

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 792 948 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**03.09.1997 Bulletin 1997/36**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C23C 28/00, C23C 4/02,  
C23C 14/08**

(21) Numéro de dépôt: **97400436.8**

(22) Date de dépôt: **27.02.1997**

(84) Etats contractants désignés:  
**DE ES FR GB IE SE**

(30) Priorité: **29.02.1996 FR 9602536**

(71) Demandeurs:

- **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION, "S.N.E.C.M.A."**  
**F-75015 Paris (FR)**  
Etats contractants désignés:  
**DE ES FR GB IE SE**
- **SOCHATA**  
**75724 Paris Cédex 15 (FR)**  
Etats contractants désignés:  
**DE ES FR GB IE SE**
- **OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES**  
**92322 Chatillon Cédex (FR)**  
Etats contractants désignés:  
**DE FR GB**

(72) Inventeurs:

- **Alperine, Serge Alexandre**  
**75004 Paris (FR)**
- **Josso, Pierre**  
**92130 Issy Les Mouineaux (FR)**
- **Fournes, Jean-Paul**  
**91490 Dannemois (FR)**
- **Leger, Jacques Louis**  
**77380 Combs La Ville (FR)**
- **Malie, André Hubert Louis**  
**86100 Targe (FR)**
- **Manesse, Denis Georges**  
**86100 Chatelleraut (FR)**

(54) **Revêtement de barrière thermique à sous-couche améliorée et pièces revêtues par une telle barrière thermique**

(57) Le revêtement de barrière thermique pour substrat en superalliage utilisé notamment dans les turbomachines comportant un revêtement céramique et une sous-couche interposée entre le substrat et la céramique, est caractérisé en ce que la sous-couche est

composée d'un aluminure de nickel et/ou de cobalt contenant au moins un métal de la mine du platine et au moins un métal promoteur de la formation d'une couche d'oxyde constitué de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine.

**EP 0 792 948 A1**

## Description

L'invention concerne un revêtement de barrière thermique et sa sous-couche pour des pièces métalliques en superalliage. Elle s'applique notamment aux pièces chaudes des turbomachines.

Les constructeurs de moteurs à turbine, tant terrestres qu'aéronautiques, sont confrontés depuis plus de trente ans à des impératifs d'augmentation du rendement des turbomachines, de diminution de leur consommation spécifique en carburant ainsi que des émissions polluantes de types CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> et imbrûlés. Une des façons de répondre à ces impératifs consiste à se rapprocher de la stoechiométrie de combustion du carburant et donc à augmenter la température des gaz sortant de la chambre de combustion et attaquant les premiers étages de turbine. Cette tendance dans l'évolution des turbomachines a été une constante au cours des trente dernières années.

Corrélativement, il s'est avéré nécessaire de rendre les matériaux de la turbine compatibles avec cette élévation de température des gaz de combustion. Une des solutions retenues consiste à améliorer les techniques de refroidissement des aubes de turbine. Cette évolution repose sur celle des techniques de calcul aérodynamique et de la fonderie de précision. Elle implique une forte augmentation de la technicité et du coût de réalisation des pièces. Une autre solution consiste à faire évoluer le caractère réfractaire des matériaux utilisés de façon à augmenter la température limite d'usage et la durée de vie en fluage et en fatigue. Cette solution a été largement mise en oeuvre lors de l'apparition des superalliages à base de nickel et/ou de cobalt. Elle a connu une évolution technique considérable par le passage des superalliages équiaxes aux superalliages monocristallins (gain de 80 à 100°C en fluage). Cette voie ne peut aujourd'hui être exploitée qu'à des coûts de développement importants (superalliages dits de troisième génération, devant permettre un gain supplémentaire en fluage de 20°C environ). Au-delà un nouveau changement de famille de matériau s'impose, changement dont la viabilité industrielle n'est pas prouvée à ce jour.

Une alternative à ce changement de famille de matériaux consiste à déposer sur les pièces chaudes en superalliages un revêtement isolant thermique appelé "barrière thermique". Ce revêtement isolant en céramique permet sur une pièce refroidie de créer en régime permanent de fonctionnement un gradient thermique au travers de la céramique dont l'amplitude totale peut dépasser 200°C. La température de fonctionnement du métal sous-jacent se trouve diminuée d'autant avec une incidence considérable sur le volume d'air de refroidissement nécessaire, la durée de vie de la pièce et la consommation spécifique du moteur. Toutefois, un tel revêtement céramique ne peut, en règle générale, pas être déposé directement sur le superalliage, et nécessite l'interposition d'une sous-couche métallique dotée de fonctionnalités multiples. Cette sous-couche joue un rôle

d'adaptation mécanique entre le substrat en superalliage et le revêtement céramique.

La sous-couche est également utile pour assurer l'adhérence entre le substrat et le revêtement céramique :

- l'adhérence entre la sous-couche et le substrat se fait par interdiffusion, et
- l'adhérence entre la sous-couche et la céramique se fait par ancrage mécanique et/ou par la propension de la sous-couche à développer à haute température à l'interface céramique/sous-couche, une couche d'oxyde d'aluminium mince.

Enfin, elle assure la protection du superalliage constituant la pièce contre les dégradations de type oxydation haute température et corrosion à chaud auxquelles cette dernière est soumise dans l'environnement des gaz chauds en provenance de la chambre de combustion.

La façon dont cette sous-couche remplit ces différentes fonctions a une très grande incidence sur l'efficacité pratique de la barrière thermique, puisque la sous-couche déterminera dans une large mesure, la durée de vie du revêtement céramique au-delà de laquelle un décollement total ou partiel de la barrière thermique interviendra, mettant un terme aux gains en performance souhaités.

Les revêtements de barrière thermique sont composés de mélange d'oxydes, le plus souvent à base de zircon. Cet oxyde constitue en effet un compromis des plus intéressants entre un matériau possédant une conductivité thermique faible et un coefficient de dilatation relativement élevé, proche de celui des alliages à base de nickel et/ou de cobalt sur lesquels on souhaite le déposer. Une des compositions de céramique donnant le plus de satisfaction est la zircon partiellement stabilisée par l'oxyde d'yttrium : ZrO<sub>2</sub> + 6 à 8 % massique d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour stabiliser la zircon, il est également possible d'utiliser un autre oxyde d'addition choisi parmi les oxydes de cérium, de calcium, de magnésium, de lanthane, d'ytterbium et de scandium notamment.

Le revêtement de céramique peut être déposé sur la pièce à revêtir en utilisant des procédés divers appartenant pour la plupart d'entre eux à deux familles distinctes : les revêtements projetés et les revêtements déposés par voie physique en phase vapeur.

Pour les revêtements projetés, le dépôt d'oxyde à base de zircon est effectué par des techniques apparentées à la projection plasma. Le revêtement est constitué d'un empilement de gouttelettes de céramique fondues puis trempées par choc, aplaties et empilées de façon à former un dépôt imparfaitement densifié d'une épaisseur comprise entre 50 µm et 1 mm. Une des caractéristiques de ce type de revêtement est une rugosité intrinsèquement élevée (Ra compris typiquement entre 5 et 35 µm). La microstructure de ce type de revêtement le rend peu apte à résister aux efforts d'arrachement

présents lors de cyclages thermiques en service, à cause du différentiel de coefficient de dilatation entre le superalliage et l'oxyde. Son mode de dégradation en service est donc caractérisé par la propagation lente d'une fissure dans la céramique parallèlement à l'interface céramique/métal. Il s'agit d'une rupture cohésive. Le point mécaniquement faible du revêtement comprenant la céramique et la sous-couche n'est alors pas l'interface céramique/sous-couche à proprement parler, mais plutôt la céramique elle-même. En conséquence, les sous-couches bien adaptées à ce type de dépôt céramique sont de préférence très plastiques à haute température, ceci afin de compenser par leur propre déformation celles imposées à la céramique par son différentiel de dilatation avec le substrat en superalliage.

Dans le cas des revêtements déposés par voie physique en phase vapeur, le problème est sensiblement différent. Un tel dépôt peut être réalisé à l'aide de dispositifs tels que l'évaporation sous bombardement électronique. Sa caractéristique principale est que le revêtement est constitué d'un assemblage de colonnettes très fines (entre 0,2 et 10  $\mu\text{m}$  de diamètre typiquement) orientées sensiblement perpendiculairement à la surface à revêtir. L'épaisseur d'un tel revêtement peut être comprise entre 20 et 600  $\mu\text{m}$ . Un tel assemblage présente la propriété intéressante de reproduire sans altérer l'état de surface du substrat recouvert. En particulier, dans le cas d'aubes de turbines, des rugosités finales largement inférieures au micromètre peuvent être obtenues, ce qui est très avantageux pour les propriétés aérodynamiques de l'aube. Une autre conséquence de la structure dite " colonnaire " des dépôts de céramique par voie physique en phase vapeur, est que l'espace situé entre les colonnettes permet au revêtement d'accommoder de manière très efficace les contraintes de compression qu'il subit en service à cause du différentiel de dilatation avec le substrat en superalliage. Dans ce cas, des durées de vie élevées en fatigue thermique à haute température peuvent être atteintes et la rupture du revêtement n'a plus lieu dans la céramique elle-même, mais de manière adhésive, par rupture de l'interface sous-couche/céramique. Par conséquent, la principale caractéristique d'une sous-couche adaptée à ce type de revêtement céramique déposé par voie physique en phase vapeur, avec pour objectif une durée de vie en fatigue thermique accrue, est le renforcement de cette interface et donc de l'adhésion entre la céramique et la sous-couche.

Plusieurs types de sous-couches sont utilisés à ce jour pour les revêtements de barrière thermique. Les brevets US 4.321.311 et US 4 401 697 décrivent des sous-couches en alliages alumino-formeurs de type MCrAlY (M=Ni et/ou Co et/ou Fe) Ces sous-couches présentent l'inconvénient d'être déposées, tout comme la céramique, soit par des procédés de projection thermique, soit par des procédés de dépôt physique en phase vapeur. Ces deux types de procédés sont directionnels, et rendent donc très difficile le recouvrement ho-

mogène de pièces de turbine comme des doublets d'aubes de redresseur. Un autre inconvénient est le coût élevé de ces procédés de dépôt. Enfin, les revêtements de barrière thermique obtenus grâce à ces procédés ne présentent pas toujours des durées de vie suffisantes. La diffusion à haute température d'éléments du superalliage métallique vers les sous-couches en MCrAlY tend en effet à limiter dans le temps leurs qualités de revêtements protecteurs contre l'oxydation et la corrosion à chaud.

Par ailleurs le brevet Américain US 5 238 752 enseigne qu'il est possible d'utiliser des revêtements protecteurs de type aluminures simples NiAl et aluminures modifiés par le platine pour servir de sous-couches de barrières thermiques, en particulier dans le cas où la couche céramique est composée de colonnettes et préférentiellement élaborée par dépôt physique en phase vapeur. Aucune de ces sous-couches n'est entièrement satisfaisante. En effet, les aluminures simples de type NiAl ou CoAl montrent une résistance à l'oxydation insuffisante aux températures très élevées ; ils ne sont donc pas efficaces comme sous-couche de barrière thermique pour les pièces soumises pendant de longues durées à des températures extrêmes. Les aluminures modifiés par le platine se sont avérés plus intéressants ; ils conduisent en général à des durées de vie bien supérieures en fatigue thermique du revêtement. Ils présentent toutefois également certains inconvénients. Selon le type de superalliage substrat utilisé, et les conditions d'aluminisation après dépôt de platine, on risque d'obtenir une sous-couche d'une grande dureté dans sa partie externe. De plus le platine est un métal à la fois très onéreux et très dense, ce qui rend la réalisation de ce type de sous-couche très coûteuse. En outre dans le cas des sous-couches en aluminure simple, comme dans celui des sous-couches en aluminure modifié par le platine, il a été relevé que l'adhérence de la couche d'alumine formée par oxydation à l'interface sous-couche/céramique était parfois insuffisante, conduisant à des durées de vie trop courtes pour le revêtement de barrière thermique. Les auteurs ont ainsi noté que ce défaut d'adhérence était dépendant de façon reproductible de la composition chimique des superalliages substrat.

Le but de l'invention est de réaliser un revêtement de barrière thermique comportant un revêtement céramique à structure colonnaire et une sous-couche très adhérente à la céramique et au superalliage à revêtir, la sous-couche étant élaborée de façon à assurer une adhésion accrue de la couche d'alumine interfaciale en toutes circonstances, à résister aux phénomènes d'interdiffusion à haute température avec le superalliage et à présenter une excellente résistance aux sollicitations de type corrosion à chaud de manière à conférer au revêtement une durée de vie accrue et une meilleure fiabilité dans le temps.

Pour cela, l'invention consiste à réaliser une sous-couche de barrière thermique en aluminure et à introduire

dans la sous-couche au moins un métal de la mine du platine auquel est associé au moins un métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine. Le métal de la mine du platine permet de maintenir une couche d'oxyde de bonne qualité pendant un temps plus long qu'un aluminure simple.

L'utilisation du métal promoteur de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine permet d'augmenter l'adhérence de la couche d'oxyde formée entre la sous-couche et la céramique.

Selon l'invention, le revêtement de barrière thermique pour substrat en superalliage comportant un revêtement céramique et une sous-couche interposée entre le substrat et la céramique est caractérisé en ce que la sous-couche est composée d'un aluminure de nickel et/ou de cobalt modifié par au moins un métal de la mine du platine, et comportant, au moins dans une partie supérieure de la sous-couche au contact avec la céramique, un métal promoteur de la formation d'une couche d'oxyde constitué de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine.

Le métal de la mine du platine est choisi préférentiellement dans le groupe constitué du platine lui-même, du palladium, du ruthénium et des combinaisons de ces métaux.

Le métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine est choisi préférentiellement dans le groupe constitué du chrome, du fer, du manganèse, et des combinaisons de ces métaux.

Dans le cas de l'utilisation du palladium, la quantité de palladium introduite dans la sous-couche est en proportion comprise entre 3 % et 40 % en moles.

La quantité de métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine introduite dans la sous-couche est en proportion comprise entre 0,1 % et 10 % en masse.

L'épaisseur de la sous-couche peut être comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ . La céramique est de structure colonnaire et à base de zircone avantageusement stabilisée par de l'oxyde d'yttrium et d'épaisseur comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 50 et 250  $\mu\text{m}$ .

L'invention concerne également une pièce en superalliage comportant un tel revêtement de barrière thermique.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront clairement dans la suite de la description, donnée à titre d'exemple non limitatif et faite en regard des figures annexées qui représentent :

- la figure 1, un tableau dans lequel est indiquée la composition de différents alliages en pourcentage massique.
- la figure 2, un tableau dans lequel est reportée la prise de masse après 100 heures d'oxydation isotherme à 1100°C de différents revêtements obtenus sur l'alliage AM1, et l'épaisseur d'alumine correspondante selon l'invention.

- les figures 3,4,5, trois tableaux dans lesquels sont reportés les nombres moyens de cycles à l'écaillage pour différents types de sous-couches, chaque tableau étant relatif à des tests de cyclage oxydant effectués dans des conditions différentes, selon l'invention.

Le revêtement de barrière thermique pour substrat en superalliage conforme à l'invention comporte un revêtement céramique et une sous-couche interposée entre la céramique et le substrat.

L'adhérence entre la céramique et la sous-couche juste après la réalisation du dépôt de céramique est limitée. Par contre, dès que le revêtement se trouve porté à haute température en atmosphère oxydante, il se forme à l'interface céramique/sous-couche une couche d'oxyde protectrice très adhérente également sur la céramique. Cette couche d'oxyde renforce considérablement l'adhésion entre la céramique et la sous-couche. On considère que pour les revêtements de barrière thermique déposés par dépôt physique en phase vapeur, avec une interface céramique/sous-couche par conséquent peu rugueuse, c'est la pérennité dans le temps et l'adhérence de cette couche d'oxyde qui va pour l'essentiel déterminer la durée de vie du revêtement face à des sollicitations de type fatigue thermique. Une bonne sous-couche pour revêtement de barrière thermique à structure colonnaire doit donc posséder les qualités suivantes :

- Former par oxydation à température élevée une couche d'oxyde protectrice : stable, à croissance très lente, exempte de contraintes de croissance, adhérente au métal, adhérente au revêtement céramique,
- Etre de préférence monophasée,
- Résister convenablement aux phénomènes d'interdiffusion à haute température avec le substrat,
- Avoir une excellente résistance aux sollicitations de type corrosion à chaud en présence de sels fondus de type sulfate et/ou vanadate,
- Pouvoir revêtir de façon homogène des pièces de forme complexe (procédé(s) de dépôt(s) peu ou pas directs),
- Etre économiquement attractif.

Dans le cas de la présente invention, il est proposé d'utiliser comme sous-couche un revêtement d'aluminure de nickel et/ou de cobalt modifié par un métal de la mine du platine tel que notamment le palladium. Le palladium est un métal noble possédant une très forte affinité chimique avec l'aluminure de nickel  $\beta$ -NiAl. Il est possible d'incorporer dans un revêtement d'aluminure de nickel de type  $\beta$ -NiAl jusqu'à 35% ou 40% en moles de palladium sans en changer la structure cristallographique. Le palladium en solution solide dans l'aluminure de nickel joue plusieurs rôles.

Le palladium comme les autres métaux de la mine

du platine augmente significativement l'activité thermodynamique de l'aluminium et permet donc à l'alliage de rester aluminifère même quand une partie importante de la réserve d'aluminium du revêtement est épuisée. La conséquence pratique est que dans des conditions identiques d'usage, une sous-couche en aluminium modifiée par un métal de la mine du platine maintiendra une couche d'oxyde de bonne qualité pendant un temps plus long que ne le ferait une sous-couche en aluminium simple.

Le palladium, comme les autres métaux de la mine du platine, augmente de manière importante le coefficient de diffusion de l'aluminium dans l'aluminium de nickel; ainsi l'aluminium peut diffuser plus facilement vers la surface externe de la sous-couche pour compenser l'appauvrissement progressif de cette dernière lors de la formation d'une couche interfaciale d'alumine. Ce phénomène assure une meilleure disponibilité de la réserve d'aluminium de la sous-couche pour former une couche interfaciale d'alumine pérenne, par rapport au cas d'une sous-couche en aluminium exempt de palladium.

Le palladium, par un effet stérique dans l'aluminium de type  $\beta$ -NiAl, facilite les mécanismes de montée de dislocations, permettant à la sous-couche d'accommoder les contraintes de croissance s'exerçant sur la couche d'alumine interfaciale, du fait du désaccord entre les paramètres de réseau cristallin du métal constituant le superalliage et de l'alumine. La présence du palladium permet l'obtention d'une couche d'alumine interfaciale moins contrainte et donc à la fois plus compacte et plus adhérente sur le métal de la sous-couche que dans le cas de l'oxydation d'un aluminium en l'absence de palladium.

Enfin, le palladium en respectant la nature cristallographique de l'aluminium de type  $\beta$ -NiAl, conduit à des sous-couches possédant le même type de ductilité que l'aluminium simple, contrairement au cas des aluminiums modifiés par le platine. Cette propriété peut être constatée par la mesure des duretés Vickers des différentes sous-couches dans leur partie externe, mais aussi sur coupe métallographique par l'absence de fissures dans la partie externe de la sous-couche, ainsi qu'il sera décrit dans les exemples illustrant la description détaillée de l'invention. Il existe de nombreuses façons de réaliser une sous-couche de barrière thermique en aluminium modifié par le palladium. Il est possible d'utiliser les enseignements de la demande de brevet français FR 2.638.174. Il est également possible de procéder comme dans les exemples décrits ci-après.

Parmi les métaux de la mine du platine, l'utilisation du palladium dans une sous-couche en aluminium modifié présente en outre un attrait économique certain par rapport à l'utilisation du platine. Cependant le platine et le palladium ne sont pas les seuls éléments à promouvoir la formation de couches d'alumine de bonne qualité lorsqu'ils sont alliés à l'intermétallique NiAl de structure  $\beta$ . En particulier, le ruthénium possède également cet

ensemble intéressant de propriétés. De même, la sous-couche peut comporter plusieurs métaux de la mine du platine, tel que par exemple, un alliage de palladium et/ou de platine et/ou de ruthénium.

- 5 Un autre aspect important de l'invention réside dans l'utilisation d'au moins un métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine tel que par exemple le chrome, conjugué avec le métal de la mine du platine, dans la sous-couche de barrière thermique.
- 10 Le chrome joue en effet un rôle primordial dans les mécanismes de formation de la couche d'alumine interfaciale, en particulier lors des premières heures d'exposition à haute température. L'adjonction de chrome en petites quantités (comprise entre 0,1 et 10 % en masse par exemple) dans la sous-couche de barrière thermique a pour effet de promouvoir la formation quasi immédiate de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine par croissance épitaxiale sur des nodules d'oxydes de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En l'absence de chrome, l'oxydation de la sous-couche commence par la formation d'alumine de la variété allotropique  $\theta$ . Cette variété  $\theta$  de l'alumine est fortement contrainte et peu adhérente au métal sous-jacent. Par la suite, la variété  $\alpha$ , stable thermodynamiquement, se forme aussi, mais par-dessus une sous-couche d'oxyde certes discontinue mais très peu adhérente, qui limite l'adhérence globale de la couche d'oxyde. De plus, cette transformation  $\text{Al}_2\text{O}_3 \theta \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$  s'accompagne d'un fort changement de volume de la maille cristallographique qui crée des contraintes élevées dans la couche d'oxyde, très peu favorables à son adhésion sur le métal sous-jacent. Ces deux phénomènes sont globalement très néfastes pour la durée de vie de la barrière thermique déposée sur une telle sous-couche. En présence de chrome, au contraire, l'adhérence de la couche d'oxyde est renforcée par le fait que la variété  $\alpha$  de l'alumine se forme immédiatement. D'autres métaux promoteurs de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine peuvent être également utilisés tel que par exemple le fer et/ou le manganèse.
- 40 Dans la suite de la description, on limitera les exemples au chrome qui présente en outre l'avantage d'améliorer la résistance du revêtement en corrosion à chaud. Pour que le chrome introduit dans une sous-couche en aluminium modifié par un métal précieux de la mine du platine puisse effectivement promouvoir la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine, ledit chrome doit être présent en proportion suffisante dans la partie supérieure de la sous-couche où se forme la couche d'alumine interfaciale.
- 50 L'introduction du chrome dans la partie supérieure de la sous-couche peut être réalisée par différentes méthodes. Lorsque le substrat en superalliage contient suffisamment de chrome, l'apport de chrome dans la sous-couche peut être effectué par un traitement thermique adapté permettant la diffusion du chrome du substrat vers la surface de la sous-couche.
- 55 Dans ce cas le substrat est préalablement revêtu d'une couche modificatrice contenant un métal précieux de la

mine du platine, par exemple un dépôt de nickel-palladium, ce dépôt étant suivi d'une opération de recuit de diffusion dont la température et la durée sont choisies de façon que la diffusion du métal de la mine du platine dans le substrat soit peu profonde et permette la diffusion du chrome du substrat vers la surface de la couche modificatrice.

A cet effet, la barrière énergétique d'activation pour la diffusion d'un métal précieux tel que le platine ou le palladium étant élevée par rapport à celle du chrome, le recuit de diffusion est effectué à une température inférieure à une température limite au dessus de laquelle les métaux précieux de la mine du platine diffusent plus vite que le chrome. Avantagusement la température du recuit de diffusion est choisie inférieure à 1100°C et préférentiellement inférieure à 900°C.

La durée du recuit de diffusion est adaptée en fonction de la température de recuit choisie et de la concentration de chrome souhaitée dans la partie supérieure de la sous-couche.

Typiquement, la durée du recuit est supérieure à une heure et de préférence supérieure ou égale à deux heures.

Le recuit de diffusion est alors suivi par une opération d'aluminisation.

Lorsque le substrat en superalliage ne contient pas suffisamment de chrome, ou que le chrome contenu dans le substrat est insuffisamment mobile, l'apport de chrome dans la sous-couche peut être effectué par une opération de chromisation. Dans ce cas, l'opération de chromisation doit être effectuée juste avant ou pendant l'opération d'aluminisation de façon, d'une part, à retrouver le chrome dans la partie la plus externe du revêtement final et, d'autre part à éviter la formation d'une barrière de diffusion pour l'ensemble des éléments de la sous-couche, au cas où le chrome serait déposé en couche continue.

Les exemples 1 à 4 décrits ci-après sont des illustrations de différents modes de réalisation de sous-couches selon l'invention et montrent quel est le lien entre la composition et le mode de réalisation de la sous-couche et ses qualités intrinsèques:

- Cinétique de croissance lente de la couche d'oxyde à haute température,
- Dureté limitée et absence de fissuration de la sous-couche assurant que le revêtement n'est pas fragile,
- Résistance d'un superalliage revêtu de cette sous-couche en oxydation cyclée, montrant la qualité d'adhérence de la couche d'alumine sur la sous-couche,
- Résistance d'un superalliage revêtu de cette sous-couche en corrosion à chaud.

Dans tous ces exemples, les sous-couches sont réalisées sur un substrat en superalliage base nickel tels que l'IN 100, l'AM 3, l'AM 1, le DS 200, le PD 21, le

C1023 et le N 5 dont la composition est rappelée dans le tableau 1 représenté sur la figure 1.

#### EXEMPLE 1.

Sur un substrat base nickel choisi parmi les alliages dont la composition est rappelée dans le tableau 1 représenté sur la figure 1, on a déposé par voie électrolytique 10  $\mu\text{m}$  environ d'un alliage palladium-nickel à 20 % de nickel en masse. L'échantillon a ensuite subi un traitement thermique de diffusion de 2 heures à 850°C sous une pression d'air au plus égale à  $10^{-5}$  Torr. Ce traitement thermique assure, outre une meilleure adhérence du dépôt électrolytique sur le substrat, une diffusion d'une partie du chrome contenu dans ledit substrat vers la surface dudit dépôt électrolytique. A titre d'exemple, en utilisant un substrat en IN 100, une concentration de chrome égale à 2,5 % massique a été obtenue à la surface du dépôt électrolytique de l'alliage Palladium-Nickel. Un revêtement d'aluminium de nickel de type basse activité standard a ensuite été réalisé sur cet échantillon par cémentation activée en caisse. A l'issue de cette opération l'échantillon présentait une surface saine et de couleur rose satinée. Une coupe métallographique pratiquée perpendiculairement à la surface montre que le revêtement obtenu est épais d'environ 60  $\mu\text{m}$ , monophasé et qu'il présente une structure divisée en trois zones d'épaisseur inégale. La première zone située au sommet du revêtement est épaisse d'environ 30  $\mu\text{m}$  et présente un gradient négatif de concentration en palladium (La concentration en palladium décroît du sommet du revêtement vers le substrat). La composition de cette zone peut s'écrire  $\beta\text{-(Ni}_x\text{Pd}_{1-x})\text{Al}$ , avec  $0,4 \leq x \leq 0,9$ . La seconde zone, épaisse d'environ 20  $\mu\text{m}$ , est composée d'aluminium de nickel de type  $\beta\text{-NiAl}$  contenant un peu de palladium en solution solide. Ces deux zones contiennent en outre du chrome en proportion massique de 0,5 % à 5 %. La présence du chrome dans la sous-couche, et en particulier dans une partie supérieure de la sous-couche, assure la formation immédiate de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine très adhérente sur le métal sous-jacent. Enfin, la troisième zone, épaisse de 10  $\mu\text{m}$  environ, est caractéristique des revêtements obtenus par diffusion. Il est à noter que des mesures de microdureté effectuées sur ce revêtement ont montré qu'elles étaient équivalentes à celles obtenues sur un revêtement d'aluminium simple. Ceci montre que la sous-couche selon l'invention est peu fragile et peu susceptible de se fissurer en service.

Des revêtements identiques obtenus sur le même type de substrat ont été soumis à des tests d'oxydation à 1100°C et à des tests de corrosion à 850°C en présence de sulfate de sodium fondu. Ces deux types de tests sont cyclés ; un cycle consiste à porter l'échantillon testé de 200°C environ (ou de la température ambiante si c'est le premier cycle) à la température du test (1100°C pour l'oxydation ou 850°C pour la corrosion) en 5 mn environ puis de le maintenir à cette température

pendant une heure et de le refroidir à 200°C environ en moins de 5 mn par convection forcée d'air. Dans le cas d'un essai de corrosion, l'échantillon est en plus contaminé par un dépôt d'environ 50 µg/cm<sup>2</sup> de sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tous les 50 cycles. Dans tous les cas, à l'issue des tests prolongés jusqu'à 1000 cycles d'une heure, il a été constaté une tenue à l'oxydation et à la corrosion à chaud identique à celle constatée avec un revêtement d'aluminium de nickel modifié par un pré-dépôt de platine tel que le RT22 commercialisé par la société Chromalloy U.K..

Un revêtement identique et obtenu sur un même type de substrat a été, cette fois-ci, soumis à une oxydation isotherme à 1100°C pendant 100 heures. Cet essai vise, par exemple, à préparer un substrat pour recevoir le dépôt d'une barrière thermique, ledit substrat étant pré-revêtu d'une sous-couche résistante à l'oxydation et à la corrosion à chaud. A l'issue de ce test, il a été constaté une prise de masse de 0,3 mg/cm<sup>2</sup>, correspondant à une épaisseur d'alumine d'environ 1,7 µm. Un examen micrographique de la couche d'alumine obtenue montre qu'elle est dense, continue et adhérente. A titre de comparaison, l'épaisseur d'alumine obtenue sur un aluminium de nickel simple peut atteindre 5 µm après 100 heures d'oxydation isotherme dans des conditions identiques. De plus, la structure d'une telle couche à vitesse de croissance rapide est très perturbée et présente des risques de desquamation, préjudiciables à une bonne adhérence d'une barrière thermique.

Les prises de masse et les épaisseurs d'alumine obtenues dans les mêmes conditions après 100 heures d'oxydation isotherme à 1100°C de différents revêtements réalisés sur un substrat base nickel sont reportées dans le tableau 2 représenté sur la figure 2.

Le tableau 2 montre que la sous-couche β-(Ni, Pd) Al conforme à l'invention est celle qui pour un temps et des conditions d'oxydation données présente la couche d'oxyde la plus fine, c'est à dire à croissance la plus lente. Ceci illustre une des qualités fondamentales de ce revêtement comme sous-couche de barrière thermique : celle permettant la formation d'une couche interfaciale d'oxyde à croissance plus lente conférant une durée de vie accrue en fatigue thermique à la barrière thermique.

### EXEMPLE 2.

On a opéré comme dans l'exemple 1, en remplaçant l'aluminisation basse activité en caisse par une aluminisation basse activité en phase vapeur (connue sous le nom de "APVS"). Pour cela, le substrat base nickel, a été recouvert par un pré-dépôt de palladium-nickel de 10 µm environ, puis a été recuit sous une pression d'air inférieure à 10<sup>-5</sup> Torr pendant 2 heures à 850°C et introduit dans une boîte semi-étanche contenant un cément donneur d'aluminium constitué de grenaille grossière d'un alliage de chrome et d'aluminium activé par 1 % en poids de bifluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>F, HF).

L'ensemble est ensuite porté à 1050°C pendant 15 heures sous argon. A l'issue de cette opération l'échantillon présentait une surface saine et de couleur rose brillante. Une coupe métallographique pratiquée perpendiculairement à la surface montre que le revêtement obtenu est épais d'environ 60 µm, monophasé et qu'il présente une structure divisée en trois zones d'épaisseur inégale. Les épaisseurs et les compositions de chacune des trois zones sont identiques à celles des zones obtenues dans l'exemple 1.

Des tests d'oxydation à haute température, de corrosion à chaud et d'oxydation isotherme à 1100°C ont donné des résultats comparables à ceux relevés dans l'exemple 1. Cependant, il est à noter que la rugosité d'un tel revêtement est exceptionnellement faible (Ra est de l'ordre de 1 µm), ce qui, augmenté de ses propriétés intéressantes vis à vis de la corrosion à chaud, le rend particulièrement apte à devenir une sous-couche de barrière thermique très performante pour des revêtements microcolonnaires réalisés par dépôt physique en phase vapeur.

### EXEMPLE 3.

On a opéré comme dans l'exemple 1, en remplaçant l'aluminisation basse activité en caisse par une aluminisation haute activité déposée par peinture. Pour cela, le substrat base nickel a été recouvert par un pré-dépôt de palladium-nickel de 10 µm environ, puis a été recuit sous une pression d'air inférieure à 10<sup>-5</sup> Torr pendant 2 heures à 850°C et revêtu par une peinture aluminisante de type Sermaloy J vendue par la Société Sermatech Inc.. La couche de peinture déposée avait une épaisseur d'environ 100 µm. Après une opération de séchage d'une demi-heure à 80°C sous air et une opération de pré-diffusion d'une demi-heure sous air à 350°C, ainsi qu'il est spécifié dans les normes d'application données par le fabricant du produit, l'ensemble est ensuite porté à 1020°C pendant 4 heures sous argon. A l'issue de cette opération l'échantillon présentait une surface saine et de couleur noire. Après une opération de micro-sablage destiné à éliminer le laitier inhérent à ce type d'aluminisation, l'échantillon présentait une couleur rose sombre caractéristique d'un revêtement modifié par un pré-dépôt de palladium. Une coupe métallographique pratiquée perpendiculairement à la surface montre que le revêtement obtenu est épais d'environ 60 µm, monophasé et qu'il présente une structure divisée en trois zones d'épaisseur inégale. La première zone située au sommet du revêtement est épaisse d'environ 30 µm et présente un gradient négatif de concentration en palladium (du sommet du revêtement vers le substrat). La composition de cette zone peut s'écrire β-(Ni<sub>x</sub>, Pd<sub>1-x</sub>)Al, avec 0,4 ≤ x ≤ 0,9. La seconde zone, épaisse d'environ 20 µm, est composée d'aluminium de nickel de type β-NiAl contenant un peu de palladium en solution solide. Ces deux zones contiennent en outre du chrome en proportion massique de 0,5 % à 5 %. En-

fin, la troisième zone, épaisse de 10  $\mu\text{m}$  environ, est caractéristique des revêtements obtenus par diffusion. Ce revêtement contient de plus des molécules telles que du silicium (favorable à une bonne adhérence de la couche d'oxyde formée en service), de la silice et des traces de phosphore. Il est à noter que des mesures de microdureté effectuées sur ce revêtement ont montré qu'elles étaient toujours équivalentes à celle d'un revêtement d'aluminium simple.

Des tests d'oxydation à haute température, de corrosion à chaud et d'oxydation isotherme à 1100°C ont donné des résultats comparables à ceux relevés dans l'exemple 1.

#### EXEMPLE 4.

On a opéré comme dans l'exemple 2, en modifiant le prédépôt de palladium nickel. Pour cela le substrat base nickel a été préalablement revêtu d'un prédépôt de palladium-nickel comme dans l'exemple 2, mais d'une épaisseur d'environ 15  $\mu\text{m}$ . On a ensuite déposé 2  $\mu\text{m}$  de chrome électrolytique à partir d'un bain de chrome dur classique. Ce dépôt de chrome peut constituer une source de métal promoteur de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine. L'ensemble a été ensuite recuit sous une pression d'air inférieure à  $10^{-5}$  Torr pendant 2 heures à 850°C et aluminisé comme dans l'exemple 1. A l'issue de cette opération l'échantillon présentait une surface saine et de couleur rose satinée. Une coupe métallographique pratiquée perpendiculairement à la surface montre que le revêtement obtenu est épais d'environ 60  $\mu\text{m}$ , biphasé et qu'il présente une structure divisée en trois zones d'épaisseur inégale. La première zone située au sommet du revêtement est épaisse d'environ 30  $\mu\text{m}$  et présente un gradient négatif de concentration en palladium (du sommet du revêtement vers le substrat). La composition de cette zone peut s'écrire  $\beta$ -(Ni<sub>x</sub>, Pd<sub>1-x</sub>)Al, avec  $0,4 \leq x \leq 0,9$ . De plus, on distingue dans cette zone des fins précipités de  $\alpha$ -Cr, caractéristiques d'une aluminisation modifiée par le chrome. La seconde zone, épaisse d'environ 20  $\mu\text{m}$ , est composée d'aluminium de nickel de type  $\beta$ -NiAl contenant un peu de palladium en solution solide. Enfin, la troisième zone, épaisse de 10  $\mu\text{m}$  environ, est caractéristique des revêtements obtenus par diffusion. Cependant, on notera que cette zone semble moins perturbée que dans les exemples précédents. Ceci est dû au fait que le chrome du substrat a moins diffusé vers le revêtement en cours de construction car cet élément était présent dans le prédépôt modificateur.

Les mesures de microdureté effectuées sur ce revêtement ont montré qu'elles étaient équivalentes à celles d'un revêtement d'aluminium simple modifié par le chrome (460 Hv<sub>50</sub>). Des tests d'oxydation à haute température, de corrosion à chaud et d'oxydation isotherme à 1100°C ont donné des résultats comparables à ceux relevés dans l'exemple 1, voire supérieurs dans le cas de la corrosion à chaud.

Les exemples 5 à 8 décrits ci-après sont des illustrations de revêtement céramique de type barrière thermique comportant une sous-couche décrite dans les exemples 1 à 4 précédents.

#### EXEMPLE 5.

Des revêtements d'aluminium modifiés par le palladium ont été déposés selon le procédé décrit dans l'exemple 1 sur des disques en alliage N5 de diamètre 25mm et d'épaisseur 6mm. L'alliage N5, dont la composition est rappelée dans le tableau 1 représenté sur la figure 1, est un superalliage monocristallin utilisé dans la fabrication d'aubes et de distributeurs de turbine. Sur une face de ces disques, il a ensuite été déposé un revêtement de barrière thermique en zircone yttrée (ZrO<sub>2</sub>- 6 à 8% massique d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) d'épaisseur sensiblement égale à 125  $\mu\text{m}$ . Ce revêtement a été déposé par évaporation sous bombardement électronique, à une température voisine de 850°C, par une technique décrite par exemple dans le brevet américain US 5 087 477. En parallèle, ce revêtement céramique a également été déposé sur des disques, de même alliage, ayant été revêtus au préalable, soit d'une sous-couche en alliage MCrAlY déposée par projection plasma sous pression réduite, soit d'une sous-couche en alliage MCrAlY réalisée par évaporation sous bombardement électronique (EBPVD), ces deux sous-couches correspondant à l'état de l'art cité dans les brevets US 4 321 311 et US 4 401 697. Des échantillons de même nature ont enfin été réalisés avec des sous-couches en aluminium simple NiAl et en aluminium modifié par le platine, tel que décrit par exemple dans le brevet américain US 5 238 752.

Ces échantillons ont été soumis à un test de cyclage oxydant en four. Pour cela ils ont été introduits dans un four préalablement chauffé à la température de 1135°C sous air de laboratoire ; cette température a été atteinte par les échantillons en 10 minutes environ. Ils ont été maintenus une heure à cette température, puis sortis du four et refroidis par convection forcée d'air de façon à porter leur température de surface à 200°C en 4 minutes environ, créant ainsi un choc thermique. Ils ont ensuite été réintroduits pour un nouveau cycle. Les échantillons ont été ainsi cyclés jusqu'à écaillage de 10 % environ de la surface recouverte de barrière thermique.

Les nombres de cycles avant écaillage pour les différents types d'échantillons sont reproduits dans le tableau 3 représenté sur la figure 3.

Il apparaît dans ce test que la sous-couche modifiée par le palladium selon l'invention confère au revêtement de barrière thermique une résistance à l'écaillage très supérieure à celle des sous-couches classiques et comparable à celle de la sous-couche d'aluminium modifiée par le platine selon l'état de l'art antérieur, pour un coût de réalisation bien moindre.



**EXEMPLE 6.**

Des échantillons identiques à ceux décrits dans l'exemple 5 ont été soumis à une expérience de cyclage en four identique à celle décrite dans l'exemple 5 sauf concernant la température d'essai de 1100°C et la durée des cycles utilisant des paliers en température de 24 heures.

Les nombres de cycles avant écaillage pour les différents types d'échantillons sont reproduits dans le tableau 4 représenté sur la figure 4.

Il apparaît encore dans ce test que la sous-couche modifiée par le palladium selon l'invention confère au revêtement de barrière thermique une résistance à l'écaillage très intéressante.

**EXEMPLE 7.**

Des échantillons identiques à ceux décrits dans l'exemple 6 ont été soumis à une expérience de cyclage oxydant, généré par l'exposition à une flamme d'oxypropane portant la surface des échantillons à 1135°C en 10 à 20 secondes. Les échantillons sont restés 6 minutes à cette température puis ont été refroidis très rapidement. Ce type de test crée des chocs thermiques très sévères au niveau du revêtement de barrière thermique. Le nombre de cycles à l'écaillage lors de ce test est reporté dans le tableau 5 représenté sur la figure 5.

Il apparaît encore dans ce test que la sous-couche selon l'invention confère au revêtement de barrière thermique une résistance à l'écaillage très intéressante.

**EXEMPLE 8.**

Des échantillons selon l'exemple 7 ont été fabriqués avec comme substrat des alliages différents tels que les superalliages IN100. Ils ont été testés selon les trois modalités de test décrites respectivement dans les exemples 5, 6, 7. Dans tous les cas, il apparaît que la durée de vie des revêtements de barrière thermique obtenue avec une sous-couche selon l'invention est très supérieure à celle obtenue avec des sous-couches de type MCrAlY ou aluminures simples.

L'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précisément décrits. En particulier, l'épaisseur de la sous-couche peut être différente de celle choisie dans les exemples, mais comprise préférentiellement entre 10 µm et 500 µm.

Les quantités de métal de la mine du platine et de métal promoteur de la formation d'une couche d'oxyde constitué de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine peuvent être différentes de celles choisies dans les exemples.

L'invention n'est pas limitée à l'utilisation du palladium comme métal de la mine du platine mais elle s'étend à l'ensemble des métaux de la mine du platine tels que notamment le platine lui-même et le ruthénium ainsi qu'aux combinaisons de ces métaux. De même l'inven-

tion n'est pas limitée à l'utilisation du chrome comme métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine, mais s'étend aussi à l'utilisation du manganèse, du fer et aux combinaisons de ces métaux.

**Revendications**

1. Revêtement de barrière thermique pour substrat en superalliage comportant un revêtement céramique et une sous-couche interposée entre le substrat et la céramique, caractérisé en ce que la sous-couche est composée d'un aluminure de nickel et/ou de cobalt modifié par au moins un métal de la mine du platine et, comportant, au moins dans une partie supérieure de la sous-couche au contact avec la céramique, un métal promoteur de la formation d'une couche d'oxyde constitué de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine.
2. Revêtement de barrière thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de la mine du platine est choisi dans le groupe constitué du platine lui-même, du palladium, du ruthénium, et des combinaisons de ces métaux.
3. Revêtement de barrière thermique, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal de la mine du platine est le palladium et en ce que la quantité de palladium dans la sous-couche est en proportion comprise entre 3% et 40% en moles.
4. Revêtement de barrière thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine est choisi dans le groupe constitué du chrome, du fer, du manganèse, et des combinaisons de ces métaux.
5. Revêtement de barrière thermique selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité de métal promoteur de la formation de la variété allotropique  $\alpha$  de l'alumine dans la sous-couche est en proportion comprise entre 0,1 % et 10 % en masse.
6. Revêtement de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de la sous-couche est comprise entre 10 µm et 500 µm.
7. Revêtement de barrière thermique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la céramique est de structure colonnaire et à base de zircon.
8. Revêtement de barrière thermique selon la revendication 7, caractérisé en ce que la zircon est stabilisée par de l'oxyde d'yttrium.

9. Revêtement de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications 1, 7 et 8, caractérisé en ce que l'épaisseur de la céramique est comprise entre 20  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ .

5

10. Pièce métallique en superalliage comportant un revêtement de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

**FIG : 1**

<b>Alliage</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>W</b>	<b>Ta</b>	<b>Mo</b>	<b>Re</b>	<b>Hf</b>	<b>C</b>	<b>Al</b>
<b>AM1</b>	Base	6,5	7,5	1,2	5,5	8	2		≤0,2	≤100ppm	5,3
<b>N5</b>	Base	7,5	7	≤0,02	5	6,5	1,5	3	0,15	500ppm	6,2
<b>IN100</b>	Base	15	10	4,5			3			0,18	5,5
<b>C1023</b>	Base	9,75	15,5	3,6	≤0,2		8,5			0,15%	4,2
<b>AM3</b>	Base	5,5	8	2	5	3,5	2,25			≤70ppm	5,95
<b>PD21</b>	Base	1	6		11		2			0,1	6
<b>DS200</b>	Base	10	9	2	12,5				1,75	0,11%	5

**FIG : 2**

<b>Revêtement</b>	<b>Prise de masse (mg/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Epaisseur d'alumine (μm)</b>
<b>β-NiAl</b>	0,9	5,0
<b>β-(Ni,Pt)Al</b>	0,6	3,3
<b>β-(Ni,Pd)Al</b>	0,3	1,7
<b>NiCoCrAlY</b>	0,4	2,2
<b>NiCoCrAlYHf</b>	1,0	5,4

**FIG : 3**

<b>Type de sous-couche</b>	<b>Nombre moyen de cycles à l'écaillage</b>
<b><i>MCrAlY Plasma sous vide</i></b>	80
<b><i>MCrAlY EBPVD</i></b>	150
<b><i>Aluminiure simple</i></b>	150
<b><i>Aluminiure modifié par le platine</i></b>	380
<b><i>Aluminiure modifié par le palladium</i></b>	350

**FIG : 4**

<b>Type de sous-couche</b>	<b>Nombre moyen de cycles à l'écaillage</b>
<b><i>MCrAlY Plasma sous vide</i></b>	5
<b><i>MCrAlY EBPVD</i></b>	12
<b><i>Aluminiure simple</i></b>	12
<b><i>Aluminiure modifié par le platine</i></b>	20
<b><i>Aluminiure modifié par le palladium</i></b>	18

**FIG : 5**

<b>Type de sous-couche</b>	<b>Nombre moyen de cycles à l'écaillage</b>
<b><i>MCrAlY Plasma sous vide</i></b>	250
<b><i>MCrAlY EBPVD</i></b>	650
<b><i>Aluminiure simple</i></b>	600
<b><i>Aluminiure modifié par le platine</i></b>	900
<b><i>Aluminiure modifié par le palladium</i></b>	850



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 97 40 0436

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	GB 2 285 632 A (THR GARRETT CORPORATION) * revendications 1-4,7-10 * ---	1-10	C23C28/00 C23C4/02 C23C14/08
X	US 5 015 502 A (THOMAS E. STRANGMAN) * colonne 4, ligne 18 - colonne 6, ligne 48; revendications 1-6 * ---	1-10	
X	US 4 880 614 A (THOMAS E. STRANGMAN) * colonne 4, ligne 15 - colonne 6, ligne 45; revendications 1-9 * ---	1-10	
Y	GB 2 041 246 A (JOHNSON, MATTHEY & CO) * page 2, ligne 29 - ligne 38; revendications 1-11 * ---	1-10	
Y	US 4 123 594 A (DAVID R. CHANG) * colonne 3, ligne 1 - ligne 36; revendications 1-7 * ---	1-10	
A	US 5 427 866 A (BANGALORE A. NAGARAJ) * revendications 1-9 * ---	1-3,6-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A,D	US 5 238 752 A (EDWARD C. DUDERSTADT) * colonne 5, ligne 36 - colonne 8, ligne 25; revendications 1-10 * ---	1-10	C23C
A	EP 0 587 341 A (ROLLS-ROYCE) * revendications 1-14 * ---	1,10	
P,X	US 5 514 482 A (THOMAS E. STRANGMAN) * revendications 1-38 * ---	1-10	
P,X	EP 0 718 419 A (ROLLS-ROYCE) * revendications 1-40 * ---	1-10	
A	FR 2 072 284 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 16 Mai 1997	Examineur Elsen, D
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)