

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 561 236**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 03695**

⑤1 Int Cl* : C 04 B 41/52; C 23 C 22/24 // F 02 F 3/12.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13 mars 1985.

③0 Priorité : US, 13 mars 1984, n° 589 135.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : KAMAN SCIENCES COR-
PORATION.* — US.

⑦2 Inventeur(s) : Jack Lawrence Jones et Kenneth Max
Chidester.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé de fabrication d'un revêtement de barrière thermique et revêtements ainsi obtenus.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un revêtement réfractaire multicouche, durci chimiquement, sur un substrat dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ayant une température de vitrification de plus de 316 °C, dans lequel : 1° on applique une couche de revêtement initial sur le substrat, composé d'une suspension d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire et d'une solution d'un liant inorganique convenable qui est capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau; 2° on sèche et on cuit ledit revêtement appliqué par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de la matière réfractaire mais suffisante pour transformer le liant *in situ* en un oxyde pour durcir et densifier le revêtement; 3° on imprègne le revêtement durci initial avec un liquide aqueux; 4° on applique une seconde couche de suspension selon 1; 5° on sèche et on cuit selon 2 le revêtement obtenu en 4; et 6° on répète le cycle 3, 4, 5 jusqu'à l'épaisseur désirée du revêtement multicouche.

FR 2 561 236 - A1

D

La présente invention concerne un procédé de revêtement multicouche de substrat avec une matière réfractaire liée par un oxyde d'un composé de chrome. Le revêtement protège le substrat de la chaleur et de l'usure mécanique et il est utilisé, par exemple, sur les têtes de piston pour les moteurs.

Les revêtements monocouches liés par l'oxyde de chrome appliqués sur des substrats sont décrits dans les brevets des EUA n° 3 734 767 ; 3 789 096 ; 3 925 575 ; 3 944 683 ; 3 956 531 et 4 007 020, également au nom de la Société demanderesse, par Church and Knutson.

Une suspension à base aqueuse contenant une matière réfractaire et un liant inorganique est appliquée sur un substrat et cuite thermiquement. Ce revêtement est ensuite encore lié et durci par des cycles successifs d'imprégnation et de cuisson thermique, utilisant comme matière d'imprégnation un composé de chrome soluble dans l'eau.

Dans la pratique de ces brevets antérieurs, on a trouvé qu'il existe une limite pratique de l'épaisseur à laquelle on peut appliquer une couche de revêtement unique à un substrat donné. Lorsque l'on tente d'appliquer des revêtements plus épais en une seule application, il y a effritement ou fendillement du revêtement, séparation du substrat ou déformation du substrat en raison au moins partiellement des différences de dilatation thermique.

A titre d'exemple, un revêtement monocouche de la technique antérieure utilisant comme suspension de revêtement une combinaison d'oxyde d'aluminium et de silice en particules de moins de 43 μ m mélangée avec de l'eau et un liant au chrome soluble dans l'eau ne peut être appliqué sur un substrat d'acier "1020" qu'à une épaisseur d'environ 0,0254-0,38 cm s'il doit conserver une excellente liaison avec le substrat. Ceci suppose de 10 à 12 cycles d'imprégnation-cuisson du revêtement utilisant de l'acide chromique concentré comme agent d'imprégnation et une température de cuisson thermique appropriée d'environ 538°C.

On a pu fabriquer des revêtements plus épais utilisant la technique antérieure en formant simplement l'une au-dessus de l'autre des couches liées et

densifiées par l'oxyde de chrome. Cependant, ce procédé peut nécessiter un très grand nombre de cycles d'imprégnation-cuisson si un certain nombre de couches doivent être produites de cette manière. Des tests utilisant cette technique ont également montré que l'on doit utiliser des couches relativement minces pour maintenir une liaison satisfaisante entre les couches.

L'invention propose, selon l'un de ses aspects, un procédé pour la fabrication d'un revêtement réfractaire multicouche, durci chimiquement, sur un substrat dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ayant une température de vitrification de plus de 316°C, qui comprend les étapes suivantes :

(1) on applique une couche de revêtement initial sur le substrat, composée d'une suspension d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire et d'une solution d'un liant inorganique convenable qui est capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau ;

(2) on sèche et on cuit ledit revêtement appliqué par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de la matière réfractaire, mais suffisante pour transformer le liant in situ en un oxyde pour durcir et densifier le revêtement.

(3) on imprègne le revêtement durci initial avec un liquide aqueux ; et caractérisé en ce que :

(4) on applique au revêtement imprégné sur le substrat une seconde couche de revêtement d'une suspension d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire et d'une solution d'un liant organique approprié qui est capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau ;

(5) on sèche et on cuit le revêtement de la suspension par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de l'oxyde réfractaire, mais suffisante pour transformer in situ le liant en un oxyde insoluble dans l'eau ; et

(6) on répète un cycle d'imprégnation-revêtement-cuisson comprenant dans l'ordre l'étape d'imprégnation (3), l'étape de revêtement (4) et l'étape de cuisson (5) jusqu'à ce que l'on obtienne un revêtement multicouche ayant une épaisseur désirée.

De préférence, au moins une étape d'imprégnation (3) est mise en oeuvre avec une solution aqueuse d'un composé de chrome capable de se transformer en un oxyde insoluble dans l'eau par chauffage dans l'étape de cuisson subséquente.

- 5 Selon un autre aspect, l'invention propose un procédé pour fabriquer un revêtement réfractaire multicouche durci chimiquement sur un substrat dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ayant une température de vitrification de plus de 316°C, qui comprend les étapes suivantes :
- 10 (1) on applique sur le substrat une couche initiale de revêtement comprenant une suspension à base aqueuse d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ;
- (2) on sèche et on cuit ledit revêtement appliqué par chauffage
- 15 à une température inférieure à la température de vitrification de la matière réfractaire ;
- (3) on imprègne le revêtement initial avec une solution contenant un liant qui est un composé de chrome soluble capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau ;
- 20 et caractérisé en ce que :
- (4) on applique sur le revêtement imprégné sur le substrat une seconde couche de revêtement d'une suspension à base aqueuse d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ;
- 25 (5) on sèche et on cuit le revêtement de suspension par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de l'oxyde réfractaire mais suffisante pour transformer le composé de chrome liant en un oxyde insoluble dans l'eau ; et
- (6) on répète le cycle d'imprégnation-revêtement-cuisson
- 30 comprenant dans l'ordre l'étape d'imprégnation (3), l'étape de revêtement (4) et l'étape de cuisson (5), jusqu'à ce que l'on obtienne un revêtement multicouche ayant l'épaisseur désirée.

Selon chaque aspect de l'invention, chaque imprégnation est de préférence immédiatement précédée par le refroidissement du substrat revêtu pratiquement jusqu'à la température ambiante.

35

Selon l'invention, on obtient des revêtements épais par application de revêtements superposés multiples utilisant une suite répétée de cuisson thermique, imprégnation et revêtement par une suspension. Celle-ci est de préférence suivie de cycles multiples d'imprégnation-cuisson pour obtenir un durcissement, une liaison et une densification supplémentaires de tout le revêtement, que l'on effectue après avoir formé les couches à l'épaisseur finale désirée.

Des revêtements multicouches bien liés de ce type, semblables par d'autres aspects à l'exemple de couche unique décrit précédemment, peuvent maintenant être produits à des épaisseurs de revêtement dépassant 0,635 cm. On a appliqué des revêtements expérimentaux d'une épaisseur de 1,27 cm sur une tige en acier de 0,3175 cm de diamètre. On n'a pas prévu actuellement de limitation particulière à l'épaisseur de revêtement.

Dans les diverses applications pratiques de l'invention, on notera que les couches de revêtement individuelles peuvent être identiques, mais non nécessairement.

On ne connaît pas bien la raison pour laquelle des revêtements multicouches épais peuvent être formés de la manière spécifique décrite ci-dessus et conserver encore une excellente force de liaison revêtement-substrat, une excellente résistance au choc thermique et autres propriétés apparentées et souhaitables, tandis que des revêtements monocouches beaucoup plus minces ne permettent pas d'obtenir une liaison adéquate avec le substrat.

La théorie actuelle de la demande, cependant, est que le relâchement des contraintes, probablement sous la forme de microfissures, se produit à l'intérieur des couches de revêtement et entre elles. Egalement, les couches sont formées assez progressivement pour que les contraintes soient suffisamment relâchées avant la série finale de cycles imprégnation-cuisson répétés et donnent la densification, la liaison, le renforcement et le durcissement souhaités de toute la structure.

L'invention est illustrée par des exemples spécifiques. La description qui suit donne d'abord des détails sur les cycles

multiples d'imprégnation-cuisson préférés faisant suite aux étapes de formation (1) à (6) ; puis des exemples des stades (1) à (6).

5 Le cycle final d'imprégnation-cuisson est de préférence le même que celui utilisé dans la liaison, la densification, le renforcement et le durcissement de revêtements monocouches comme décrit dans les brevets des EUA mentionnés ci-dessus.

10 Dans la présente description, le terme "composé de chrome soluble" s'entend pour désigner un grand nombre d'agents d'imprégnation ou "liants" au chrome tels que des solutions aqueuses d'anhydride chromique (CrO_3), ordinairement dénommés, en mélange avec l'eau, acide chromique (H_2CrO_4) ; de chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ; de nitrate de chrome [$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ; d'acétate de chrome ($\text{Cr}(\text{OAc})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ; et de sulfate de chrome ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$). Ces liants comprennent également divers bichromates et chromates tels que bichromate de zinc et chromate de magnésium et des mélanges de chromates avec l'acide chromique. Ils comprennent également divers composés solubles de chrome plus complexes qui peuvent être représentés par la formule $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ qui sont des chromates chromiques complexes dans lesquels le chrome est présent à la fois sous forme de cations à l'état trivalent et sous forme d'anions à l'état hexavalent. Ceux-ci sont normalement préparés par réduction de l'acide chromique avec certains autres produits chimiques tels qu'acide tartrique, carbone, acide formique, etc. Un second procédé consiste à dissoudre Cr_2O_3 ou $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ou l'hydroxyde de chrome dans l'acide chromique. Il existe une limite d'environ 12-15 % de Cr(III) que l'on peut introduire par ce dernier procédé en raison de la faible solubilité de Cr_2O_3 dans la solution d'acide chromique.

25 30 On a trouvé que les chromates solubles sont intéressants pour réaliser des valeurs élevées de dureté en un petit nombre de cycles d'imprégnation-cuisson. Ils sont également intéressants pour remplir les pores dans des corps ayant une structure à dimension de pores relativement grande, tandis que l'utilisation 35 d'un composé tel que l'acétate de chrome pourrait exiger plusieurs

cycles d'imprégnation-cuisson avant d'atteindre une augmentation notable de la dureté.

On a trouvé que seuls les composés solubles de chrome acidifiés produisent des corps extrêmement durs ayant une
5 résistance améliorée. On a trouvé que les solutions basiques et neutres obtenues par dissolution de liants au chrome tels que bichromate d'ammonium, chromate de potassium, etc. ne produisent pas une augmentation notable de dureté ou de résistance. En
10 conséquence, celles-ci semblent n'être utiles que pour remplir les pores et il ne semble pas qu'il se produise à l'intérieur du corps poreux une liaison de l'oxyde résultant formé par chauffage.

Bien que l'on ait trouvé utiles plusieurs de ces agents d'imprégnation au chrome solubles, les agents d'imprégnation préférés sont l'acide chromique, les combinaisons de chromates et
15 d'acide chromique ou les mélanges solubles dans l'eau de formule $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Parmi les chromates, on préfère ceux de zinc et de magnésium. Bien que l'on utilise dans la plupart des cas l'eau comme solvant préféré pour les composés solubles de chrome, d'autres solvants peuvent être utilisés dans certains cas,
20 par exemple divers alcools et analogues.

Tous ces composés de chrome solubles pour l'utilisation comme agents d'imprégnation sont transformés par chauffage à une température de plus de 315°C en un oxyde de chrome soluble dans l'eau. Par exemple, lorsque l'on augmente la température, l'acide
25 chromique (H_2CrO_4) perd d'abord son eau et l'anhydride chromique (CrO_3) restant, à mesure que la température s'élève encore, commence à perdre de l'oxygène jusqu'à environ 315,5°C et, aux températures plus élevées, se transforme en oxyde de chrome de la forme réfractaire (Cr_2O_3 ou $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$). La même situation existe pour
30 la forme acide chromique complexe, soluble, ayant partiellement réagi ($x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) discutée précédemment.

Les composés de chrome comme les chlorures, sulfates, acétates et analogues se transforment aussi en Cr_2O_3 par chauffage à une température appropriée. Les chromates nécessitent tous une
35 température plus élevée pour se transformer en la forme oxyde

(c'est-à-dire en chromite ou chromite + Cr_2O_3) que l'acide chromique seul. Dans la présente description, on considère les chromites comme un oxyde de chrome, bien qu'ils puissent aussi contenir des oxydes autres que l'oxyde de chrome.

5 La température maximale de cuisson est ordinairement limitée par la matière de revêtement en particules initiale ou les considérations sur le substrat. L'oxyde de chrome formant les liaisons internes et réalisant le renforcement, le durcissement et la densification du système a une température de fusion extrêmement élevée allant jusqu'à 1699°C , selon l'agent d'imprégnation au chrome particulier utilisé pendant le traitement, et ce n'est
10 ordinairement pas le facteur limitatif à ce sujet.

Des expériences antérieures considérables ont montré que l'on atteint le maximum de dureté, de liaison, de renforcement et
15 de densification d'un revêtement après environ 12-13 cycles d'imprégnation-cuisson immédiatement répétés lorsqu'on utilise une solution concentrée d'acide chromique (telle que C-1.7 dans le tableau I) comme agent d'imprégnation.

En général, le maximum de densification d'un revêtement particulier peut être obtenu en utilisant un plus petit nombre de
20 cycles d'imprégnation-cuisson d'une solution concentrée d'un mélange avec l'acide chromique à teneur élevée en chromate (tel que C-7 dans le tableau I) qu'en utilisant l'acide chromique concentré. Cependant, l'acide chromique seul donne normalement des
25 valeurs de dureté plus élevées.

Dans d'autres essais, l'utilisation d'un petit nombre de cycles d'imprégnation-cuisson des mélanges avec l'acide chromique à teneur élevée en chromate ou du type $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ et ensuite d'une solution d'acide chromique comme agent d'impré-
30 gnation a souvent montré une dureté et/ou une résistance améliorées par rapport à l'utilisation d'acide chromique seul comme agent d'imprégnation pour tous les cycles.

Une grande variété de matériaux peuvent être liés, densifiés renforcés et durcis par le procédé aux cycles multiples d'impré-
35 gnation-cuisson aux composés de chrome-oxyde de chrome. N'importe

quel matériau peut virtuellement être lié par l'oxyde de chrome, à la condition que : (1) il soit composé d'un oxyde ou comporte un composant oxyde ou forme à sa surface un oxyde adhérent bien ; (2) il ne soit pas soluble ni ne réagisse de manière nuisible avec le composé de chrome utilisé comme agent d'imprégnation ; (3) il soit intrinsèquement stable au moins à la température minimale de cuisson thermique à utiliser dans la conversion du composé de chrome soluble en un oxyde de chrome.

Donc, le revêtement de la suspension initialement appliqué au substrat, comme dans l'étape (1) du Mode Opératoire de Base, peut contenir dans sa composition n'importe laquelle parmi un grand nombre de matières particulières finement divisées.

Les oxydes réfractaires couramment utilisés sont ceux d'aluminium, de silicium, de zirconium, de titane, de cérium, de fer et analogues ; cependant, de nombreux autres peuvent être utilisés. En outre, on a utilisé avec succès pour des applications particulières de revêtement de nombreuses matières qui ne sont pas des oxydes. Des exemples sont de nombreux nitrures, carbures, siliciures, borures, composés intermétalliques, ferrites, métaux et alliages métalliques, oxydes complexes et mélanges de ceux-ci, y compris des mélanges avec les oxydes. Il est bien connu, par exemple, que la plupart des métaux forment à leur surface lorsqu'ils sont exposés à l'air une très mince couche d'oxyde. Si ce n'est le cas, cette couche se forme invariablement par l'application de chaleur dans l'air ou en atmosphère oxydante. La même remarque s'applique pour le carbure de silicium, le nitrure de silicium, le carbure de bore, le siliciure de molybdène et les analogues avec lesquels se forment les oxydes de silicium, de bore et ainsi de suite.

Les constituants du revêtement selon l'invention comprennent les oxydes dits oxydes complexes. Comme constituants de revêtement utilisés selon l'invention, on entend par oxyde complexe non pas un mélange d'oxydes isolés, mais plutôt un composé chimique identifiable. Des exemples sont le "zircon" ou silicate de zirconium ($ZrSiO_4$ ou $ZrO_2 \cdot SiO_2$), le titanate de calcium ($CaTiO_3$ ou $CaO \cdot TiO_2$), le

stannate de magnésium ($MgSnO_3$ ou $MgO \cdot SnO_2$), le zirconate de Cérium ($CeZrO_4$ ou $CeO_2 \cdot ZrO_2$). Ces produits, bien entendu, agissent comme des oxydes dans la mesure où ils forment une liaison à l'oxyde de chrome.

5 En outre, on peut incorporer dans la suspension de revêtement diverses charges ou matières à brûler telles que perles de verre creuses ou particules de polystyrène. On peut aussi ajouter de nombreuses fibres fines de céramiques, de métaux ou d'autres types.

10 La suspension de revêtement à base aqueuse initiale est appliquée sur le substrat dans l'étape (1) par l'un quelconque des nombreux procédés tels que trempage, brossage, coulée ou pulvérisation au pistolet à air. La suspension contient de préférence une quantité suffisante d'un liant convenable pour effectuer une liaison entre la matière particulaire de revêtement et le substrat. Dans
15 certains cas, comme le liant migre de la solution d'imprégnation dans le revêtement, il n'est parfois pas nécessaire que la suspension contienne initialement un liant. Bien que l'on utilise normalement des liants au chrome solubles, on peut parfois utiliser d'autres liants tels que des quantités convenables de silicate de sodium,
20 d'acide phosphorique et analogues.

 Lorsqu'on utilise le liant préféré du type au chrome, celui-ci peut être choisi parmi les composés solubles de chrome décrits précédemment pour l'utilisation comme agent d'imprégnation dans le cycle final d'imprégnation-cuisson. Cependant, à la différence de leur utilisation comme agents d'imprégnation, les suspensions de revêtement utilisent ordinairement le(s) composé(s)
25 soluble(s) de chrome sous une forme beaucoup plus diluée, comme dans les exemples I à VI.

 Selon les étapes (2) et (3), après l'application, on
30 laisse ensuite ordinairement sécher le substrat revêtu à l'air et on le place ensuite dans un four approprié, ou bien on le chauffe autrement à une température suffisamment élevée pour transformer le liant en une forme sensiblement insoluble dans l'eau.

 On a trouvé qu'une grande variété de métaux, alliages et
35 matériaux d'oxydes réfractaires constituent d'excellents substrats

sur lesquels ces revêtements liés à l'oxyde de chrome peuvent être appliqués. Les substrats peuvent aussi comprendre des nitrures, carbures, borures, siliciures et certains autres produits qui ne sont pas des métaux ou des oxydes.

5 Lorsque des revêtements sont liés à des substrats qui ne sont pas des oxydes, tels que métaux, carbures, etc., on pense que la liaison par l'oxyde de chrome est effectivement établie avec un mince film d'oxyde qui est ordinairement inhérent au substrat, ou au moins formé ultérieurement, pendant le cycle initial de cuisson
10 thermique.

Des substrats typiques plus couramment utilisés pour ce procédé de revêtement comprennent la fonte et les aciers à faible teneur et à forte teneur en carbone. Cependant, on peut utiliser de nombreux autres métaux et alliages courants, tels
15 qu'alliages du type bronze, alliages à forte teneur en nickel et à forte teneur en cobalt, aciers inoxydables des séries 400 et 300, béryllium, cuivre, titane etc.

Selon l'étape (4) du Mode Opératoire de Base, la seconde couche de revêtement peut maintenant être ajoutée au substrat
20 précédemment revêtu. Elle consiste à mouiller la première couche de revêtement préalablement cuite avec un agent d'imprégnation convenable et, avant qu'une évaporation appréciable ait pu se produire, à appliquer la seconde couche de revêtement sous forme de suspension.

25 De préférence, on fait à nouveau sécher à l'air la structure de revêtement à deux couches, maintenant humide et on la chauffe ensuite à une température suffisamment élevée pour transformer le liant du type composé soluble de chrome en un oxyde de chrome. Comme dans les étapes (1) à (3), l'oxyde de
30 chrome forme une liaison entre les particules du nouveau revêtement fraîchement appliqué, mais forme en outre une excellente liaison avec la couche de revêtement appliquée précédemment. Comme les deux couches sont encore de nature très poreuse, il y a une interpénétration considérable et migration du liant entre les
35 couches pendant ces étapes de traitement.

A cause de la migration du composé de chrome entre les couches, la solution utilisée pour fixer la couche de revêtement initiale cuite peut encore être l'eau seule. Dans ce cas, la liaison nécessaire entre les couches peut être fournie par migration du composé de chrome ou autres composés de liaison dans la seconde
5 couche de revêtement de suspension qui vient d'être appliquée.

On peut ensuite appliquer individuellement une troisième couche de revêtement et des couches supplémentaires et les cuire thermiquement en utilisant la technique de base qui vient d'être
10 décrite pour appliquer la seconde couche, qui elle est étape (4) du Mode Opératoire de Base.

La quantité du composé de chrome soluble utilisée dans la solution mouillante semble dépendre un peu du nombre de couches de revêtement désiré et également de la dimension de pores et du grain du revêtement et de la quantité du composé de chrome de liaison
15 incorporée dans le revêtement en suspension récemment appliqué. On peut utiliser avec succès dans de nombreux cas des solutions mouillantes concentrées de composés de chrome, par exemple dans la fabrication de revêtements extrêmement durs et denses. Dans d'autres
20 situations, on peut préférer des solutions mouillantes au chrome plus diluées ou l'eau seule en vue de former des revêtements plus poreux ou plus épais exigeant un plus petit nombre de couches.

Il n'est pas toujours nécessaire d'avoir une étape de mouillage séparée ou indépendante avant l'application de la couche de revêtement de suspension suivante. La solution mouillante peut
25 être fournie entièrement par le surplus de liquide dans le revêtement de suspension suivant. Par exemple, on a préparé des revêtements multicouches avec succès de cette manière au moyen d'un pistolet pulvérisateur utilisant un liquide supplémentaire par application
30 du revêtement de suspension en passages répétés sur la ou les sous-couches non préalablement mouillées.

Dans la plupart des cas, cependant, comme dans la préparation de revêtements par immersion ou par pulvérisation classique, on préfère utiliser l'étape de mouillage séparée ou indépendante,
35 à cause des forces de capillarité très élevées qui existent dans la ou les sous-couches cuites. L'effet résultant pourrait être l'élimination d'une trop grande quantité de liquide et de liant au

chrome de la couche de suspension juste appliquée, créant des zones à mauvaise liaison entre les couches de surface récentes et plus anciennes, l'inclusion d'air entre les couches et des revêtements généralement non uniformes.

5 Une autre technique de revêtement multicouche, comme mentionnée ci-dessus, consiste à utiliser des suspensions de revêtement contenant de l'eau seule, c'est-à-dire sans composé de chrome ou avec un autre composé de liaison dans le mélange en suspension. On peut également fournir le liant dans la solution d'imprégnation. Dans
10 ce cas, le liant parvient au dernier revêtement par migration depuis la ou les sous-couches précédemment mouillées par une solution de composé de chrome soluble.

On décrit ci-dessous à titre d'exemples un certain nombre de revêtements multicouches liés par l'oxyde de chrome, traités selon
15 l'invention.

Le tableau I ci-après indique les diverses solutions de composés de chrome solubles spécifiées dans la présente description et utilisées à diverses concentrations comme agents d'imprégnation, liants et solutions mouillantes, et leur poids spécifique. Les diffé-
20 rentes techniques de préparation des solutions sont les suivantes :

technique A : dissoudre dans H_2O , ajouter un excès de CrO_3 . Laisser reposer pendant 1 jour ou plus, tandis que la solution d'acide chromique se polymérise. Ajouter encore H_2O si nécessaire pour ajuster le poids spécifique.

25 technique B : ajouter CrO_3 à H_2O pour faire une solution concentrée. Chauffer la solution à environ $80^\circ C$ et ajouter doucement Cr_2O_3 (qualité pour pigment) jusqu'à dissolution.

technique C : ajouter CrO_3 à H_2O pour faire une solution concentrée. Ensuite, ajouter lentement ZnO jusqu'à dissolution.

30 Le tableau II indique trois formulations de revêtement de suspension choisies pour l'utilisation dans les échantillons d'essai qui seront décrits.

La technique de mélange utilisée comprend les étapes suivantes :

35 1. combiner la solution de ZC-8 avec H_2O dans un bécber en verre ou un autre récipient convenable.

2. Ajouter lentement les matières réfractaires à la solution ci-dessus en agitant avec un mélangeur entraîné par un moteur à une vitesse modérée. On doit continuer à mélanger jusqu'à ce que l'on obtienne une consistance uniforme de la suspension (normalement 5-10 min).

3. Mesurer le poids spécifique de la suspension en déterminant le poids d'un volume connu. Ajuster à la gamme correcte en ajoutant encore de la solution $ZC-8/H_2O$ ou des matières réfractaires dans les proportions correctes et mélanger à nouveau vigoureusement.

4. Ces suspensions mélangées se déposent au repos, mais on peut encore les utiliser après avoir à nouveau mélangé vigoureusement. S'il y a évaporation, ajouter H_2O pour réajuster le poids spécifique.

Le tableau III concerne des revêtements d'oxyde réfractaire multicouches formés sur la surface intérieure d'une série d'éprouvettes en acier 1025 mesurant chacune 13 cm de long et 6,35 cm de diamètre interne avec une épaisseur de paroi de 0,38 cm. L'intérieur était décapé par grenailage pour donner une surface propre et un peu rugueuse avant l'application de la couche de revêtement initiale.

Dans ce groupe d'essais, chaque éprouvette reçoit 5 couches individuelles de revêtement selon les étapes (1) à (4) du Mode Opératoire de Base décrites précédemment. Autrement dit, après chaque application de la suspension, le revêtement était séché à l'air, cuit thermiquement, refroidi à la température ambiante et ensuite mouillé avec la solution spécifiée avant l'application de la couche de suspension suivante. Chaque couche était appliquée en utilisant ce que l'on a appelé une technique de revêtement par écoulement. Celle-ci consiste à fixer l'éprouvette en position verticale contre un joint à anneau en O et ensuite à la remplir lentement avec la suspension de revêtement à partir du fond. Lorsque la suspension a atteint le sommet de l'éprouvette, on la fait ensuite à nouveau couler lentement, en laissant une couche épaisse uniforme sur la surface intérieure. Cette technique est une variante à la technique de revêtement par immersion. La suspension de revêtement est bien mélangée avant l'utilisation. Les revêtements à 5 couches formés dans chacune de ces éprouvettes utilisaient la formulation type TBC du tableau II et la technique de mélange décrite précédemment.

T A B L E A U 1

Composés solubles de chrome utilisés comme agents d'imprégnations, liants et solutions mouillants

Symbole	Description	Formule	Ingrédients de préparation	Parties en poids d'additif	Technique de préparation	Poids spécifique
C-1	Acide chromique	H_2CrO_4	Trioxyde de chrome (CrO_3)	-	A	1,65 - 1,7
C-7	Complexe soluble de chrome	$xCrO_3 \cdot yCr_2O_3 \cdot zH_2O$	Oxyde de chrome (Cr_2O_3) ou $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	≈ 210	B	
			Trioxyde de chrome	≈ 1812		1,84
ZC-2	Bichromate de zinc	$ZnCr_2O_7$	Oxyde de zinc (ZnO) Trioxyde de chrome (CrO_3)	≈ 40,7 ≈ 200	C	1,65
ZC-8	Mélange chromate de zinc + acide chromique	$ZnCrO_4 + xCrO_3$	Oxyde de zinc (ZnO) Trioxyde de chrome (CrO_3)	≈ 40,7 ≈ 800	C	1,65

T A B L E A U II

Formulations de revêtement en suspension

Type de revêtement	Solution de Liant soluble Composition	quantité	Grain d'oxyde réfractaire Matière	réfractaire quantité	Poids spécifique de la suspension
0-85	ZC-8 (b)	447 ml	SiO ₂ < 43 μm (c)	301 g	1,9 - 2,0
	H ₂ O (a)	240 ml	Al ₂ O ₃ < 43 μm (d)	53 g	
TBC	ZC-8 (b)	447 ml	SiO ₂ < 43 μm (c)	300 g	2,2 - 2,3
	H ₂ O (a)	240 ml	Al ₂ O ₃ < 43 μm (d) Cr ₂ O ₃ < 74-175 μm	60 g	
TBC-F2	ZC-8 (b)	447 ml	SiO ₂ < 43 μm (c)	300 g	2,2 - 2,3
	H ₂ O (a)	240 ml	Al ₂ O ₃ < 43 μm (d) CrO ₃ < 74-175 μm (e) fibres Al ₂ O ₃ < SiO ₂ (f)	60 g 180 g vol. %	

Remarques :

- (a) Eau distillée ou désionisée
- (b) Mélange chromate de zinc - acide chromique-cf. tableau 1
- (c) Poudre de silice 43 μm, dimension moyenne de particules, 12 μm, Chemical Spooors, Inc. Box 313, Prospect Heights, IL 60070
- (d) Oxyde d'aluminium, tabulaire, < 43 μm, Alcoa, Pittsburgh, PA 15219
- (e) Oxyde de chrome 43-175 μm, Norton Co., 1 New Bond Street, Worcester, MA 01606
- (f) Fibres de silicate d'aluminium, Fiberfrax, marque déposée, Co., Insulation Div., Box 808, Niagara Falls, NY 14302.

TABLEAU III

Revêtements multicouches appliqués par une technique du type par écoulement sur la surface intérieure d'éprouvettes d'acier.

Essai n°	Substrat	Type de revêtement	Solution mouillante Produits	Temp. max. de cuisson	Epaisseur (approchée, cm) du revêtement cuit à la couche indiquée, cm					Traitement final (c)	Remarques
					1	2	3	4	5		
1	Acier 1020 longueur 13 cm Ø int. 6,35 cm Ø ext. 7,11 cm	TBC	C-1 (c)	566°C	0,013	0,015	0,02	0,050	0,076	--	Excellent 4 cycles + revêtement, C-4, 4 cycles
2	Acier 1020 longueur 13 cm Ø int. 6,35 cm Ø ext. 7,11 cm	TBC	C-1+(c) H ₂ O 1:1 en poids	566°C	0,013	0,025	0,035	0,076	0,102	--	Excellent 4 cycles + revêtement- C-4, 4 cycles
3	Acier 1020 longueur 13 cm Ø int. 6,35 cm Ø ext. 7,11 cm	TBC	H ₂ O (d)	566°C	0,013	0,043	0,089	0,152	0,208	--	Excellent 4 cycles + C-4, 4 cycles croissance très rapide de l'épaisseur avec les couches- pas aussi dur ou dense qu'aux essais 1 et 2.

TABLEAU III (suite)

Revêtements multicouches appliqués par une technique du type par écoulement sur la surface intérieure d'éprouvettes d'acier.

Essai n°	Substrat	Type de revêtement	Solution mouillante	Produits	Poids spécifique	Temp. max. de cuisson	Epaisseur (approchée, cm) du revêtement cluit à la couche indiquée, cm					Traitement final (c)	Remarques		
							1	2	3	4	5				
4	Acier 1020 Longueur 13 cm Ø int. 6,35 cm Ø ext. 7,11 cm	TBC	Néant	-	-	556°C	0,013	0,038	0,114	0,254	-	-	-	-	C-1, 4 cycles + revêtement sur toute la surface interne lorsqu'on applique 3 couches. C-4, 4 cycles Séparation du revêtement d'une des 2 éprouvettes après cuisson de la 4e couche.

(a) 2 éprouvettes sont revêtues sur toute la surface interne dans chaque essai. Les valeurs d'épaisseur indiquées sont les moyennes de 2 échantillons après le cycle de cuisson indiqué.

(b) Voir tableau II la formulation de revêtement.

(c) Voir tableau III la description en composé de chrome.

(d) Eau distillée ou désionisée.

Bien que la formule de la suspension de base soit restée la même, on a changé dans chacun des 4 essais indiqués dans le tableau III la solution mouillante utilisée pour rincer chaque couche de revêtement préalablement appliquée et thermiquement cuite. Le tableau indique également les variations de l'épaisseur du revêtement qui résultent de cette seule modification du traitement. Les essais 1 et 2 indiquent l'utilisation de C-1 dans la composition de la solution mouillante. Le symbole C-1 désigne la solution concentrée d'acide chromique décrite précédemment dans le tableau I. L'essai 3 utilise de l'eau comme solution mouillante. L'essai 4 n'utilise pas de mouillage préalable.

Après chaque application de la suspension, on laisse l'éprouvette sécher à l'air pendant au moins 1/2 h. On les place dans un four fonctionnant déjà à 121°C et on les laisse à cette température pendant environ 1 h. On règle à nouveau le four à 566°C, température que le four atteint en environ 1 h. Les pièces revêtues sont maintenues à 566°C pendant environ 1 h. On éteint ensuite le four et on ouvre légèrement la porte pour accélérer le refroidissement jusqu'à ce que la température du four atteigne 149 à 204°C. A ce moment, on retire les pièces du four et on les place sur l'étagère pour refroidir jusqu'à température ambiante. Le procédé complet de refroidissement prend environ 3 h.

Lorsque les 5 couches de revêtements ont été formées et cuites, on met en oeuvre un nouveau traitement de densification, liaison et durcissement semblable au procédé classique utilisé avec des revêtements en couche unique plus minces. Comme indiqué dans le tableau III, ce traitement final consiste en 4 cycles d'imprégnation-cuisson thermique utilisant C-1 comme agent d'imprégnation, suivis de 4 cycles semblables utilisant C-7, ce dernier étant un agent d'imprégnation au chromate de chrome également décrit dans le tableau I. Ces imprégnations sont effectuées simplement en peignant la surface revêtue avec les solutions jusqu'à ce que la surface apparaisse mouillée.

On enlève ensuite par essuyage l'excès de liquide. Chacune de ces 8 imprégnations est suivie du même cycle de séchage à l'air, chauffage et refroidissement décrit dans le paragraphe précédent.

5 Comme on peut le voir dans le tableau III, les revêtements obtenus avec la plus grande quantité d'acide chromique dans la solution mouillante sont les plus minces après formation des 5 couches de revêtement. Cependant, en raison de la quantité plus grande de liant au chrome présent, ceux-ci sont également les revêtements les plus durs et les plus denses avec une forte liaison
10 revêtement-substrat. En utilisant l'eau seule comme solution mouillante, on obtient une croissance très rapide de l'épaisseur de revêtement. Ceci peut être le meilleur choix pour des revêtements thermiquement isolants et résistants au choc thermique lorsque l'on désire une certaine porosité interne. Sans mouillage du revêtement
15 précédemment appliqué, il se produit une augmentation encore plus rapide de l'épaisseur du revêtement. Cependant, il en résulte de nombreux trous et un revêtement irrégulier lorsque la troisième couche est appliquée. Une trop forte séparation du revêtement se produit après cuisson de la quatrième couche.

20 Le tableau IV décrit des revêtements multicouches semblables à ceux du tableau III, sauf que dans ce cas ils sont appliqués à des surfaces d'acier planés. Les revêtements sont également appliqués en utilisant un pistolet à pulvérisation fonctionnant à l'air, au lieu de la technique par écoulement des
25 exemples précédents. Dans ces essais, les substrats plats mesurent 5,08 cm x 5,08 cm x 0,635 cm et le revêtement est appliqué sur l'une des faces de 5,08 x 5,08 cm après décapage approprié à l'abrasif. A nouveau, tous les essais utilisent la formule de revêtement en suspension du type TBCV indiqué dans le tableau II.

30 Tous les essais indiqués dans le tableau IV sont faits en formant le nombre de couches de revêtement nécessaire pour produire une épaisseur finale d'environ 0,254 cm. La principale différence entre chacun des 5 essais est la solution mouillante spécifique utilisée. On notera également dans le tableau qu'en
35 général le nombre de couches de revêtement qu'il faut appliquer pour

atteindre l'épaisseur totale désirée de 0,254 est d'autant plus grand que la quantité de composé de chrome soluble dans la solution mouillante est plus grande. Des données semblables dans le tableau III indiquent cette même tendance.

5 Ces revêtements sont également appliqués en suivant les étapes 1 à 6 du Mode Opératoire de Base suivies des cycles d'imprégnation-cuisson finals et, après chaque application de la suspension, on utilise des cycles identiques de séchage à l'air, cuisson thermique et refroidissement décrits précédemment pour les essais
10 du tableau III. Le traitement final est également le même que celui du tableau III.

Tous les essais du tableau IV, cependant, sont effectués en utilisant des revêtements appliqués par pulvérisation. La couche initiale est simplement pulvérisée directement sur la
15 surface du substrat décapée à l'abrasif. On prend soin d'appliquer la suspension en épaisseur aussi uniforme que possible. Cette couche initiale est ordinairement maintenue relativement mince (par exemple environ 0,12 cm pour cette formule de suspension TBC) de sorte qu'un très petit excès de solution de liant de la suspension, voir tableau II, reste sur la surface de la matière particulaire qui vient d'être appliquée. Les couches successives de la suspension doivent être appliquées encore plus soigneusement, en faisant plusieurs passages répétés avec le mélange de pulvérisation, de manière à former progressivement le revêtement. On
20 arrête à nouveau la pulvérisation lorsque l'on voit juste que la surface devient légèrement mouillée d'aspect.

Ces précautions assurent que l'air éventuellement inclus dans la ou les couche(s) précédente(s) de revêtement puisse s'échapper sans former des poches d'air ou provoquer une séparation.
30 Elles assurent également le mouillage des couches sous-jacentes. Cette technique d'application progressive des couches est spécialement importante lorsque l'on projette une suspension sur un revêtement non préalablement mouillé, comme indiqué dans l'essai 5 du tableau IV. Dans ce cas, toute la solution mouillante doit être

fournie par la suspension qui est appliquée, car des forces de capillarité extrêmement élevées peuvent entrer en jeu.

Le tableau IV montre que l'on peut faire une grande variété de revêtements multicouches en utilisant ces techniques.

5 La technique de pulvérisation a l'avantage supplémentaire sur de nombreux autres types de techniques d'application en suspension (comme la technique par écoulement du tableau III) que le mouillage de la(ou des) couche(s) précédente(s) peut aussi être obtenu avec le mélange de pulvérisation. On a montré
10 que ceci permet une formation rapide du revêtement épais pour des utilisations spécifiques. Ces revêtements, par exemple, sont actuellement étudiés comme "revêtements pour écran thermique" dans de nouveaux types de moteurs à injection adiabatiques.

15 Le tableau V indique des revêtements multicouches supplémentaires appliqués sur des substrats plats et comprend des variations spéciales non précédemment indiquées. Les essais A et B utilisent de l'acier inoxydable 316 au lieu de l'acier à faible teneur en carbone précédemment utilisé,
20 mais le traitement est virtuellement le même en ce qui concerne les autres paramètres que dans les essais qui viennent d'être décrits dans le tableau IV. L'essai B, cependant, utilise une solution mouillante différente. L'essai C est également mis en oeuvre de la même manière
25 que les essais du tableau IV, sauf que la température maximale de cuisson utilisée à la fois dans la cuisson des couches de suspension et dans le traitement final est réduite à 538°C. La solution mouillante utilisée dans l'essai C entre les applications de revêtement en suspension est une solution aqueuse de chromate de chrome (C-7)
30 qui n'a pas été utilisée précédemment. Les essais A, B et C donnent tous d'excellents revêtements, à forte liaison et à surface dure.

T A B L E A U I V

Revêtements multicouches appliqués par une technique de pulvérisation au pistolet sur des surfaces d'acier planes jusqu'à une épaisseur d'environ 0,254 cm

Essai (a) n°	Substrat	Type de revêtement (b)	Solution mouillante Produits	Temp. max. de cuisson	Epaisseur (approchée, cm) du revêtement cuit à la couche indiquée								Remarques	
					1	2	3	4	5	6	7	8		
1	Acier 1018 (5,08 x 5,08 x 0,635 cm)	TBC C-1 (c)	1,7	538°C	0,015	0,043	0,071	0,102	0,139	0,183	0,208	0,264	C-1, 4 cycles+ C-7, 4 cycles	Excellent revêtement, dur, dense.
2	Acier 1018 (5,08 x 5,08 x 0,635 cm)	TBC ZC-8 (c)	1,65	538°C	0,015	0,043	0,071	0,099	0,243	0,183	0,209	0,288	C-1, 4 cycles+ C-7, 4 cycles	Excellent revêtement, dur, dense.
3	Acier 1018 (5,08 x 5,08 x 0,635 cm)	TBC C-1 (c) + H ₂ O 1:1 en poids	1,54	538°C	0,015	0,05	0,114	0,146	0,190	0,259	-	-	C-1, 4 cycles+ C-7, 4 cycles	Excellent revêtement-croissance plus rapide de l'épaisseur avec les couches qu'aux essais 1 et 2.

T A B L E A U IV (suite)

Revêtements multicouches appliqués pour une technique de pulvérisation au pistolet sur des surfaces d'acier planes jusqu'à une épaisseur d'environ 0,254 cm

Essai (a) n°	Substrat	Type de revêtement	Solution mouillante	Temps max. de cuisson	Epaisseur (approchée, cm) du revêtement final					Remarques	
					Produits	Poids spécifique	1	2	3		4
4	Acier 1018 (5,08 x 5,08 x 0,635 cm)	TBC	H ₂ O (d)	1,0	538°C	0,015	0,058	0,178	0,243	0,317	C-1, 4 cycles+ revêtement C-7, croissance très rapide de l'épaisseur avec les couches pas aussi dur ou dense qu'aux essais 1 et 2. Excellent revêtement sem- blable à l'es- sai 4 pour la croissance de l'épaisseur et la densité de structure-exige un soin spécial pour l'appli- cation des couches de suspension.
5	Acier 1018 (5,08 x 5,08 x 0,635 cm)	TBC	néant	-	538°C	0,015	0,019	0,152	0,297	-	- C-1, 4 cycles+ revêtement- sem- blable à l'es- sai 4 pour la croissance de l'épaisseur et la densité de structure-exige un soin spécial pour l'appli- cation des couches de suspension.

Remarques

(a) 2 substrats sont revêtus sur une surface plane de 5,08 cm x 5,08 cm dans chacun des essais. Les valeurs d'épaisseur indiquées sont les moyennes de 2 échantillons après le cycle de cuisson indiqué.

(b) voir Tableau II la formule de revêtement.

(c) voir Tableau I la description du composé de chrome

(d) Eau distillée ou désionisée.

T A B L E A U V

Autres revêtements multicouches appliqués par une technique de pulvérisation au pistolet sur des substrats plats.

Essai n°	Substrat	Type de revêtement (b)	Solution mouillante	Temp. max. de cuisson	Epaisseur (approchée, cm) du revêtement (c)								Remarques	
					1	2	3	4	5	6	7	8 final		
A	acier inoxydable 316 (3,81 x 3,81 x 0,476 cm)	TBC	néant	-	538°C	0,017	0,045	0,083	0,172	0,259	0,284	-	C-1, 4 cycles+ C-7, 4 cycles	même revêtement qu'à l'essai 5, tableau IV, mais appliqué en couches plus minces.
B	acier inoxydable 316 (3,81 x 3,81 x 0,476 cm)	TBC	ZC-8 (c) +H ₂ O 2:1 en poids	1,45	538°C	0,01	0,05	0,102	0,127	0,208	0,297	-	C-1, 4 cycles+ C-7, 4 cycles	même revêtement qu'à l'essai 3, tableau IV
C	acier 1018 (4,8 x 4,8 x 0,635 cm)	TBC	C-7 + (c) H ₂ O (d) 2:1 en poids	1,54	538°C	0,015	0,05	0,081	0,115	0,160	-	-	C-1, 4 cycles+ C-7, 4 cycles	même revêtement qu'à l'essai 3, tableau IV, sauf croissance plus lente de l'épaisseur due à une teneur en eau plus faible dans la solution mouillante.

T A B L E A U V (suite)

Autres revêtements multicouches appliqués par une technique de pulvérisation au pistolet sur des substrats plats

Essai n°	Substrat	Type de revêtement	Solution mouillante	Temp. max. de cuisson	Epaisseur (approchée, cm) du revêtement cuit à la couche indiquée								Remarques		
					1	2	3	4	5	6	7	8			
D	acier 1018 (4,8 x 4,8 x 0,635 cm)	0-85	néant	510°C	0,013	0,025	0,037	0,063	-	-	-	-	-	-	Revêtement très dur, dense, à bonne liaison.
E	acier 1018 (4,8 x 4,8 x 0,635 cm)	TBC-F2	H ₂ O (d)	538°C	0,017	0,05	0,152	-	-	-	-	-	-	-	Revêtement assez poreux, pour applications à l'isolation thermique.

25

(a) 2 échantillons préparés dans les essais A et B, 3 dans l'essai C, 4 dans l'essai D et 1 dans l'essai 4. Les valeurs d'épaisseur indiquées sont les moyennes de 2 échantillons après le cycle de cuisson indiqué.

(b) Voir tableau II la formule de revêtement.

(c) Voir tableau III la description du composé de chrome

(d) Eau distillée ou désionisée.

L'essai D utilise une formule de revêtement en solution du type 0-85. Celle-ci contient une matière particulaire plus fine que la formulation TBC utilisée dans les essais précédents décrits jusqu'à présent. Voir tableau II la composition de la formule. Le traitement des revêtements de l'essai D est également un peu différent de celui décrit pour les exemples d'essais antérieurs ci-dessus. Après chaque nouvelle application de la suspension, le revêtement est séché à l'air pendant au moins 1/2 h ou plus. Le revêtement séché est ensuite chauffé dans un four pendant 2 h à 93,3°C, puis pendant 2 h à 176,6°C ; à ce moment, on élève la température jusqu'à 510°C où on la maintient pendant 1 h avant de refroidir lentement à la température ambiante. Le traitement final utilise cette même technique de séchage à l'air, cuisson thermique et refroidissement. Cependant, on applique séparément 12 traitements à l'acide chromique (C-1) et traitements de cuisson thermique au lieu des 4 cycles de traitement C-1 suivis de 4 cycles de traitement C-7 utilisés dans les exemples d'essais décrits précédemment. Certains de ces revêtements d'essai D sont suivis de polissage après le 5e cycle d'imprégnation-cuisson thermique pour donner une surface plane lisse. On effectue ensuite les mesures de dureté finale sur la surface du revêtement et on trouve des valeurs entre 800 et 1000 sur l'échelle Vickers à 100 g.

L'essai E est une formule spéciale dans laquelle on ajoute des fibres céramiques à un mélange d'oxydes réfractaires pour augmenter la résistance et le volume d'un revêtement du type isolant multicouche. Ce revêtement utilise la formule TBC-F2 indiquée au tableau II, qui consiste en 3 couches de revêtement. Le traitement est le même que pour les essais dans le tableau III.

On pense que plusieurs revêtements multicouches spéciaux utilisant la technique de base de l'invention trouveront de nombreuses applications intéressantes. Celles-ci doivent comprendre les revêtements comprenant des couches de compositions différentes l'utilisation de matières éliminées par combustion pour donner une

porosité accrue, des mélanges composites métal-céramique, des mélanges composites contenant des fibres, etc.

5 Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

RENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication d'un revêtement réfractaire multicouche, durci chimiquement, sur un substrat dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ayant une température de vitrification de plus de 316°C, qui comprend les étapes suivantes :
- 5 (1) on applique une couche de revêtement initial sur le substrat, composé d'une suspension d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire et d'une solution d'un liant inorganique convenable qui est capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau ;
- 10 (2) on sèche et on cuit ledit revêtement appliqué par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de la matière réfractaire mais suffisante pour transformer le liant in situ en un oxyde pour durcir et densifier le revêtement.
- 15 (3) on imprègne le revêtement durci initial avec un liquide aqueux ; et caractérisé en ce que :
- (4) on applique au revêtement imprégné sur le substrat une seconde couche de revêtement d'une suspension d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire et d'une solution d'un liant organique approprié qui est capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau ;
- 20 (5) on sèche et on cuit le revêtement de la suspension par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de l'oxyde réfractaire mais suffisante pour transformer in situ le liant en un oxyde insoluble dans l'eau ; et
- 25 (6) on répète un cycle d'imprégnation-revêtement-cuisson comprenant dans l'ordre l'étape d'imprégnation (3), l'étape de revêtement (4) et l'étape de cuisson (5) jusqu'à ce que l'on obtienne un revêtement multicouche ayant une épaisseur désirée.
- 30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'imprégnation (3) est mise en oeuvre simultanément avec l'étape de revêtement (4), ladite suspension fournissant le

liquide nécessaire pour l'imprégnation de la surface du revêtement durci initial.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'imprégnation (3) dans au moins un cycle comprend
5 l'imprégnation par une solution contenant un liant qui est un composé de chrome soluble capable de se transformer en un oxyde insoluble dans l'eau par chauffage dans l'étape de cuisson suivante.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le liant dans l'une au moins des étapes de revêtement
10 est un composé de chrome.

5. Procédé pour fabriquer un revêtement réfractaire multicouche durci chimiquement sur un substrat dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ayant une température de vitrification de plus de 316°C, qui comprend les étapes suivantes :
15 (1) on applique sur le substrat une couche initiale de revêtement comprenant une suspension à base aqueuse d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ;
(2) on sèche et on cuit ledit revêtement appliqué par chauffage
20 à une température inférieure à la température de vitrification de la matière réfractaire ;
(3) on imprègne le revêtement initial avec une solution contenant un liant qui est un composé de chrome soluble capable de se transformer par chauffage en un oxyde insoluble dans l'eau ;
25 et caractérisé en ce que :
(4) on applique sur le revêtement imprégné sur le substrat une seconde couche de revêtement d'une suspension à base aqueuse d'une matière réfractaire en particules finement divisées dont au moins la surface est en un oxyde réfractaire ;
30 (5) on sèche et on cuit le revêtement de suspension par chauffage à une température inférieure à la température de vitrification de l'oxyde réfractaire mais suffisante pour transformer le composé de chrome liant en un oxyde insoluble dans l'eau ; et
(6) on répète le cycle d'imprégnation-revêtement-durcissement
35 comprenant dans l'ordre l'étape d'imprégnation (3), l'étape de revêtement (4) et l'étape de cuisson (5), jusqu'à ce que l'on obtienne un revêtement multicouche ayant l'épaisseur désirée.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque étape d'imprégnation est immédiatement précédée par le refroidissement du substrat revêtu pratiquement jusqu'à la température ambiante.

5 7. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le liant dans l'une au moins des étapes de revêtement ou d'imprégnation est un acide chromique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre les
10 étapes suivantes :

(7) on imprègne le revêtement multicouche par une solution d'un composé de chrome soluble dans l'eau capable de se transformer par chauffage en oxyde de chrome ;

(8) on sèche et on cuit ledit revêtement imprégné par chauffage à
15 une température suffisante pour transformer in situ le composé de chrome en oxyde de chrome ; et

(9) on répète les étapes d'imprégnation et cuisson (7, 8) au moins une fois pour densifier, durcir et renforcer au moins la surface du revêtement.

20 9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la matière réfractaire est choisie parmi les nitrures, carbures, siliciures, borures, composés intermétalliques, stannates, zirconates, titanates, borocarbures, silicates, ferrites, métaux, alliages métalliques, oxydes, oxydes complexes et leurs mélanges ;
25 elle est insoluble dans la solution d'un composé de chrome choisi comme agent d'imprégnation et ne réagit pas de manière nuisible avec celle-ci ; et elle est intrinsèquement stable au moins jusqu'à la température de cuisson minimale utilisée pour transformer l'agent d'imprégnation au chrome en oxyde de chrome.

30 10. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le liant dans la suspension utilisée dans l'une au moins des étapes de revêtement est choisi parmi les composés de chrome solubles dans l'eau, le silicate de sodium et l'acide phosphorique.

11. Procédé selon la revendication 3 ou 5 ou la revendication 8 en tant qu'elle se rattache aux revendications 3 ou 5, caractérisé en ce que le composé de chrome est une combinaison d'un chromate et d'acide chromique.

5 12. Substrat revêtu par un revêtement réfractaire multicouche chimiquement durci selon un procédé tel que défini dans l'une des revendications précédentes.