des ions hydroxyles OH⁻, en particulier à partir de l'oxygène O₂ et de l'eau H₂O de l'électrolyte 24 :

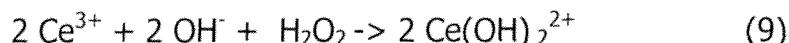
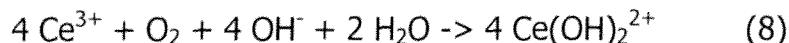


20 Parfois, les anions du sel peuvent participer aux réactions cathodiques. Ainsi, dans le cas particulier des nitrates, les équations sont comme suit :



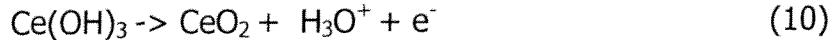
25 L'électrolyte 24 présentant un pH acide, la présence des cations H₃O⁺ et la formation des ions hydroxyles OH⁻ (base) peuvent également contribuer à la formation de composés contenant la base et les cations à déposer.

30 Ainsi, pour le cas particulier des espèces cations de cérium et des anions hydroxyles, la formation de Ce(OH)₃ et/ou de Ce(OH)₂²⁺ est favorisée, notamment par les réactions (7) à (9) :



35 Finalement, une déshydratation partielle et/ou une oxydation des composés électrodéposés peut se produire. Dans le cas particuliers

des espèces comportant du cérium, l'oxydation de Ce³⁺ en Ce⁴⁺ peut se produire :



5

Les revêtements sont donc formés par électrogénération de base, par réaction avec les espèces cationiques présentes dans l'électrolyte soit par électrocristallisation, soit par précipitation.

La couche de revêtement résulte de la formation initiale d'un
10 film de composition générale T(OH)_{z-x}(L)_x, Y H₂O, avec

T (terre rare) appartenant au groupe comprenant les lanthanides, l'yttrium, le zirconium et l'hafnium,

L un ligand (tel que le nitrate ou tout autre anion)

z nombre de charges positives du sel de départ

15 x nombre de charges négatives du ligand

Y nombre de molécules d'eau

Selon une autre disposition préférentielle, mais facultative, la méthode de fabrication comprend en outre une étape de séchage de la couche de revêtement. Une telle étape est réalisée de préférence à
20 température ambiante pendant au moins 24 heures, et de préférence jusqu'à 48 heures.

De façon plus précise, une fois l'électrodéposition terminée, les pièces revêtues peuvent être rincées ou non à l'aide de différents solvants (eau, alcool, cétone, ester, aldéhyde) puis séchées ou non avec un flux
25 d'air froid ou chaud ou d'autre gaz avec une puissance suffisamment basse pour éviter le détachement complet du revêtement du substrat ou bien être stocké pendant une certaine durée dans une enceinte en présence d'une substance hygroscopique ou toute autre méthode, comme par exemple la climatisation, pour évaporer au moins en partie l'humidité
30 du revêtement. La méthode préférée est le rinçage à l'alcool suivi d'un premier séchage à l'aide d'un flux léger d'air chaud puis un deuxième séchage par stockage sous pression réduite (dans un dessicateur de préférence au moins 24 h).

Selon une autre disposition préférentielle, mais facultative,
35 après ou non une étape de séchage, la méthode de fabrication comprend en outre une étape de traitement thermique de la couche de revêtement à

une température élevée, de préférence entre 400°C et 2000°C pendant une durée d'au moins 10 minutes.

La pression dans l'enceinte peut être partielle ou atmosphérique. L'atmosphère gazeuse dans l'enceinte peut être complètement ou partiellement oxydante et/ou neutre et/ou réductrice mais doit être en absence de toute substance corrosive telle que SO₂, HCl, etc. qui puisse donner lieu à la formation d'une substance dans le revêtement qui contienne d'autres espèces que l'oxygène, l'azote, le carbone, le cérium, les autres lanthanides, l'yttrium, le zirconium, l'hafnium ou toute combinaison de ces espèces (sous forme neutre, cationique, anionique, covalente ou métallique).

Dans ce cas, de préférence, le traitement thermique est réalisé sous pression atmosphérique d'argon en présence d'au moins 0,0001 bar d'oxygène, de préférence pendant 60 minutes à 1050 °C. Dans ce cas, on utilise de préférence une rampe de montée et descente en température de 5 °C/min.

Un tel traitement thermique additionnel de la pièce revêtue de la couche de revêtement permet de modifier et d'adapter précisément la composition, la microstructure, la structure cristalline et/ou l'épaisseur de la couche de revêtement. Une telle adaptation permet d'améliorer la ou les propriétés correspondantes à l'application recherchée, telles que la résistance à l'oxydation cyclique, la résistance à l'oxydation isotherme, une réduction de la conductivité thermique, moins de dépendance à la présence d'une couche d'alumine obtenue par oxydation naturelle, et une meilleure tenue aux dépôts de sels fondus ou « CMAS » (pour « CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂», à savoir des compositions d'oxydes contenant des oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium, de silicium, des mélanges des ces oxydes, résultant de l'ingestion de sable par le moteur et/ou de tout autre débris en provenance de la partie amont du moteur).

De cette façon, on obtient le dépôt d'une couche de revêtement sous la forme d'un composé de nature céramique (et non métallique, car il ne s'agit pas d'une métallisation comme le phénomène résultant d'une électrodéposition conventionnelle).

En effet, les couches de revêtements obtenues présentent une composition à base d'oxydes de cérium (complétés ou non par un ou plusieurs oxydes de lanthanides et/ou d'yttrium et/ou de zirconium et/ou

d'hafnium) contenant une proportion variable d'eau (oxohydroxydes métalliques), et qui comporte en outre des anions hydroxyles ou tout autre anion produit à partir des sels et des solvants.

Ainsi, outre de l'oxyde de cérium, et éventuellement un autre oxyde appartenant au groupe formé des oxydes de lanthanides et excluant le cérium, d'yttrium, de zirconium et d'hafnium, la couche de revêtement comporte en outre au moins un hydroxyde métallique de formule $M_x(OH)_y$ (M étant le cérium et/ou éventuellement un autre métal lanthanide, l'yttrium, le zirconium et/ou l'hafnium, x la charge négative de l'anion hydroxyle OH^- et y le nombre de charges positives du métal lanthanide, yttrium, zirconium et/ou hafnium) et au moins un anion hydroxyle (OH^-).

De façon plus spécifique, la couche de revêtement comporte, après séchage et/ou traitement thermique un oxohydroxyde métallique de formule $MO.OH$ dans lequel M est le cérium et/ou éventuellement un autre métal lanthanide, l'yttrium, le zirconium et/ou l'hafnium.

Les couches de revêtements peuvent présenter une composition variable contenant, outre la base d'oxydes de cérium, un ou plusieurs éléments parmi le groupe formé des lanthanides, de l'yttrium, du zirconium et de l'hafnium ; mais également de l'oxygène, de l'azote, du carbone (ou toute autre espèce contenu dans le contre-ion de l'électrolyte) ; ainsi que du nickel et/ou de l'aluminium et/ou du chrome et/ou du cobalt et/ou du titane et/ou du tungstène et/ou du tantalum et/ou du molybdène et/ou du rhénium et/ou du ruthénium et/ou du niobium et/ou du silicium et/ou du fer et/ou du manganèse et/ou du platine et/ou du palladium et/ou de l'iridium.

Quant à leur structure, les couches de revêtements obtenues grâce à la méthode de fabrication préférentielle, celle-ci peut être amorphe et/ou cristalline et/ou nanométrique (taille des éléments de l'ordre du nanomètre). En général, les couches de revêtement présentent un pourcentage minimal de phase cristalline avec une taille des cristaux dans le domaine nanométrique.

Par ailleurs, la ladite couche de revêtement présente la plupart du temps une microstructure aciculaire et/ou nodulaire.

Selon le choix des paramètres de l'électrodéposition, les couches de revêtements selon l'invention présentent des propriétés de résistance à

l'oxydation à haute température et/ou un effet de barrière thermique et/ou un effet de captation d'espèces nocives.

Dans tous les cas, une morphologie spécifique, consistant en une microstructure faïencée dite « en boue sèche » contenant des pores (et éventuellement des fissures) peut être observée sur la face extérieure de la couche de revêtement obtenue selon la méthode de fabrication préférentielle (figures 2 à 6).

Comme on peut le voir sur les figures 2 à 4 montrant la surface d'une couche de revêtement formée uniquement à base d'oxydes de cérium (avec séchage), avec des densités de courant différentes allant en augmentant entre la figure 2 et la figure 4, il est possible d'obtenir des morphologies différentes (-0,5 mA/cm² pour la figure 2, -1 mA/cm² pour la figure 3 et -1,5 mA/cm² pour la figure 4).

En outre, l'augmentation de la densité de courant utilisée fait apparaître des fissures (figures 3 et 4) dont la taille (longueur, largeur, et profondeur) va en augmentant.

La variation de la densité de courant modifie en outre les compositions à la surface de la couche de revêtement : l'application d'une densité de courant plus faible engendre un taux plus élevé d'éléments du substrat présents dans le revêtement car il présente une épaisseur plus faible, par rapport à des densités de courant plus élevées, tout spécialement le nickel pour les substrats à base d'alliage de nickel.

L'épaisseur du dépôt augmente également avec la densité de courant appliquée et avec le temps de déposition.

Un maximum de 35 % atomique de terre rare a été constaté avec les densités de courant maximales.

Sur la figure 5 représentant également une couche de revêtement formée uniquement à base d'oxydes de cérium, le plus fort grossissement laisse ressortir un enchevêtrement de structures aciculaires sur la face extérieure de la couche de revêtement. Par « structure aciculaire », on entend une structure dont les constituants micrographiques apparaissent en forme d'aiguille sur une coupe métallurgique, par la présence d'une morphologie allongée dans une direction privilégiée de l'espace des éléments composant la structure.

Par comparaison, la figure 6 montre que pour une couche de revêtement formée d'oxyde mixte (en l'espèce des oxydes de cérium et de

gadolinium), une microstructure nodulaire peut apparaître sur la face extérieure de la couche de revêtement. Par « microstructure nodulaire », on entend la présence de constituants micrographiques de forme ronde irrégulière, par la présence d'une morphologie arrondie sans allongement préférentiel des éléments composant la structure.

La couche de revêtement de la présente invention résultant de la méthode de fabrication qui vient d'être décrite croît couche après couche et présente un certain nombre de particularités.

En particulier, cette couche de revêtement présente une concentration notable en lacunes d'oxygène, en particulier une concentration en lacunes d'oxygène supérieure ou égale à 1.10^{17} lacunes/cm³, de préférence supérieure ou égale à 10.10^{20} lacunes/cm³.

En outre, cette couche de revêtement présente une structure poreuse avec une pluralité de fissures débouchantes.

Dans le cadre de la présente invention, on recherche la présence de telles fissures, car elle joue plusieurs rôles. En particulier, la présence de fissures permet d'éviter le détachement de la couche de revêtement (de nature céramique) du substrat (en général de nature métallique) suite aux différents coefficients d'expansion thermique, notamment lors du cyclage thermique. En outre, la présence de ces fissures permet un accès limité à l'oxygène environnant, à travers la couche de revêtement, jusqu'au substrat.

De plus, la couche de revêtement obtenue présentant des pores et des fissures, on réalise une réduction supplémentaire de la conductivité thermique déjà basse de ce type de céramique.

En particulier, la distance entre deux fissures voisines est comprise entre 5 et 50 µm et lesdites fissures présentent une largeur comprise entre 1 et 25 µm.

La plupart du temps, et en particulier lorsque soit le substrat, soit la couche de revêtement comporte de l'aluminium, une fine couche d'oxyde protectrice (en particulier une couche d'alumine) contre l'oxydation ou la corrosion à chaud se forme à l'interface entre la couche de revêtement et le substrat. Une telle couche d'oxyde protectrice peut être générée par oxydation du substrat. Cette couche d'oxyde protectrice contient de l'aluminium, des terres rares (du cérium et éventuellement des

lanthanides et/ou de l'yttrium et/ou du zirconium et/ou de l'hafnium) et de l'oxygène.

Cette couche de revêtement présente une épaisseur d'au moins 5 micromètres.

5 Avec un traitement thermique additionnel de la pièce revêtue de la couche de revêtement, on réalise la déshydratation de la couche de revêtement et on permet de modifier la microstructure et/ou l'épaisseur et/ou la composition de la couche de revêtement.

10 En particulier, avec des températures de traitement thermique relativement modérées, notamment des températures inférieures à 900°C, la microstructure faïencée est maintenue, la structure cristalline est davantage définie, l'épaisseur du dépôt diminue, le taux de terre rare en surface diminue et les éléments du substrat remontent dans la couche de revêtement.

15 Ainsi, sur la figure 7, il s'agit d'une vue en coupe d'une couche de revêtement obtenue selon la méthode de fabrication décrite précédemment, formée uniquement à base d'oxydes de cérium CeO_{2-x} , sur un substrat de type superalliage monocristallin à base nickel, sans traitement thermique.

20 Sur la figure 8, il s'agit de la même couche de revêtement que celle de la figure 7, après un traitement thermique à température modérée (en l'espèce 900°C pendant 1 heure) à l'issue duquel l'épaisseur a diminué et la microstructure aciculaire est maintenue.

25 Si l'on utilise des températures de traitement thermiques plus importantes, notamment des températures supérieures à 900°C, la microstructure devient nodulaire, l'épaisseur du dépôt diminue davantage et la couche d'oxyde développée à l'interface est plus épaisse.

30 Ainsi, sur la figure 9, il s'agit de la même couche de revêtement que celle de la figure 7, après un traitement thermique à température élevée (en l'espèce 1050°C pendant 1 heure) à l'issue duquel l'épaisseur de la couche de revêtement a diminué et une microstructure nodulaire est apparue.

35 Afin de promouvoir la formation de la couche d'oxyde protectrice, on utilise une atmosphère oxydante pour réaliser le traitement thermique. Un traitement thermique sous pression réduite d'air est donc préféré.

A cet effet, selon un traitement thermique préférentiel, on place la pièce revêtue de la couche de revêtement dans une enceinte à température ambiante, puis on fait le vide jusqu'à $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, avant de réaliser la montée en température à 5°C/min sous un flux d'argon à 5 pression atmosphérique jusqu'à 1050°C, de réaliser le traitement à cette température pendant une heure sous argon à 1 bar, puis de réaliser la descente en température à 5°C/min sous un flux d'argon jusqu'à la température ambiante. Il s'agit d'un traitement thermique effectué sous argon, sous pression réduite d'oxygène (présence d'oxygène résiduel d'au moins 0,0001 bar) pour favoriser l'oxydation.

La couche de revêtement de la figure 9 a bénéficié d'un tel traitement thermique.

On se réfère maintenant aux figures 10 et 11 illustrant respectivement les performances à l'oxydation isotherme et cyclique d'un substrat nu et d'un substrat revêtu selon différentes alternatives. Sur la figure 10, le gain de masse par unité de surface (mg.cm^2) est mesuré en fonction du temps d'oxydation à 1100°C sous pression atmosphérique d'air. Sur la figure 11, le gain de masse par unité de surface (mg.cm^2) est mesuré en fonction du nombre de cycles d'oxydation cyclique à 1100°C sous pression atmosphérique d'air.

Les courbes A concernent un substrat nu de type superalliage monocristallin à base nickel. Les courbes B concernent le même substrat revêtu d'un aluminure de nickel déposé par la technique d'Aluminisation Phase Vapeur (APV) (substrat aluminisé). Les courbes C concernent le même substrat revêtu d'une couche de revêtement formée d'oxydes de cérium obtenue par électrodéposition cathodique et traitement thermique. Enfin, sur la figure 10, la courbe D est relative à une pièce avec le même substrat revêtu d'un aluminure de nickel (sous-couche) recouvert d'une couche de revêtement formée d'oxydes de cérium obtenue par 25 électrodéposition cathodique et traitement thermique.

Il peut être observé sur les figures 10 et 11 que la couche de revêtement (courbe C) confère une protection à l'oxydation (isotherme ou cyclique) à haute température similaire à celle d'une aluminisation (courbe B). Ainsi, on réduit notablement les cinétiques d'oxydation par rapport à 30 un substrat nu (courbe A).

La présence des lacunes d'oxygène permet cette résistance à l'oxydation à haute température en contribuant à la formation de la couche d'oxyde protectrice (en particulier l'alumine) à l'interface entre la couche de revêtement et le substrat, cette couche d'oxyde arrêtant ensuite partiellement l'entrée de l'oxygène à cette interface.

C'est lors de cette formation de la couche d'alumine, par l'entrée de l'oxygène à l'emplacement des lacunes, que se produit le gain de masse plus important constaté pour la courbe C par rapport à la courbe B.

Sur la figure 11, on voit que la résistance cyclique à l'oxydation est aussi bonne avec la couche de revêtement (courbe C) qu'avec une aluminisation (courbe B), et qu'elle est bien supérieure à celle d'un substrat nu.

On a constaté l'évolution de la microstructure et l'apparition d'une microstructure nodulaire pendant l'oxydation isotherme (figure 10) ou cyclique (figure 11).

Il est à noter qu'il est possible de prévoir le dépôt par électrodéposition cathodique de la couche de revêtement formée d'oxydes de cérium majoritaires, avant ou après le dépôt en phase vapeur (CVD, ou autre telle technique et notamment APV) d'une couche d'aluminure (notamment de nickel).

On va maintenant présenter les caractéristiques préférentielles du revêtement selon la présente invention, en fonction de la (ou des) propriété(s) spécifique(s) que l'on recherche pour la couche de revêtement céramique.

25 **Application 1 : anti oxydation et/ou anticorrosion à haute température**

Dans ce cas, on dispose d'une couche de revêtement de type « boue séchée » présentant l'une ou plusieurs des dispositions préférentielles suivantes :

- 30 - la distance entre deux fissures voisines est inférieure à 20 µm,
- lesdites fissures présentent une largeur l inférieure à 10 µm,
- ladite couche de revêtement présente une microstructure nodulaire de taille nanométrique et/ou micrométrique,
- ladite couche de revêtement présente une concentration en
- 35 lacunes d'oxygène inférieure ou égale à $10^{23}/\text{cm}^3$ et de préférence

supérieure ou égale à $10 \cdot 10^{20}$ lacunes /cm³, voire supérieure à $30 \cdot 10^{20}$ lacunes /cm³,

- ladite couche de revêtement présente une épaisseur inférieure à 30 micromètres.

5 La composition de la couche de revêtement est la suivante :

- entre 15 et 30 % atomique d'oxydes de cérium,
- entre 50 et 75 % atomique d'oxygène,
- entre 0,5 et 15 % atomique d'azote.

La structure cristalline de la couche de revêtement est
10 indifférente.

Il est ainsi possible d'utiliser une telle pièce comme pièce thermomécanique fonctionnant dans un environnement de travail oxydant et chaud présentant une température supérieure à 500 °C.

En effet, la couche de revêtement présentant une certaine
15 densité minimale de lacunes d'oxygène (supérieure ou égale à $10 \cdot 10^{20}$ lacunes /cm³), on dispose de composés sous-stoechiométriques. Par ailleurs, la présence de lacunes d'oxygène permet la captation d'oxygène depuis l'environnement et sa diffusion jusqu'à l'interface entre le substrat et la couche de revêtement ce qui assure la formation rapide d'une couche
20 d'oxyde à cette interface, et par là la protection du substrat. De plus, cette capture d'oxygène réduit la pression partielle d'oxygène et favorise donc la formation de l'oxyde le plus stable (l'alumine a-Al₂O₃ dans le cas d'un substrat formé d'un alliage alumino-formeur).

25 **Application 2 Barrières thermiques**

Dans ce cas, on dispose d'une couche de revêtement de type « boue séchée » présentant l'une ou plusieurs des dispositions préférentielles suivantes :

- la distance entre deux fissures voisines est comprise entre 20 et 50 µm,
- lesdites fissures présentent une largeur l inférieure à 10 µm,
- ladite couche de revêtement présente une microstructure nodulaire de taille nanométrique et/ou micrométrique,
- ladite couche de revêtement présente une concentration en lacunes d'oxygène inférieure ou égale à $10^{23}/\text{cm}^3$ et de préférence

supérieure ou égale à $10 \cdot 10^{20}$ lacunes /cm³, voire supérieure à $30 \cdot 10^{20}$ lacunes /cm³,

- ladite couche de revêtement présente une épaisseur supérieure à 20 micromètres.

5 La composition de la couche de revêtement est la suivante :

- entre 15 et 30 % atomique d'oxydes de cérium,
- entre 50 et 75 % atomique d'oxygène,
- entre 0,5 et 15 % atomique d'azote.

La structure cristalline de la couche de revêtement est cubique
10 et/ou tétragonale mais pas monoclinique.

Il est ainsi possible d'utiliser une telle pièce comme pièce thermomécanique fonctionnant dans un environnement de travail chaud présentant une température supérieure à 500 °C, ledit revêtement jouant le rôle de barrière thermique pour le substrat, la couche de revêtement 15 présentant une conductivité thermique inférieure à $12 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, voire une conductivité thermique inférieure à $5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Il est possible d'obtenir des couches de revêtement présentant une concentration uniforme, ou bien graduelle et variant dans son épaisseur, de l'oxyde de cérium seul ou stabilisé (dopé) par au moins un autre oxyde de terre rare.
20

Application 3 : réduction émissions de gaz à effet de serre

Cet effet de captation d'espèces nocives et polluantes qui permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre (notamment émis 25 par les moteurs d'avion) provient du fait que la couche de revêtement céramique/d'oxydes selon l'invention obtenue par le procédé préférentiel décrit précédemment est formée d'une base d'oxydes de cérium, lequel oxyde de cérium sert de catalyseur. En effet, du fait de sa composition et de sa densité élevée en lacunes, notamment en lacunes d'oxygène, il est 30 possible de capter les gaz (tels que les hydrocarbures, monoxyde de carbone, oxydes d'azote, suies et autres composés des gaz d'échappement) et, par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction, d'éliminer au moins une partie des composés nocifs et/ou polluants, tout en renouvelant au moins une partie des ions susceptibles de réagir. Il faut 35 également mentionner parallèlement les bonnes propriétés OSC (« Oxygen Storage Capacity ») de la couche de revêtement obtenue par

ce procédé car par la présence des lacunes d'oxygène, il s'ensuit un phénomène de capture de l'oxygène environnant qui non seulement agit dans le cadre de l'oxydation des gaz polluants, mais peut également agir par diffusion dans la couche de revêtement pour former une couche 5 d'oxyde la plus stable thermodynamiquement.

Dans ce cas, on dispose d'une couche de revêtement de type « boue séchée » présentant l'une ou plusieurs des dispositions préférentielles suivantes :

- la distance entre deux fissures voisines est inférieure à 20 µm,
- 10 - lesdites fissures présentent une largeur l inférieure à 10 µm,
- ladite couche de revêtement présente une microstructure nodulaire de taille nanométrique et/ou micrométrique,
- ladite couche de revêtement présente une concentration en lacunes d'oxygène supérieure ou égale à $10 \cdot 10^{20}$ lacunes /cm³,
- 15 - ladite couche de revêtement présente une épaisseur inférieure à 30 micromètres.

La composition de la couche de revêtement est la suivante :

- entre 15 et 30 % atomique d'oxydes de cérium,
- entre 50 et 75 % atomique d'oxygène,
- 20 - entre 0,5 et 15 % atomique d'azote.

La structure cristalline de la couche de revêtement est indifférente.

Par ailleurs, ladite couche de revêtement présente de préférence une microstructure nodulaire (morphologies arrondies) de taille 25 nanométrique et/ou micrométrique, avec une surface active non négligeable de par la présence de pores et de fissures.

Il est ainsi possible d'utiliser une telle pièce comme pièce thermomécanique fonctionnant dans un environnement de travail oxydant et chaud présentant une température supérieure à 100 °C, ladite couche 30 de revêtement présentant un effet de captation d'espèces nocives.

En effet, du fait de la présence des lacunes, il est possible de capter les gaz et par l'intermédiaire de réactions d'oxydo-réduction, d'éliminer au moins une partie des composés nocifs et/ou polluants, tout en renouvelant une partie au moins des ions susceptibles de re-réagir. 35 Cette couche de revêtement de céramique à base d'oxyde(s) a pour avantage majeur de former à lui seul le catalyseur du fait de sa

composition et donc de sa densité de lacunes, que l'on peut contrôler via le dopage par d'autres cations et leur fraction molaire. Ainsi, il n'est pas nécessaire de prévoir la présence d'un métal support pour effectuer la catalyse : il s'agit d'un revêtement de type « *self-active coating* ».

5

On va maintenant présenter en détail le protocole relatif à la mise en œuvre de la méthode de fabrication préférentielle.

On réalise une couche de revêtement CeO_{2-x} sur un substrat base nickel, en particulier un superalliage à base nickel, selon les étapes

10 1.1 à 1.13.

Préparation du bain électrolytique (ou électrolyte) :

1.1 : dissolution du sel de Ce(NO₃)₃, 6H₂O dans de l'eau à la concentration souhaitée ;

15 1.2 : stockage hermétique pour éviter le contact avec l'air et la possible oxydation partielle des cations métalliques (cas du cérium) ;

1.3 : préparation du bain électrolytique : il s'agit d'un bécher rempli avec 400 mL de solution à température ambiante sans agitation ;

20 1.4 : on utilise une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes, à savoir une électrode de référence 30, une contre électrode large en platine (anode 28) assurant une bonne distribution des lignes de densité de courant sur toute la surface de l'échantillon à revêtir qui constitue lui-même l'électrode de travail (cathode 26).

Préparation de la pièce à revêtir :

25 1.5 : Préparation de surface en utilisant un sablage à l'alumine Al₂O₃ typique avant élaboration d'un dépôt de platine Pt pour aluminisation APV mais toute autre préparation n'est pas exclue (polissage mécanique, électrochimique, etc.) ;

30 1.6 : dégraissage des échantillons dans un solvant alcoolique de préférence (éthanol) / rinçage puis séchage à l'air chaud (50 < T < 200°C) ;

1.7 : fixation de la pièce/échantillon sur sa section (bord), pour ne pas perturber la formation du film sur toute la surface, à l'aide d'un système (type pince de contact ou autre) assurant le contact électrique et inerte (exemple : Pt) vis-à-vis du bain électrolytique d'électrodéposition.

35 Electrodéposition :

- 1.8 : La pince de contact est reliée au potentiostat (ou galvanostat) permettant de contrôler la consigne à appliquer (potentiel imposé ou courant imposé) et d'enregistrer la réponse du système lors de la polarisation (ceci permet le suivi in-situ) ;
- 5 1.9 : immersion de la pièce à revêtir placé bien au centre de la contre électrode en platine (pour obtenir une formation de dépôt homogène sur toute la surface) et à une distance fixe et contrôlée de l'électrode de référence afin d'enregistrer la réponse du système à la polarisation toujours de la même manière et ainsi avoir une reproductibilité des mesures effectuées in-situ ;
- 10 1.10 : conditions d'électrodéposition préférentielles : temps = 20 min; $j = -1 \text{ mA.cm}^{-2}$; concentration du bain = 0,1 mole par litre ;
- 15 1.11 : A la fin de l'électrodéposition, on réalise la sortie de la pièce puis un rinçage à l'eau, suivi d'un rinçage de 30 s dans un solvant alcoolique (éthanol) et un séchage à l'air chaud (idem point 1.6) ;
- 1.12 : stockage 24 h minimum dans un air sec de préférence dans un dessiccateur contenant un capteur d'humidité de l'air (comme par exemple du gel de silice) ;
- 20 1.13 : traitement thermique sous atmosphère inerte d'argon pendant 1 h à 1050 °C avec une montée et une descente en température de 5 °C / min.

Les caractéristiques de la couche de revêtement ainsi obtenue sont les suivantes:

- 25 - Morphologie et épaisseur : la couche de revêtement obtenue par électrodéposition recouvre de manière homogène la surface des substrats, avec des discontinuités sous forme de fissures, donnant lieu à un aspect type « boue séchée ». La distribution des fissures est aléatoire, la largeur de ces fissures est comprise entre 1 et 25 µm, et la distance inter-fissures 30 se situe préférentiellement entre 5 et 50 µm. Les fissures peuvent être traversantes de manière totale ou partielle sur toute l'épaisseur de la couche de revêtement. L'épaisseur de la couche de revêtement doit être comprise entre 1 et 100 µm. Sous la couche de revêtement à base d'oxyde de terre rare, des couches sous-jacentes résultant de la réaction 35 du dépôt avec le substrat peuvent également apparaître. Leur épaisseur ne dépassera pas celle de la couche de revêtement.

- Composition : les couches de revêtement comprennent entre 0,10 et 35 % atomique d'éléments cérium éventuellement complétés d'un ou plusieurs autres éléments type lanthanide et/ou d'yttrium et/ou de zirconium et/ou d'hafnium, entre 0,5 et 75 % atomique d'oxygène et entre 5 0,5 et 30 % atomique d'azote.
- Structure cristalline : Avant traitement thermique, les couches de revêtement comprennent des phases cristallines d'oxydes, hydroxydes, de nitrates ou de leurs combinaisons d'élément cérium éventuellement complété d'un ou plusieurs autres éléments lanthanide et/ou d'yttrium 10 et/ou de zirconium et/ou d'hafnium et une fraction de phases amorphes. Après traitement thermique, toute la couche de revêtement est cristallisée.
- Microstructure : La microstructure des couches de revêtement comprend des formes allongées (type aiguilles), des formes arrondies (type protubérance sphérique ou choux-fleur), des formes type rose des sables 15 et des formes en plaquettes. Leur taille n'excède pas la distance interfissures.
- Défauts : Les couches de revêtement comprennent, en proportions variables (0,5-75%), des défauts type lacunes anioniques et cationiques.

Des caractéristiques analogues de la couche de revêtement ont 20 été obtenues pour le dépôt d'une couche de revêtement CeO_{2-x} sur un substrat (matériau de la pièce ou sous-couche du revêtement) :

- d'aluminiure de nickel (ou sur un autre type d'aluminiure), ou
- à base de platine, ou
- de siliciure de nickel (ou sur un autre type de siliciure), ou
- 25 - formé d'un matériau composite présentant un minimum de conductivité électrique (par exemple, un « cermet » avec une matrice de Co et un renfort de carbure de tungstène)

D'autres procédés de dépôt peuvent également être utilisés 30 pour réaliser la couche de revêtement céramique, notamment toutes les techniques de dépôt de l'art antérieur mentionnées dans la partie introductory de la présente demande de brevet.

Ainsi, différentes techniques de dépôt telles que l'électrophorèse, le sol-gel, la sérigraphie, l'application au pinceau ou par 35 immersion, la précipitation chimique, la pulvérisation, la projection, les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) les dépôts physiques en phase

vapeur (PVD) ou toutes leurs combinaisons peuvent également être utilisés pour élaborer la couche de revêtement céramique.

Par exemple, dans le cas de la projection, le même type de solution peut être employée tout en ajoutant un ou plusieurs additifs 5 (comme par exemple du polyéthylèneglycol -PEG-, du poly-vinyl-alcool - PVA-) afin d'augmenter la viscosité de la solution et d'améliorer la mouillabilité (le contact) entre le substrat et la solution contenant la terre rare à déposer ainsi que de rendre plus plastique le dépôt et éviter qu'il s'éaille de la surface. Un traitement thermique supplémentaire en 10 augmentant par paliers la température sous atmosphère (au moins légèrement) oxydante est également nécessaire pour consolider le revêtement, faciliter l'ancrage entre le dépôt projeté et le substrat et contrôler la composition chimique, la morphologie, la microstructure, la structure cristalline et la quantité de défauts présents dans les couches 15 déposées.

REVENDICATIONS

1. Pièce comportant un substrat formé dans un matériau conducteur des électrons et, sur au moins une partie de la surface du substrat, un revêtement comportant une couche de revêtement céramique, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement est formée d'une base d'oxydes de cérium et en ce que ladite couche de revêtement présente une concentration en lacunes d'oxygène supérieure ou égale à 5 $1.10^{17}/\text{cm}^3$.
2. Pièce selon l'une quelconque des revendications 10 précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement présente une pluralité de fissures débouchant à sa surface.
3. Pièce selon la revendication 2, caractérisée en ce que la distance entre deux fissures voisines est comprise entre 5 et 50 μm .
4. Pièce selon l'une quelconque des revendications 15 précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement présente une épaisseur d'au moins 5 μm et d'au plus 100 μm .
5. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement comprend :
 - 20 - entre 0,5 et 35 % atomique d'oxydes de cérium,
 - entre 0,5 et 75 % atomique d'oxygène,
 - entre 0,5 et 30 % atomique d'azote.
6. Pièce selon l'une quelconque des revendications 25 précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement comprend en outre au moins un oxohydroxyde métallique de formule MO.OH (M étant un métal appartenant au groupe formé des lanthanides, de l'yttrium, du zirconium et/ou de l'hafnium).
7. Pièce selon l'une quelconque des revendications 30 précédentes, caractérisée en ce que ledit substrat est formé dans un matériau appartenant au groupe comprenant les superalliages, les superalliages à base de nickel, les superalliages à base de cobalt, le titane et ses alliages, les composés intermétalliques à base d'aluminures et/ou de siliciures, les composites à matrice métallique, les composites à matrice céramique et les composites à matrice organique.

8. Pièce selon la revendication 2, caractérisée en ce que la distance entre deux fissures voisines est comprise entre 20 et 50 µm.

9. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement présente 5 une épaisseur supérieure à 20 micromètres.

10. Pièce selon la revendication 2, caractérisée en ce que la distance entre deux fissures voisines est inférieure à 20 µm.

11. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement présente 10 une microstructure nodulaire de taille nanométrique et/ou micrométrique.

12. Pièce selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite couche de revêtement présente une épaisseur inférieure à 30 micromètres.

13. Utilisation de la pièce selon l'une quelconque des 15 revendications 10 à 12 comme pièce thermomécanique fonctionnant dans un environnement de travail oxydant et chaud présentant une température supérieure à 500 °C.

14. Utilisation de la pièce selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, 11 et 12 comme pièce thermomécanique 20 fonctionnant dans un environnement de travail chaud présentant une température supérieure à 500 °C, ledit revêtement jouant le rôle de barrière thermique pour le substrat, la couche de revêtement présentant une conductivité thermique inférieure à 12 W.m⁻¹.K⁻¹.

15. Utilisation de la pièce selon l'une quelconque des 25 revendications 10 à 12 comme pièce thermomécanique fonctionnant dans un environnement de travail oxydant et chaud présentant une température supérieure à 100 °C, ladite couche de revêtement présentant un effet de captation d'espèces nocives.

1/4

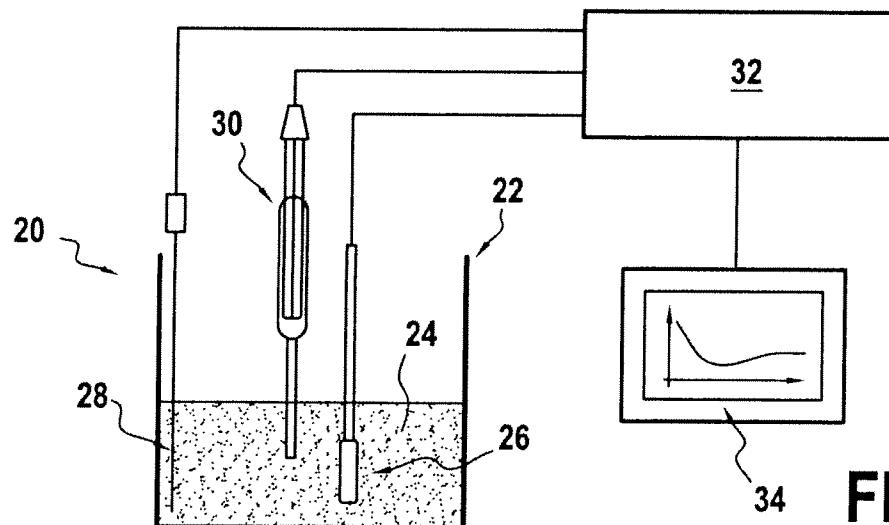


FIG.1

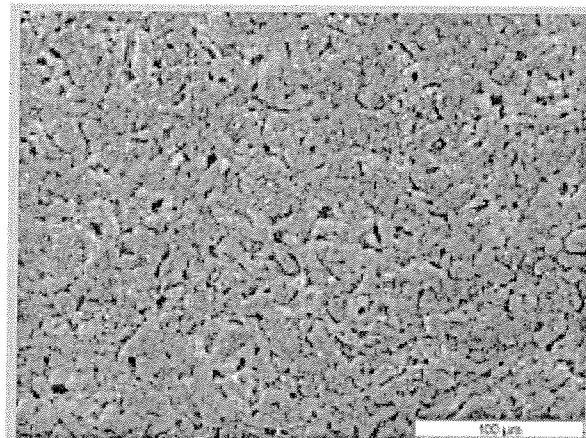


FIG.2

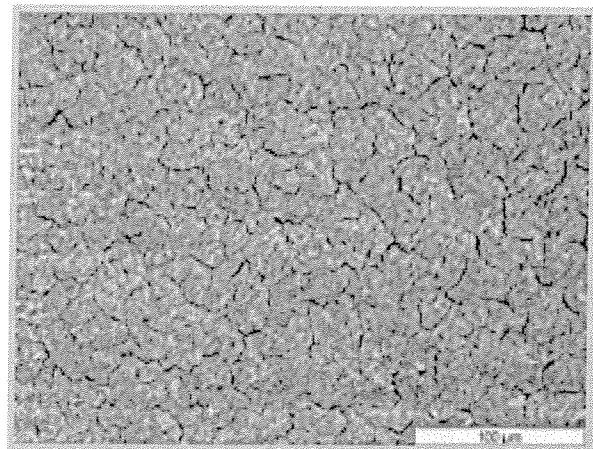


FIG.3

2/4

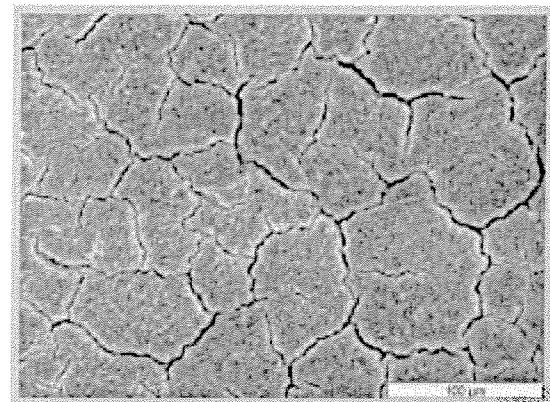


FIG.4

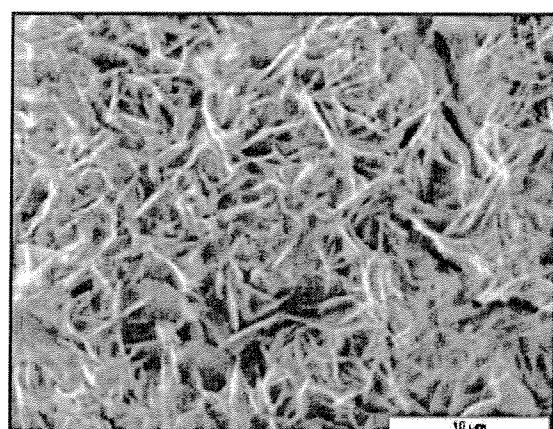


FIG.5

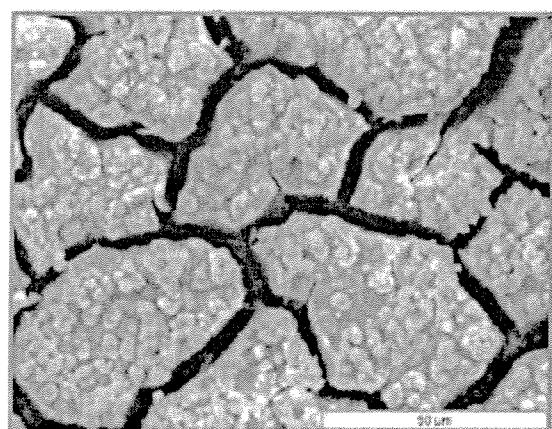


FIG.6

3/4

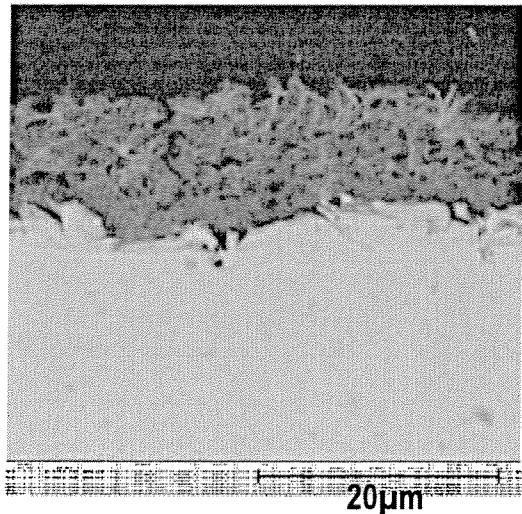


FIG.7

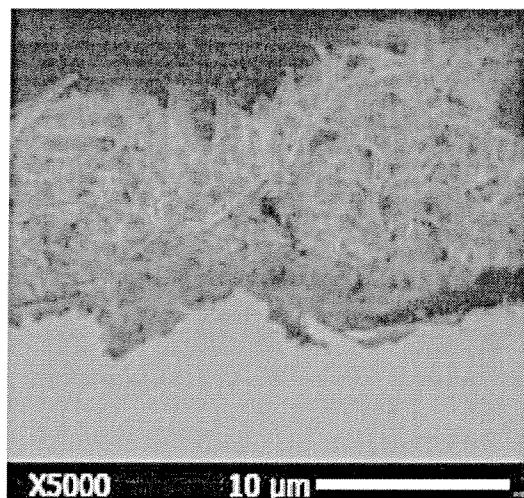


FIG.8

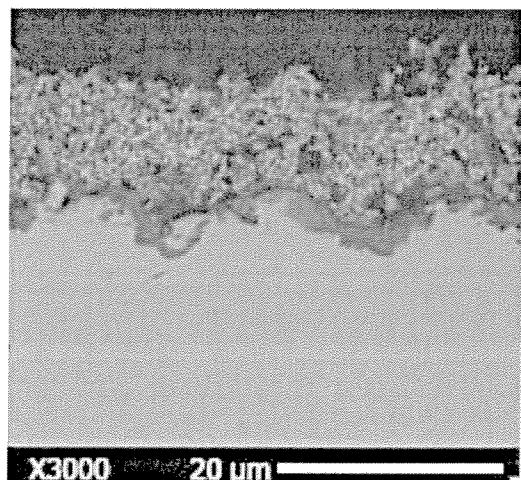
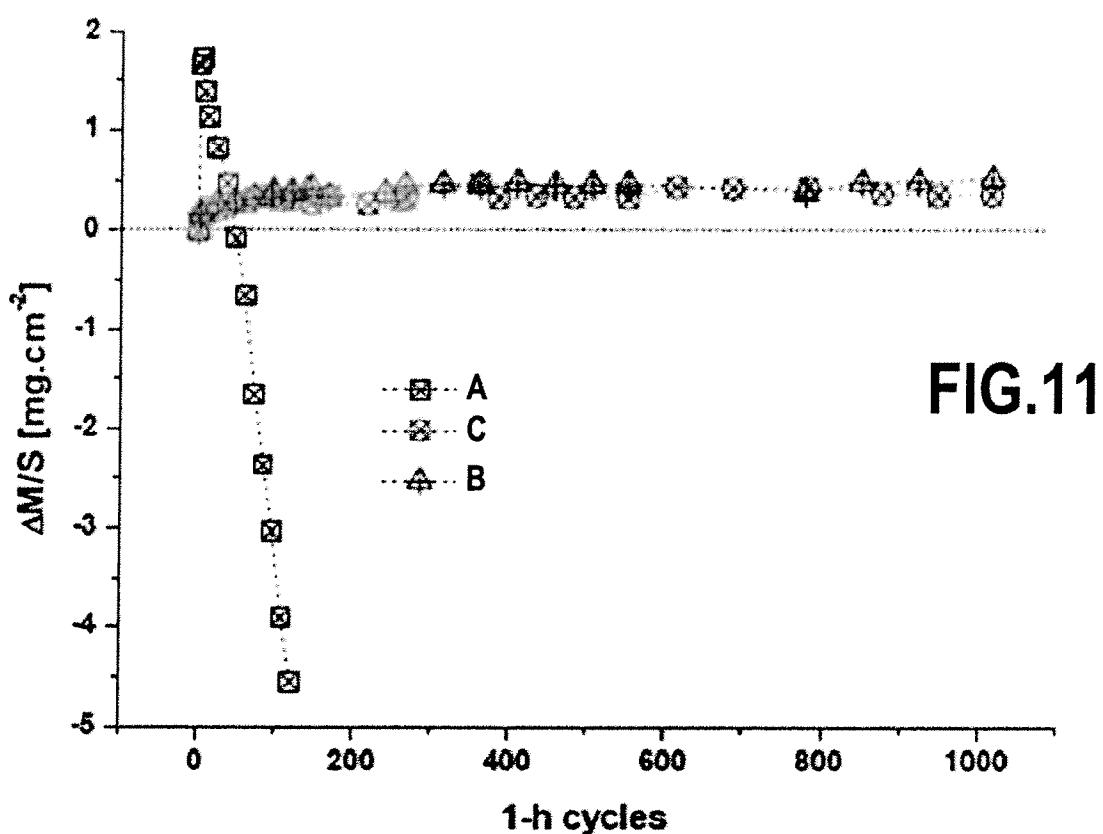
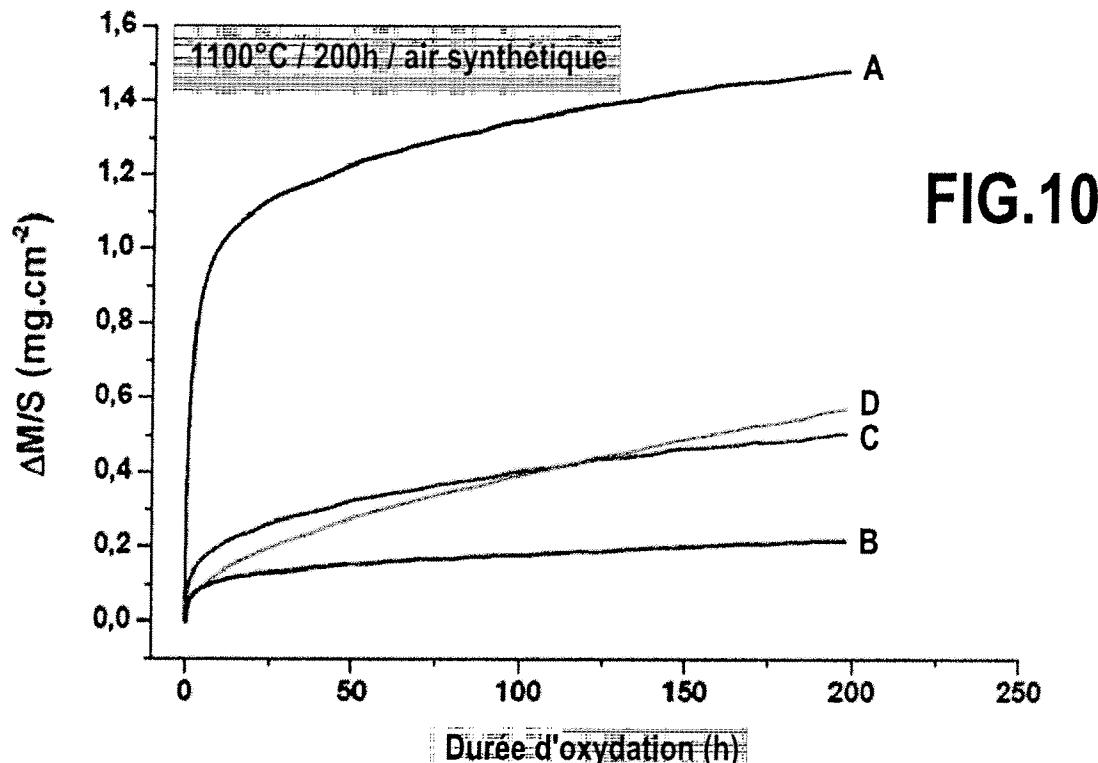


FIG.9

4/4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2010/051613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D9/08	C08F10/00	F01D5/28	C23C14/08	C23C4/10
H01M8/12	F02D41/14			

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D C08F F01D C23C H01M F02D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 013 795 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 28 June 2000 (2000-06-28) * abstract paragraphs [0018] - [0020] -----	1,2,7,9, 11,13,14
X	GB 2 110 721 A (STANFORD RES INST INT) 22 June 1983 (1983-06-22) page 1, lines 40-53 example 1 claims 1,6 -----	1,7,9, 13,14
X	US 6 214 194 B1 (ISENBERG ARNOLD O [US]) 10 April 2001 (2001-04-10) column 1, lines 5-52 column 2, lines 22-34 column 9, lines 29-44 columns 13-14; examples 1,2 claim 1 ----- -/-	1,5,6, 12,13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 November 2010

23/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haering, Christian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/051613

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/026260 A1 (STOFFER JAMES O [US] ET AL) 12 February 2004 (2004-02-12) * abstract paragraphs [0009], [0010], [0016], [0017], [0020], [0022], [0025], [0026], [0029] -----	1,5-7,12
X	WO 2007/015692 A1 (MIDWEST RESEARCH INST [US]; BHATTACHARYA RAGHU N [US]; PHOK SOVANNARY) 8 February 2007 (2007-02-08) pages 5,6 page 8 pages 12,13 claims 1,2,4,6-9 -----	1,5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051613

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1013795	A1	28-06-2000	CA	2290236 A1	15-06-2000
			JP	3124966 B2	15-01-2001
			JP	2000192256 A	11-07-2000
			US	6042898 A	28-03-2000
GB 2110721	A	22-06-1983	BE	895158 A1	16-03-1983
			CA	1204348 A1	13-05-1986
			DE	3243283 A1	01-06-1983
			DK	526082 A	28-05-1983
			FR	2517333 A1	03-06-1983
			JP	1687316 C	11-08-1992
			JP	3053390 B	14-08-1991
			JP	58096859 A	09-06-1983
			NO	823980 A	30-05-1983
			SE	459505 B	10-07-1989
			SE	8206723 A	28-05-1983
			US	4483720 A	20-11-1984
US 6214194	B1	10-04-2001	NONE		
US 2004026260	A1	12-02-2004	NONE		
WO 2007015692	A1	08-02-2007	EP	1912785 A1	23-04-2008
			JP	2009503269 T	29-01-2009
			US	2010167084 A1	01-07-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051613

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE	INV. C25D9/08 H01M8/12	C08F10/00 F02D41/14	F01D5/28	C23C14/08	C23C4/10
--	------------------------	---------------------	----------	-----------	----------

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

C25D C08F F01D C23C H01M F02D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 013 795 A1 (UNITED TECHNOLOGIES CORP [US]) 28 juin 2000 (2000-06-28) * abrégé alinéas [0018] - [0020]	1,2,7,9, 11,13,14
X	GB 2 110 721 A (STANFORD RES INST INT) 22 juin 1983 (1983-06-22) page 1, ligne 40-53 exemple 1 revendications 1,6	1,7,9, 13,14
X	US 6 214 194 B1 (ISENBERG ARNOLD O [US]) 10 avril 2001 (2001-04-10) colonne 1, ligne 5-52 colonne 2, ligne 22-34 colonne 9, ligne 29-44 colonnes 13-14; exemples 1,2 revendication 1	1,5,6, 12,13

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15 novembre 2010

23/11/2010

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Haering, Christian

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051613

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2004/026260 A1 (STOFFER JAMES O [US] ET AL) 12 février 2004 (2004-02-12) * abrégé alinéas [0009], [0010], [0016], [0017], [0020], [0022], [0025], [0026], [0029] -----	1,5-7,12
X	WO 2007/015692 A1 (MIDWEST RESEARCH INST [US]; BHATTACHARYA RAGHU N [US]; PHOK SOVANNARY) 8 février 2007 (2007-02-08) pages 5,6 page 8 pages 12,13 revendications 1,2,4,6-9 -----	1,5,7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051613

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1013795	A1 28-06-2000	CA 2290236 A1 JP 3124966 B2 JP 2000192256 A US 6042898 A	15-06-2000 15-01-2001 11-07-2000 28-03-2000
GB 2110721	A 22-06-1983	BE 895158 A1 CA 1204348 A1 DE 3243283 A1 DK 526082 A FR 2517333 A1 JP 1687316 C JP 3053390 B JP 58096859 A NO 823980 A SE 459505 B SE 8206723 A US 4483720 A	16-03-1983 13-05-1986 01-06-1983 28-05-1983 03-06-1983 11-08-1992 14-08-1991 09-06-1983 30-05-1983 10-07-1989 28-05-1983 20-11-1984
US 6214194	B1 10-04-2001	AUCUN	
US 2004026260	A1 12-02-2004	AUCUN	
WO 2007015692	A1 08-02-2007	EP 1912785 A1 JP 2009503269 T US 2010167084 A1	23-04-2008 29-01-2009 01-07-2010