

(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
21 août 2014 (21.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/125187 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C23C 10/48 (2006.01) C23C 10/56 (2006.01)
C23C 10/52 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050193

(22) Date de dépôt international :
4 février 2014 (04.02.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1351227 13 février 2013 (13.02.2013) FR

(71) Déposants : L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PRO-
CEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, Quai d'Or-
say, F-75007 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel
Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). UNIVERSITÉ DE
LORRAINE [FR/FR]; 34 Cours Léopold, F-54052 Nancy
Cedex (FR).

(72) Inventeurs : RICHET, Nicolas; 21, rue Mozart, F-78330
Fontenay-Le-Fleury (FR). MAZET, Thierry; 31 rue de
Constadt, F-54000 Nancy (FR). VILASI, Michel; 19 rue
de du Hameau, F-54136 Bouxieres Aux Dames (FR). MA-
THIEU, Stéphane; 62 rue de l'Ermitage, F-54600 Villers
Les Nancy (FR).

(74) Mandataire : BEROUD, Amandine; L'Air Liquide S.A.,
Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay,
F-75321 Paris Cedex 07 (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, BN, 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, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
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, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR DEPOSITING A CORROSION-PROTECTION COATING

(54) Titre : PROCEDE DE DEPOT D'UN REVETEMENT CONTRE LA CORROSION

(57) Abstract : The invention relates to the use of a cement in a method for pack-cementation deposition on a substrate containing cavities having a minimum equivalent diameter e_{cm} , characterised in that the cement is formed by spherical particles each having a diameter d such that $d \leq e_{cm}/10$.

(57) Abrégé : Utilisation d'un ciment dans un procédé de dépôt par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} , caractérisé en ce que le ciment est constitué de particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$.



WO 2014/125187 A1

Procédé de dépôt d'un revêtement contre la corrosion

La présente invention est relative à la réalisation d'un revêtement protecteur contre la corrosion sur un substrat présentant des cavités.

5 Les techniques de réalisation de revêtements peuvent se classer en trois grandes familles :

- la projection thermique,
- le dépôt chimique en phase vapeur, et
- le dépôt physique en phase vapeur.

10 Les techniques de projection thermique comme la projection plasma ou flamme consiste à envoyer des particules fondues ou partiellement fondues, à grande vitesse, à la surface de la pièce à protéger. Le revêtement est construit par couches successives. Ces techniques ne sont utilisables que sur des surfaces ouvertes ou facilement accessibles.

Les techniques de dépôt en phase vapeur utilisent un précurseur gazeux du revêtement à réaliser. Ce précurseur peut être produit à proximité directe de la surface à revêtir (pack cémentation) ou être transporter via un gaz sur la surface à revêtir (out of pack, CVD à partir de bouteille ou mélange gazeux,...). Les principales difficultés rencontrées pour le pack cémentation sont liées au remplissage de pièces présentant une géométrie complexe ou de très petites dimensions (quelques mm) avec la poudre de ciment (mélange précurseur du revêtement). Les principales limitations des techniques utilisant des précurseurs gazeux concernent l'appauvrissement rapide du mélange gazeux en espèces réactives entraînant des hétérogénéités de composition chimique et/ou d'épaisseur du revêtement. Il est très difficile d'obtenir un revêtement homogène sur de grandes surfaces ou dans des géométries complexes.

25 Les techniques de dépôt physique en phase vapeur consistent à faire évaporer le ou les éléments constitutifs du revêtement avant de les condenser à la surface de la pièce à revêtir. L'évaporation se fait en général en bombardant une cible avec un faisceau de forte énergie (électrons ou ions). La distance entre la cible et la surface à revêtir est un paramètre majeur pour l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt. Ces techniques sont très difficilement utilisables sur des pièces de géométrie complexe ou sur des surfaces non accessibles.

30 L'intensification des procédés industriels conduit à utiliser les matériaux dans des conditions de plus en plus sévères et à réduire la taille des pièces mises en œuvre. Dans la plupart des cas, il est nécessaire de protéger les pièces de leur environnement avec un revêtement. Comme présenté dans les paragraphes précédents, les géométries complexes et

les surfaces non accessibles posent des problèmes pour la réalisation de revêtements avec les techniques traditionnelles.

Il est donc nécessaire de développer de nouvelles techniques de dépôt ou d'adapter les techniques existantes aux nouvelles contraintes.

5 Le pack cémentation est un procédé très ancien pour réaliser un revêtement sur une pièce. Cette dernière est placée dans un lit de poudre de ciment, qui est un mélange de produits capables de générer une atmosphère réactive à haute température. Ce ciment doit être placé à proximité de la surface à revêtir pour produire un revêtement homogène en épaisseur et en composition chimique. Des revêtements sont classiquement réalisés sur des
10 pièces présentant des cavités de quelques centimètres en remplissant la pièce avec la poudre de ciment.

Cependant lorsque les cavités ont des tailles caractéristiques de l'ordre du millimètre, et des rapports d'aspect (ratio longueur / largeur) élevés, l'introduction du ciment est beaucoup plus complexe. C'est pourquoi, les procédés à partir de poudre, de type pack
15 cémentation sont généralement utilisés pour des pièces ne présentant pas ou peu de zone difficile d'accès.

Dès lors, un problème qui se pose est d'améliorer les procédés de dépôt par pack-cémentation afin de permettre leur utilisation pour le revêtement de substrat présentant des cavités.

20 Une solution de la présente invention consiste en l'utilisation d'un ciment dans un procédé de dépôt par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} , caractérisé en ce que le ciment est constitué de particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$.

La taille des particules de ciment peut être mesurée par granulométrie laser ou à l'aide
25 de tamis afin de s'assurer qu'aucune particule ou agglomérat de particules de ciment ne dépasse la taille maximale requise.

Une étape de désagglomération peut être nécessaire afin de « casser » les agglomérats de particules élémentaires qui peuvent dépasser la taille maximale requise.

Les diamètres équivalents des particules sont classiquement compris entre $1\mu m$ à
30 $1mm$, préférentiellement entre $1\mu m$ à $100\mu m$.

Le diamètre équivalent est défini comme le diamètre du cylindre ou du cercle qui s'inscrit dans la section la plus petite donnant accès à la surface à revêtir. En effet, cette dernière n'a pas nécessairement une forme standard.

Selon le cas, l'utilisation selon l'invention peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- le ciment est constitué de particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$.

5 - le ciment comprend un précurseur de l'élément à déposer, un agent activant et un diluant inerte

- le ciment comprend 10 à 60% de poudre métallique comme précurseur de l'élément à déposer, 5 à 40% d'agent activant, et un complément à 100% de diluant inerte, le diluant inerte comprenant de préférence des oxydes réfractaires,

10 - la poudre métallique est constituée d'aluminium ou d'un mélange d'aluminium avec des particules de Ni_xAl_y ou de Al_xCr_y .

- le ciment comprend un précurseur de l'élément à déposer, un flux de décapage, et un diluant inerte.

- le ciment comprend un liant organique ou inorganique. Le liant organique peut être
15 du PVA Poly acétate de vinyle et le liant inorganique peut-être du SiO_2 . En effet, le liant organique ou inorganique être utilisé lors d'une étape d'atomisation du mélange de poudre. Cette étape facultative permet d'améliorer la coulabilité de la poudre et donc le remplissage de la pièce. Il s'agit de former des agglomérats sphériques du mélange de poudre. Cette étape sera réalisée de préférence sous atmosphère inerte pour éviter l'oxydation de surface des
20 poudres métalliques qui peut être néfaste pour le dépôt.

Le composé inerte n'intervient pas chimiquement dans la formation du revêtement. Sa fonction principale est d'éviter la densification du ciment qui empêcherait son élimination après dépôt. C'est en général un composé réfractaire très stable. Sa teneur est le complément des deux autres.

25 La solution selon l'invention permet la réalisation d'un dépôt par cémentation en pack sur des pièces de géométrie complexe et dans des cavités difficilement accessibles.

Le ciment utilisé dans le cadre de l'invention présente une très bonne coulabilité permettant de remplir les plus petits interstices (de diamètre $< 1mm$) et se répartir de manière homogène à l'intérieur de l'ensemble de la cavité à revêtir. La distribution granulométrique et
30 la morphologie des particules de ciment sont les paramètres principaux pour assurer une bonne coulabilité du mélange.

La distribution granulométrique est ajustée en fonction du diamètre équivalent du plus petit passage de la cavité. Concernant la morphologie, on favorise également les formes sphériques qui peuvent être obtenues par différentes techniques de broyage des poudres ou du

mélange de poudre. Un traitement d'atomisation du mélange de poudre pourra également être utilisé pour former des sphères du mélange de poudre. Dans ce dernier cas, des additifs organiques pourront être utilisés pour assurer une bonne cohésion des sphères et une dispersion homogène des éléments du mélange.

5 La présente invention a également pour objet deux procédés de dépôt d'un revêtement par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} .

10 Le premier procédé de dépôt d'un revêtement par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} comprend les étapes successives suivantes :

a) on prépare un ciment constitué de particules sphériques d'un agent activant, d'un diluant inerte et d'une poudre métallique, lesdites particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$;

15 b) on introduit dans les cavités du substrat le ciment préparé à l'étape a) par un système vibratoire ;

c) on chauffe l'ensemble substrat – ciment à une température inférieure à la température de fusion de la poudre métallique pendant une durée d'au moins 6h à environ 650°C pour l'aluminium.

d) on refroidit l'ensemble substrat-ciment à la température ambiante

20 e) on soumet le ciment à une étape de vibration de manière à éliminer le résidu de ciment,

f) on chauffe l'ensemble substrat-ciment à une température comprise entre 900°C et 1150°C, de préférence supérieure à 980°C, et

g) on récupère un substrat présentant sur son ensemble un revêtement.

25 A titre d'exemple si la poudre métallique est de l'aluminium, à l'étape c) on chauffe l'ensemble substrat-ciment à environ 650°C pendant au moins 6h.

Selon le cas, le premier procédé peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

30 - les particules du ciment préparé à l'étape a) sont pré-activées par mécano synthèse ;
la préactivation permet d'augmenter la réactivité chimique des particules de précurseurs.
Ce traitement facilite la réaction entre le précurseur et l'activateur et donc le dépôt.

- le revêtement récupéré à l'étape g) comprend du NiAl ;

- le revêtement récupéré à l'étape g) présente une épaisseur comprise entre 15 et 25 μm .

Le second procédé de dépôt d'un revêtement par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} comprend les étapes successives suivantes :

a) on prépare un ciment constitué d'un flux de décapage et de particules sphériques d'un diluant inerte et d'une poudre métallique, lesdites particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$;

b) on introduit dans les cavités du substrat le ciment préparé à l'étape a) par un système vibratoire ;

c) on chauffe l'ensemble substrat – ciment à une température supérieure à la température de fusion du flux de décapage, sous vide primaire ou sous atmosphère inerte (Ar), pendant une durée comprises entre 10 min et 2h ;

d) on refroidit l'ensemble substrat-ciment jusqu'à température ambiante

e) on soumet le ciment à une étape de lavage de manière à éliminer le résidu de ciment ;

f) on récupère un substrat présentant sur son ensemble un revêtement.

Selon le cas, le second procédé peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- l'étape e) de lavage est réalisée au moyen d'une solution aqueuse acidifiée.

- le revêtement récupéré à l'étape f) comprend du $NiAl_3$.

- ledit procédé comprend avant l'étape e) une étape de chauffage de l'ensemble substrat-ciment à une température comprise entre 900°C et 1150°C, de préférence supérieure à 980°C

- le revêtement récupéré à l'étape f) comprend du $NiAl$.

- le revêtement récupéré à l'étape f) présente une épaisseur comprise entre 5 μm et 200 μm , de préférence entre 5 μm et 80 μm .

La figure 1 schématise les différentes étapes du premier procédé selon l'invention.

Le premier procédé consiste en l'utilisation d'un mélange pulvérulent constitué de l'agent activant (5%), d'un diluant inerte (Alumine, silice, ...) et d'un métal à déposer, une poudre métallique (entre 10 et 60%) qui peut être soit de l'aluminium pur ou un mélange Al +NiAl ou AlCr et dont les particules peuvent avoir ou non été "pré-activées" par mécano-synthèse.

La granulométrie du mélange est alors ajustée de façon à ce qu'il puisse être introduit dans les canaux par un système vibratoire. L'ensemble est alors porté à une température inférieure à la température de fusion du métal à déposer pendant une durée d'au moins 6h00.

Après refroidissement, l'ensemble est de nouveau soumis à une étape de vibration permettant l'extraction de la poudre résiduelle. A ce stade, le revêtement consiste en un enrichissement superficiel en aluminium du substrat dont la composition est proche de NiAl_3 . Les épaisseurs obtenues varient entre 5 et 10 μm selon la durée durant laquelle on a réalisé la première étape de chauffage. Après cette étape, la pièce ainsi revêtue est portée à une température comprise entre 900°C et 1150°C, de préférence supérieure à 980°C de façon à obtenir la composition NiAl dans un liséré superficiel d'épaisseur allant de 15 à 25 μm (figure 3).

La figure 2 schématise des différentes étapes du second procédé selon l'invention.

Le second procédé consiste en l'utilisation d'un mélange pulvérulent constitué d'un flux de décapage à bas point de fusion ($\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-KAlF}_4$) c'est l'élément qui a le point de fusion le plus faible du mélange constituant le ciment et de particules d'un diluant inerte et d'une poudre métallique pur ou d'alliage d'aluminium. (10 à 60% de poudres métalliques, 40% de flux de décapage et le complément en diluant inerte).

Le tout est introduit par vibration comme dans le cas du premier procédé et est porté à haute température, inférieure à la fusion de la phase métallique, mais supérieure à celle du flux de décapage pendant un temps qui varie de quelques minutes à une ou deux heures.

Notons que le revêtement est obtenu, soit sous vide primaire ou soit sous atmosphère contrôlée inerte (argon).

Les résidus sont alors extraits par lavage directement après l'étape de traitement thermique. Pour améliorer encore l'extraction des résidus, l'appareil peut être lavé avec une solution chimique (aqueuse acidifiée). Le revêtement ainsi obtenu correspond à une phase de composition proche de NiAl_3 qui peut se transformer en NiAl lors d'une étape ultérieure de recuit à une température comprise entre 900°C et 1150°C, de préférence à 980°C. L'aspect du revêtement est montré par la figure 4.

Les mélanges de poudres peuvent être stockés sur de longues durées en dessiccateur sous vide primaire voire en enceinte sèche sous balayage de gaz neutre et sont aussitôt prêts à l'emploi.

De préférence, le diluant inerte est choisi parmi les poudres de matériaux inertes réfractaires, de préférence encore parmi les oxydes minéraux réfractaires, tels que l'alumine, la silice, la magnésie et leurs mélanges, qui sont couramment utilisés dans les traitements de pack-cémentation.

Le substrat qui peut être pourvu d'un tel revêtement est généralement choisi parmi les substrats métalliques, par exemple base fer ou nickel, les substrats en alliage(s) ou en

superalliage(s), les substrats composites comprenant un ou plusieurs métaux et/ou alliage(s) et/ou superalliage(s) contenant du Ni pour réagir avec l'Al déposé et former le NiAl.

En fonction de l'épaisseur de revêtement désiré, le substrat pourra être préalablement enrichi superficiellement en Ni par exemple par un dépôt électrolytique.

5 A titre d'exemples de pièces sur lesquelles on peut mettre en œuvre les procédés de dépôt selon l'invention, on peut citer l'intérieur de tubes, les aubes de turbines, des échangeurs de chaleur, en particulier les échangeurs de chaleur métalliques, des échangeurs réacteur, des capacités de stockages,

10 Les traitements sont généralement réalisés sous atmosphère neutre ou réductrice par exemple sous atmosphère d'hydrogène et/ou d'argon, de préférence sous atmosphère d'argon, ou encore sous une atmosphère d'argon avec par exemple de 5 à 10% d'hydrogène.

La pression mise en œuvre pendant le traitement peut être la pression atmosphérique ou une pression réduite par exemple une pression de 10^{-2} atm d'argon.

15 Les revêtements obtenus par les procédés selon l'invention confèrent aux substrats une excellente résistance à la corrosion et ceci même au sein de chaque cavité de substrat indépendamment de sa taille.

En conséquence, la durée de vie de ces substrats est sensiblement améliorée.

EXEMPLE

20 Les photos de la figure 3 montrent deux échantillons d'alliage HR120, l'un (celui de droite) revêtu avec le revêtement élaboré suivant le second procédé selon l'invention et l'autre (celui de gauche) non revêtu. Ces échantillons ont été soumis à une atmosphère corrosive constituée de (en %vol.) : 15%CO, 5%CO₂, 55%H₂, 25%H₂O, à une pression de 21 bars absolus et une température de 650°C. Après 4700 heures d'exposition, il apparaît clairement
25 que le revêtement déposé selon le second procédé de l'invention permet de protéger l'alliage de la corrosion.

Revendications

- 5 1. Utilisation d'un ciment dans un procédé de dépôt par pack-cimentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} , caractérisé en ce que le ciment est constitué de particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$.
- 10 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ciment est constitué de particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$.
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le ciment comprend un précurseur de l'élément à déposer, un agent activant et un diluant inerte.
- 15 4. Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le ciment comprend :
- 10 à 60% de poudre métallique comme précurseur de l'élément à déposer,
 - 5 à 40% d'agent activant, et
 - un complément à 100% de diluant inerte.
- 20 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la poudre métallique est constituée d'aluminium ou d'un mélange d'aluminium avec des particules de Ni_xAl_y ou de Al_xCr_y .
- 25 6. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le ciment comprend un précurseur de l'élément à déposer, un flux de décapage, et un diluant inerte.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le ciment comprend un liant organique ou inorganique.
- 30 8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le substrat est un échangeur de chaleur métallique.

9. Procédé de dépôt d'un revêtement par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} , comprenant les étapes successives suivantes :

a) on prépare un ciment constitué de particules sphériques d'un agent activant, d'un diluant inerte et d'une poudre métallique, lesdites particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$;

b) on introduit dans les cavités du substrat le ciment préparé à l'étape a) par un système vibratoire ;

c) on chauffe l'ensemble substrat – ciment à une température inférieure à la température de fusion de la poudre métallique pendant une durée d'au moins 6h à environ 650°C pour l'aluminium.

d) on refroidit l'ensemble substrat-ciment à la température ambiante

e) on soumet le ciment à une étape de vibration de manière à éliminer le résidu de ciment,

f) on chauffe l'ensemble substrat-ciment à une température comprise entre 900°C et 1150°C, de préférence supérieure à 980°C, et

g) on récupère un substrat présentant sur son ensemble un revêtement.

10. Procédé de dépôt selon la revendication 9, caractérisé en ce que les particules du ciment préparé à l'étape a) sont pré-activées par mécano synthèse.

11. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que le revêtement récupéré à l'étape g) comprend du NiAl.

12. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que le revêtement récupéré à l'étape g) présente une épaisseur comprise entre 15 et 25 μm .

13. Procédé de dépôt d'un revêtement par pack-cémentation sur un substrat présentant des cavités de diamètre équivalent minimum e_{cm} , comprenant les étapes successives suivantes :

a) on prépare un ciment constitué d'un flux de décapage et de particules sphériques d'un diluant inerte et d'une poudre métallique, lesdites particules sphériques présentant chacune un diamètre d tel que $d \leq e_{cm}/10$;

b) on introduit dans les cavités du substrat le ciment préparé à l'étape a) par un système vibratoire ;

c) on chauffe l'ensemble substrat – ciment à une température supérieure à la température de fusion du flux de décapage, sous vide primaire ou sous atmosphère inerte (Ar),

5 pendant une durée comprises entre 10 min et 2h ;

d) on refroidit l'ensemble substrat-ciment jusqu'à température ambiante

e) on soumet le ciment à une étape de lavage de manière à éliminer le résidu de ciment ;

f) on récupère un substrat présentant sur son ensemble un revêtement.

10

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape e) de lavage est réalisée au moyen d'une solution aqueuse acidifiée.

15 15. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que le revêtement récupéré à l'étape f) comprend du NiAl_3 .

16. Procédé selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que ledit procédé comprend avant l'étape e) une étape de chauffage de l'ensemble substrat-ciment à une température comprise entre 900°C et 1150°C, de préférence supérieure à 980°C.

20

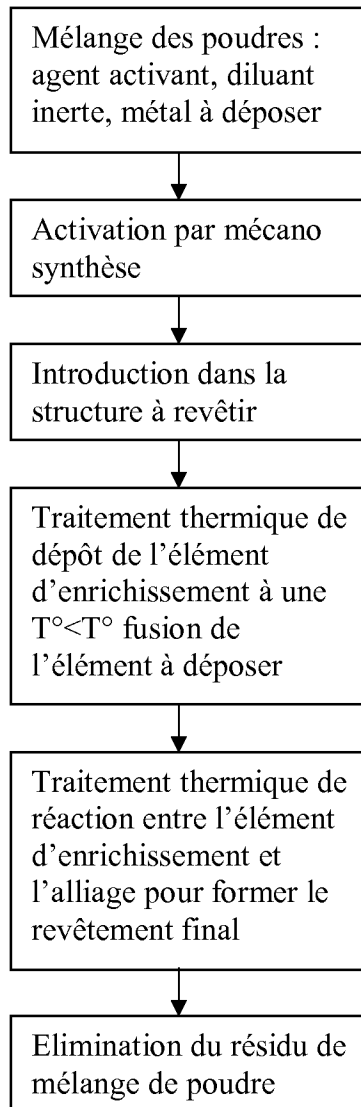
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le revêtement récupéré à l'étape f) comprend du NiAl .

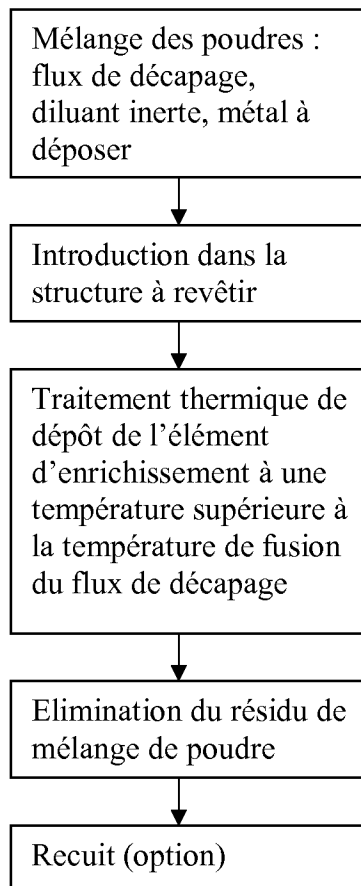
18. Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le revêtement récupéré à l'étape f) présente une épaisseur comprise entre 5 μm et 200 μm , préférentiellement entre 5 μm et 80 μm .

19. Procédé selon l'une des revendications 9 à 18, caractérisé en ce que le substrat est un échangeur de chaleur métallique.

30

1/3

Figure 1

Figure 2

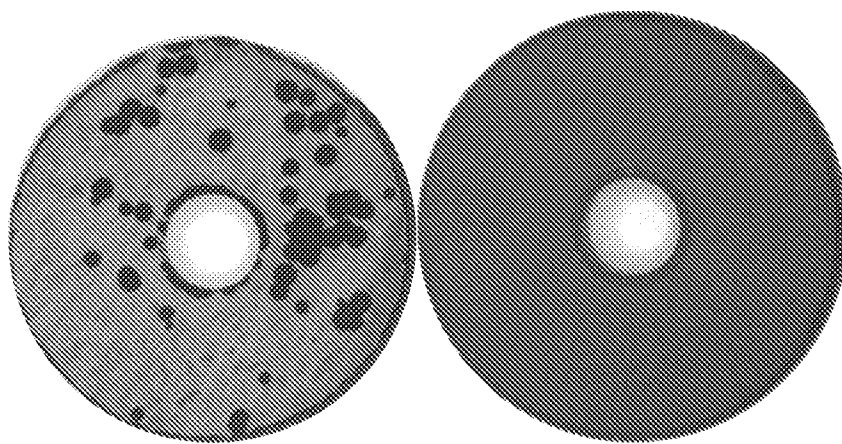


Figure 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C10/48 C23C10/52 C23C10/56
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)
C23C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 361 338 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 12 November 2003 (2003-11-12) page 3, paragraph 7 - page 4, paragraph 14 page 5, paragraph 26 - page 6, paragraph 36	1-19
A	----- US 5 215 785 A (STRASSER MICHAEL [DE] ET AL) 1 June 1993 (1993-06-01) column 2, line 3 - column 3, line 6 column 3, line 21 - column 4, line 7	1,9,13
A	----- US 6 887 519 B1 (PILLHOEFFER HORST [DE] ET AL) 3 May 2005 (2005-05-03) column 2, line 35 - column 3, line 10 column 3, line 16 - column 4, line 46 ----- -/-	1,9,13



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 application or patent 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

29 April 2014

Date of mailing of the international search report

09/05/2014

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

Joffreau, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050193

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 921 937 A1 (SNECMA SA [FR] SNECMA [FR]) 10 April 2009 (2009-04-10) page 2, line 34 - page 3, line 13 page 4, line 21 - page 5, line 24 page 6, line 1 - page 7, line 13 -----	9,13
A	EP 1 091 013 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 11 April 2001 (2001-04-11) column 3, paragraph 13 - column 6, paragraph 21 column 6, paragraph 23 - column 9, paragraph 34 -----	9,13
A	US 4 156 042 A (HAYMAN CECIL [GB] ET AL) 22 May 1979 (1979-05-22) column 2, line 20 - column 3, line 56 column 4, lines 6-19 column 5, line 22 - column 6, line 57 -----	9,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050193

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1361338	A2	12-11-2003	EP 1361338 A2 12-11-2003
		SG 110045 A1 28-04-2005	
		US 2003211242 A1 13-11-2003	
US 5215785	A	01-06-1993	CA 2054947 A1 11-05-1992
		DE 4035790 C1 08-05-1991	
		FR 2669939 A1 05-06-1992	
		GB 2250753 A 17-06-1992	
		US 5215785 A 01-06-1993	
US 6887519	B1	03-05-2005	DE 19856901 A1 15-06-2000
		EP 1144708 A2 17-10-2001	
		ES 2192415 T3 01-10-2003	
		US 6887519 B1 03-05-2005	
		WO 0034547 A2 15-06-2000	
FR 2921937	A1	10-04-2009	CA 2640224 A1 03-04-2009
		CN 101418447 A 29-04-2009	
		EP 2077341 A1 08-07-2009	
		FR 2921937 A1 10-04-2009	
		FR 2921940 A1 10-04-2009	
		JP 2009091659 A 30-04-2009	
		RU 2008139343 A 10-04-2010	
		US 2009092826 A1 09-04-2009	
		US 2012224975 A1 06-09-2012	
EP 1091013	A1	11-04-2001	EP 1091013 A1 11-04-2001
		JP 2001172775 A 26-06-2001	
		KR 20010050754 A 15-06-2001	
		US 6299935 B1 09-10-2001	
US 4156042	A	22-05-1979	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050193

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C10/48 C23C10/52 C23C10/56 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) C23C		
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, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 361 338 A2 (GEN ELECTRIC [US]) 12 novembre 2003 (2003-11-12) page 3, alinéa 7 - page 4, alinéa 14 page 5, alinéa 26 - page 6, alinéa 36 -----	1-19
A	US 5 215 785 A (STRASSER MICHAEL [DE] ET AL) 1 juin 1993 (1993-06-01) colonne 2, ligne 3 - colonne 3, ligne 6 colonne 3, ligne 21 - colonne 4, ligne 7 -----	1,9,13
A	US 6 887 519 B1 (PILLHOEFFER HORST [DE] ET AL) 3 mai 2005 (2005-05-03) colonne 2, ligne 35 - colonne 3, ligne 10 colonne 3, ligne 16 - colonne 4, ligne 46 ----- -/--	1,9,13
☒ 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 29 avril 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/05/2014
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 Joffreau, P

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 921 937 A1 (SNECMA SA [FR] SNECMA [FR]) 10 avril 2009 (2009-04-10) page 2, ligne 34 - page 3, ligne 13 page 4, ligne 21 - page 5, ligne 24 page 6, ligne 1 - page 7, ligne 13 -----	9,13
A	EP 1 091 013 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 11 avril 2001 (2001-04-11) colonne 3, alinéa 13 - colonne 6, alinéa 21 colonne 6, alinéa 23 - colonne 9, alinéa 34 -----	9,13
A	US 4 156 042 A (HAYMAN CECIL [GB] ET AL) 22 mai 1979 (1979-05-22) colonne 2, ligne 20 - colonne 3, ligne 56 colonne 4, ligne 6-19 colonne 5, ligne 22 - colonne 6, ligne 57 -----	9,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050193

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1361338 A2	12-11-2003	EP 1361338 A2	12-11-2003
		SG 110045 A1	28-04-2005
		US 2003211242 A1	13-11-2003
US 5215785 A	01-06-1993	CA 2054947 A1	11-05-1992
		DE 4035790 C1	08-05-1991
		FR 2669939 A1	05-06-1992
		GB 2250753 A	17-06-1992
		US 5215785 A	01-06-1993
US 6887519 B1	03-05-2005	DE 19856901 A1	15-06-2000
		EP 1144708 A2	17-10-2001
		ES 2192415 T3	01-10-2003
		US 6887519 B1	03-05-2005
		WO 0034547 A2	15-06-2000
FR 2921937 A1	10-04-2009	CA 2640224 A1	03-04-2009
		CN 101418447 A	29-04-2009
		EP 2077341 A1	08-07-2009
		FR 2921937 A1	10-04-2009
		FR 2921940 A1	10-04-2009
		JP 2009091659 A	30-04-2009
		RU 2008139343 A	10-04-2010
		US 2009092826 A1	09-04-2009
		US 2012224975 A1	06-09-2012
EP 1091013 A1	11-04-2001	EP 1091013 A1	11-04-2001
		JP 2001172775 A	26-06-2001
		KR 20010050754 A	15-06-2001
		US 6299935 B1	09-10-2001
US 4156042 A	22-05-1979	AUCUN	