

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 100 545**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **19 09805**

⑤① Int Cl⁸ : **C 23 C 28/04 (2019.12), C 23 C 30/00**

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ **PIECE REVETUE COMPRENANT UN REVETEMENT PROTECTEUR A BASE DE PHASES
MAX.**

②② **Date de dépôt** : 06.09.19.

③⑦ **Priorité** :

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande** : 12.03.21 Bulletin 21/10.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention** : 06.08.21 Bulletin 21/31.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche** :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés** :

Demande(s) d'extension :

⑦① **Demandeur(s)** : *SAFRAN Société anonyme* — FR.

⑦② **Inventeur(s)** : *JOULIA Aurélien et SALLOT Pierre
Jean.*

⑦③ **Titulaire(s)** : *SAFRAN Société anonyme.*

⑦④ **Mandataire(s)** : *CABINET BEAU DE LOMENIE.*

FR 3 100 545 - B1



Description

Titre de l'invention : Pièce revêtue comprenant un revêtement protecteur à base de phases MAX

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une pièce comprenant un substrat métallique revêtu d'une barrière thermique recouverte par un revêtement protecteur comprenant au moins deux phases MAX de compositions distinctes. La présente invention vise également le procédé de fabrication d'une telle pièce, et son utilisation à haute température et sous une atmosphère oxydante.

Technique antérieure

[0002] Afin d'améliorer leur rendement, les turbines haute pression (TuHP) des systèmes stationnaires terrestres ou pour propulsion aéronautique sont soumises à des températures de plus en plus élevées. Dans ces conditions, les composants métalliques des TuHP nécessitent d'être davantage protégés pour maintenir leur température de surface à un niveau suffisamment bas pour garantir leur intégrité fonctionnelle et limiter leur oxydation et corrosion par l'atmosphère environnante. Pour répondre à cela, il est connu d'utiliser des barrières thermiques qui sont généralement constituées d'une couche, dite couche d'accrochage, permettant une protection contre l'oxydation et la corrosion, et qui est déposée à la surface du composant, ainsi que d'une couche céramique surmontant cette couche d'accrochage dont la fonction première est de limiter la température de surface des composants revêtus.

[0003] Afin d'assurer sa fonction de protection contre l'oxydation et la corrosion et de favoriser l'accrochage du revêtement céramique, la couche d'accrochage est pré-oxydée afin de former à sa surface une couche d'alumine dense. Cette couche d'alumine est communément désignée par l'expression « Thermally Growth Oxide » ou « TGO » dans la littérature anglo-saxonne.

[0004] La durée de vie des barrières thermiques est conditionnée par la résistance de l'empilement au cyclage thermique, d'une part, et par sa résistance aux agressions environnementales d'autre part (érosion par les particules solides, résistance chimique, corrosion ...). En particulier, les systèmes connus peuvent se dégrader lorsqu'ils sont exposés à une ambiance riche en particules de sable (riche en composés inorganiques de type silice), ou encore à des éléments communément appelés CMAS (pour oxydes de « Calcium-Magnésium AluminoSilicate »).

[0005] En effet, l'infiltration des CMAS à l'état fondu dans la barrière thermique peut généralement produire une dégradation par rigidification de la couche infiltrée conduisant à une rupture mécanique, et par déstabilisation par dissolution chimique de la barrière

thermique.

[0006] Pour s'affranchir de cette problématique, des compositions dites anti-CMAS, principalement à base de cations de terres rares tels les zirconates de terres rares, comme $Gd_2Zr_2O_7$ ou $Nd_2Zr_2O_7$, ont été développées en mettant à profit la formation d'une couche barrière étanche par réaction chimique avec le CMAS. Toutefois ces systèmes peuvent présenter des limitations réduisant leur efficacité et menant à des durées de vie opérationnelles qui peuvent être améliorées. En effet, la réaction des CMAS avec les matériaux dits anti-CMAS nécessite la dissolution dudit matériau dans le CMAS pour qu'il précipite en des phases stables à la température de fonctionnement permettant de bloquer l'infiltration. Or, ces réactions nécessitent la pénétration du CMAS sur une certaine profondeur du revêtement anti-CMAS, ce qui fragilise le système barrière thermique d'un point de vue mécanique. En effet, la ténacité intrinsèque des zirconates de terres rares ($K_{IC_Gd2Zr2O7} = 0,5-1,0 \text{ MPa.m}^{0,5}$) est très inférieure à celle de la zircone yttrée partiellement stabilisée typiquement utilisée dans la barrière thermique ($K_{IC_8YPSZ} = 3-4 \text{ MPa.m}^{0,5}$). Ceci peut rendre les couches céramiques à base de zirconates de terre rare sensibles à l'écaillage progressif lorsque cette couche est imprégnée de CMAS et soumise à des cycles thermiques ou au phénomène d'érosion.

[0007] Ainsi, il est souhaitable de disposer de nouvelles solutions pour améliorer la durée de vie des revêtements de barrière thermique.

Exposé de l'invention

[0008] La présente invention vise selon un premier mode de réalisation une pièce revêtue comprenant :

[0009] - un substrat métallique,

[0010] - une barrière thermique comprenant un matériau céramique et recouvrant le substrat métallique,

[0011] caractérisée en ce que la pièce revêtue comprend en outre un revêtement protecteur recouvrant la barrière thermique, le revêtement protecteur comprenant, dans une première zone, une première phase MAX, notée PZ2, de formule $(Zr_xTi_{1-x})_2AlC$ ou une première phase MAX, notée PC2, de formule $(Cr_xTi_{1-x})_2AlC$ avec x non nul et inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ2 et PC2, et le revêtement protecteur comprenant, dans une deuxième zone recouvrant la première zone, une deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC .

[0012] La présente invention vise selon un deuxième mode de réalisation une pièce revêtue comprenant :

[0013] - un substrat métallique,

[0014] - une barrière thermique comprenant un matériau céramique et recouvrant le substrat métallique,

- [0015] caractérisée en ce que la pièce revêtue comprend en outre un revêtement protecteur recouvrant la barrière thermique, le revêtement protecteur comprenant, dans une première zone, une première phase MAX, notée PZ3, de formule $(Zr_xTi_{1-x})_3AlC_2$ ou une première phase MAX, notée PC3, de formule $(Cr_xTi_{1-x})_3AlC_2$ avec x non nul et inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ3 et PC3, et le revêtement protecteur comprenant, dans une deuxième zone recouvrant la première zone, une deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 .
- [0016] Le revêtement protecteur à base de phases MAX décrit plus haut forme une couche d'alumine (Al_2O_3) à sa surface lorsqu'il est soumis à une haute température en milieu oxydant. Cette couche d'alumine permet d'améliorer la résistance à l'oxydation et à la corrosion mais aussi de fournir une protection contre les CMAS. En effet, la couche d'alumine générée réagit avec le CMAS liquide pour former une couche réactive dense constituée d'un mélange majoritaire de phases d'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) et de spinelle ($MgAl_2O_4$), ce qui permet d'éviter l'infiltration de la barrière thermique sous-jacente. En outre, la première zone comprenant une phase MAX à base de zirconium ou de chrome intercalée entre la deuxième zone et la barrière thermique permet de limiter la diffusion croisée entre les éléments de la barrière thermique et de la deuxième phase MAX. Cela améliore la compatibilité chimique entre les différents éléments du revêtement de la pièce. La première zone permet aussi d'accommoder les déformations mécaniques induites par la différence de coefficients de dilatation thermique entre la deuxième phase MAX et la barrière thermique, ce qui participe aussi à améliorer la durée de vie du revêtement de la pièce à chaud.
- [0017] Ainsi, le revêtement protecteur mis en œuvre dans le cadre de l'invention permet d'améliorer la protection de la barrière thermique contre les CMAS et l'oxydation. En particulier, le revêtement protecteur fournit une meilleure protection qu'une simple couche de Ti_2AlC ou de Ti_3AlC_2 déposée directement sur la barrière thermique du fait de la présence de la première zone qui améliore la compatibilité chimique de l'ensemble et accommode les déformations en fonctionnement. Le revêtement protecteur présente en outre une ténacité élevée lui conférant une bonne résistance au cyclage thermique, une bonne tenue à l'érosion et à l'écaillage progressif généré par les CMAS imprégnés au sein du revêtement protecteur en fonctionnement.
- [0018] Dans un exemple de réalisation, l'épaisseur de la première zone est supérieure ou égale à 0,5 fois l'épaisseur de la deuxième zone, de préférence supérieure ou égale à l'épaisseur de la deuxième zone.
- [0019] Une telle caractéristique permet d'améliorer davantage encore la compatibilité chimique et d'accommoder davantage encore les déformations mécaniques en fonctionnement.
- [0020] En particulier, le rapport [épaisseur de la première zone] / [épaisseur de la deuxième

zone] peut être compris entre 1 et 5, de préférence entre 1 et 3.

- [0021] Dans un exemple de réalisation, le revêtement protecteur comprend en outre une zone intercalaire située entre la première zone et la barrière thermique, la zone intercalaire comprenant du zirconium ou un alliage de zirconium, ou du chrome ou un alliage de chrome.
- [0022] Le fait de déposer du zirconium ou du chrome avant le reste du revêtement protecteur permet d'éviter tout risque de dégradation de la barrière thermique sous-jacente par érosion durant la formation du revêtement protecteur lorsqu'une technique de projection de particules est utilisée. La présence de la zone intercalaire dans la pièce revêtue après formation du revêtement protecteur permet en outre d'améliorer davantage encore la compatibilité chimique entre la barrière thermique et le reste du revêtement protecteur.
- [0023] Dans le cas particulier du deuxième mode de réalisation, le revêtement protecteur peut, en outre, comprendre une couche protectrice supplémentaire recouvrant la deuxième zone et comprenant une phase MAX de formule Ti_2AlC .
- [0024] L'ajout de cette couche protectrice Ti_2AlC permet d'améliorer davantage encore la stabilité de la couche protectrice d'alumine formée par rapport à l'emploi seul de Ti_3AlC_2 . Cela permet d'améliorer les performances de la pièce lorsqu'elle est employée à une température particulièrement élevée.
- [0025] Dans un exemple de réalisation, le substrat métallique est une pièce de turbomachine. En particulier, le substrat métallique peut être une pièce de turbine. Le substrat métallique peut être une aube de turbomachine, par exemple une aube de turbine, ou un distributeur.
- [0026] L'invention vise également une turbomachine comprenant une pièce revêtue telle que décrite plus haut. La turbomachine peut être une turbomachine d'un moteur aéronautique ou être une turbomachine industrielle. Ainsi, l'invention vise en particulier un aéronef comprenant une telle turbomachine ou encore une installation industrielle comprenant une telle turbomachine.
- [0027] L'invention vise également un procédé de fabrication d'une pièce revêtue selon le premier mode de réalisation décrit plus haut et avec x inférieur à 1 dans les phases MAX PZ2 et PC2,
- [0028] le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PZ2 :
- [0029] - le dépôt de zirconium ou d'un alliage de zirconium sur la barrière thermique,
- [0030] - le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur le zirconium ou l'alliage de zirconium précédemment déposé, et
- [0031] - un traitement thermique de diffusion du zirconium dans la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC afin d'obtenir la pièce revêtue,

- [0032] ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC2 :
- [0033] - le dépôt de chrome ou d'un alliage de chrome sur la barrière thermique,
- [0034] - le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur le chrome ou l'alliage de chrome précédemment déposé, et
- [0035] - un traitement thermique de diffusion du chrome dans la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC afin d'obtenir la pièce revêtue.
- [0036] Dans ce cas relatif au premier mode de réalisation, la première zone résulte de la diffusion du zirconium ou du chrome dans la phase Ti_2AlC pour former une solution solide. Dans ce cas, x est inférieur à 1, c'est-à-dire que les phases MAX PZ2 et PC2 comprennent à la fois du zirconium et du titane ou du chrome et du titane. La diffusion du zirconium ou du chrome est réalisée sous l'effet d'un traitement thermique. On notera que cette diffusion peut être réalisée lors du dépôt de la deuxième phase MAX, si celle-ci est déposée à haute température, comme c'est le cas lors de l'emploi d'une technique de projection thermique par exemple. On ne sort toutefois pas du cadre de l'invention lorsque ce traitement thermique de diffusion constitue une étape distincte réalisée après le dépôt de la deuxième phase MAX, par exemple dans le cas où la deuxième phase MAX est déposée à basse température par exemple par projection à froid ou par électrophorèse.
- [0037] L'invention vise également un procédé de fabrication d'une pièce selon le premier mode de réalisation décrit plus haut et avec x inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ2 et PC2,
- [0038] le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PZ2 :
- [0039] - le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PZ2 formant la première zone, et
- [0040] - le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone,
- [0041] ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC2 :
- [0042] - le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PC2 formant la première zone, et
- [0043] - le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone.
- [0044] Dans ce cas relatif au premier mode de réalisation, on dépose directement les matériaux correspondant aux phases souhaitées dans les première et deuxième zones. En d'autres termes, les premières et deuxièmes zones sont formées sans nécessiter de diffusion de zirconium ou de chrome dans la phase MAX Ti_2AlC à la différence du cas

qui vient d'être décrit. On forme ainsi deux couches distinctes correspondant à chacune des première et deuxième zones.

[0045] L'invention vise également un procédé de fabrication d'une pièce selon le deuxième mode de réalisation décrit plus haut et avec x inférieur à 1 dans les phases MAX PZ3 et PC3,

[0046] le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PZ3 :

[0047] - le dépôt de zirconium ou d'un alliage de zirconium sur la barrière thermique,

[0048] - le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur le zirconium ou l'alliage de zirconium précédemment déposé, et

[0049] - un traitement thermique de diffusion du zirconium dans la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 afin d'obtenir la pièce revêtue,

[0050] ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC3 :

[0051] - le dépôt de chrome ou d'un alliage de chrome sur la barrière thermique,

[0052] - le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur le chrome ou l'alliage de chrome précédemment déposé, et

[0053] - un traitement thermique de diffusion du chrome dans la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 afin d'obtenir la pièce revêtue.

[0054] Dans ce cas relatif au deuxième mode de réalisation, la première zone résulte de la diffusion du zirconium ou du chrome dans la phase Ti_3AlC_2 pour former une solution solide. Dans ce cas, x est inférieur à 1, c'est-à-dire que les phases MAX PZ3 et PC3 comprennent à la fois du zirconium et du titane ou du chrome et du titane. Cette diffusion peut être réalisée lors du dépôt de la deuxième phase MAX ou après ce dépôt comme indiqué plus haut.

[0055] L'invention vise également un procédé de fabrication d'une pièce selon le deuxième mode de réalisation décrit plus haut et avec x inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ3 et PC3,

[0056] le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PZ3 :

[0057] - le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PZ3 formant la première zone, et

[0058] - le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone,

[0059] ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC3 :

[0060] - le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PC3 formant la première zone, et

[0061] - le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone.

[0062] Dans ce cas relatif au deuxième mode de réalisation, on dépose directement les matériaux correspondant aux phases souhaitées dans les première et deuxième zones. En d'autres termes, les premières et deuxièmes zones sont formées sans nécessiter de diffusion de zirconium ou de chrome dans la phase MAX Ti_3AlC_2 à la différence du cas qui vient d'être décrit. On forme ainsi deux couches distinctes correspondant à chacune des première et deuxième zones.

[0063] L'invention vise également un procédé d'utilisation d'une pièce telle que décrite plus haut, le procédé comprenant une étape d'utilisation de ladite pièce à une température supérieure ou égale à 800°C en milieu oxydant.

Breve description des dessins

[0064] [fig.1] La figure 1 illustre de manière schématique un premier exemple de pièce revêtue selon l'invention.

[0065] [fig.2] La figure 2 illustre de manière schématique un deuxième exemple de pièce revêtue selon l'invention.

[0066] [fig.3] La figure 3 illustre de manière schématique un troisième exemple de pièce revêtue selon l'invention.

[0067] [fig.4] La figure 4 illustre de manière schématique un quatrième exemple de pièce revêtue selon l'invention.

[0068] [fig.5] La figure 5 est une vue en perspective d'un substrat métallique pouvant être mis en œuvre dans le cadre de l'invention lequel constitue une aube de turbomachine.

[0069] [fig.6] La figure 6 est une vue en perspective d'une roue de turbomachine incorporant une pluralité de pièces revêtues selon l'invention.

[0070] [fig.7] La figure 7 illustre une première étape d'un procédé de fabrication de la pièce selon le premier exemple illustré à la figure 1.

[0071] [fig.8] La figure 8 illustre une deuxième étape d'un procédé de fabrication de la pièce selon le premier exemple illustré à la figure 1.

[0072] [fig.9] La figure 9 illustre l'obtention de la pièce selon le premier exemple illustré à la figure 1 après diffusion entre les éléments déposés.

[0073] [fig.10] La figure 10 illustre une première étape d'un procédé de fabrication de la pièce selon le troisième exemple illustré à la figure 3.

[0074] [fig.11] La figure 11 illustre une deuxième étape d'un procédé de fabrication de la pièce selon le troisième exemple illustré à la figure 3.

[0075] [fig.12] La figure 12 illustre une troisième étape d'un procédé de fabrication de la pièce selon le troisième exemple illustré à la figure 3.

[0076] [fig.13] La figure 13 illustre une quatrième étape d'un procédé de fabrication de la

pièce selon le troisième exemple illustré à la figure 3.

Description des modes de réalisation

- [0077] On va décrire la structure de plusieurs exemples de pièces revêtues 10, 20, 30 ou 40 selon l'invention en lien avec les figures 1 à 4. Ces pièces 10-40 comprennent chacune un substrat métallique 11, 21, 31 ou 41 revêtu par une couche d'accrochage 13, 23, 33 ou 43 elle-même recouverte par une couche céramique 15, 25, 35 ou 45 de barrière thermique.
- [0078] Le substrat métallique 11-41 peut être un superalliage, par exemple un superalliage base nickel ou cobalt. La couche d'accrochage 13-43 peut comporter un alliage MCrAlY avec M désignant le nickel, le cobalt ou une association nickel-cobalt, ou un aluminure de nickel. La couche d'accrochage 13-43 peut être au contact du substrat métallique 11-41. La couche d'accrochage 13-43 fait partie d'une barrière thermique qui comprend, en outre, la couche céramique 15-45 recouvrant la couche d'accrochage 13-43. La couche d'accrochage 13-43 est présente entre la couche céramique 15-45 et le substrat métallique 11-41. La couche céramique 15-45 peut être au contact de la couche d'accrochage 13-43. La couche céramique 15-45 peut comprendre de la zircone, de la zircone yttrée stabilisée par l'oxyde d'yttrium ou partiellement stabilisée par l'oxyde d'yttrium (« Ytria Stabilized Zirconia » dite « YSZ » ou « Ytria Partially Stabilized Zirconia » dite « YPSZ ») ou un zirconate de terre rare, comme du zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$. La couche céramique 15-45 peut avoir une structure colonnaire. L'ensemble constitué par le substrat 11-41, la couche d'accrochage 13-43 et la couche céramique 15-45 est connu en soi.
- [0079] Les figures 1 à 4 représentent le cas d'une barrière thermique constituée de seulement deux couches, avec une couche d'accrochage 13-43 et une couche céramique 15-45 mais on ne sort pas du cadre de l'invention lorsque la barrière thermique comprend plus de deux couches, et par exemple plus de deux couches céramiques.
- [0080] Les différents exemples de pièces revêtues 10-40 qui sont illustrés aux figures 1 à 4 diffèrent en termes de revêtement protecteur mis en œuvre.
- [0081] Quel que soit l'exemple considéré, le revêtement protecteur recouvre la barrière thermique. Le revêtement protecteur peut être en contact avec la barrière thermique. Le revêtement protecteur peut définir la couche externe du revêtement de la pièce 10-40, c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat métallique 11-41.
- [0082] Le revêtement protecteur comprend une composition évolutive évoluant (i) soit entre une phase MAX PZ2 ou PC2 dans la première zone 17, 27, 37 ou 47 et Ti_2AlC dans la deuxième zone 19, 29, 39 ou 49, ou (ii) soit entre une phase MAX PZ3 ou PC3 dans la première zone 17-47 et Ti_3AlC_2 dans la deuxième zone 19-49. La première zone 17-47 est superposée à la barrière thermique. La barrière thermique est entre le substrat mé-

tallique 11-41 et la première zone 17-47. La première zone 17-47 peut être en contact avec la barrière thermique. Dans les formules des phases MAX PZ2, PC2, PZ3 et PC3, x est non nul, égal à 1 ou inférieur à 1. La première zone 17-47 peut être en contact avec la couche céramique 15-45 de la barrière thermique. La deuxième zone 19-49 est superposée à la première zone 17-47. La première zone 17-47 est située entre la barrière thermique et la deuxième zone 19-49. La première zone 17-47 est située entre la couche céramique 15-45 de la barrière thermique et la deuxième zone 19-49. La deuxième zone 19-49 peut être en contact avec la première zone 17-47. La deuxième zone 19-49 est plus éloignée du substrat métallique 11-41 que la première zone 17-47.

- [0083] Quel que soit l'exemple considéré, l'épaisseur du revêtement protecteur peut être supérieure ou égale à 5 μm , par exemple être comprise entre 5 μm et 500 μm , préférentiellement entre 5 μm et 50 μm . L'épaisseur e_1 de la première zone 17-47 peut être supérieure ou égale à 0,1 μm , par exemple être comprise entre 0,1 μm et 50 μm . L'épaisseur e_2 de la deuxième zone 19-49 peut être supérieure ou égale à 1 μm , par exemple être comprise entre 1 μm et 50 μm . Le revêtement protecteur peut être poreux ou non-poreux. Dans le cas où le revêtement protecteur est poreux, il peut être avantageux de limiter sa porosité à une valeur inférieure ou égale à 20% en volume.
- [0084] On vient de décrire des caractéristiques du revêtement protecteur qui sont applicables quel que soit l'exemple de pièce considéré. On va maintenant décrire les caractéristiques spécifiques à chacun des exemples illustrés aux figures 1 à 4.
- [0085] Dans le cas de la pièce 10 illustrée à la figure 1, la deuxième zone 19 définit la surface externe S de la pièce 10. Dans cet exemple, la première zone 17 comprend une phase MAX PZ2, PC2, PZ3 ou PC3 avec x inférieur à 1. Ainsi, la phase MAX de la première zone 17 comprend à la fois du titane et du chrome, ou du titane et du zirconium. Dans le cas de la figure 1, cette phase MAX résulte d'une diffusion entre éléments déposés ce qui aboutit à un revêtement protecteur constitué par une seule et même couche comprenant la première zone et la deuxième zone.
- [0086] L'exemple de pièce 20 illustré à la figure 2 ne diffère de la pièce 10 qu'en ce que le revêtement protecteur comprend en outre une couche protectrice supplémentaire 22 recouvrant la deuxième zone 29 et comprenant une phase MAX de formule Ti_2AlC et en ce que la deuxième zone 29 comprend une phase MAX Ti_3AlC_2 et la première zone 27 une phase MAX PZ3 ou PC3. La couche protectrice supplémentaire 22 définit ici la surface externe S de la pièce 20. La couche protectrice supplémentaire 22 peut être au contact de la deuxième zone 29.
- [0087] L'exemple de pièce 30 illustré à la figure 3 comprend les première 37 et deuxième 39 zones sous la forme de couches distinctes. Comme cela sera repris plus bas en lien avec les figures 10 à 13, la formation de la première zone ne résulte pas ici d'une diffusion du zirconium ou du chrome dans une phase MAX Ti_2AlC ou Ti_3AlC_2 mais

les matériaux correspondant aux phases souhaitées dans les première 37 et deuxième 39 zones ont directement été déposés. L'exemple de la figure 3 comprend en outre une couche intercalaire 34 de zirconium ou d'un alliage de zirconium, ou de chrome ou d'un alliage de chrome présente sur la barrière thermique. La couche intercalaire 34 est située entre la couche céramique 35 de la barrière thermique et la première zone 37. Cette couche intercalaire 34 est d'abord déposée afin d'éviter tout risque de dégradation de la barrière thermique lors du dépôt des couches formant les première 37 et deuxième 39 zones. L'épaisseur e_3 de la couche intercalaire 34 peut être inférieure ou égale à 20 μm , par exemple être comprise entre 2 μm et 10 μm .

[0088] L'exemple de pièce 40 illustré à la figure 4 ne diffère de la pièce 30 selon le troisième exemple qu'en ce que le revêtement protecteur comprend en outre une couche protectrice supplémentaire 42 recouvrant la deuxième zone 49 et comprenant une phase MAX de formule Ti_2AlC et en ce que la deuxième zone 49 comprend une phase MAX Ti_3AlC_2 et la première zone 47 une phase MAX PZ3 ou PC3. La couche protectrice supplémentaire 42 définit ici la surface externe S de la pièce 40. La couche protectrice supplémentaire 42 peut être au contact de la deuxième zone 49. La pièce 40 comprend aussi une couche intercalaire 44 ayant les mêmes propriétés que la couche 34 décrite plus haut.

[0089] On va maintenant décrire une application possible pour la pièce revêtue selon l'invention dans le cadre de l'intégration à une turbomachine en lien avec les figures 5 et 6.

[0090] La figure 5 illustre une aube de turbomachine 100 revêtue constituant un exemple possible de pièce revêtue selon l'invention. Dans l'exemple de la figure 5, le substrat métallique définit une aube de turbomachine qui comprend une pale 101, un pied 102 formé par une partie de plus forte épaisseur, par exemple à section en forme de bulbe, prolongé par une échasse 103, une plateforme intérieure 110 située entre l'échasse 103 et la pale 101 et une plateforme extérieure ou talon 120 au voisinage de l'extrémité libre de la pale.

[0091] La figure 6 illustre l'intégration de l'aube 100 de turbomachine dans une roue 200 de turbomachine. La figure 6 illustre une roue 200 de turbomachine comprenant un moyeu 130 sur lequel sont montées une pluralité d'aubes 100, chaque aube 100 comportant un pied 102 formé par une partie de plus forte épaisseur, par exemple à section en forme de bulbe, qui est engagée dans un logement correspondant 131 ménagé à la périphérie du moyeu 130 et une pale 101. La roue 200 comporte, en outre, plusieurs éléments de talon d'aube 120 montés sur chacune des aubes 100.

[0092] Les figures 1 à 6 qui viennent d'être décrites visent des exemples de structures possibles pour les pièces revêtues selon l'invention. La description des figures 7 à 13 qui va suivre s'attache à décrire l'aspect relatif à la fabrication de telles pièces

revêtues.

- [0093] Les figures 7 à 9 concernent la fabrication de l'exemple de pièce 10 de la figure 1. Le matériau de départ comprend le substrat métallique 11, la couche d'accrochage 13 et la couche céramique 15 (figure 7). Le revêtement protecteur est ensuite formé en déposant tout d'abord une couche 14 de zirconium ou d'un alliage de zirconium, ou une couche 14 de chrome ou d'un alliage de chrome sur la couche céramique 15 (figure 8). La couche 14 peut être déposée au contact de la couche céramique 15. Une deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC ou Ti_3AlC_2 est ensuite déposée sur la couche 14. Diverses techniques sont utilisables pour déposer la couche 14 et la deuxième phase MAX. On peut utiliser une technique de projection, par exemple de projection thermique, ou de dépôt en phase vapeur par exemple de dépôt physique en phase vapeur (PVD – « Physical Vapor Deposition »). A titre d'exemples de techniques utilisables, on peut citer : la pulvérisation à froid (« cold spray »), la projection plasma à pression atmosphérique (APS – « Atmospheric Plasma Spraying »), la projection plasma de suspensions (SPS – « Suspension Plasma Spraying »), la projection plasma de solutions (SPPS – « Solution Precursor Plasma Spraying »), la projection par flamme à grande vitesse en voie poudre (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel »), la projection par flamme à grande vitesse en voie poudre sous air (HVAF – « High Velocity Air Fuel »), la projection par flamme à grande vitesse en voie liquide (HVSFS – « High Velocity Suspension Flame Spray »), l'évaporation sous faisceaux d'électrons (EB-PVD – « Electron-Beam Physical Vapor Deposition »), la pulvérisation cathodique magnétron pulse à haute puissance (HiPIMS – « High Power Impulse Magnetron Sputtering »), la voie sol-gel ou l'électrophorèse.
- [0094] Comme indiqué plus haut, lorsque la deuxième phase MAX est déposée à haute température comme c'est le cas par exemple dans un procédé de projection thermique, le zirconium ou le chrome de la couche 14 diffuse dans la deuxième phase MAX durant l'étape de dépôt de cette dernière. La diffusion du zirconium ou du chrome dans la deuxième phase MAX peut être réalisée en imposant une température supérieure ou égale à 900°C, par exemple comprise entre 900°C et 1200°C.
- [0095] La couche 14 présente la même nature que la couche intercalaire 34 ou 44 évoquée plus haut et permet donc d'éviter tout risque de dégradation de la barrière thermique sous-jacente lors de l'étape de dépôt du revêtement protecteur (évite tout risque d'érosion de la barrière thermique par les particules projetées). En plus de cela, dans le cas particulier de la figure 1, la couche 14 est aussi utilisée dans le cas de la pièce 10 de la figure 1 pour obtenir la première zone 17 ayant une phase MAX mixte à base de zirconium et titane, ou chrome et titane par diffusion des éléments déposés.
- [0096] A l'issue de la diffusion du zirconium ou du chrome dans la deuxième phase MAX, on obtient la pièce 10 présentant un revêtement protecteur ayant la première zone 17 et

la deuxième zone 19 (figure 9). Le procédé peut être poursuivi en déposant une couche protectrice supplémentaire 22 si cela est souhaité afin d'obtenir la pièce 20 selon la figure 2.

[0097] Les figures 10 à 13 concernent le cas de la pièce 30 de la figure 3 pour lequel il n'y a pas nécessité d'employer un phénomène de diffusion des éléments déposés afin de former la première zone 37. On part d'un matériau de départ comprenant substrat métallique 31, couche d'accrochage 33 et couche céramique 35. La couche intercalaire 34 à base de zirconium ou chrome est ensuite déposée sur la couche céramique 35. Comme indiqué plus haut, cette couche intercalaire 34 permet en particulier d'éviter tout risque de dégradation de la barrière thermique sous-jacente lors de l'étape de dépôt du revêtement protecteur. Ensuite, les matériaux souhaités pour constituer les première et deuxième zones sont directement déposés sur cette couche intercalaire 34. Les techniques évoquées plus haut peuvent être utilisées pour déposer chacune des couches 34, 37 et 39. Selon cet exemple, la couche intercalaire 34 à base de zirconium ou de chrome se retrouve dans la pièce revêtue finie obtenue après formation du revêtement protecteur. Bien entendu, on peut si cela est souhaité former une couche protectrice supplémentaire 42.

[0098] Une fois la pièce revêtue, on peut réaliser avant la première utilisation un traitement thermique de pré-oxydation préalable à une température comprise entre 950°C et 1100°C afin de former la couche d'alumine protectrice. En variante, cette couche d'alumine peut se former *in situ* en cours du fonctionnement à chaud en milieu oxydant.

Revendications

- [Revendication 1] Pièce revêtue (10-40) comprenant :
- un substrat métallique (11-41),
 - une barrière thermique comprenant un matériau céramique (15-45) et recouvrant le substrat métallique,
- caractérisée en ce que la pièce revêtue comprend en outre un revêtement protecteur recouvrant la barrière thermique, le revêtement protecteur comprenant, dans une première zone (17-47), une première phase MAX, notée PZ2, de formule $(Zr_xTi_{1-x})_2AlC$ ou une première phase MAX, notée PC2, de formule $(Cr_xTi_{1-x})_2AlC$ avec x non nul et inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ2 et PC2, et le revêtement protecteur comprenant, dans une deuxième zone (19-49) recouvrant la première zone, une deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC .
- [Revendication 2] Pièce revêtue (10-40) comprenant :
- un substrat métallique (11-41),
 - une barrière thermique comprenant un matériau céramique (15-45) et recouvrant le substrat métallique,
- caractérisée en ce que la pièce revêtue comprend en outre un revêtement protecteur recouvrant la barrière thermique, le revêtement protecteur comprenant, dans une première zone (17-47), une première phase MAX, notée PZ3, de formule $(Zr_xTi_{1-x})_3AlC_2$ ou une première phase MAX, notée PC3, de formule $(Cr_xTi_{1-x})_3AlC_2$ avec x non nul et inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ3 et PC3, et le revêtement protecteur comprenant, dans une deuxième zone (19-49) recouvrant la première zone, une deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 .
- [Revendication 3] Pièce revêtue (10-40) selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'épaisseur (e_1) de la première zone (17-47) est supérieure ou égale à 0,5 fois l'épaisseur (e_2) de la deuxième zone (19-49).
- [Revendication 4] Pièce revêtue (30-40) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le revêtement protecteur comprend en outre une zone intercalaire (34 ; 44) située entre la première zone (37 ; 47) et la barrière thermique, la zone intercalaire comprenant du zirconium ou un alliage de zirconium, ou du chrome ou un alliage de chrome.
- [Revendication 5] Pièce revêtue (20 ; 40) selon la revendication 2 ou selon la revendication 3 ou 4 rattachée à la revendication 2, dans laquelle le revêtement protecteur comprend, en outre, une couche protectrice supplémentaire (22 ; 42) recouvrant la deuxième zone (29 ; 49) et comprenant une phase

- MAX de formule Ti_2AlC .
- [Revendication 6] Pièce revêtue (10-40) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le substrat métallique est une pièce de turbomachine.
- [Revendication 7] Turbomachine comprenant une pièce revêtue (10-40) selon la revendication 6.
- [Revendication 8] Procédé de fabrication d'une pièce revêtue (10 ; 20) selon la revendication 1 ou selon l'une quelconque des revendications 3, 4 ou 6 rattachées à la revendication 1 et avec x inférieur à 1 dans les phases MAX PZ2 et PC2,
 le procédé comprenant lorsque la première zone (17 ; 27) comprend la première phase MAX PZ2 :
 - le dépôt de zirconium ou d'un alliage de zirconium sur la barrière thermique,
 - le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur le zirconium ou l'alliage de zirconium précédemment déposé, et
 - un traitement thermique de diffusion du zirconium dans la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC afin d'obtenir la pièce revêtue,
 ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC2 :
 - le dépôt de chrome ou d'un alliage de chrome sur la barrière thermique,
 - le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur le chrome ou l'alliage de chrome précédemment déposé, et
 - un traitement thermique de diffusion du chrome dans la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC afin d'obtenir la pièce revêtue.
- [Revendication 9] Procédé de fabrication d'une pièce (30 ; 40) selon la revendication 1 ou selon l'une quelconque des revendications 3, 4 ou 6 rattachées à la revendication 1 et avec x inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ2 et PC2,
 le procédé comprenant lorsque la première zone (37 ; 47) comprend la première phase MAX PZ2 :
 - le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PZ2 formant la première zone, et
 - le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone (39 ; 49),
 ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC2 :

- le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PC2 formant la première zone, et
- le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_2AlC sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone.

[Revendication 10] Procédé de fabrication d'une pièce (10 ; 20) selon la revendication 2 ou selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 rattachées à la revendication 2 et avec x inférieur à 1 dans les phases MAX PZ3 et PC3, le procédé comprenant lorsque la première zone (17 ; 27) comprend la première phase MAX PZ3 :

- le dépôt de zirconium ou d'un alliage de zirconium sur la barrière thermique,
- le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur le zirconium ou l'alliage de zirconium précédemment déposé, et
- un traitement thermique de diffusion du zirconium dans la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 afin d'obtenir la pièce revêtue, ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC3 :
- le dépôt de chrome ou d'un alliage de chrome sur la barrière thermique,
- le dépôt de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur le chrome ou l'alliage de chrome précédemment déposé, et
- un traitement thermique de diffusion du chrome dans la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 afin d'obtenir la pièce revêtue.

[Revendication 11] Procédé de fabrication d'une pièce (30 ; 40) selon la revendication 2 ou selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 rattachées à la revendication 2 et avec x inférieur ou égal à 1 dans les phases MAX PZ3 et PC3,

le procédé comprenant lorsque la première zone (37 ; 47) comprend la première phase MAX PZ3 :

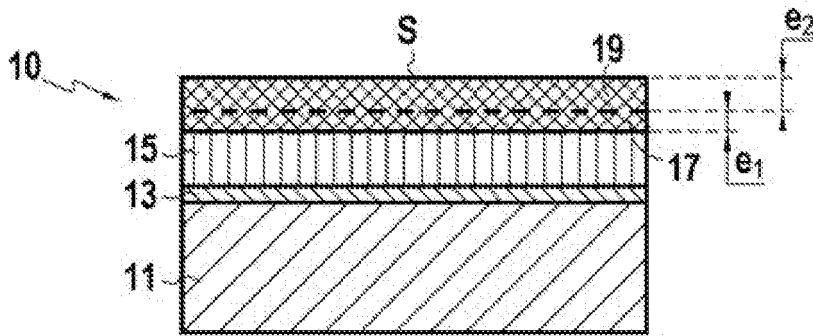
- le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PZ3 formant la première zone, et
 - le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone (39 ; 49),
- ou le procédé comprenant lorsque la première zone comprend la première phase MAX PC3 :
- le dépôt d'une première couche de la première phase MAX PC3

formant la première zone, et

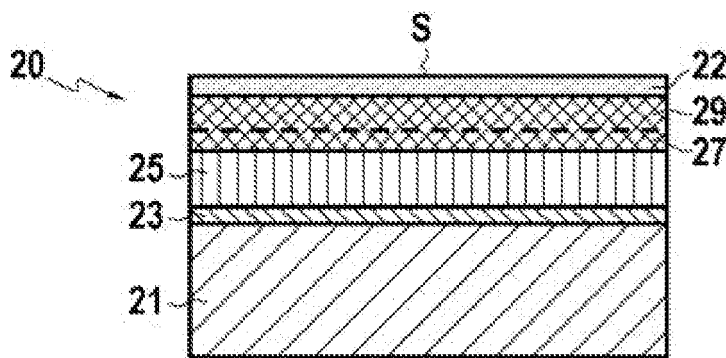
- le dépôt d'une deuxième couche de la deuxième phase MAX de formule Ti_3AlC_2 sur la première couche, la deuxième couche formant la deuxième zone.

[Revendication 12] Procédé d'utilisation d'une pièce (10-40) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, le procédé comprenant une étape d'utilisation de ladite pièce à une température supérieure ou égale à 800°C en milieu oxydant.

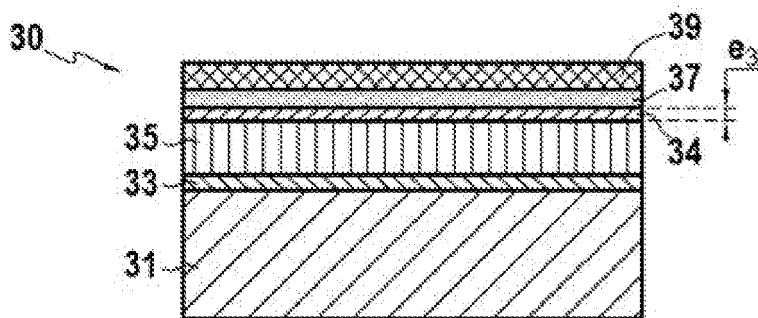
[Fig. 1]



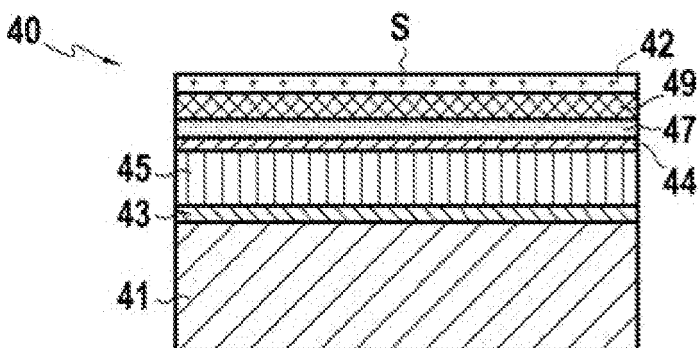
[Fig. 2]



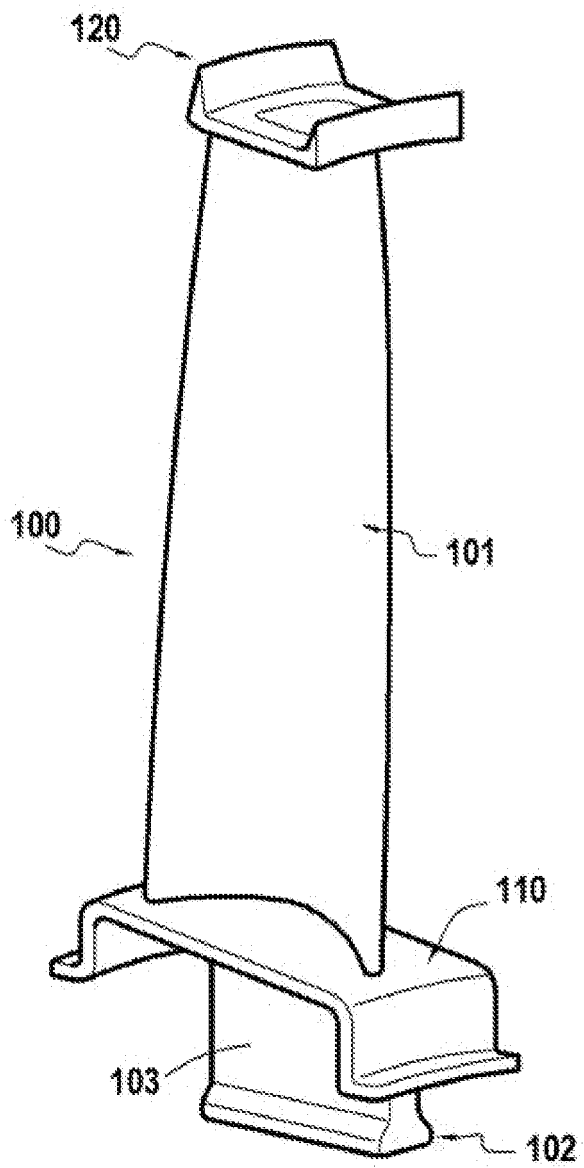
[Fig. 3]



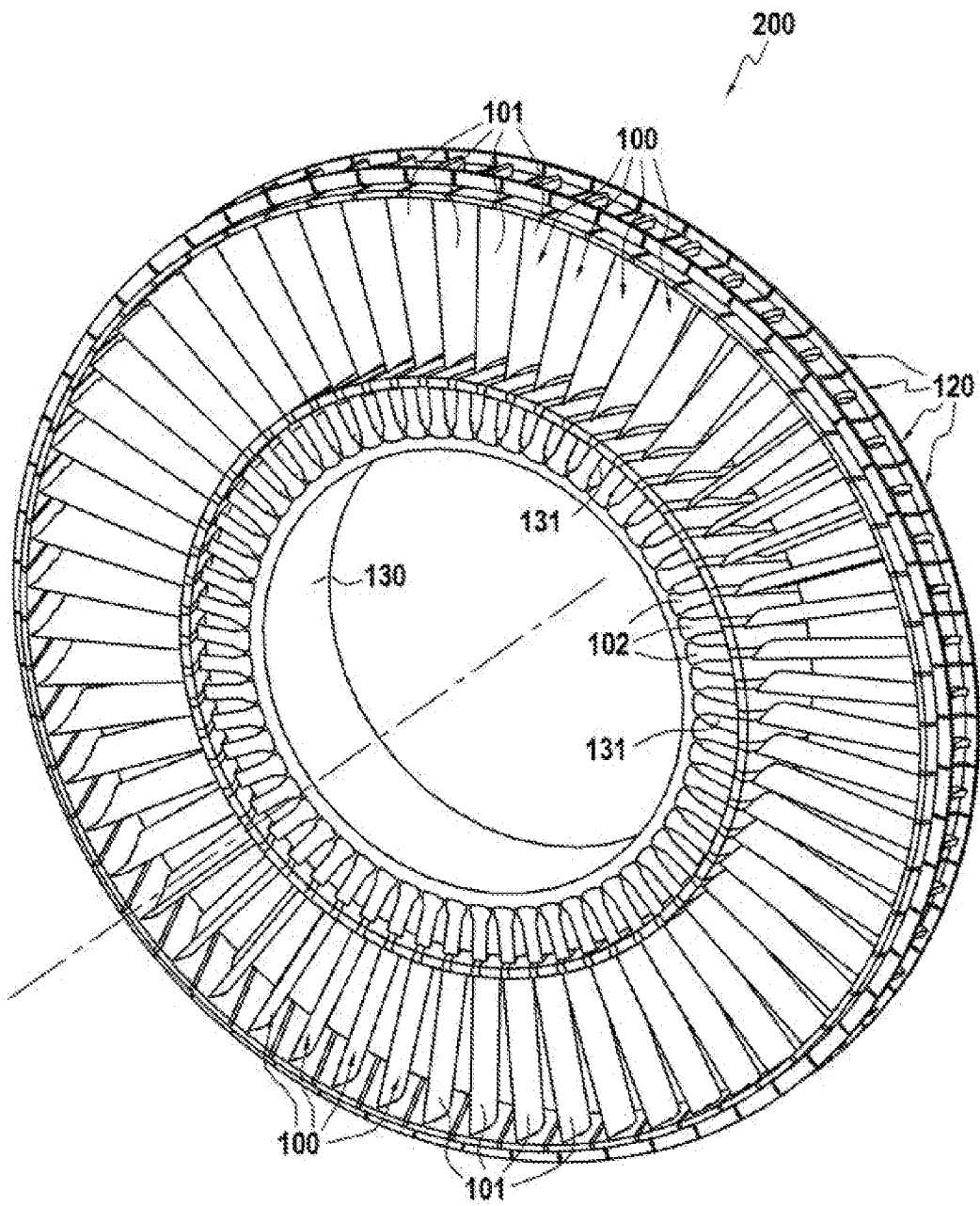
[Fig. 4]



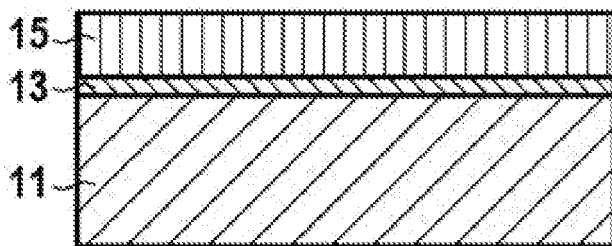
[Fig. 5]



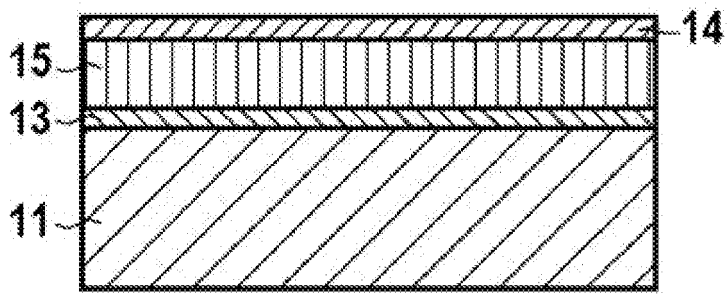
[Fig. 6]



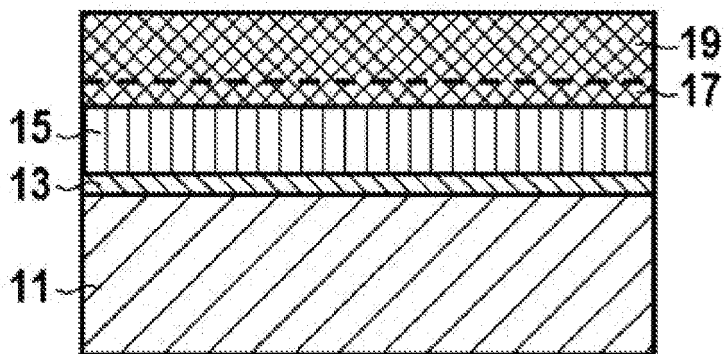
[Fig. 7]



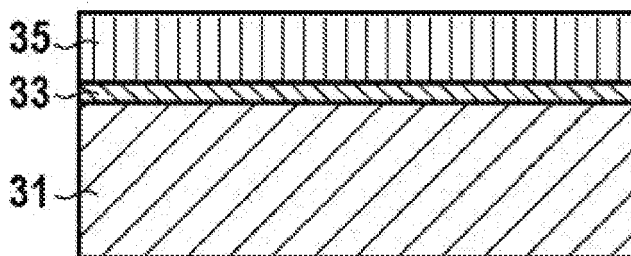
[Fig. 8]



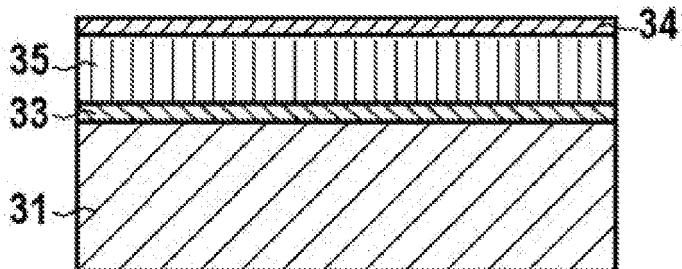
[Fig. 9]



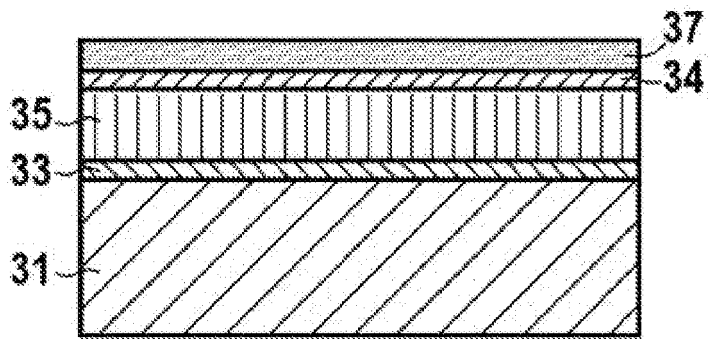
[Fig. 10]



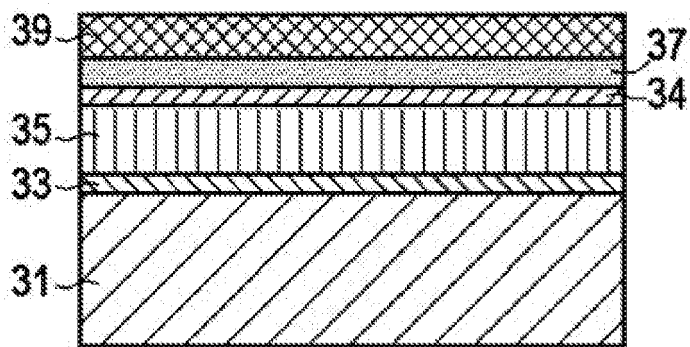
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2015/080839 A1 (UNITED TECHNOLOGIES
CORP [US]) 4 juin 2015 (2015-06-04)

WO 2018/184782 A1 (SIEMENS AG [DE])
11 octobre 2018 (2018-10-11)

WO 2018/166748 A1 (SIEMENS AG [DE])
20 septembre 2018 (2018-09-20)

WO 2014/193549 A1 (WESTINGHOUSE ELECTRIC
CORP [US]) 4 décembre 2014 (2014-12-04)

WO 2019/081870 A1 (SAFRAN [FR])
2 mai 2019 (2019-05-02)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT