

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 128 471

21 N° d'enregistrement national : 21 11343

51 Int Cl⁸ : C 25 D 13/04 (2022.01), C 25 D 13/12, 15/02

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26.10.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.04.23 Bulletin 23/17.

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 :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAFRAN AIRCRAFT ENGINES (SAS) — FR, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPST) — FR, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (EPSCP) — FR et UNIVERSITE PAUL SABATIER-TOULOUSE III (EPSCP) — FR.

72 Inventeur(s) : WAGNER Julien Pierre, GANI Léa Rébecca, KNITTEL Stéphane, ANSART Florence et TABERNA Pierre-Louis.

73 Titulaire(s) : SAFRAN AIRCRAFT ENGINES (SAS), CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (EPST), INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE (EPSCP), UNIVERSITE PAUL SABATIER-TOULOUSE III (EPSCP).

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 Procédé de formation d'un revêtement de protection cathodique sur une pièce de turbomachine.

57 Procédé de formation d'un revêtement de protection cathodique sur une pièce de turbomachine

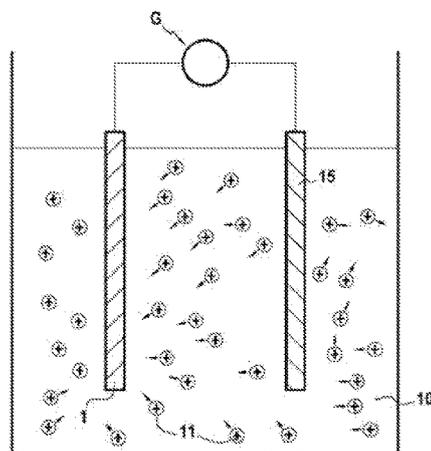
L'invention concerne un procédé de formation d'un revêtement de protection cathodique sur un substrat (1) formant une pièce de turbomachine, comprenant au moins:- le dépôt sur le substrat de particules (11) de protection cathodique du substrat, ce dépôt étant réalisé par électrophorèse à partir d'un électrolyte organique (10) comprenant au moins lesdites particules, et- la formation d'une matrice inorganique dans une porosité du dépôt de particules ainsi réalisé, comprenant au moins :

une imprégnation par une composition d'imprégnation dudit dépôt,

un traitement thermique de séchage du dépôt imprégné par la composition d'imprégnation, et

une densification par compactage mécanique du dépôt, après le traitement thermique de séchage, afin de rendre ledit dépôt électriquement conducteur.

Figure pour l'abrégé : Fig. 1.



FR 3 128 471 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de formation d'un revêtement de protection cathodique sur une pièce de turbomachine

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne un procédé de formation d'un revêtement de protection cathodique sur une pièce de turbomachine à partir d'un électrolyte organique. L'invention trouve en particulier un intérêt pour la protection d'arbres de compresseur ou de turbine utilisés dans des turbomachines aéronautiques ou industrielles.

Technique antérieure

[0002] Les aciers à haute résistance mécanique typiquement supérieure 1000 MPa tels que par exemple le Maraging 250 ou le ML340, le 40CDV12 peuvent être utilisés pour former des pièces de turbomachine, telles que des arbres de compresseur ou de turbine. Ces aciers peuvent toutefois être sensibles à la corrosion en fonctionnement.

[0003] Afin de protéger les pièces de la corrosion, il est connu de les revêtir par des peintures anticorrosion appliquées par pulvérisation (manuelle ou automatique). Avec ce type de méthode, la maîtrise des épaisseurs de peinture appliquées peut être relativement délicate, en particulier si la pièce présente une géométrie complexe. On peut alors obtenir des revêtements non conformes à la définition technique de la pièce pouvant présenter des caractéristiques amoindries (tenue à la corrosion en cas de sous épaisseur, adhérence en cas de surépaisseur).

[0004] Des solutions ont été proposées pour tenter de résoudre ce problème d'homogénéité du dépôt sur des pièces complexes. A ce titre, le brevet US 3 787 305 propose le dépôt par électrophorèse de particules de protection cathodique en aluminium avec une résine généralement de type acrylique. Le dépôt est effectué à partir d'un électrolyte aqueux dans lequel la résine est dissoute et une tension supérieure à celle de l'électrolyse de l'eau est appliquée ce qui entraîne des variations locales de pH importantes autour des électrodes et a pour conséquence d'entraîner la précipitation de la résine renfermant les particules d'aluminium en surface de l'électrode de travail. Comme il sera détaillé dans la suite, l'électrolyse de l'eau pose différents problèmes qui ont été constatés par les inventeurs durant leurs travaux. En outre, la résine déposée est isolante électriquement ce qui limite l'épaisseur de dépôt pouvant être obtenue lors d'une même étape de dépôt par électrophorèse à une vingtaine de micromètres, valeur qui peut s'avérer insuffisante pour recouvrir entièrement des défauts de surface du substrat ou assurer une protection contre la corrosion suffisante. Le procédé se poursuit par une calcination de la résine organique à l'aide d'un traitement thermique à une

température relativement élevée qui peut affecter la microstructure de certains substrats et entraîner l'apparition de porosités supplémentaires dans le revêtement. En outre, si un dépôt d'épaisseur significative est souhaité, c'est-à-dire d'épaisseur supérieure ou égale à 20 µm, il est nécessaire de recommencer la séquence de dépôt par électrophorèse et la calcination de la résine, une ou plusieurs fois, après la calcination de la résine de la première couche. Cela rallonge et complexifie de manière importante le procédé.

[0005] Il est souhaitable de disposer d'un procédé de formation d'un revêtement anti-corrosion qui s'affranchisse des inconvénients de l'art antérieur.

Exposé de l'invention

[0006] L'invention vise un procédé de formation d'un revêtement de protection cathodique sur un substrat formant une pièce de turbomachine, comprenant au moins :

- le dépôt sur le substrat de particules de protection cathodique du substrat, ce dépôt étant réalisé par électrophorèse à partir d'un électrolyte organique comprenant au moins lesdites particules, et
- la formation d'une matrice inorganique dans une porosité du dépôt de particules ainsi réalisé, comprenant au moins :

[0007] • une imprégnation par une composition d'imprégnation dudit dépôt,

[0008] • un traitement thermique de séchage du dépôt imprégné par la composition d'imprégnation, et

[0009] • une densification par compactage mécanique du dépôt, après le traitement thermique de séchage, afin de rendre ledit dépôt électriquement conducteur.

[0010] La technique d'électrophorèse permet d'obtenir un dépôt homogène à une épaisseur contrôlée, par rapport à une méthode de pulvérisation au pistolet, même sur des pièces de formes complexes ou de grandes dimensions. L'emploi d'un électrolyte organique permet de s'affranchir des effets néfastes liés à l'électrolyse de l'eau. En effet, les travaux réalisés par les inventeurs ont permis de constater que l'électrolyse de l'eau, qui peut se produire lors d'un dépôt par électrophorèse à partir d'un électrolyte aqueux, peut conduire à une fragilisation par l'hydrogène de la pièce si l'électrode de dépôt correspond à la cathode en acier (signe -) et à un phénomène de bullage qui affecte l'homogénéité du dépôt. Le dépôt anodique à partir d'un électrolyte aqueux peut, quant à lui, nécessiter de se placer dans une gamme de pH basique, afin d'obtenir des particules chargées négativement, qui peut résulter en une corrosion des particules déposées. L'invention permet également d'obtenir une large plage d'épaisseur de dépôt lors d'une même étape de dépôt électrophorétique. De telles épaisseurs pouvant être plus difficiles à atteindre, en une seule étape de dépôt, lorsque le dépôt est réalisé à partir d'un électrolyte aqueux en imposant une tension continue. La matrice in-

organique formée dans la porosité du dépôt constitue une phase liante permettant de maintenir les particules de protection cathodique au substrat et de maintenir ces particules entre elles pour assurer la cohésion du dépôt. Le compactage mécanique de densification permet de mettre en contact les particules de protection cathodique du substrat pour rendre le revêtement dense et conducteur électriquement. Grâce au compactage, le revêtement acquiert des propriétés sacrificielles performantes pour lutter contre la corrosion.

- [0011] Dans un exemple de réalisation, l'électrolyte organique comprend un milieu liquide alcoolique dans lequel les particules sont en suspension.
- [0012] Une telle caractéristique est avantageuse afin de disposer d'un électrolyte ayant une bonne compatibilité environnementale et sanitaire et un domaine d'électroactivité plus grand.
- [0013] En particulier, le milieu liquide alcoolique peut être formé à au moins 50% en volume par du propanol, par exemple de propan-2-ol.
- [0014] L'emploi de propanol est avantageux car il permet de s'affranchir d'un dispersant dans l'électrolyte, simplifiant ainsi le procédé.
- [0015] Dans un exemple de réalisation, une épaisseur du dépôt des particules de protection cathodique sur le substrat est supérieure ou égale à 40 μm .
- [0016] L'invention est particulièrement avantageuse dans ce cas car elle permet d'atteindre de telles épaisseurs en une seule étape de dépôt électrophorétique, sans avoir à interrompre le dépôt.
- [0017] Dans un exemple de réalisation, les particules de protection cathodique sont en aluminium ou en alliage d'aluminium. L'invention n'est toutefois pas limitée à l'emploi d'un tel matériau et d'autres exemples seront décrits dans la suite.
- [0018] Dans un exemple de réalisation, le substrat est en acier.
- [0019] Comme pour les particules, l'invention n'est pas limitée à une famille de matériaux particuliers pour le substrat, ce dernier pouvant plus généralement être métallique, par exemple en alliage métallique ou même en matériau composite tant qu'il présente une conductivité électrique suffisante pour permettre le dépôt électrophorétique.
- [0020] Dans un exemple de réalisation, la composition d'imprégnation comprend au moins un silicate d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.
- [0021] Une telle caractéristique est avantageuse car elle permet d'éviter le recours à un milieu acide qui peut notamment être mis en œuvre lors d'un dépôt sol-gel afin d'éviter tout risque d'endommager certains substrats. La mise en œuvre d'une voie sol-gel pour former la matrice inorganique demeure néanmoins dans le cadre de l'invention et sera décrite plus bas.
- [0022] Dans un exemple de réalisation, la formation de la matrice inorganique comprend un traitement thermique de stabilisation du dépôt.

- [0023] Une telle caractéristique permet avantageusement d'évacuer le plus possible du milieu liquide et de rendre le dépôt insoluble dans l'eau.
- [0024] On notera que l'on peut réaliser le traitement thermique de séchage à une première température puis le traitement thermique de stabilisation à une deuxième température supérieure à la première température. Dans ce cas ces deux traitements sont distincts et réalisés à des températures différentes. Selon une variante, on peut réaliser une seule et même étape de traitement thermique dans laquelle le dépôt est à la fois séché et stabilisé (les traitements thermiques de stabilisation et de séchage étant dans ce cas confondus). Selon une variante encore, il n'y a pas de traitement de stabilisation mais seulement un traitement thermique de séchage.
- [0025] En particulier, le traitement thermique de stabilisation peut être réalisé avant la densification par compactage mécanique. On ne sort néanmoins pas du cadre de l'invention si le traitement thermique de stabilisation est réalisé après cette densification.
- [0026] En particulier, une température inférieure ou égale à 500°C, par exemple inférieure ou égale à 450°C, peut être imposée durant le traitement thermique de séchage et l'éventuel traitement thermique de stabilisation.
- [0027] Le fait d'imposer une température limitée lors du traitement thermique permet d'éviter tout risque d'endommager le substrat du fait d'une exposition à une température trop élevée.
- [0028] Dans un exemple de réalisation, le substrat est un arbre de compresseur ou un arbre de turbine, par exemple en acier à haute résistance.

Brève description des dessins

- [0029] [Fig.1] La [Fig.1] illustre, de manière schématique et partielle, le dépôt électrophorétique des particules de protection cathodique sur le substrat.
- [0030] [Fig.2] La [Fig.2] illustre, de manière schématique et partielle, le substrat revêtu par ces particules.
- [0031] [Fig.3] La [Fig.3] illustre, de manière schématique et partielle, un exemple de formation d'une matrice inorganique dans la porosité d'un dépôt de particules pouvant être mis en œuvre dans le cadre de l'invention.
- [0032] [Fig.4] La [Fig.4] est une photographie obtenue par microscopie électronique à balayage en coupe transversale d'un dépôt de particules de protection cathodique.
- [0033] [Fig.5] La [Fig.5] est un graphique montrant l'évolution de l'épaisseur du dépôt de particules de protection cathodique en fonction du temps de dépôt à champ électrique constant.
- [0034] [Fig.6] La [Fig.6] est un graphique montrant l'évolution de la porosité du dépôt de particules de protection cathodique en fonction du temps de dépôt à champ électrique constant.

- [0035] [Fig.7] La [Fig.7] est un graphique montrant l'évolution de l'épaisseur du dépôt de particules de protection cathodique en fonction du champ électrique appliqué à temps de dépôt constant.
- [0036] [Fig.8] La [Fig.8] est un graphique montrant l'évolution de la porosité du dépôt de particules de protection cathodique en fonction du champ électrique appliqué à temps de dépôt constant.
- [0037] [Fig.9] La [Fig.9] représente, de manière schématique et partielle, un montage de couplage galvanique utilisé pour évaluer la protection cathodique conférée par un revêtement obtenu par mise en œuvre d'un exemple de procédé selon l'invention.
- [0038] [Fig.10] La [Fig.10] est un graphique montrant l'évolution du potentiel de couplage galvanique en fonction du temps.
- [0039] [Fig.11] La [Fig.11] est un graphique montrant l'évolution de la densité de courant de couplage galvanique en fonction du temps.
- [0040] [Fig.12] La [Fig.12] est une photographie d'un échantillon suite à l'essai de couplage galvanique.
- [0041] [Fig.13] La [Fig.13] est une photographie d'un échantillon suite à l'essai de couplage galvanique.
- [0042] [Fig.14] La [Fig.14] est une photographie d'un échantillon suite à l'essai de couplage galvanique.
- [0043] [Fig.15] La [Fig.15] est une photographie d'un échantillon suite à l'essai de couplage galvanique.

Description des modes de réalisation

- [0044] Les figures 1 et 2 représentent le dépôt sur le substrat 1 des particules 11 de protection cathodique dans le cadre d'un exemple de procédé selon l'invention. Ce dépôt est réalisé par électrophorèse à partir d'un électrolyte organique 10 qui comprend les particules 11 en suspension dans un milieu liquide organique. Les particules 11 et le milieu liquide organique peuvent être de compositions diverses comme il sera décrit dans la suite. Les particules 11 peuvent être les seules particules en suspension dans le milieu liquide organique mais on ne sort pas du cadre de l'invention lorsque l'électrolyte 10 comprend en outre des particules additionnelles, distinctes des particules 11, en suspension dans le milieu liquide organique. Les particules additionnelles peuvent présenter une taille moyenne D50 inférieure à la taille moyenne D50 des particules 11. Les particules additionnelles peuvent être présentes en quantité minoritaire par rapport aux particules 11. On peut avantageusement choisir des particules additionnelles de dureté limitée de sorte à être déformées lors du compactage mécanique, et ne pas perturber cette étape. Les particules additionnelles peuvent être métalliques ou céramiques. Le substrat 1 à revêtir est immergé dans l'électrolyte

organique 10. La surface du substrat 1 destinée à être revêtue par les particules 11 peut avoir été préparée au préalable de manière classique par un décapage chimique et/ou mécanique. La surface du substrat 1 comprend un matériau conducteur de l'électricité. Le substrat 1 peut être en matériau métallique, par exemple en aluminium ou en alliage d'aluminium, ou en acier. On peut également utiliser un substrat 1 en matériau composite tant que sa conductivité électrique est suffisante pour réaliser le dépôt des particules 11 par électrophorèse. Le substrat 1 est une pièce de turbomachine, par exemple une pièce de turbomachine d'aéronef ou de turbomachine industrielle. Le substrat 1 peut être un arbre de compresseur ou un arbre de turbine. Le substrat 1 peut être destiné à être utilisé à une température inférieure ou égale à 1000°C, par exemple inférieure ou égale à 500°C, selon le matériau utilisé pour le substrat.

[0045] Comme illustré aux figures 1 et 2, le substrat 1 constitue une électrode qui est reliée à une première borne d'un générateur G électrique. Une contre-électrode 15 est présente en regard de la surface du substrat 1 à revêtir et est aussi immergée dans l'électrolyte 10. La contre-électrode 15 est reliée à une deuxième borne du générateur G électrique, différente de la première borne. Un moyen d'agitation (non représenté) peut être présent dans l'électrolyte 10 afin d'assurer un brassage de ce bain durant le dépôt. Du fait de l'application d'un champ électrique entre le substrat 1 et la contre-électrode 15, les particules 11 chargées électriquement se déplacent et se déposent sur le substrat 1 afin d'obtenir le dépôt 6 de particules 11. Les particules 11 peuvent être déposées au contact du substrat 1. Dans l'exemple illustré, le substrat 1 est chargé négativement durant le dépôt et les particules 11 chargées positivement. On ne sort toutefois pas du cadre de l'invention si le substrat 1 est chargé positivement et les particules 11 négativement.

[0046] Les particules 11 peuvent avoir une taille moyenne D50 inférieure ou égale à 30 µm, par exemple comprise entre 10 nm et 30 µm. On peut utiliser des particules de formes variées. Selon un exemple, les particules 11 présentent un facteur de forme sensiblement égal à 1, ayant par exemple une géométrie sensiblement sphérique. Les particules 11 peuvent être sous forme solide. Les particules 11 peuvent être métalliques. Le matériau des particules 11 est choisi en fonction du matériau du substrat 1 pour protéger cathodiquement ce dernier. Ainsi, les particules 11 constituent une matière sacrificielle qui se corrode préférentiellement par rapport au substrat 1 sous-jacent afin de le préserver. Le revêtement de protection cathodique, obtenu après le compactage mécanique, est électriquement conducteur de sorte à permettre une conduction électrique entre le revêtement et le substrat et à obtenir cette corrosion préférentielle des particules 11 de protection cathodique. Le matériau des particules 11 est choisi de sorte à présenter un couple oxydant / réducteur avec un potentiel standard strictement inférieur à celui que forme le matériau du substrat 1. Par exemple, on peut

utiliser, pour un substrat 1 en acier, des particules 11 de protection cathodique en aluminium ou alliage d'aluminium, mais on pourrait également utiliser pour ce même substrat 1 des particules 11 en zinc ou alliage de zinc, ou en magnésium ou alliage de magnésium, par exemple.

- [0047] La teneur massique en particules 11 dans l'électrolyte 10, avant le début du dépôt par électrophorèse, peut être supérieure ou égale à 0,1%, par exemple comprise entre 0,1% et 20%.
- [0048] La teneur massique du milieu liquide organique dans l'électrolyte 10, avant le début du dépôt par électrophorèse, peut être supérieure ou égale à 75%, par exemple comprise entre 75% et 99,9%.
- [0049] Le milieu liquide organique peut être formé à au moins 50% en volume par un composé organique ou un mélange de composés organiques. Ce composé organique ou mélange de composés organiques peut être présent dans le milieu liquide organique en une teneur volumique supérieure ou égale à 75%, par exemple supérieure ou égale à 95%. Le milieu liquide organique peut être sensiblement dépourvu d'eau ou comporter de l'eau en une teneur limitée permettant de ne pas sensiblement affecter le dépôt par le phénomène d'électrolyse de l'eau. La teneur volumique en eau dans le milieu liquide organique peut typiquement être inférieure ou égale à 5%.
- [0050] Selon un exemple, le milieu liquide organique est formé à au moins 50% en volume par un alcool ou un mélange d'alcools. L'alcool ou le mélange d'alcools peut être présent dans le milieu liquide organique en une teneur volumique supérieure ou égale à 75%, par exemple supérieure ou égale à 95%. Le ou les alcool(s) mis en œuvre peuvent être en C₂ ou en C₃, étant par exemple choisis parmi l'éthanol et le propan-2-ol. On notera que le milieu liquide organique n'est pas nécessairement alcoolique, ce dernier pouvant, selon un exemple, comprendre de l'acétone, ou être formé exclusivement d'acétone.
- [0051] Le milieu liquide organique peut comporter un dispersant. Le dispersant peut être un dispersant stérique, ionique ou électrostérique. Parmi les dispersants ioniques, il est possible d'utiliser des sels métalliques par exemple des chlorures et nitrates, comme par exemple : AlCl₃.6(H₂O), MgCl₂.6(H₂O), Mg(NO₃)₂.6(H₂O) et Al(NO₃)₃.9(H₂O). Le dispersant peut être présent dans le milieu liquide organique en une concentration supérieure ou égale à 0,1 mmol.L⁻¹, par exemple comprise entre 0,1 mmol.L⁻¹ et 2,5 mmol.L⁻¹. D'autres sels peuvent être envisagés ; comme des sulfates ou des phosphates. D'autres types de dispersants ioniques sont aussi envisageables comme le diiode, le mélange diiode et acétone (voir publication Journal of the European Ceramic Society (2011), vol. 31, pp. 1075-1086), le triéthylamine (TEA). Des dispersants électrostériques comme des polyélectrolytes sont utilisables comme le polyéthylèneimine ou l'acide polyacrylique. Comme indiqué plus haut, l'emploi de propanol

dans l'électrolyte 10 est avantageux en rendant superflu l'utilisation d'un dispersant.

- [0052] Le dépôt des particules 11 peut être réalisé en imposant une tension continue ou pulsée. Un champ électrique supérieur ou égal à 5 V.cm^{-1} , par exemple compris entre 5 V.cm^{-1} et 200 V.cm^{-1} , voire entre 5 V.cm^{-1} et 60 V.cm^{-1} , peut être imposé durant le dépôt.
- [0053] Selon une variante, un courant continu ou pulsé peut être appliqué durant le dépôt des particules 11. Une densité surfacique de courant supérieure ou égale à 10 nA.cm^{-2} , par exemple comprise entre 10 nA.cm^{-2} et 10 mA.cm^{-2} , peut être imposée durant le dépôt.
- [0054] Le dépôt des particules 11 sur le substrat 1 peut être réalisé pendant une durée supérieure ou égale à 10 secondes, par exemple comprise entre 10 secondes et 1 heure.
- [0055] L'épaisseur e du dépôt 6 des particules 11 sur le substrat 1 peut être supérieure ou égale à $1 \mu\text{m}$, par exemple supérieure ou égale à $40 \mu\text{m}$. Cette épaisseur e peut typiquement être comprise entre $1 \mu\text{m}$ et $300 \mu\text{m}$, par exemple entre $40 \mu\text{m}$ et $300 \mu\text{m}$. La porosité volumique du dépôt 6 des particules 11 sur le substrat 1 peut être supérieure ou égale à 50%, par exemple comprise entre 50% et 60%. L'épaisseur e et la porosité du dépôt 6 sont contrôlées par le temps et la tension ou le courant imposé durant le dépôt électrophorétique. Les paramètres électriques à adopter sont déterminés par l'homme du métier en fonction de l'électrolyte 10 utilisé.
- [0056] Des détails relatifs à l'étape de dépôt électrophorétique des particules 11 viennent d'être décrits. La suite s'attache à décrire, en lien avec la [Fig.3], des détails relatifs à la formation de la matrice inorganique dans la porosité du dépôt 6.
- [0057] Une composition d'imprégnation 20 est imprégnée dans la porosité du dépôt 6 de particules 11 en vue de former la matrice inorganique 40. L'exemple illustré à la [Fig.3] illustre une imprégnation par une technique de trempage-retrait. Dans cette technique, le substrat 1 revêtu du dépôt 6 de particules 11 est relié à dispositif mobile 30 permettant son immersion dans un bain de composition d'imprégnation 20 afin de réaliser l'imprégnation. D'une manière générale, la composition d'imprégnation 20 peut être sous forme liquide. A titre illustratif, la vitesse de retrait du substrat 1 par le dispositif 30 peut être comprise entre 1 et 1000 mm.min^{-1} . La viscosité de la composition d'imprégnation 20 à 20°C peut être comprise entre 1 mPa.s et 500 mPa.s, par exemple entre 1 mPa.s et 200 mPa.s. La viscosité est mesurée à l'aide d'un rhéomètre avec une vitesse de cisaillement de 644 s^{-1} . L'homme du métier reconnaîtra sans difficulté que d'autres méthodes d'imprégnation sont possibles, comme une imprégnation par pulvérisation manuelle ou automatisée. La composition d'imprégnation 20 peut remplir au moins 50% du volume de la porosité du dépôt 6, par exemple au moins 75% de ce volume, voire sensiblement la totalité de ce volume.
- [0058] La composition d'imprégnation 20 peut comporter au moins un précurseur sol-gel ou

un silicate alcalin ou alcalino-terreux. La composition d'imprégnation 20 peut par exemple comprendre du silicate de sodium Na_2SiO_3 ou un silicate de calcium ou de magnésium. Le précurseur sol-gel peut être choisi parmi : les alcoxydes de silicium tels que le TEOS (tétraéthoxysilane) et le TMOS (tétraméthoxysilane), les précurseurs sol-gel comprenant de l'aluminium comme le tri-sec-butanoate d'aluminium et le triisopropylate d'aluminium ou les précurseurs sol-gel comprenant du zirconium comme le tétra-propoxyde de zirconium. La composition d'imprégnation 20, tout comme le revêtement 50 de protection cathodique à obtenir, peut être dépourvu de phosphate, en particulier de phosphate d'aluminium. La composition d'imprégnation 20, tout comme le revêtement 50 de protection cathodique à obtenir, peut être dépourvue de composé à base de chrome au degré d'oxydation +VI. La composition d'imprégnation 20, tout comme le revêtement 50 de protection cathodique à obtenir, peut être dépourvue de composé chromate ou de plomb. Ces caractéristiques permettent de se conformer aux réglementations environnementales.

- [0059] Une fois l'imprégnation par la composition d'imprégnation 20 réalisée, on peut effectuer un traitement thermique du dépôt 6 imprégné par la composition d'imprégnation 20 afin de consolider le dépôt de particules de protection cathodique imprégné par la composition d'imprégnation et stabiliser ce dépôt. Ce traitement thermique comprend au moins un traitement thermique de séchage permettant de consolider le dépôt en évacuant la majorité du milieu liquide présent dans la composition d'imprégnation et en conservant une partie solide liant les particules 11. Une température supérieure ou égale à 70°C , par exemple comprise entre 70°C et 100°C peut être imposée durant le traitement thermique de séchage. La durée du traitement thermique de séchage peut être supérieure ou égale à 1 heure, par exemple comprise entre 1 heure et 3 heures.
- [0060] Si cela est souhaité on peut réaliser un traitement thermique de stabilisation pour éliminer totalement le milieu liquide et obtenir un revêtement de protection insoluble dans l'eau. Comme indiqué plus haut, le séchage et la stabilisation peuvent être réalisés durant un traitement thermique commun, ou l'on peut procéder à un premier traitement thermique de séchage suivi d'un deuxième traitement thermique de stabilisation à une température supérieure. Dans ce dernier cas, on peut appliquer durant le traitement thermique de stabilisation une température supérieure ou égale à 250°C , voire comprise entre 250°C et 500°C .
- [0061] Le traitement thermique (incluant le séchage et l'éventuel traitement de stabilisation) peut conduire à une transformation chimique de la composition d'imprégnation, par exemple à sa polymérisation dans le cas d'un précurseur sol-gel. La transformation chimique de la composition d'imprégnation subie pendant le traitement thermique peut être distincte d'une pyrolyse.

- [0062] Une température inférieure ou égale à 500°C, par exemple inférieure ou égale à 450°C, peut être imposée généralement durant le traitement thermique. Une température supérieure ou égale à 200°C, par exemple comprise entre 200°C et 500°C ou entre 200°C et 450°C peut être imposée généralement durant le traitement thermique. Le traitement thermique peut être réalisé pendant au moins une heure, par exemple pendant au moins dix heures. Le traitement thermique peut être effectué sous air.
- [0063] Après le traitement thermique de séchage, un compactage de la composition d'imprégnation 20 imprégnée peut être réalisé pour densifier davantage le dépôt de particules 11. Ce compactage peut être effectué par projection de particules organiques ou inorganiques, par exemple en corindon, en verre ou en bicarbonate de sodium. On peut projeter des particules hydrosolubles pour réaliser le compactage, par exemple en hydrogénocarbonate de sodium. Le document FR 3 102 694 décrit une technique de compactage utilisable.
- [0064] On obtient un revêtement de protection cathodique 50 conducteur de l'électricité qui comprend une matrice inorganique 40 issue de la composition d'imprégnation 20 laquelle maintient les particules 11 entre elles et assure leur adhésion au substrat 1. Comme indiqué plus haut, on ne sort pas du cadre de l'invention si le compactage est réalisé après le séchage mais avant la stabilisation.

Exemples

- [0065] Exemple 1 : obtention d'un dépôt électrophorétique couvrant et d'épaisseur significative
- [0066] Un dépôt 6 de particules 11 d'aluminium a été réalisé par électrophorèse sur la surface d'un substrat en acier. Le substrat recouvert est visible à la [Fig.4]. Le dépôt a été réalisé à partir d'un électrolyte 10 formé par une suspension de particules 11 d'aluminium dans le propan-2-ol pur sans ajout d'additif. Le dépôt a été réalisé pendant une durée de 10 minutes et en imposant un champ électrique de 30 V.cm⁻¹. Le dépôt est couvrant, homogène et d'épaisseur significative, en l'occurrence égale à 100 µm. La résine indiquée sur la [Fig.4] correspond à une résine époxyde utilisée pour l'enrobage de l'échantillon afin de pouvoir observer l'échantillon au microscope électronique à balayage.
- [0067] Exemple 2 : influence du temps sur le dépôt de particules de protection cathodique
- [0068] Plusieurs dépôts de particules d'aluminium (10 g/L) dans un électrolyte de propan-2-ol pur ont été réalisés en imposant un champ électrique constant de 10 V.cm⁻¹ et en faisant varier les temps de dépôt entre 3 minutes et 20 minutes.
- [0069] L'épaisseur du dépôt obtenu varie de 15 µm à 90 µm en fonction du temps de dépôt ([Fig.5]). Aucune diminution de la vitesse de dépôt n'est observable sur cette gamme de temps de dépôt, ce qui veut dire qu'il serait possible d'obtenir des épaisseurs su-

périeures pour des temps de dépôt supérieurs. La seule limitation théorique en épaisseur des revêtements viendrait d'un épuisement des particules dans la suspension. Aucun écaillage du dépôt n'a été observé jusqu'à des épaisseurs d'environ 200 μm . Les porosités mesurées de ces dépôts sont similaires sur toute la gamme de temps de dépôt et se situent dans une gamme allant de 50% à 60 %, comme le montre la [Fig.6]. La porosité est indépendante du temps de dépôt.

[0070] Exemple 3 : influence du champ électrique sur le dépôt de particules de protection cathodique

[0071] Plusieurs dépôts de particules d'aluminium dans un électrolyte de propan-2-ol pur ont été réalisés en imposant un temps de dépôt de 10 minutes et en faisant varier le champ électrique appliqué entre 5 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ et 60 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les résultats obtenus sont fournis aux figures 7 et 8. Il est possible de réaliser un dépôt de poudre d'aluminium par électrophorèse avec une épaisseur contrôlée sur une large gamme allant de 5 μm à 220 μm ([Fig.7]), tout en conservant une microstructure similaire, avec une porosité variant de 50% à 60 % ([Fig.8]). L'application de valeurs de champ électrique supérieures pourrait permettre d'obtenir des valeurs d'épaisseur supérieures, pouvant aller jusqu'à 500 μm .

[0072] Exemple 4 : démonstration de la protection cathodique conférée par le revêtement obtenu par mise en œuvre de l'invention

[0073] Un dépôt 6 de particules 11 d'aluminium sur un substrat en acier a été obtenu en imposant un champ électrique de 10 $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ pendant 10 minutes. Le dépôt a ensuite été imprégné par du silicate de sodium par trempage-retrait à une vitesse de retrait de 300 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, soumis à un traitement thermique à 400°C pendant 3 heures puis densifié par compactage mécanique par projection de particules de bicarbonate de sodium de granulométrie comprise entre 100 μm et 300 μm à une pression relative de 3 bars.

[0074] Une expérience de couplage galvanique a été réalisée, pendant 5 minutes, pour démontrer que le revêtement ainsi obtenu présentait bien une protection cathodique vis-à-vis du substrat acier sous-jacent. Le montage 100 utilisé est illustré à la [Fig.9]. Le revêtement 50 testé a été relié électriquement avec un substrat acier nu 110 par le mode ampèremètre à résistance nulle (« ZRA »). Le courant circulant entre les deux électrodes est mesuré et correspond au courant de couplage galvanique. Le potentiel commun pris par les électrodes est aussi mesuré et tracé en fonction du temps. Comme le montre la [Fig.9], l'électrode de travail WE est connectée au substrat en acier 15CDV6 nu. La contre-électrode CE est soit l'acier nu 1 (servant de référence) soit le revêtement 50 (symbole 1/50 sur la [Fig.9] désignant l'un du substrat nu 1 ou du revêtement 50). L'électrode de référence 120 est une électrode de type Ag/AgCl. L'ensemble des électrodes était immergé dans un bain 130 de chlorure de sodium à 0,05M. La [Fig.9] montre également les bornes « COM » et « A » de l'ampèremètre et

leur liaison aux électrodes WE et CE.

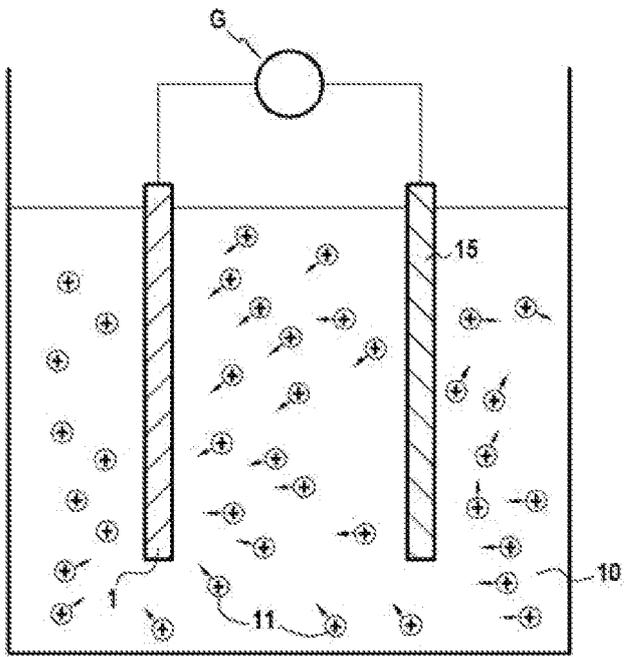
- [0075] Comme le montre la [Fig.10], le potentiel commun pris par le substrat nu connecté au revêtement 50 (courbe « A ») présente un potentiel plus cathodique que le substrat connecté au même substrat nu 1 (courbe « B »). Le potentiel de couplage galvanique plus négatif montre que la protection cathodique est bien effective. D'après la [Fig.11], la densité de courant de couplage galvanique mesurée se stabilise à une valeur de $-30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (courbe « A ») ce qui montre que le revêtement 50 fournit, par son oxydation, des électrons au substrat nu 110 afin qu'il soit polarisé cathodiquement et donc protégé.
- [0076] Les images des différentes électrodes ont été prises suite à l'expérience de couplage galvanique. Lorsque deux substrats en acier nus et identiques sont reliés l'un à l'autre, aucun courant significatif n'est observable et les deux substrats présentent des piqûres de corrosion marquées suite à l'essai (figures 12 et 13). Dans le cas où le substrat nu est relié au revêtement testé, aucune piqûre de corrosion n'est visible sur l'acier suite à l'essai de couplage galvanique ([Fig.14]). Le revêtement testé ne présente pas non plus de dégradation marquée ([Fig.15]).
- [0077] L'expression « compris(e) entre ... et ... » doit se comprendre comme incluant les bornes.

Revendications

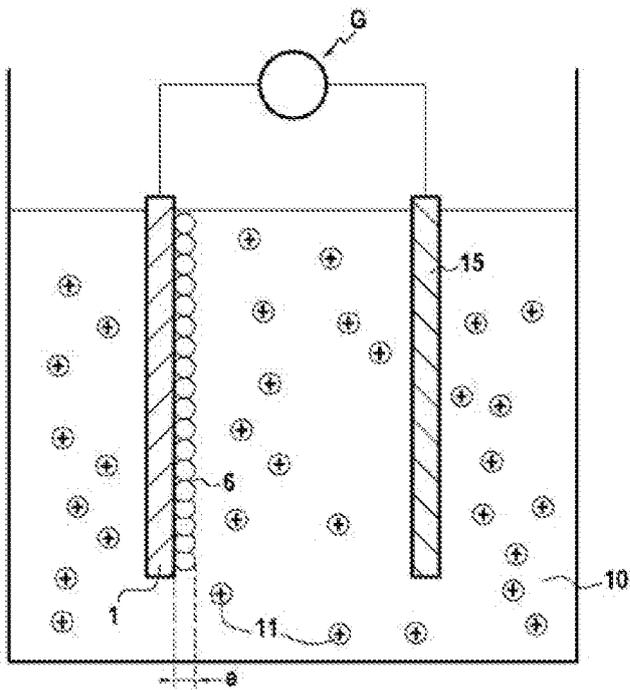
- [Revendication 1] Procédé de formation d'un revêtement (50) de protection cathodique sur un substrat (1) formant une pièce de turbomachine, comprenant au moins :
- le dépôt sur le substrat de particules (11) de protection cathodique du substrat, ce dépôt étant réalisé par électrophorèse à partir d'un électrolyte organique (10) comprenant au moins lesdites particules, et
 - la formation d'une matrice inorganique (40) dans une porosité du dépôt (6) de particules ainsi réalisé, comprenant au moins :
 - une imprégnation par une composition d'imprégnation (20) dudit dépôt,
 - un traitement thermique de séchage du dépôt imprégné par la composition d'imprégnation, et
 - une densification par compactage mécanique du dépôt, après le traitement thermique de séchage, afin de rendre le dépôt électriquement conducteur.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'électrolyte organique (10) comprend un milieu liquide alcoolique dans lequel les particules (11) sont en suspension.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, dans lequel le milieu liquide alcoolique est formé à au moins 50% en volume par du propanol.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel une épaisseur (e) du dépôt (6) des particules (11) de protection cathodique sur le substrat (1) est supérieure ou égale à 40 μm .
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel les particules (11) de protection cathodique sont en aluminium ou en alliage d'aluminium.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le substrat (1) est en acier.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la composition d'imprégnation comprend au moins un silicate d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la formation de la matrice inorganique comprend un traitement thermique de stabilisation du dépôt.

- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 8, dans lequel le traitement thermique de stabilisation est réalisé avant la densification par compactage mécanique.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel une température inférieure ou égale à 500°C est imposée durant le traitement thermique de séchage et l'éventuel traitement thermique de stabilisation.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la densification par compactage mécanique du dépôt est effectuée par projection de particules.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le substrat (1) est un arbre de compresseur ou un arbre de turbine.

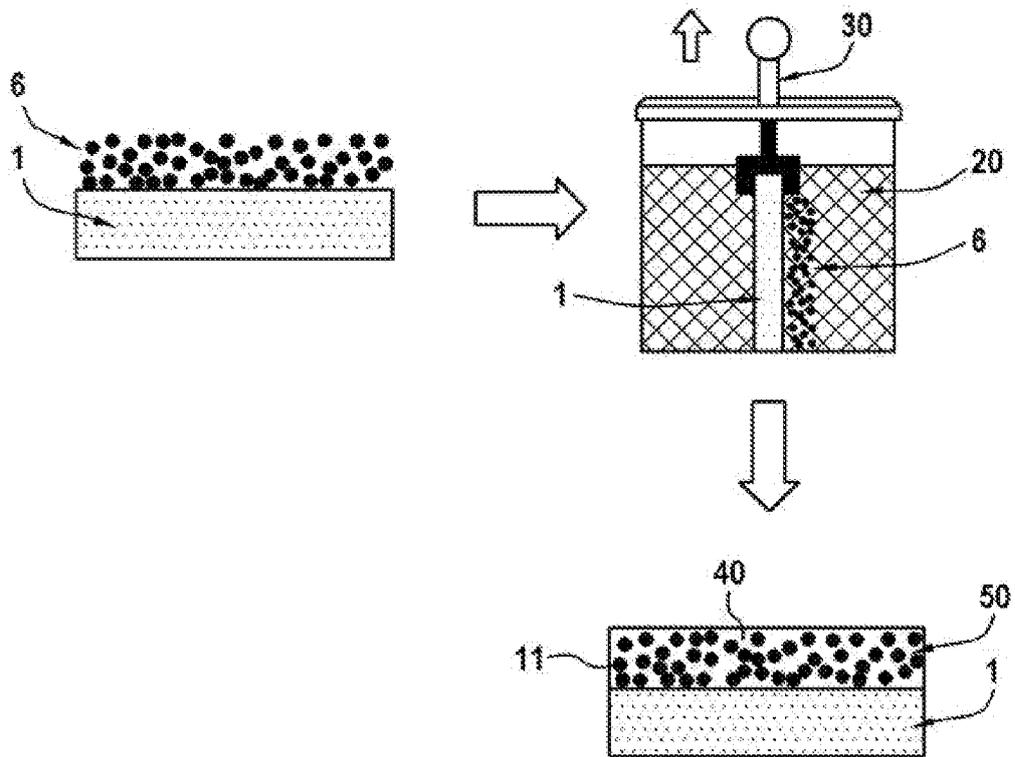
[Fig. 1]



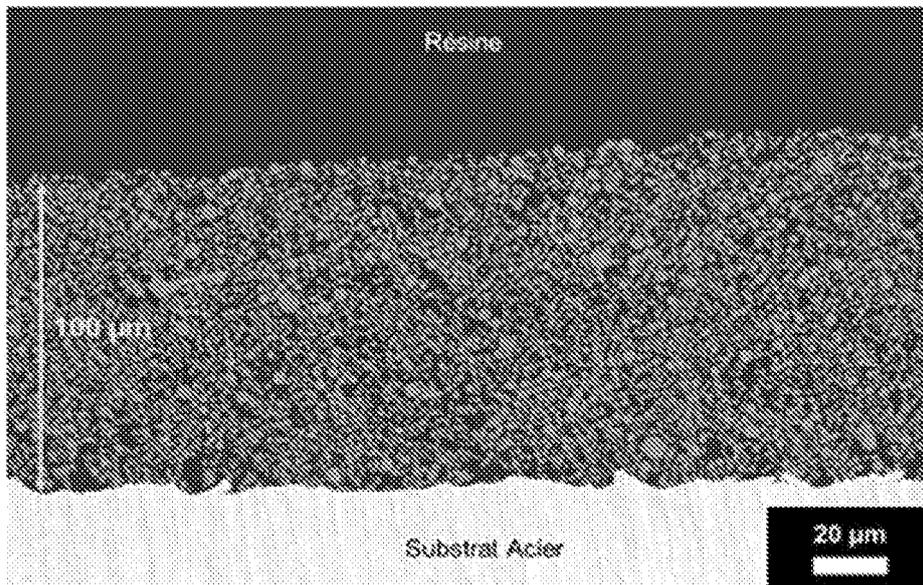
[Fig. 2]



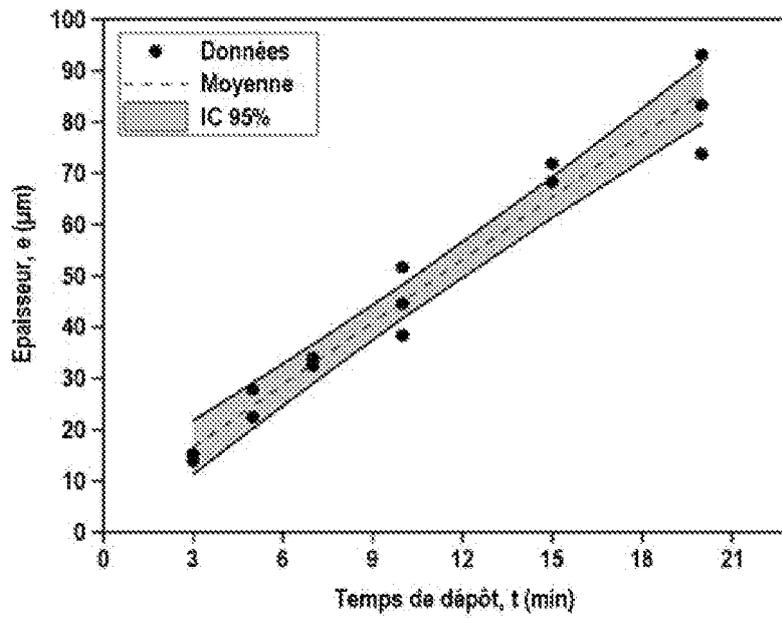
[Fig. 3]



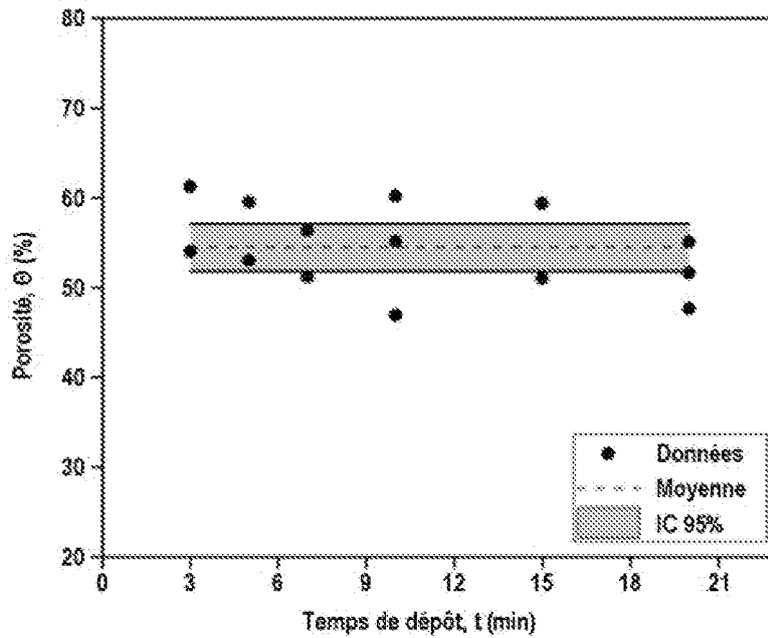
[Fig. 4]



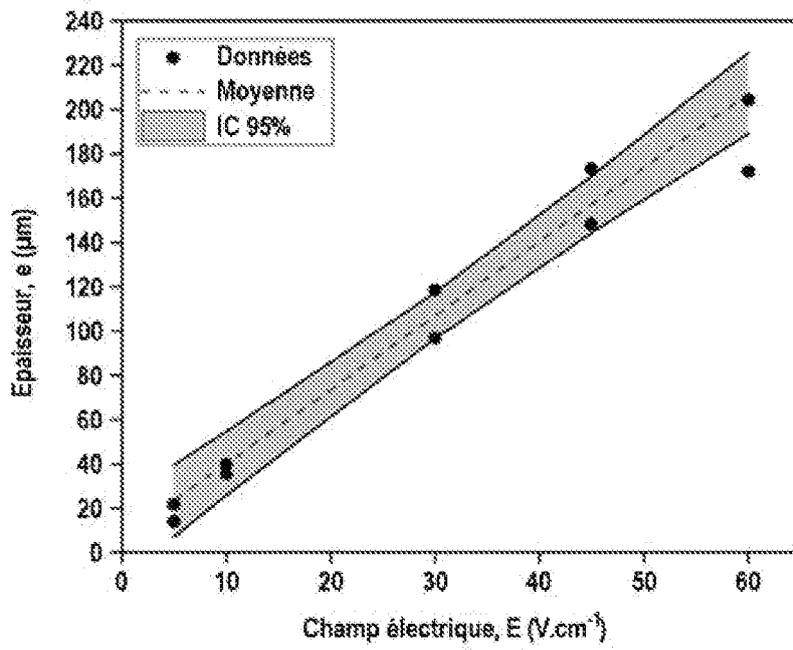
[Fig. 5]



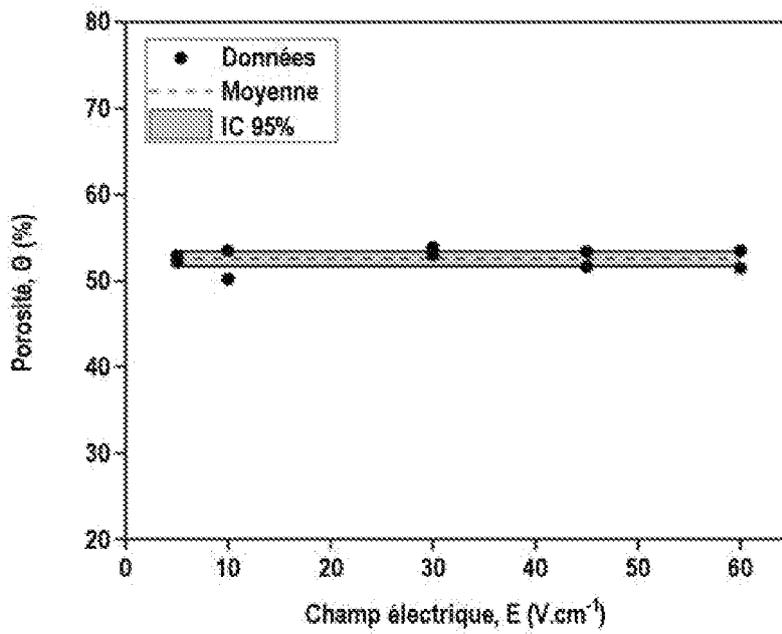
[Fig. 6]



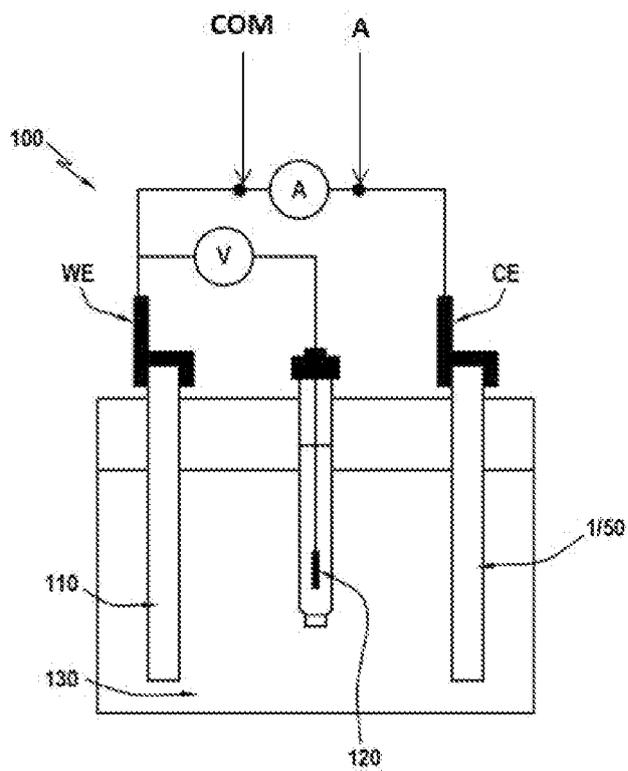
[Fig. 7]



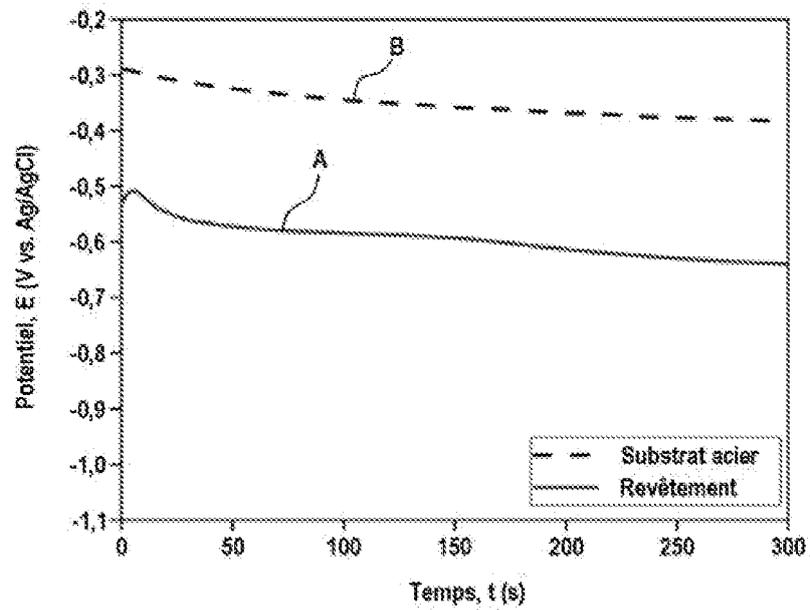
[Fig. 8]



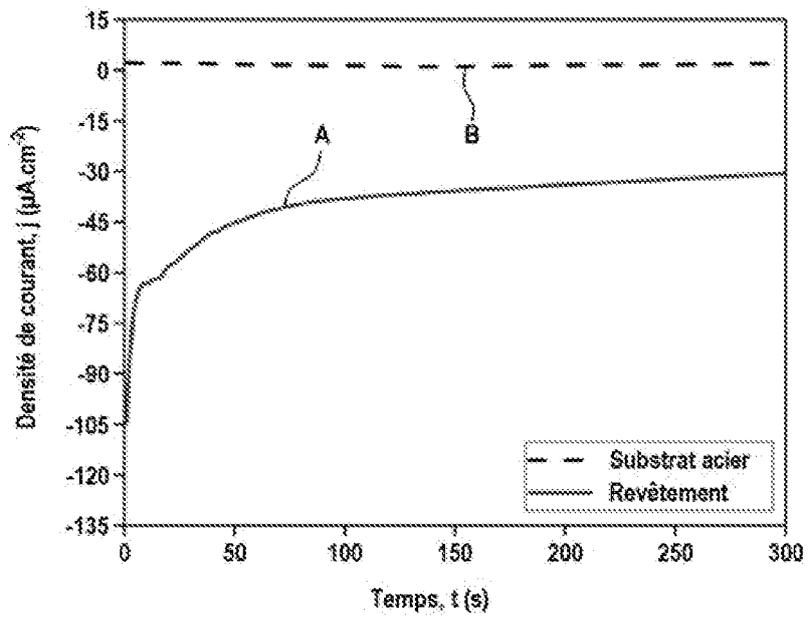
[Fig. 9]



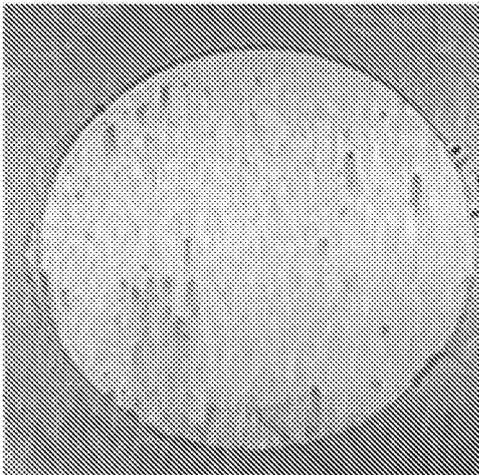
[Fig. 10]



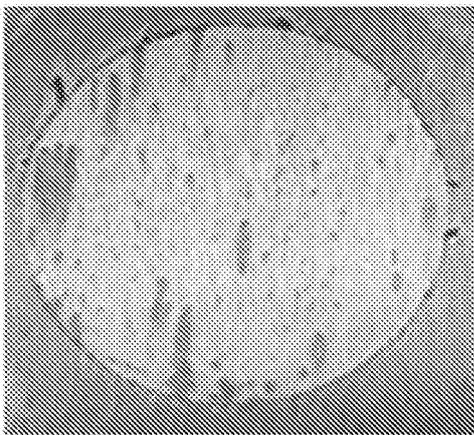
[Fig. 11]



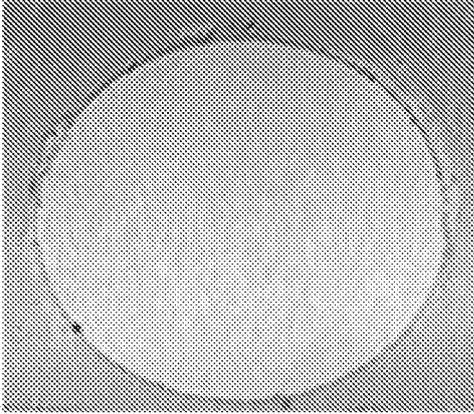
[Fig. 12]



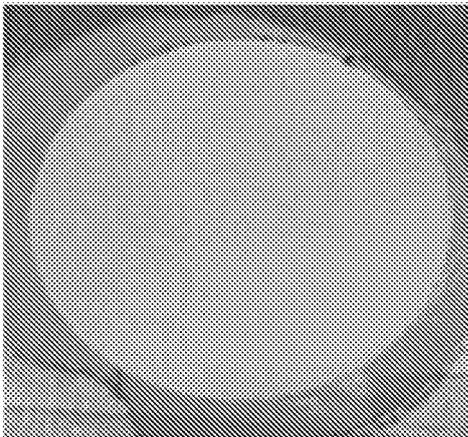
[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 900567
FR 2111343

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	FR 2 142 078 A1 (ROLLS ROYCE) 26 janvier 1973 (1973-01-26)	7	C25D13/04 C25D13/12
A	* exemple 1 * * page 2, ligne 18 - ligne 22 * -----	1-6, 8-12	C25D15/02
Y	FR 1 533 589 A (GEN ELECTRIC) 19 juillet 1968 (1968-07-19) * revendications 1-4 * -----	1-12	
Y, D	FR 3 102 694 A1 (SAFRAN AIRCRAFT ENGINES [FR]) 7 mai 2021 (2021-05-07) * le document en entier * -----	1-12	
A	GUO XIAOGANG ET AL: "Ultra-low-voltage electrophoretic assembly of extremely water-repellent functional nano-Al films with long lifespan", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, CHAPMAN AND HALL, LONDON, GB, vol. 31, no. 16, 6 juillet 2020 (2020-07-06), pages 13503-13510, XP037206551, ISSN: 0957-4522, DOI: 10.1007/S10854-020-03905-7 [extrait le 2020-07-06] * 2 Experimental section * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C25D C23C F01D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 mai 2022		Le Hervet, Morgan	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2111343 FA 900567**

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 **03-05-2022**
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	
FR 2142078	A1	26-01-1973	DE 2229896 A1	21-12-1972
			FR 2142078 A1	26-01-1973
			GB 1341899 A	25-12-1973
			IT 959840 B	10-11-1973
			JP S5339451 B1	21-10-1978
			US 3787305 A	22-01-1974

FR 1533589	A	19-07-1968	AUCUN	

FR 3102694	A1	07-05-2021	FR 3102694 A1	07-05-2021
			WO 2021084205 A1	06-05-2021
