

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 959 244

②1 N° d'enregistrement national : 10 53144

⑤1 Int Cl⁸ : C 23 C 4/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.04.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.10.11 Bulletin 11/43.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public — FR et UNIVERSITE DE LIMOGES Etablissement public à caractère scientifique et technologique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MEILLOT ERICK, VERT ROMAIN, TOULC'HOAT JOEL, MARIAUX GILLES et VARDELLE ARMELLE.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE DE LIMOGES Etablissement public à caractère scientifique et technologique.

⑦4 Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤4 PROCÉDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT MULTICOUCHE SUR UNE SURFACE D'UN SUBSTRAT PAR PROJECTION THERMIQUE.

⑤7 Procédé de réalisation d'un revêtement multicouche sur une surface d'un substrat par au moins un procédé de projection thermique, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes:

a) on dépose sur la surface du substrat une première couche nanostructurée ou finement structurée d'un premier matériau par un procédé de projection thermique par voie liquide; la surface du substrat n'ayant subi, préalablement au dépôt de la première couche nanostructurée ou finement structurée, aucun traitement de préparation ou d'activation autre qu'un traitement de nettoyage éventuel;

b) on dépose sur la première couche nanostructurée ou finement structurée une deuxième couche microstructurée d'un deuxième matériau par un procédé de projection thermique.

La première couche obtenue dans l'étape a) est une couche d'accrochage visant à optimiser l'adhérence de la couche obtenue à l'étape b) sans préparation ou activation de surface.

FR 2 959 244 - A1



**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN REVÊTEMENT MULTICOUCHE SUR
UNE SURFACE D'UN SUBSTRAT PAR PROJECTION THERMIQUE**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de préparation d'un revêtement sur une surface d'un substrat par au moins un procédé de projection thermique.

10 Plus précisément l'invention a trait à un procédé de préparation d'un revêtement multicouche adhérent sur une surface d'un substrat par au moins un procédé de projection thermique.

L'invention s'applique en particulier à la
15 préparation d'un revêtement en céramique(s) épais sur un substrat métallique.

Le domaine technique de l'invention peut être défini de manière générale comme celui de la
20 préparation, fabrication de revêtement par projection thermique.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La projection thermique fait partie des techniques de traitement de surface par voie sèche.
25 Cette technique permet de réaliser des revêtements épais, généralement d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres à quelques centaines voire milliers de micromètres, de natures très variées sur des substrats ou pièces à revêtir tout aussi variés.

30 Tous les systèmes de projection thermique

utilisent un dispositif de chauffage dans lequel est introduit un gaz, dit gaz de projection, servant à accélérer, chauffer et transporter jusqu'à la pièce à revêtir de fines particules, qui ont typiquement une dimension micrométrique, c'est-à-dire généralement une dimension de 5 à 100 micromètres. Ces fines particules, solides à l'état initial, peuvent être à l'état liquide, semi-fondu, voire solide, après passage dans le gaz de projection.

Ces particules sont injectées dans le gaz de projection à l'aide d'un gaz vecteur, dit gaz porteur. L'utilisateur doit faire coïncider la quantité de mouvement du gaz porteur et des particules avec celle du gaz de projection pour permettre aux particules de bien pénétrer dans le gaz de projection.

Le gaz de projection, porté à haute température, est ainsi une source enthalpique et cinétique qui permet de chauffer les particules jusqu'à leur point de fusion ou au-delà, et de leur communiquer une certaine vitesse.

Dans ce qui suit, on appellera procédés par « voie classique » ou plus simplement procédés « classiques », les procédés de projection thermique par voie sèche qui utilisent des poudres micrométriques sèches par opposition aux procédés par « voie liquide » décrits plus bas qui mettent en œuvre des suspensions de particules nanométriques ou des solutions de précurseurs de ces particules.

Les particules projetées sur le substrat s'écrasent et s'étalent de multiples façons selon leur vitesse, leur état de fusion, leur température, etc...

L'accumulation des particules sur le

substrat permet de réaliser le revêtement par empilement de ces particules.

Il existe de nombreuses manières de réaliser un dépôt par projection thermique mais les
5 procédés les plus couramment utilisés dans l'industrie sont la projection flamme-poudre, la projection arc-fil, la projection supersonique ou hypersonique dénommée « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Air
10 Fuel », et la projection par plasma (en arc soufflé ou radio-fréquence).

Une description de ces procédés est réalisée dans le document [1] et dans le document [2].

Toutes sortes de substrats peuvent ainsi
15 être pourvus d'un revêtement et acquérir une fonction renforcée lors de leur utilisation.

Par exemple, ces substrats pourront être pourvus d'une couche faisant office de barrière thermique, ou de barrière anti-corrosion, d'une couche
20 anti-usure etc., ou encore d'une couche leur communiquant des propriétés de stabilité thermique, de dureté, etc.

Mais de nombreux problèmes subsistent liés notamment à une incompatibilité entre certaines
25 techniques de projection thermique et les caractéristiques de la pièce à revêtir, ou bien entre le matériau d'apport destiné à constituer le revêtement et la pièce à revêtir.

Ainsi, certains procédés de projection
30 thermique ne permettent pas le revêtement de pièces mécaniquement fragiles, dont la sensibilité thermique est importante, ou de pièces de forme complexe

présentant des zones inaccessibles.

Avec le matériau d'apport, se posent des problèmes de mouillabilité, d'adhérence, et de dilatation différentielle avec le matériau qui
5 constitue la pièce à revêtir.

L'une des propriétés fondamentales que doivent présenter les revêtements réalisés par projection thermique est l'adhérence de ces revêtements à la surface de la pièce à revêtir encore appelée
10 subjectile.

Différents mécanismes d'adhésion ont été mis en évidence, ces mécanismes sont les suivants :

- l'ancrage mécanique : il est généralement dû à la contraction du matériau projeté
15 dans les aspérités du subjectile ;

- l'adsorption : Il s'agit d'une adhésion que l'on peut généralement qualifier d'adhésion "chimique" qui peut aller de la chimisorption due aux forces de Van der Waals jusqu'à la physisorption due à
20 des dipôles permanents.

- l'adhésion électrostatique : elle est provoquée par une double couche de charges de signe opposé à l'interface.

- la diffusion : Il peut s'agir d'une
25 diffusion moléculaire dans le cas des polymères, ou d'une diffusion atomique dans le cas des alliages, au voisinage de l'interface.

Plusieurs études ont montré que le mécanisme prépondérant en projection thermique est
30 l'ancrage mécanique des particules projetées sur les aspérités présentes à la surface du subjectile.

Pour obtenir une adhésion mécanique accrue,

différentes méthodes de préparation de surface sont utilisées, la plus courante étant le grenailage avec différents matériaux abrasifs tels que le sable, le corindon et la glace comme cela est décrit dans les documents [5] et [6].

Cependant, lors de l'impact du matériau abrasif sur la surface, des résidus restent ancrés dans la surface et sont sources de pollution. C'est la raison pour laquelle la technique de l'ablation par jet d'eau à haute pression a été développée. Cette technique, qui permet de modifier la rugosité de la surface du substrat, subjectile sans y incorporer de résidus d'abrasif est notamment décrite dans les documents [7] et [8].

Cependant, outre les phénomènes éventuels de contamination de surface, les techniques de préparation de surface mentionnées plus haut nécessitent l'utilisation de pressions élevées et induisent donc, suivant les cas, des contraintes de compression ou de traction, pouvant atteindre 400 MPa sur la surface du subjectile. Ces contraintes peuvent dans le cas de substrats de faibles épaisseurs, engendrer des déformations non négligeables.

Afin de ne pas déformer les substrats par des contraintes mécaniques, d'autres techniques de préparation de surface ont été développées.

Ainsi, les documents [10] et [11] proposent l'utilisation d'une irradiation laser pouvant entraîner une élimination totale ou partielle du film contaminant superficiel et une modification de la morphologie de la surface du subjectile.

Le document [12] mentionne l'utilisation de

décharges électriques entre une électrode et le substrat afin de supprimer les couches d'oxydes et créer de la rugosité.

5 Différentes études, exposées dans les documents [13], [14], et [15] montrent l'influence d'autres mécanismes d'adhérence que l'ancrage mécanique, relativement complexes et non maîtrisés.

10 Il apparaît que l'utilisation des techniques mentionnées plus haut, dites d'activation de surface, est difficilement envisageable industriellement pour la préparation d'une surface préalablement à une projection thermique du fait de leur coût financier élevé.

15 En résumé, les techniques industrielles ou expérimentales d'activation ou de préparation de surface décrites ci-dessus, qui ont pour but d'améliorer l'adhérence de revêtements préparées par projection thermique présentent soit l'inconvénient d'un coût financier élevé, soit l'inconvénient de
20 générer des contraintes mécaniques dans le substrat à revêtir.

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation d'un revêtement microstructuré sur un substrat par un procédé de projection thermique par
25 voie sèche, classique, qui permette d'obtenir un revêtement ayant des propriétés d'adhérence excellente, améliorées, sans avoir recours à une préparation ou activation de la surface du substrat autre qu'un simple nettoyage.

30 Au début des années 1990, une nouvelle technique de projection thermique a vu le jour, à savoir la projection de nanomatériaux par « voie

liquide », dite projection de suspension.

On remplace le gaz porteur et les particules micrométriques de la projection thermique classique par une suspension, dispersion ou mélange
5 d'un liquide et de particules nanométriques.

En effet, dans le procédé de projection thermique classique, par voie sèche, les particules doivent avoir une quantité de mouvement suffisante pour favoriser leur pénétration dans le gaz de projection et
10 permettre ainsi un traitement thermique adéquat de ces particules.

Or, les particules nanométriques, du fait leur faible masse, ne peuvent atteindre des quantités de mouvement suffisantes, à moins d'augmenter de façon
15 très importante le débit de gaz porteur, ce qui a comme conséquence des déviations importantes du gaz de projection, rendant impossible toute construction du dépôt.

En utilisant une suspension, la mise en œuvre de particules nanométriques, qui n'étaient pas possible avec le procédé « classique » par voie sèche devient possible.
20

En effet, au contact du gaz de projection, le jet de particules en suspension va se fragmenter, et
25 le liquide va s'évaporer, les particules vont donc pouvoir être traitées thermiquement et accélérées vers la pièce à revêtir, pour ainsi former un revêtement finement structuré, comme cela est décrit dans le document [16].

30 Le document [17] décrit un système permettant de réaliser des dépôts par projection plasma à partir de nanoparticules en suspension.

La projection thermique de suspensions fait également l'objet des documents [18], [19], et [20].

Des études complémentaires ont déterminé les paramètres du procédé qui influencent la construction du dépôt ([21], [22]) et la cohésion possible avec le substrat ([23], [24], [25]).

Les couches nanostructurées présentent des propriétés optimisées, tant mécaniques que physico-chimiques. En effet une diminution de la taille des particules, permet d'augmenter fortement leur surface spécifique, le nombre de contacts interparticulaires ainsi que la forme, la taille et la géométrie des porosités.

Du fait de la diminution de la taille des particules utilisées dans le procédé de projection thermique de suspension, de nouveaux phénomènes sont à prendre en compte.

Ainsi, l'accrochage mécanique nécessite des aspérités de surface d'une taille nettement plus faibles, à savoir de tailles submicroniques voire nanométriques, et de nouveaux mécanismes d'adhérence apparaissent, tels que les forces de Van der Waals ou les forces électrostatiques.

Les revêtements préparés par projection thermique de suspensions ne nécessitent donc pas de préparation de surface préalable particulière.

Le document [26] montre qu'il est possible de réaliser des dépôts à propriétés optimisées et d'épaisseur non négligeable (100 μm). Cependant, une augmentation trop importante de l'épaisseur du dépôt nanostructuré peut entraîner sa décohérence [27].

La projection thermique de suspensions se

trouve donc limitée à la réalisation de couches dites «minces», à savoir d'une épaisseur généralement inférieure à 150 µm.

Les procédés de projection thermique par
5 voie liquide permettent donc la préparation de couches adhérentes, mais il s'agit uniquement de couches nanostructurées ou finement structurées et non microstructurées qui sont peu épaisses.

Le besoin, déjà mentionné plus haut, pour
10 un procédé de préparation d'un revêtement microstructuré sur un substrat par un procédé de projection thermique qui permette d'obtenir un revêtement ayant des propriétés d'adhérence excellente, améliorées, sans avoir recours à une préparation ou
15 activation de la surface du substrat autre qu'un simple nettoyage, demeure donc entier.

En d'autres termes, il existe donc, au regard de ce qui précède, un besoin pour un procédé de préparation d'un revêtement sur un substrat par
20 projection thermique, qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur tels que les procédés classiques par voie sèche et qui résolve les problèmes de ces procédés.

25 Le but de la présente invention est de fournir un tel procédé qui réponde entre autres à ce besoin.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

30

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention, par un procédé de

préparation d'un revêtement multicouche sur une surface d'un substrat par au moins un procédé de projection thermique, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

5 a) on dépose sur la surface du substrat une première couche nanostructurée ou finement structurée d'un premier matériau par un procédé de projection thermique par voie liquide ; la surface du substrat n'ayant subi, préalablement au dépôt de la
10 première couche nanostructurée ou finement structurée, aucun traitement de préparation ou d'activation autre qu'un traitement de nettoyage éventuel ;

b) on dépose sur la première couche nanostructurée ou finement structurée une deuxième
15 couche microstructurée d'un deuxième matériau par un procédé de projection thermique.

Avantageusement, le revêtement est un revêtement épais.

Par revêtement épais, au sens de
20 l'invention, on entend généralement que le revêtement a une épaisseur supérieure ou égale à 150 μm .

De préférence, le revêtement a une épaisseur supérieure à 150 μm et pouvant aller jusqu'à 1 mm, et cette épaisseur est équivalente à celle d'un
25 dépôt obtenu par un procédé de projection classique dans lequel on réalise une préparation, activation de la surface par exemple par sablage mécanique.

Autrement dit, dans le procédé selon l'invention, on réalise généralement un dépôt d'un
30 revêtement d'une épaisseur que l'on peut qualifier de classique à la différence que l'on ne réalise aucune préparation de la surface du substrat pour en augmenter

la rugosité et que pour conserver une bonne adhérence on commence par déposer une première couche nanostructurée ou finement structurée par voie liquide.

Le procédé de projection thermique mis en œuvre dans l'étape b) peut être un procédé quelconque.

Cependant, avantageusement, le procédé de projection thermique de l'étape b) peut être un procédé de projection thermique par voie sèche.

Avantageusement, lors de l'étape a), le procédé de projection thermique peut utiliser une suspension de particules nanométriques ou submicroniques du premier matériau.

Par particules nanométriques, on entend généralement que ces particules ont une taille, généralement définie par leur plus grande dimension, de 1 à 100 nm.

Par particules submicroniques, on entend généralement que ces particules ont une taille, généralement définie par leur plus grande dimension, de plus de 100 nm à 1000 nm.

Ces particules nanométriques ou submicroniques dont la taille se situe donc généralement dans le domaine de la centaine de nanomètres ne peuvent être projetées par un procédé classique par voie sèche, mais seulement par un procédé par voie liquide.

Ces particules nanométriques ou submicroniques sont ensuite traitées, moyennant quoi les particules nanométriques ou submicroniques forment la première couche nanostructurée ou finement structurée du premier matériau sur la surface du substrat.

Ou bien, lors de l'étape a), le procédé de projection thermique utilise une solution de réactifs précurseurs du premier matériau.

5 Cette solution de réactifs précurseurs est ensuite traitée par une source enthalpique, moyennant quoi les réactifs précurseurs réagissent et forment la première couche nanostructurée ou finement structurée du premier matériau sur la surface du substrat.

10 Avantageusement, l'épaisseur de la première couche nanostructurée ou finement structurée du premier matériau déposée sur la surface du substrat, peut être supérieure à l'épaisseur de ladite première couche dans le revêtement multicouche final obtenu à l'issue du procédé.

15 Avantageusement, lors de l'étape b) le procédé de projection thermique utilise une poudre sèche de particules microniques, micrométriques, du deuxième matériau, et ces particules microniques sont ensuite traitées, moyennant quoi les particules
20 microniques forment la deuxième couche microstructurée du deuxième matériau sur la première couche.

Avantageusement, le deuxième matériau a la même composition que le premier matériau et/ou le deuxième matériau a une structure cristallographique
25 proche de celle du premier matériau, et/ou le deuxième matériau a un comportement thermomécanique proche de celui du premier matériau.

Avantageusement, après l'étape b) on réalise une étape c) au cours de laquelle on dépose une
30 troisième couche microstructurée ou nanostructurée ou finement structurée d'un troisième matériau sur la deuxième couche microstructurée du deuxième matériau

par un procédé de projection thermique.

Le procédé de projection thermique pour le dépôt de la troisième couche peut être un procédé de projection thermique par voie sèche ou par voie
5 liquide.

La troisième couche peut être en effet microstructurée ou nanostructurée ou finement structurée en fonction de l'application visée. Ainsi, une troisième couche nanostructurée ou finement
10 structurée est-elle préférée, par exemple, dans le cas où l'on souhaite conférer une étanchéité au revêtement.

Les deuxième et troisième couches des étapes b) et c) peuvent avoir des fonctions différentes.

15 Avantageusement, le troisième matériau a la même composition que le deuxième matériau et/ou le troisième matériau a une structure cristallographique proche de celle du deuxième matériau, et/ou le troisième matériau a un comportement thermomécanique
20 proche de celui du deuxième matériau.

Avantageusement, le procédé de projection thermique par voie liquide utilisé dans l'étape a) est choisi parmi les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High
25 Velocity Oxy-Fuel » ou « HVAF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence.

30 Avantageusement, le procédé de projection thermique utilisé dans l'étape b) est un procédé de projection thermique par voie sèche choisi parmi les

procédés utilisés pour l'étape a), à savoir les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVAF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence ; et, en outre, parmi le procédé de projection flamme-poudre, et le procédé de projection arc-fil.

Avantageusement, le procédé de projection thermique utilisé dans l'étape c) est soit un procédé de projection thermique par voie liquide choisi parmi les procédés de projection thermique par voie liquide utilisés pour l'étape a), à savoir les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVAF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence, dans le cas où la couche déposée lors de l'étape c) est une couche nanostructurée ou finement structurée ; ou bien un procédé de projection thermique par voie sèche choisi parmi les procédés de projection thermique par voie sèche utilisés pour l'étape b), à savoir les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVAF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc

soufflé ou radio-fréquence, et, en outre, parmi le procédé de projection flamme-poudre, et le procédé de projection arc-fil dans le cas où la couche déposée lors de l'étape c) est une couche microstructurée.

5 Avantageusement, préalablement à l'étape a), on préchauffe le substrat et/ou préalablement à l'étape b) on préchauffe la première couche.

 Avantageusement les premier, deuxième et troisième matériaux sont choisis indépendamment les uns
10 des autres parmi les céramiques, de préférence les céramiques oxydes, les métaux, et les cermets.

 Avantageusement, le substrat est en un matériau choisi parmi les métaux et les alliages métalliques.

15 Le procédé selon l'invention présente une suite spécifique d'étapes spécifiques qui n'a jamais été décrite ni suggérée dans l'art antérieur, représentée notamment par les documents cités plus haut.

20 Le procédé selon l'invention peut être défini comme un procédé dans lequel on prépare une première couche nanostructurée ou finement structurée par projection thermique, généralement par projection thermique par voie liquide, et on utilise cette couche
25 nanostructurée ou finement structurée comme couche d'adhérence pour une couche microstructurée également préparée par projection thermique, généralement par projection thermique classique, par voie sèche. On obtient finalement un revêtement globalement préparé
30 par projection thermique et présentant une adhérence excellente sur le substrat.

 De manière étonnante, on obtient de cette

manière, grâce au procédé selon l'invention, une excellente adhérence de la couche microstructurée sur le substrat alors même que jusqu'alors, il était nécessaire pour obtenir une telle adhérence d'avoir
5 recours à un ancrage mécanique de cette couche microstructurée sur le substrat.

Notamment, il n'est généralement plus nécessaire, avec le procédé selon l'invention de réaliser une préparation préalable de la surface du
10 substrat afin d'augmenter la rugosité de surface pour favoriser un ancrage mécanique d'un revêtement et en particulier d'un revêtement épais.

Plus généralement, il n'est pas nécessaire avec le procédé selon l'invention de mettre en œuvre
15 une préparation ou activation préalable de la surface du substrat quelle qu'elle soit. Autrement dit, il n'y a pas, dans le procédé selon l'invention, de modification de l'état de surface de la pièce, substrat à revêtir préalablement au dépôt de la première couche.

20 Le procédé selon l'invention permet de préparer des revêtements, et notamment des revêtements épais, présentant une excellente adhérence sur des substrats par projection thermique, sans avoir recours à une préparation ou activation de surface, autre qu'un
25 simple nettoyage de la surface du substrat.

En obtenant une excellente adhérence d'une couche microstructurée et d'un revêtement, en particulier d'un revêtement épais, préparé par projection thermique sur un substrat, bien que, de
30 manière surprenante, un traitement de préparation ou d'activation du substrat ne soit pas préalablement réalisé, le procédé selon l'invention va à l'encontre

du préjugé selon lequel une préparation ou activation de la surface du substrat était nécessaire pour obtenir l'adhérence de telles couches microstructurées et de tels revêtements en particulier de tels revêtements épais sur un substrat.

Les revêtements préparés par le procédé selon l'invention dont l'adhérence est améliorée par rapport aux revêtements microstructurés préparés sur des substrats ayant subi une activation ou une préparation de surface ne présentent pas, en outre, tous les inconvénients liés à ces traitements de préparation et d'activation de la surface du substrat notamment en termes de coût financier et de contraintes mécaniques.

En résumé, le procédé selon l'invention permet pour la première fois de préparer un revêtement épais et adhérent sur une surface d'un substrat par un procédé de projection thermique sans préparation ou activation d'aucune sorte de cette surface si ce n'est un simple nettoyage. Le procédé selon l'invention s'affranchit donc de tous les problèmes d'adhérence liés à la nature et/ou à la rugosité des surfaces à revêtir, il est d'application très générale et assure une excellente adhérence du revêtement quels que soient la nature de la surface du substrat, l'état de cette surface définie notamment par sa rugosité, la forme, la géométrie de cette surface, même complexe, et la taille de cette surface.

Le procédé selon l'invention ne présente pas les inconvénients des procédés de l'art antérieur et surmonte les problèmes des procédés de l'art antérieur. En effet, il ne présente pas les

inconvénients des procédés de préparation de revêtements par les procédés classiques par voie sèche en ce sens qu'il assure une excellente adhérence du revêtement, essentiellement microstructuré, sur le substrat sans activation ni préparation préalable.

Par rapport aux procédés de préparation par voie liquide par projection de suspension, le procédé selon l'invention permet de préparer des revêtements épais et cohérents ce qui n'était pas possible avec ce type de procédé.

En d'autres termes, le procédé selon l'invention consiste entre autres :

- à créer un revêtement, en particulier un revêtement en céramique d'épaisseur adaptée aux besoins industriels fortement adhérent sur une pièce en particulier une pièce métallique ;

- à créer un revêtement, en particulier un revêtement céramique sans préparation de surface préalable ;

- à se servir d'une couche nanostructurée ou finement structurée fortement adhérente en sous couche d'un dépôt, de préférence d'un dépôt « classique » microstructuré, pour créer ainsi une adhérence via un système multicouche.

Le procédé selon l'invention permet entre autres :

- de maîtriser l'épaisseur du revêtement final qui peut aller de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres, par exemple de 1 mm à 5 mm.

- de pouvoir réaliser des revêtements sur des pièces de formes complexes et de tailles diverses.

Le procédé selon l'invention peut être industrialisé rapidement et avec un moindre coût de production que les procédés de l'art antérieur.

5 On peut noter que des couches nanostructurées ou finement structurées préparées par projection thermique, n'ont jamais été utilisées comme couches de préparation de surface et d'accrochage
10 préalables à une couche « classique » microstructurée préparée aussi par projection thermique.

Selon l'invention, il a été mis en évidence ces couches nanostructurées qui permettent, par l'intermédiaire d'un système multicouche, d'optimiser l'adhérence d'un revêtement plus ou moins épais sur une
15 surface n'ayant pas été préalablement préparée et donc de simplifier les procédures de projection.

L'utilisation de systèmes bi, voire multicouche, pour optimiser l'adhérence, avec une préparation de surface préalable, a certes, déjà fait
20 l'objet de diverses études, notamment dans l'aéronautique et l'aérospatiale comme l'indique le document [28].

Mais cette utilisation se limite à des systèmes utilisant des sous-couches métalliques
25 microstructurées, par exemple de type NiCrAlY. En outre, ces couches microstructurées sont réalisées, avec un sablage initiale, par des procédés de projection qui ne sont pas des procédés de projection par voie liquide faisant appel à la projection de
30 suspensions ou de solutions.

En effet, les problèmes d'adhérence d'une céramique sur un métal ne sont pas nouveaux et sont en

grande partie dus aux contraintes issues des différences de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement.

Pour cela, l'utilisation de système multi
5 couche, avec une sous-couche métallique de type NiCrAlY, permet de créer un gradient de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la dernière couche fonctionnelle du revêtement, et ainsi de limiter ces contraintes mécaniques [32], [33] [34], [35], [36],
10 [37]. Néanmoins l'adhérence est toujours d'origine mécanique et les substrats nécessitent toujours une préparation afin d'avoir la forte rugosité nécessaire à l'adhérence de couches microstructurées de forte épaisseur [38], [39], [40], [41], [42].

15 Il est également possible de trouver diverses techniques de revêtement utilisant des systèmes multicouches nanostructurées pour favoriser l'adhérence [43], [44], [45]. Mais toutes ces techniques, telles que le dépôt physique en phase
20 vapeur (« PVD »), le dépôt physique en phase vapeur à faisceau d'électrons (« EB-PVD »), le dépôt chimique en phase vapeur (« CVD »), et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (« PECVD »), sont complexes et nécessitent une préparation de surface, par exemple
25 une surface polie, un vide poussé (environ 10^{-5} mbar) [46] et ne sont applicables que pour des couches minces. Il est donc indispensable d'avoir un équipement et un environnement spécifiques, ce qui conduit à limiter la taille et la forme des pièces à revêtir et
30 augmente considérablement le coût de production.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui suit faite

notamment en liaison avec des modes de réalisation préférés du procédé de l'invention, cette description étant donnée à titre illustratif et non limitatif.

5

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La description détaillée est faite en référence aux dessins joints, dans lesquels :

10 - La Figure 1 est une vue schématique qui montre un dispositif de projection thermique pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- La Figure 2 est une vue schématique en coupe transversale d'un revêtement, système, bicouche
15 préparé par le procédé selon l'invention, sur un substrat, subjectile ;

- La Figure 3 est une vue schématique en coupe verticale d'un revêtement, système, tricouche
20 préparé par le procédé selon l'invention, sur un substrat, subjectile ;

- La Figure 4 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage qui montre la microstructure obtenue dans l'exemple par le procédé
selon l'invention.

25

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Le procédé selon l'invention peut être décrit comme un procédé de préparation d'un revêtement, système multicouche, multimodal, par projection
30 thermique sur une surface d'un substrat, aussi appelé subjectile, à revêtir. La projection thermique peut être réalisée sous atmosphère normale, contrôlée, par

exemple inerte ou neutre, ou basse pression c'est-à-dire sous une pression de quelques millibars.

Par système multimodal, on entend que le revêtement, système comprend au moins deux couches qui
5 sont différentes par leur structure, leur échelle structurale, et leur organisation. Ainsi, la première couche est une couche nanostructurée ou finement structurée, tandis que la deuxième couche est une couche microstructurée.

10 Par couche nanostructurée, ou finement structurée, on entend généralement que cette couche présente une organisation à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire à une échelle allant de un ou quelques nanomètres jusqu'à une à quelques centaines de
15 nanomètres. De même, par couche microstructurée, on entend que cette couche présente une organisation à l'échelle micrométrique, c'est-à-dire à une échelle allant de un ou quelques micromètres jusqu'à un à quelques centaines de micromètres.

20 Chacune des couches du procédé selon l'invention peut être déposée par un procédé de projection thermique différent et à l'aide d'un dispositif de projection thermique différent, mais il est avantageux de réaliser le dépôt de toutes les
25 couches et notamment des première et deuxième couches avec le même procédé et le même dispositif de projection thermique.

Ce dispositif doit de préférence pouvoir être facilement adapté pour réaliser soit la projection
30 de poudres micrométriques de matériaux, tels que des céramiques, par la voie classique ou voie sèche, soit la projection de suspensions de poudres microniques de

matériaux tels que des céramiques, par la voie liquide, soit encore la projection de solutions de réactifs susceptibles de former après traitement par une source enthalpique, un dépôt nanostructuré ou finement structurée.

Le procédé de projection thermique mis en œuvre par le dispositif peut être de quelque nature que ce soit et peut être notamment choisi parmi les procédés de projection thermique déjà mentionnés plus haut, à savoir la projection flamme-poudre, la projection arc-fil, la projection supersonique ou hypersonique dénommée « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », et la projection par plasma, suivant leur adaptabilité à la voie sèche et à la voie liquide.

Parmi ces procédés, l'homme du métier identifie facilement ceux qui peuvent être mis en œuvre par voie sèche et ceux qui peuvent être mis en œuvre par voie liquide.

Le choix du procédé de projection thermique dépend des températures de fusion du matériau à projeter et du matériau composant le projectile, substrat à revêtir. Avantageusement, ce dispositif peut être placé sur un bras de robot afin de balayer l'intégralité de la surface du substrat, de la pièce à revêtir, pour ainsi uniformiser le revêtement multicouche.

La taille, la forme et la géométrie du substrat, de la pièce, du projectile à revêtir par le procédé selon l'invention peuvent être quelconques. C'est là en effet, un des avantages du procédé selon

l'invention que de permettre la préparation d'un revêtement adhérent sur toutes sortes de pièces quelles que soient leur forme, taille et géométrie, même complexes. En fait, la seule limite à laquelle peut se
5 heurter la mise en œuvre de l'invention réside dans les capacités mécaniques de positionnement du robot et n'est pas due aux caractéristiques du procédé en tant que tel.

Un dispositif pour la mise en œuvre du
10 procédé selon l'invention est représenté sur la Figure 1 ; à des fins de simplification le bras de robot dont est généralement muni le dispositif a été omis sur la Figure 1.

Ce dispositif de projection thermique
15 comprend tout d'abord un dispositif permettant l'injection et l'accélération des particules (1) qui joue également le rôle de source enthalpique.

Le dispositif (1) varie selon le procédé de projection thermique mis en œuvre. On pourra à cet
20 égard se référer aux documents [1], [2] ou [17].

Le dispositif de projection thermique comprend ensuite un système d'alimentation (2) des matériaux de revêtement qui peuvent se trouver soit
25 sous la forme de poudres sèches dans le cas où la voie classique ou voie sèche est utilisée, soit sous la forme de suspensions de ces poudres ou sous la forme de solutions de réactifs précurseurs dans le cas où la voie liquide est utilisée.

Sur la figure 1, on a également représenté
30 la trajectoire (3) des particules fondues, semi-fondues ou solides en vol qui viennent se déposer sur le subjectile à revêtir (4).

Le subjectile (4) peut être en un matériau choisi parmi les métaux et les alliages métalliques tels que par exemple l'acier, les alliages à base de Nickel, tels que les alliages disponibles sous la
5 dénomination Haynes[®], les inconels...

Préalablement au dépôt de la première couche d'un premier matériau sur la surface du substrat, subjectile, à revêtir, cette surface est généralement nettoyée, par exemple dégraissée avec un
10 solvant, il s'agit là d'un procédé industriel classique.

Conformément au procédé selon l'invention, la surface du substrat ne subit aucun traitement d'activation ou de préparation autre que cet éventuel
15 traitement de nettoyage. Ce traitement de nettoyage n'affecte en aucune manière la structure ou la composition de la surface du substrat, autrement dit l'état de surface du substrat et a pour but d'éliminer des impuretés, polluants et autres corps étrangers à la
20 surface du substrat qui sont distincts de celui-ci et n'en font pas partie.

Le substrat, subjectile peut être éventuellement préchauffé, préalablement au dépôt par tout moyen adéquat, à une température par exemple de 25
25 à 600°C.

La température de préchauffage dépend des propriétés des matériaux de revêtement et des substrats.

Cette étape de préchauffage permet une
30 adhérence améliorée entre le subjectile (4) et la première couche du revêtement.

Suite à cette étape éventuelle de

préchauffage, la surface du substrat, subjectile est revêtue d'une première couche nanostructurée ou finement structurée d'un premier matériau par un procédé de projection thermique par voie liquide .

5 Le procédé par voie liquide qui est mis en œuvre pour le dépôt de la première couche du revêtement peut utiliser des particules nanométriques (nanoparticules), voire submicroniques du premier matériau, en suspension, qui sont ensuite traitées de
10 manière connue, suivant le procédé de projection choisi, et forment la première couche nanostructurée ou finement structurée (21) en surface du subjectile (20), comme cela est montré sur la figure 2.

Tout procédé de projection susceptible de
15 projeter des poudres nanométriques en suspension peut être utilisé pour le dépôt de la première couche ou couche d'accrochage.

Le procédé Prosol[®] qui est décrit notamment dans la demande de brevet [17], à la description de
20 laquelle on pourra se référer, est un procédé susceptible de convenir au dépôt de la première couche nanostructurée ou finement structurée.

Les nanoparticules ou particules nanométriques ont généralement une taille de 1 à
25 500 nm, de préférence de 1 à 100 nm, de préférence encore de 1 à 50 nm.

Les particules submicroniques ont généralement une taille de 200 nm à 1 μ m, de préférence de 200 à 800 nm. Ou bien, le procédé qui est mis en
30 œuvre pour le dépôt de la première couche utilise une solution de réactifs précurseurs du premier matériau qui est traitée de manière connue par une source

enthalpique, propre au procédé, et peut réagir et former un dépôt (21) également nanostructuré en surface du subjectile (20) de même composition que le premier matériau déposé par projection d'une suspension.

5 Les paramètres de projection seront adaptés au premier matériau à projeter.

Le premier matériau qui constitue la première couche (21) du revêtement préparé par le procédé selon l'invention est généralement choisi parmi
10 les céramiques, de préférence parmi les oxyde(s) métalliques, tels que la zircone, l'alumine, la silice, l'oxyde d'hafnium (hafnine), le dioxyde de titane, etc.

Dans le cas où l'on utilise une solution de réactifs précurseurs du premier matériau, les réactifs
15 sont généralement choisis parmi les sels de métaux et les alcoxydes métalliques.

La première couche nanostructurée ou finement structurée (21) du premier matériau, est fortement adhérente, et sert de couche de liaison et
20 d'accrochage aux couches supérieures et en premier lieu à la deuxième couche constituée par un deuxième matériau.

Cette première couche pourra ainsi être dénommée « couche nanostructurée de liaison » (21).

25 Cette première couche présente une nanostructuration c'est-à-dire qu'elle est structurée à l'échelle nanométrique. Ainsi, si l'on projette par exemple des particules sphériques ayant par exemple un diamètre de 500 nm, ces particules lors de leur impact
30 sur le subjectile vont s'écraser, s'aplatir pour donner des lamelles d'une épaisseur de 20 à 30 nm. On va donc obtenir une couche constituée par un empilement de ces

fines lamelles qui se recouvrent pour former un dépôt finement structuré avec une nanoporosité ou porosité à l'échelle nanométrique.

L'épaisseur de cette première couche (21) dépend du matériau à projeter. Cette épaisseur peut aller généralement de un à quelques μm jusqu'à moins de 150 μm (en termes d'épaisseur déposée).

En d'autres termes, l'épaisseur de la première couche peut aller jusqu'à 150 μm , la valeur 150 μm étant exclue.

En effet, il est préférable que l'épaisseur de la première couche (21) qui est une couche nanostructurée ou finement structurée, soit inférieure à 150 μm , car pour des épaisseurs plus importantes la cohérence de cette couche n'est pas assurée.

De préférence, l'épaisseur déposée de la première couche (21) est de 1 μm à 100 μm .

Avantageusement, cette première couche (21) peut avoir une épaisseur supérieure à son épaisseur nominale de fonction (c'est-à-dire son épaisseur dans le revêtement final multicouche obtenu à l'issue du dépôt de toutes les couches), un phénomène d'ablation pouvant survenir avec la réalisation de la deuxième couche.

Ainsi, si l'on souhaite que l'épaisseur nominale de fonction de la première couche soit de 1 à 100 μm , l'épaisseur de la couche initialement déposée, avant dépôt de la deuxième couche peut être de 1 à 150 μm .

Suite au dépôt sur la surface du substrat de la première couche (21) du premier matériau, on effectue le dépôt sur cette première couche, d'une

deuxième couche microstructurée (22) d'un deuxième matériau par un procédé de projection thermique.

Aucune préparation, activation de la première couche n'est requise avant de procéder au dépôt de la deuxième couche.

La première couche (21), peut être éventuellement préchauffée, préalablement au dépôt de la deuxième couche (22), par tout moyen adéquat, à une température par exemple de 25 à 600°C.

Cette étape de préchauffage permet une adhérence améliorée entre la première couche et la deuxième couche du revêtement, notamment lorsqu'il s'agit de deux couches en céramiques.

Tout procédé de projection thermique permettant la préparation d'une couche microstructurée peut être utilisé.

Cette deuxième couche microstructurée est généralement déposée par un procédé de projection thermique « classique » par voie sèche.

Le procédé de projection qui est mis en œuvre pour le dépôt de la deuxième couche du revêtement utilise une poudre sèche de particules micrométriques du deuxième matériau, qui sont projetées sur la surface du subjectile, et forment de manière connue la deuxième couche microstructurée (22) en surface de la première couche nanostructurée ou finement structurée (21).

Les particules micrométriques ou microparticules ont généralement une taille de 5 à 150 μm , de préférence de 10 à 20 μm , ou bien de 20 à 60 μm suivant le type de procédé utilisé.

Le deuxième matériau qui constitue la deuxième couche (22) microstructurée a généralement la

même composition que le premier matériau, ou le deuxième matériau a une structure cristallographique proche de celle du premier matériau, ou le deuxième matériau a un comportement thermomécanique proche de celui du premier matériau. En choisissant ainsi le premier matériau de la couche (1) nanométrique ou finement structurée et le deuxième matériau de la couche (2) micrométrique, on assure un maximum de cohésion entre les deux couches.

Le deuxième matériau qui constitue la deuxième couche du revêtement préparé par le procédé selon l'invention est, de même que le premier matériau, généralement choisi parmi les céramiques, de préférence parmi les oxyde(s) métalliques, tels que la zircone, l'alumine, la silice, l'oxyde d'hafnium (hafnine), le dioxyde de titane, etc., ces particules peuvent être denses ou poreuses.

Les paramètres de projection du procédé de projection thermique mis en œuvre pour le dépôt de la deuxième couche seront également adaptés au deuxième matériau (2).

L'épaisseur de la deuxième couche dépend généralement de la fonction de cette couche.

L'épaisseur de la deuxième couche peut aller de 10 μm à 5 mm, de préférence de 10 à 1000 μm .

Ainsi selon l'invention, des couches épaisses microstructurées peuvent être préparées sur un substrat en obtenant une excellente adhérence sur celui-ci et sans qu'aucun traitement d'activation ou préparation du substrat, ni de la première couche ne soit réalisé.

L'adhérence entre la première et la

deuxième couches (21, 22) se fait chimiquement et est la résultante de l'état thermocinétique des particules de la deuxième couche (22) qui est lié aux paramètres de projection. Cette adhérence se fait également par
5 pénétration des particules du deuxième matériau dans la couche (21), et donc par ancrage mécanique.

Afin de mieux contrôler les propriétés structurales et donc physico-chimiques du système multicouche, il est possible de déposer une couche
10 supplémentaire ou troisième couche (23), comme cela est montré sur la figure 3. Cette troisième couche peut être appelée couche d'ajustement des propriétés du multicouche.

Cette couche peut être nanostructurée ou
15 finement structurée ou microstructurée, les deux couches inférieures servant de couche d'adhérence à cette troisième couche.

Le troisième matériau qui constitue cette couche (23) pourra être identique en composition au
20 deuxième matériau ou de structure cristallographique proche de celle du deuxième matériau, ou de comportement thermomécanique proche de celui du deuxième matériau, notamment suivant les besoins industriels. En choisissant ainsi le deuxième matériau
25 de la couche (22) micrométrique et le troisième matériau de la couche (23), on assure un maximum de cohésion entre les deux couches (22) et (23).

Le troisième matériau qui constitue la troisième couche (23) du revêtement préparé par le
30 procédé selon l'invention est, de même que le premier matériau et le deuxième matériau, généralement choisi parmi les céramiques, de préférence parmi les oxyde(s)

métalliques, tels que la zircone, l'alumine, la silice, l'oxyde d'hafnium (hafnine), le dioxyde de titane etc., ces particules peuvent être denses ou poreuses.

5 Cette troisième couche (23), lorsqu'il s'agit d'une couche microstructurée est généralement déposée par un procédé de projection thermique « classique » par voie sèche de manière analogue à la deuxième couche (22).

10 Cette troisième couche (23), lorsqu'il s'agit d'une couche nanostructurée ou finement structurée, est généralement déposée par un procédé de projection thermique par voie liquide de manière analogue à la première couche (21).

15 Les paramètres de projection du procédé de projection thermique mis en œuvre pour le dépôt de la deuxième couche seront également adaptés au troisième matériau (2).

L'épaisseur de la troisième couche dépend généralement de la fonction de cette couche.

20 L'épaisseur de la troisième couche peut aller de 10 μm à 5 mm, de préférence de 10 μm à 1 mm dans le cas d'une couche microstructurée, et de 1 μm à 100 μm , de préférence 10 μm à 60 μm , dans le cas d'une couche nanostructurée ou finement structurée.

25 La deuxième couche (22) et la troisième couche (23) du revêtement ont généralement des propriétés de fonctions différentes.

30 Ainsi, la deuxième couche (22) peut être définie comme une couche fonctionnelle qui va conférer une fonction améliorée à la pièce, substrat revêtu. Par exemple, cette deuxième couche (22) peut être une couche de barrière thermique ou de barrière électrique.

La troisième couche (23) qui, on l'a vu, peut être définie comme une couche d'ajustement des propriétés du revêtement multicouche, est la couche externe qui communique au revêtement des propriétés
5 essentielles vis-à-vis de l'environnement.

Par exemple, la troisième couche peut donner des propriétés d'étanchéité aux gaz extérieurs, des propriétés anti-corrosion (par exemple vis-à-vis des acides), des propriétés anti-usure, des propriétés
10 de barrière thermique. En particulier, si la troisième couche est une couche nanostructurée ou finement structurée, elle présentera moins de porosité, et elle sera donc plus étanche notamment vis-à-vis des gaz.

Le procédé selon l'invention permet de
15 préparer des revêtements qui présentent des épaisseurs variables, mais il s'avère particulièrement avantageux pour la préparation de revêtements épais, à savoir d'une épaisseur supérieure ou égale à 150 μm qui, grâce au procédé selon l'invention, présentent une excellente
20 adhérence et une excellente cohésion.

Le revêtement final qui est essentiellement un revêtement microstructuré micrométrique, a ainsi une épaisseur généralement de 150 μm à 10 mm, de préférence de 150 μm à 1 mm.

25 Un tel revêtement trouve notamment son application dans les industries aéronautiques, spatiales, navales, et nucléaires.

On a montré plus haut que l'invention met à profit l'utilisation d'une première couche
30 nanostructurée ou finement structurée réalisée par projection thermique comme couche d'adhérence pour des revêtements, de préférence des revêtements épais

réalisés de façon classique par projection thermique et nécessitant habituellement une adhérence mécanique. Il n'est plus nécessaire de réaliser de préparation préalable afin d'augmenter la rugosité de surface pour
 5 favoriser un ancrage mécanique d'un revêtement épais.

L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant, donné à titre illustratif et non limitatif.

10 **EXEMPLE** :

Cet exemple illustre la réalisation d'un système bi-couche sur un substrat AISI 304L de 50x50 mm² brut d'usinage ($R_a \sim 0,5 \mu\text{m}$) :

15 Etape 1 : Nettoyage de l'échantillon

- Bain d'acétone (30 minutes).
- Bain d'éthanol activé aux ultrasons.

20 Etape 2 : Réalisation de la couche C_1 (21)

Revêtement nanostructuré d'YSZ (zircone stabilisée à l'yttrine) réalisé par projection plasma en voie liquide :

- Taille des particules en suspension : 30-60 nm.
- 25 • Taux de charge de la suspension : 6% en masse.
- Débit de suspension : 70 g/min.
- Type de torche à plasma : Sulzer-Metco[®], type F4.
- 30 • Vitesse relative torche/substrat : 1,5 m/s.

- Distance de projection : 40 mm.
- Mélange plasmagène et débit des gaz utilisés : Ar/He/H₂, 45/45/3 NL/min.
- Puissance utile de la torche : ~ 28 kW.
- 5 • Température de préchauffage du substrat : 250°C.
- Durée de la projection : 15 min.

Etape 3 : Réalisation de la couche C₂ (22)

10 Revêtement microstructuré d'YSZ (zircone stabilisée à l'yttrine) réalisé par projection plasma classique (voie sèche) :

- Taille des particules : 22-45 µm.
- Composition chimique de la poudre :
15 idem couche C₁ (21).
- Débit de poudre : 20 g/min.
- Distance de projection : 150 mm.
- Mélange plasmagène : Ar/He/H₂.
- Température de préchauffage de la
20 couche C₁ : 250°C.
- Temps de projection : 10 min.

L'épaisseur de la première couche C₁ (21) est d'environ 20 µm, et l'épaisseur totale du
25 revêtement est d'environ 350 à 360 µm, par exemple 354 µm ou 363 µm comme montré sur la Figure 4.

Observation de la microstructure obtenue :

30 La Figure 4 est une image obtenue par microscope électronique à balayage qui montre les

différentes couches déposées comme décrit plus haut sur le substrat.

On constate sur la photographie de la Figure 4 que l'interface entre la première couche C_1 (21) et la deuxième couche C_2 (22) est à peine visible, ce qui montre que la cohérence entre ces deux couches est excellente.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Proner, *Revêtements par projection thermique*, Techniques de l'ingénieur, 1999, M 1645, pp 1-20.
- [2] L. Pawlowski, *The science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [3] M.G. Nicholas and K.T. Scutt, *Characterisation of grit blasted surface*, Surfacing J., 12 (1981) 5.
- [4] M. Mellali, A. Grimaud et P. Fauchais, *Parameters controlling the sand blasting of substrates for plasma spraying*, Proc. 7th Thermal Spray Conf., 20-24 June 1994, Boston, ASM International, Orlando FL, 1994.
- [5] J. Wigren, *Technical note: Grit blasting as surface preparation before plasma spraying*, Surface and Coatings Technology, 34 (1988) 101-108.
- [6] F. Elbing, N. Anagreh, L. Dorn, E. Uhlmann, *Dry ice blasting as pretreatment of aluminium surfaces to improve the adhesive strength of aluminium bonding joint*, International Journal of Adhesion & Adhesives, 23 (2003) 69-79.
- [7] T. A. Taylor, *Surface roughening of metallic substrates by high pressure pure waterjet*, Surface and Coatings Technology, 76-77(1995)95-100.
- [8] J. K. Knapp, T. A. Taylor, *Waterjet roughened*

surface analysis and bond strength, Surface and Coatings Technology, 86-87 (1996) 22-27.

- [9] J. Patru, *Modélisation du développement des contraintes résiduelles au sein de dépôts plasma de zircone et d'acier*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2005.
- [10] US-A-5,688,564, *Process for the preparation and coating of a surface*, C. Coddet & al., INST Polytechnique de Sevenans, IREPA LASER, 1997.
- [11] EP-A-0580534, FR-A-2693925, DE-A-69310039, CA-A-2101004, *Procédé de préparation et de revêtement de surface et dispositif pour la mise en œuvre dudit procédé*, C. Coddet & al., Institut Polytechnique de Sevenans, IREPA LASER, 1994.
- [12] T. Lee, J. Deng, *Mechanical surface treatments of electro-discharge machined (EDMed) ceramic composite for improved strength and reliability*, Journal of the European Ceramic Society, 22, 2002, 545-550.
- [13] M. Verdier, *Caractérisation et développement du procédé PROTAL®*, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, 2001.
- [14] H Li, S. Costil, S-H. Deng, H-L. Liao, C. Coddet, V. Ji, W-J. Huang, *Benefit of surface oxide removal on thermal spray coating adhesion using the PROTAL® process*, Proc. International Thermal Spray Conference, May 15-18, 2006, Seattle,

Washington, USA.

- [15] M. Verdier, G. Montavon, S. Costil, C. Coddet, *On the adhesion mechanisms of thermal spray deposits manufactured while implementing the PROTAL® process*, Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2001.
- [16] O. Tingaud, A. Bacciochini, G. Montavon, A. Denoirjean, P. Fauchais, *Suspension DC plasma spraying of thick finely-structured ceramic coatings : Process manufacturing mechanisms*, Surface and Coatings Technology, Volume 203, Issue 15, 2009, 2157-2161.
- [17] WO-A1-2006/043006, *Revêtement nanostructuré et procédé de revêtement*, Wittmann-Tenèze & al. , Commissariat à l'Energie Atomique, 2006
- [18] WO-A1-2007/090707, *Thermal spraying method using a colloidal suspension*, R. Sieget & al., Forschungszentrum Juelich GmbH, 2007.
- [19] WO-A1-96/06957, *Suspension plasma spray deposition*, F. Gitzhofer & al., University of Sherbrooke, 1996.
- [20] US-A-2008/072790, WO-A-2008/036887, *Methods of making a finely structured thermally sprayed coating*, J. Roth & al., Inframat Corp., 2008.
- [21] K. Wittmann-Ténèze, *Etude de l'élaboration de*

couches minces par projection plasma, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2001.

- [22] C. Delbos, *Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (YSZ, Pérovskite,...) ou de métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour SOFCs*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [23] L. Pawlowski, *Suspension and solution thermal spray coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2009, 2807-2829.
- [24] S.O. Chwo, D. Ricin, F.L. Toma, G. Bertrand, H. Liao, C. Coddet, A. Ohmori, *Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO₂-Al composite coatings*, *Surface and Coatings Technology*, 194 (2005)? 215-224.
- [25] O. Tingaud, *Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspension de particules sub-micrométriques*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [26] A. Bacciochini, G. Montavon, A. Denoirjean, P. Fauchais, *Porous architecture of SPS Thick Y-PSZ coatings structured at the sub-micrometer scale*, Proc. International Thermal Spray Conference, May 4-7, 2009, Las Vegas, Nevada, USA.
- [27] R. Etchart-Salas, *Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche*

expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2007.

- [28] *On the surface preparation of nickel superalloys before CoNiCrAlY deposition by thermal spray*, Surface and Coatings Technology, 184 (2004) 156-162.
- [29] US-A-2008/069959, *Thermal barrier composition, a superalloy machine part provided with a coating having such a composition, a ceramic coating, and a method of fabricating the coating*, B. Leclercq & al., SNECMA, 2008.
- [30] US-A-3,486,927, *Process for depositing a protective aluminium coating on metal articles*, G.M.C. Gauje, SNECMA, 1969.
- [31] JP-A-2007 254883, *Method of depositing thermal barrier by plasma torch*, F. Braillard, SNECMA, 2007.
- [32] US-A-2004/028938, *Method of making a protective coating forming a thermal barrier with a bonding underlayer on a superalloy substrate, and a part obtained thereby*, B. Saint Ramoud & al., SNECMA MOTEURS, 2004.
- [33] US-A-2002/037220, *Method of making a protective coating forming a thermal barrier with a bonding underlayer on a superalloy substrate, and a part*

obtained thereby, B. Saint Ramond & al., SNECMA MOTEURS, 2002.

- [34] EP-A-0825275, *Procédé de réalisation d'un apport sur une pièce en superalliage à base de nickel ou de cobalt*, M.-C. Dumez & al., SNECMA SERVICES, 1998.
- [35] US-A-5,476,723, *Coated superalloy component*, C. PAGNON, SNECMA, 1995.
- [36] IL-A-105821, *Process for forming a coating on a superalloy component, and the coated component produced thereby*, SNECMA, 1997.
- [37] US-A-6,555,179, *Aluminizing process for plasma-sprayed bond coat of a thermal barrier coating system*, J.D. Reeves & al., Gen Electric, 2003.
- [38] JP-A-2005 126750, *Thermal spraying system*, I. Yukio, Yamada Kinzokn Boshoku KK; Kyushu Electric Power; I & F Co Ltd, 2005.
- [39] EP-A-1980645, *Method for applying a multi-layer coating to workpieces and/or work materials*, R. Stein & al., 2008.
- [40] TW-A-422889, *Process for depositing a bond coat for a thermal barrier coating system*, Zheng Xiaoci Maggie, Gen Electric, 2001.
- [41] JP-A-7 173635, *Method for surface treatment of metal*, H. Suzuki & al., Suzuki Motor Co, 1995.

- [42] JP-A-62 050455, *Coating method with ceramic*, Y. Takahashi & al., Cosmo Co Ltd, 1987.
- [43] US-A-2009/142493, *Method of Electrochemically Fabricating Multilayer Structures Having Improved Interlayer Adhesion*, A. Cohen & al., 2009.
- [44] JP-A-2008/231452, *Method for depositing multilayer coating film*, S. Kiyozawa & al., Nippon Paint Co Ltd, 2008.
- [45] US-A-4,335,190, *Thermal barrier coating system having improved adhesion*, R.C. Billi & al., NASA, 1982.
- [46] U. Schultz, R. Fritscher, A. Ebach-Stahl, *Cyclic behaviour of EB-PVD thermal barrier coating systems with modified bond coats*, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008), 449-455.

REVENDEICATIONS

5 **1.** Procédé de préparation d'un revêtement
multicouche sur une surface d'un substrat par au moins
un procédé de projection thermique, dans lequel on
réalise les étapes successives suivantes :

 a) on dépose sur la surface du substrat
une première couche nanostructurée ou finement
10 structurée d'un premier matériau par un procédé de
projection thermique par voie liquide ; la surface du
substrat n'ayant subi, préalablement au dépôt de la
première couche nanostructurée ou finement structurée,
aucun traitement de préparation ou d'activation autre
15 qu'un traitement de nettoyage éventuel ;

 b) on dépose sur la première couche
nanostructurée ou finement structurée une deuxième
couche microstructurée d'un deuxième matériau par un
procédé de projection thermique.
20

2. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel le revêtement est un revêtement épais d'une
épaisseur supérieure ou égale à 150 μm .

25 **3.** Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans lequel le procédé de
projection thermique de l'étape b) est un procédé de
projection thermique par voie sèche.

30 **4.** Procédé selon la revendication 1, dans
lequel, lors de l'étape a), le procédé de projection
thermique utilise une suspension de particules
nanométriques ou submicroniques du premier matériau.

5 **5.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel, lors de l'étape a), le procédé de projection thermique utilise une solution de réactifs précurseurs du premier matériau.

10 **6.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de la première couche nanostructurée ou finement structurée du premier matériau déposée sur la surface du substrat est supérieure à l'épaisseur de ladite première couche dans le revêtement multicouche final obtenu à l'issue du procédé.

15 **7.** Procédé selon la revendication 3, dans lequel lors de l'étape b) le procédé de projection thermique utilise une poudre sèche de particules micrométriques du deuxième matériau.

20 **8.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le deuxième matériau a la même composition que le premier matériau et/ou le deuxième matériau a une structure cristallographique proche de celle du premier matériau, et/ou le deuxième matériau a un comportement thermomécanique proche de celui du premier matériau.

30 **9.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel après l'étape b) on réalise une étape c) au cours de laquelle on dépose une troisième couche microstructurée ou nanostructurée ou finement structurée d'un troisième

matériau sur la deuxième couche microstructurée du deuxième matériau par un procédé de projection thermique.

5 **10.** Procédé selon la revendication 9, dans lequel le troisième matériau a la même composition que le deuxième matériau et/ou le troisième matériau a une structure cristallographique proche de celle du deuxième matériau, et/ou le troisième matériau a un
10 comportement thermomécanique proche de celui du deuxième matériau.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé de
15 projection thermique par voie liquide utilisé dans l'étape a) est choisi parmi les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de
20 projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence.

12. Procédé selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes, dans lequel le procédé de projection thermique utilisé dans l'étape b) est un procédé de projection thermique par voie sèche choisi parmi les procédés utilisés pour l'étape a), à savoir les procédés de projection supersonique ou hypersonique
30 dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation

dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence; et, en outre, parmi le procédé de projection flamme-poudre, et le procédé de projection arc-fil.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé de projection thermique utilisé dans l'étape c) est soit un procédé de projection thermique par voie liquide choisi parmi les procédés de projection thermique par voie liquide utilisés pour l'étape a), à savoir les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence, dans le cas où la couche déposée lors de l'étape c) est une couche nanostructurée ou finement structurée; ou bien un procédé de projection thermique par voie sèche choisi parmi les procédés de projection thermique par voie sèche utilisés pour l'étape b), à savoir les procédés de projection supersonique ou hypersonique dénommés « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Oxy-Fuel » ou « HVOF » c'est-à-dire « High Velocity Air Fuel », le procédé de projection par canon à détonation dénommé procédé « D-GUN », et les procédés de projection par plasma, par exemple par plasma d'arc soufflé ou radio-fréquence; et en outre parmi le procédé de projection flamme-poudre, et le procédé de projection arc-fil,

dans le cas où la couche déposée lors de l'étape c) est une couche microstructurée.

5 **14.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel préalablement à l'étape a) on préchauffe le substrat et/ou préalablement à l'étape b), on préchauffe la première couche.

10 **15.** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les premier, deuxième et troisième matériaux sont choisis indépendamment les uns des autres, parmi les céramiques, de préférence les céramiques oxydes, les
15 métaux et les cermets.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est en un matériau choisi parmi les métaux et les alliages
20 métalliques.

1 / 2

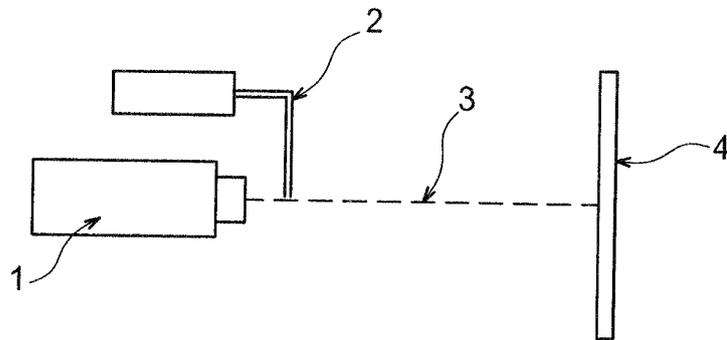


FIG. 1

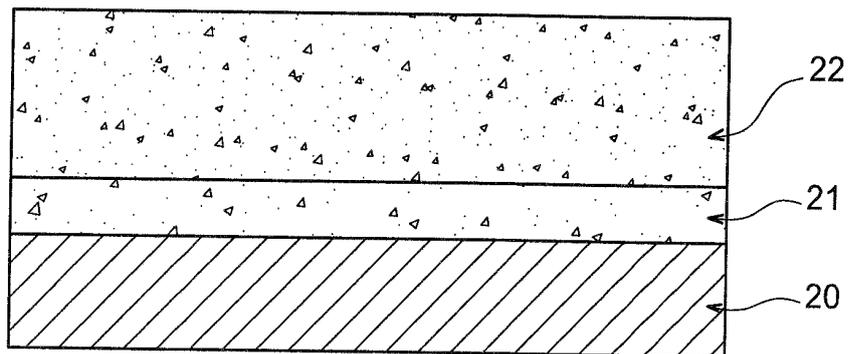


FIG. 2

2 / 2

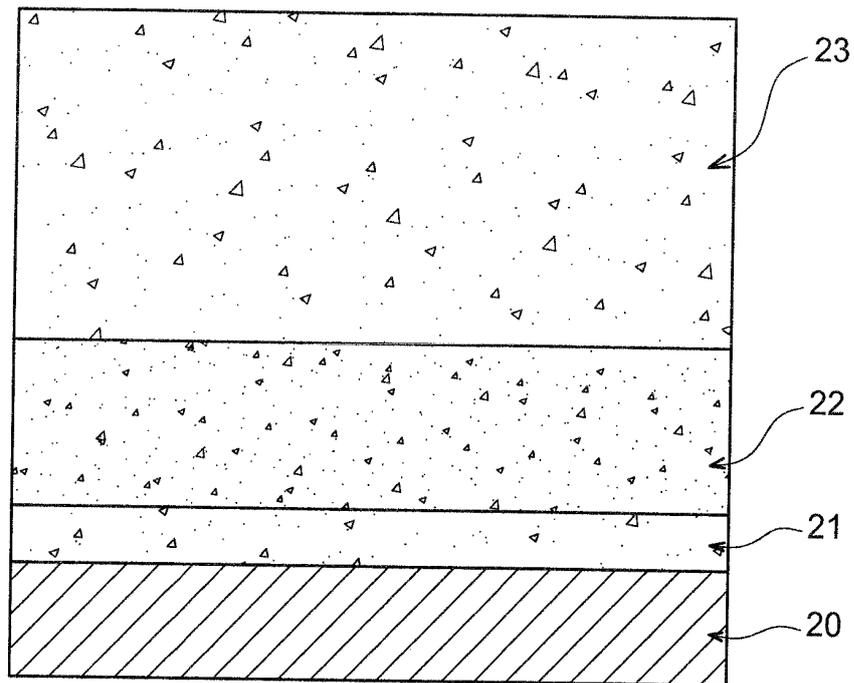


FIG. 3

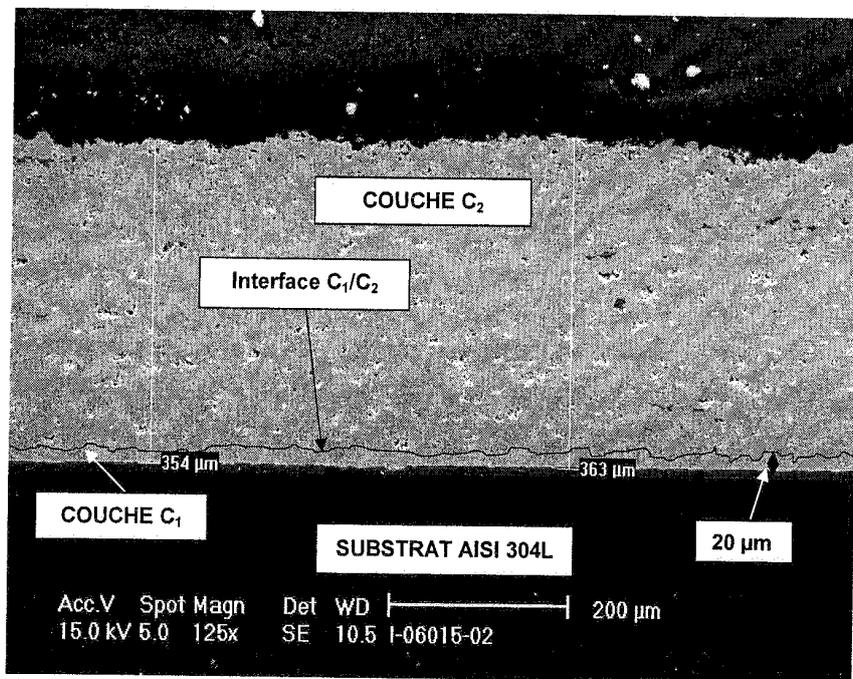


FIG. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 739936
FR 1053144

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2004/131865 A1 (KIM GEORGE E [CA] ET AL) 8 juillet 2004 (2004-07-08) * alinéa [0079]; revendications 1-3; figures 6a,6b *	1-16	C23C4/00
Y,D	WO 2006/043006 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; VALLE KARINE [FR]; BELLEVILLE PHIL) 27 avril 2006 (2006-04-27) * abrégé * * page 23 *	1-16	
X	WO 00/00660 A1 (UNIV CONNECTICUT [US]; US NAVY [US]) 6 janvier 2000 (2000-01-06) * revendications 1,4; exemples 1-3 *	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C23C
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		29 octobre 2010	Oliveras, Mariana
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1053144 FA 739936**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 29-10-2010

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2004131865 A1	08-07-2004	AUCUN	

WO 2006043006 A1	27-04-2006	EP 1802783 A1	04-07-2007
		FR 2877015 A1	28-04-2006
		JP 2008517159 T	22-05-2008
		US 2008090071 A1	17-04-2008

WO 0000660 A1	06-01-2000	AU 4851499 A	17-01-2000
