

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 565 525

②1 N° d'enregistrement national :

85 08477

⑤1 Int Cl⁴ : B 32 B 15/04; C 23 C 4/06, 14/06; F 02 C 7/30.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 5 juin 1985.

③0 Priorité : US, 8 juin 1984, n° 618,796.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 50 du 13 décembre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNITED TECHNOLOGIES CORPORA-
TION. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Dinesh Kumar Gupta et Frank Joseph
Pennisi.

⑦3 Titulaire(s) :

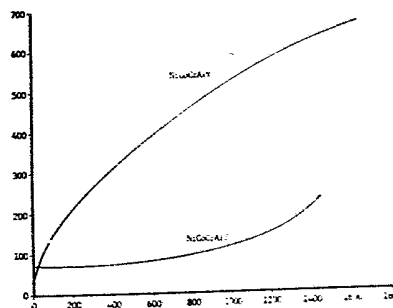
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet R. Baudin.

⑤4 Revêtements à surface de résistance mécanique élevée pour articles en superalliage.

⑤7 La présente invention concerne des articles en superal-
liages enduits de revêtement ayant une surface de résistance
mécanique améliorée.

L'article comprend un substrat en superalliage, un revête-
ment de recouvrement en MCrAlY , dans lequel M est un métal
choisi dans le groupe comprenant Ni, Co et des mélanges de
ceux-ci, et un mince revêtement durable adhérent en matière
céramique appliqué sur ce revêtement de recouvrement, ce
revêtement de matière céramique étant efficace pour réduire la
rugosité de surface du revêtement de recouvrement sans
fournir un effet de barrière thermique significatif.

L'invention est par exemple utilisable dans l'industrie de
fabrication de moteur de turbine à gaz.



FR 2 565 525 - A1

D

- 1 -

La présente invention concerne le domaine des revêtements pour substrats en superalliage. Le revêtement et les articles enduits décrits dans la présente demande
5 de brevet sont utiles dans des milieux à température élevée y compris les moteurs de turbine à gaz fonctionnant à températures et avec des contraintes extrêmes . Par l'utilisation de la présente invention une augmentation sensible de la durée de vie utile du revêtement
10 est possible.

Les superalliages sont largement utilisés en particulier dans les moteurs de turbine à gaz. Les qualités demandées aux superalliages dans les moteurs de turbine à gaz exigent qu' on leur applique un revêtement
15 protecteur dans le but de résister convenablement au milieu environnant auquel ils sont exposés pendant une période de temps utile. Les revêtements consistent en une couche métallique qui est appliquée au substrat. Une famille de revêtements utilisés est celle désignée
20 sous le nom de revêtement du type MCrAlY où M est un métal choisi dans le groupe comprenant le nickel et le cobalt et des mélanges de ceux-ci. Les brevets décrivant des revêtements de ce type comprennent les brevets US No. 3 542 530, 3 676 085, 3 754 903 et 3 928 026.

De par leur nature, les revêtements possèdent des propriétés optimum pour résister à l'attaque du milieu environnant , en particulier à l'oxydation et à la corrosion à chaud. Les compositions qui se prêtent d'elles-mêmes pour fournir la résistance à l'oxydation et à la
30 corrosion requise ne sont généralement pas spécialement résistantes et en général il n'a pas été reconnu que la résistance mécanique est un facteur important pour le revêtement puisqu'on pensait d'une manière générale que la matière de substrat fournit la résistance mécanique alors que la matière du revêtement fournit la protection
35 contre l'environnement. Cependant, on a remarqué dans certaines situations que , lorsque les moteurs des

- 2 -

turbines fonctionnent aux extrêmes de températures et de contraintes, la matière de revêtement connue dans la technique semble couler et former un modèle de surface rugueux consistant en picset vallées alternés. Ce phénomène peut se produire tôt en service et il constitue un problème sérieux étant donné qu'il réduit l'efficacité des articles et peut réduire le rendement du moteur. La rugosité est nuisible à divers points de vue. Tout d'abord, les vallées dans le revêtement représentent des zones d'épaisseur réduite où une attaque par l'environnement peut rapidement nuire au substrat. Deuxièmement, les pics dans le revêtement gênent le passage du gaz et peuvent résulter en des augmentations locales de la température du métal ce qui peut augmenter la vitesse d'attaque. Troisièmement l'aire de surface du revêtement est augmentée ce qui peut conduire à un appauvrissement plus rapide en éléments protecteurs. Et finalement, la surface rugueuse peut conduire à un début de fissuration dû à la fatigue.

Des tentatives ont été faites pour résoudre ce problème par le développement de revêtements plus résistants mais ces tentatives n'ont pas été couronnées de succès étant donné que toutes les tentatives pour produire des revêtements plus résistants ont compromis la résistance du revêtement au milieu environnant.

Dans un domaine associé, des efforts croissants pour le développement et la production de revêtements de barrière thermique ont été faits. Ceux-ci sont des revêtements habituellement en matière céramique qui produisent une isolation thermique en réduisant ainsi la température du substrat et/ou du revêtement sous-jacent. De tels revêtements peuvent également favoriser la résistance à l'oxydation du substrat et/ou du revêtement même si la plupart des revêtements de barrière thermique sont perméables aux gaz corrosifs. L'avantage

- 3 -

de la résistance à la corrosion et à l'oxydation obtenue avec les revêtements de barrière thermique provient du fait que le revêtement de barrière thermique peut réduire
5 la température du métal d'une valeur aussi élevée que 111°C réduisant ainsi sensiblement la vitesse d'attaque. Des brevets connus dans la technique se rapportant à des revêtements de barrière thermique comprennent les brevets US Nos. 3 091 548, 4 055 705, 4 095 003, 4 248 940,
10 4 269 903, 4 321 310, 4 328 285 et 4 335 190. Certains de ces brevets décrivent l'application de minces revêtements de céramique sur les revêtements et peuvent par exemple comprendre des épaisseurs de matière céramique de l'ordre de 25,4 à 1270 micromètres. Cependant, si on
15 considère la description et les exemples dans ces brevets, il est évident qu'ils décrivent des fourchettes larges et ne reflètent pas les intervalles préférés qui seraient utilisés par une personne cherchant à obtenir l'effet (isolant) de barrière thermique .

20 Dans les revêtements de barrière thermique connus dans la technique, l'épaisseur de la matière thermique est habituellement supérieure à l'épaisseur du revêtement de MCrAlY ou du revêtement liant. Dans la présente invention l'épaisseur de la matière céramique sera
25 habituellement inférieure à l'épaisseur du revêtement de MCrAlY ou revêtement liant.

A la connaissance des inventeurs, il n'a pas été compris jusqu'à présent qu'un mince revêtement de matière céramique sur un revêtement de recouvrement
30 peut augmenter la résistance de la surface du revêtement de recouvrement et empêcher sa déformation et son écoulement sous les températures et contraintes extrêmes sans produire un avantage significatif quelconque en ce qui concerne la barrière thermique.

35 La présente invention comprend un système de revêtement à surface de résistance améliorée qui peut protéger les articles métalliques contre l'attaque du

- 4 -

milieu environnant en particulier sous des conditions de températures et de contraintes élevées. Le système de revêtement comprend une couche initiale de recouvrement en revêtement de MCrAlY sur le substrat, ayant une épaisseur d'environ 76,2 micromètres à environ 254 micromètres et une mince couche de matière céramique sur la couche de recouvrement ayant une épaisseur d'environ 7,62 à environ 101,6 micromètres, de préférence 12,7 à 76,2 micromètres et encore mieux 12,7 à 50,8 micromètres.

Le revêtement externe de matière céramique augmente la résistance mécanique de la surface du revêtement de recouvrement en empêchant la formation de rugosités de surface lorsque l'article est en service même après des périodes de temps prolongées.

D'autres caractéristiques et avantages seront évidents à partir de la description et des revendications ci-après ainsi que de la figure accompagnante qui représente un mode de réalisation de l'invention.

La figure est un graphique montrant la rugosité de surface d'un revêtement produit selon la présente invention et d'un revêtement produit selon la technique connue en fonction du temps à température.

Le revêtement selon l'invention consiste en une couche métallique d'une composition de MCrAlY comprenant une mince couche de matière céramique continue adhérente sur sa surface externe. Le domaine de composition large pour le revêtement de MCrAlY est 10-30% Cr, 5-15% Al, 0,01 à 1% Y (ou Hf, Ln, Ce, Sc, et des mélanges de ceux-ci) le complément étant M, un métal choisi dans le groupe comprenant Co, Ni et des mélanges de ceux-ci. Des quantités minimales d'autres éléments tels que du silicium peuvent également être utilisées sans sortir du cadre de l'invention. De tels alliages sont connus dans la technique pour être utilisés seuls comme revêtement protecteur et sont décrits dans divers brevets US y compris les brevets 3 542 530, 3 676 085,

- 5 -

3 754 903 et 3 928 026.

La présente invention envisage également l'utilisation potentielle de couches intermédiaires diverses entre le substrat de superalliage et la couche de MCrAlY et en particulier il est connu dans le brevet US No. 4 005 989 que l'utilisation d'une couche d'alumine (produite par métallisation dans la masse) entre le substrat et une couche de MCrAlY peut améliorer la durabilité du revêtement. D'autres matières telles que le platine ont également été proposées dans une application comme couche intermédiaire. Bien entendu, de telles couches intermédiaires sont seulement utilisées si c'est nécessaire et seulement lorsqu'elles ne nuisent pas à la liaison entre le substrat et le revêtement de MCrAlY.

La couche de MCrAlY peut être appliquée par dépôt de phase vapeur, pulvérisation à l'arc plasma ou pulvérisation cathodique. Le dépôt de phase vapeur a l'avantage de produire une surface lisse bien que les progrès récents dans la technique de pulvérisation à l'arc plasma peuvent également fournir des surfaces lisses utilisables. La pulvérisation cathodique produira également une surface lisse. Il est connu d'utiliser divers traitements après application du revêtement dans le but d'améliorer les propriétés du revêtement de MCrAlY, y compris le grenailage et le traitement thermique.

Comme étape suivante facultative, bien que préférée, la couche de MCrAlY peut être oxydée pour produire une couche de surface d'alumine. Une telle oxydation peut être mise en oeuvre à l'aire libre à une température entre 260° et 1093°C. Une atmosphère d'hydrogène a été utilisée à une température d'environ 1080°C durant environ 4 heures. L'utilisation d'une atmosphère d'hydrogène commercialement pure semble produire un revêtement d'oxyde souhaitable du fait des impuretés inhérentes d'oxygène dans l'atmosphère.

- 6 -

Après l'application du revêtement de MCrAlY et l'étape d'oxydation facultative, la mince couche de surface de matière céramique peut être appliquée.

5 On a utilisé de la zircone partiellement stabilisée comme matière céramique de revêtement de surface . Le choix de la zircone est basé en fonction de sa faible conductivité thermique relative. Il est cependant admis que d'autres matières céramiques

10 produiront un résultat équivalent. La couche de matière céramique doit être adhérente sur la couche de MCrAlY et on admet que pour obtenir l'adhérence il est nécessaire de réaliser une certaine solubilité à l'état solide entre l'alumine qui est l'oxyde natif se formant sur la

15 couche de MCrAlY et la matière céramique à la surface. La zircone utilisée jusqu'à présent a été partiellement stabilisée soit avec de l'oxyde d'yttrium , soit avec de la magnésie dans le but d'éliminer la transformation de phase nuisible qui se produirait autrement dans l'inter-

20 valle de températures utilisée. D'autres matières céramiques qui peuvent être utilisées comprennent l'alumine, l'oxyde de cérium, la mullite, le zircon, la silice, le nitrure de silicium , l'oxyde de hafnium et certains zirconates, borures et nitrures. On doit

25 insister sur le fait que la fonction de la couche de matière céramique est une fonction d'augmentation de la résistance mécanique plutôt que d'isolation thermique. L'épaisseur de la couche de matière céramique est tellement mince que l'avantage thermique résultant de

30 cette couche est négligeable , typiquement de l'ordre de 28°C. On a observé que l'effet d'augmentation de la résistance mécanique persistait même après l'écaillage de la couche de matière céramique (résultant de défauts du procédé d'application) qui n'a laissé qu'un

35 mince résidu de matière céramique sur la couche de MCrAlY.

- 7 -

Le revêtement de matière céramique peut être appliqué par une variété de technique y compris la pulvérisation à l'arc plasma, la pulvérisation cathodique et le dépôt de phase vapeur. La pulvérisation à l'arc plasma est une technique préférée principalement d'un point de vue économique. La pulvérisation cathodique et le dépôt de phase vapeur peuvent dans certaines situations tous deux produire des structures contenant des défauts ou fissures s'étendant depuis le substrat jusqu'à la surface du revêtement. Il a été surprenant de constater que même des revêtements avec de si nombreux défauts sont efficaces pour augmenter la résistance mécanique de la surface du revêtement de recouvrement. On admet que le pourcentage relatif d'aire de surface exposée aux fissurations est faible et que chaque île de matière céramique est fermement liée au revêtement de recouvrement et est efficace pour éliminer l'écoulement de surface et la formation de rugosité qui se produiraient autrement.

La présente invention sera mieux comprise en considérant l'exemple illustratif suivant. Des échantillons de superalliage à base de nickel ont reçu un revêtement de 127 micromètres d'épaisseur de matière NiCoCrAlY ayant une composition nominale de 20% Co, 18% Cr, 12% Al, 0,4% Y et le complément étant du nickel. On a appliqué cette matière par un dépôt de vapeur selon les enseignements du brevet US No. 3 928 026. Les articles enduits ont été soumis au jet de vapeur et ont ensuite été soumis à un traitement thermique à 1080°C durant 4 heures conformément à la pratique commerciale; pendant ce traitement thermique, une couche d'alumine s'est formée sur la surface. Sur une de ces barres on a alors appliqué un revêtement de 25,4 micromètres de zircone stabilisé par de l'oxyde d'yttrium (7% d'oxyde d'yttrium) en utilisant une technique de pulvérisation à l'arc plasma. La matière a été appliquée

- 8 -

sous forme d'une poudre à grains ayant un diamètre inférieur à 0,037 mm et elle a été pulvérisée au moyen d'un pistolet à arc plasma de haute énergie dans un

5 appareil fonctionnant à une pression entre 98,7 kPa et 13,3 kPa ; le pistolet a été alimenté selon les données suivantes : 40 volts, 900 ampères, 5,66 m³ de gaz argon et 40 g/minute de poudre de matière céramique. L'article à enduire était maintenu à une température inférieure

10 à 316°C . Après l'application du revêtement, la rugosité de surface des échantillons a été mesurée et on a trouvé que dans le cas de la matière de MCrAlY, elle était d'environ 1,27 micromètre, (moyenne arithmétique) et dans le cas de la matière enduite de matière céramique d'environ

15 1,90 micromètres (moyenne arithmétique). Ces échantillons ont alors été testés dans une installation de brûleur produisant une flamme ouverte qui chauffait la matière jusqu'à une température d'environ 1163°C en utilisant le cycle de températures suivant : 1163°C / 2 minutes

20 + 1010°C/10 minutes + refroidissement à air forcé durant deux minutes. Etant donné que les barres n'étaient pas refroidies par l'intérieur, l'effet thermique du revêtement de matière céramique était négligeable. La figure montre la rugosité comparative des deux échantillons

25 en fonction de la durée d'exposition. On peut voir que l'échantillon enduit de seulement de matière céramique variait depuis une rugosité de surface de 1,27 micromètres à une rugosité de surface de 15,87 micromètres en 1400 heures, une augmentation d'environ 12X. Par opposition

30 l'échantillon enduit de matière céramique variait depuis un fini de surface de départ de 1,90 micromètres jusqu'à un fini de surface de 5,08 micromètres pendant la même période de temps, une augmentation inférieure à 3X.

Dans un autre essai, on a préparé deux pales

35 de turbine et on les a testées dans un moteur. Les pales avaient une composition nominale de 9% Cr, 10% Co, 12% W,

- 9 -

1% Nb, 2% Ti, 5% Al, 0,015% B, 2% Hf, le complément étant du nickel et elles possédaient une couche de MCrAlY de 127 micromètres d'épaisseur, de composition nominale
5 18% Cr, 23% Co, 12,5% Al, 0,3% Y, le complément étant du nickel, appliquée selon les enseignements du brevet US No. 3 928 026. L'une des pales a alors reçu un revêtement de zircone stabilisée par 7% d'yttrium de 50,8 micromètres d'épaisseur en utilisant le procédé
10 d'application de revêtement par pulvérisation à l'arc plasma décrit précédemment. Ces deux pales ont été testées dans un moteur de turbine à gaz du type JT9D-7Q ayant une capacité de poussée d'environ 21 792 kg. Le test consistait en une série de cycles
15 simulant des conditions de service commerciales sévères. Les cycles ont été mis en oeuvre selon un rythme d'environ 1000 cycles en environ 150 heures et la température maximum de gaz était d'environ 1538°C. Des inspections périodiques ont été faites et on a trouvé que la
20 pale ne comportant que le revêtement de recouvrement avait lâché après environ 2000 cycles. Après 2000 cycles la surface du substrat était partiellement exposée et avait commencée à s'oxyder. Après 2000 cycles la pale comportant le revêtement selon l'invention tenait
25 encore. Le revêtement de matière céramique était intact et il n'y avait pas d'indications visuelles d'attaque du revêtement de MCrAlY.

Donc on peut voir que l'application d'une mince couche de matière céramique ayant un effet isolant thermique insignifiant peut réduire le degré relatif
30 de la rugosité de surface d'au moins 4X.

Dans un troisième essai selon l'invention, on a préparé deux échantillons de barres selon le même procédé décrit en rapport avec l'exemple illustratif
35 initial. L'une possédait une épaisseur de revêtement de matière céramique de 76,2 micromètres alors que l'autre avait une épaisseur de revêtement de matière céramique

- 10 -

de 101,6 micromètres. Les essais ont été mis en oeuvre selon le procédé décrit en rapport avec le premier exemple. Cette séquence d'essai est représentative
5 des conditions trouvées dans un moteur de turbine à gaz commercial de haute performance moderne c'est-à-dire une première application de pales de turbines. L'échantillon enduit de 76,2 micromètres résistait 1100 heures pendant l'essai, sans écaillage de la matière céramique,
10 et l'essai a été interrompu à ce moment. L'échantillon enduit de 101.6 micromètres présentait un écaillage significatif après 250 heures d'essai. Donc, dans un milieu de moteur à turbine à gaz sévère, 101,6 micromètres semblent être la limite supérieure pour l'épaisseur
15 de revêtement si on désire éviter l'écaillage.

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux articles et procédé qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'inven-
20 tion.

- 11 -

Revendications:

1. Article enduit caractérisé en ce qu'il comprend
 - a. un substrat en superalliage
 - 5 b. un revêtement de recouvrement de MCrAlY sur au moins une partie du substrat ;
 - c. un mince revêtement adhérent durable de matière céramique sur au moins une partie de la couche de recouvrement, ce revêtement de matière céramique étant
- 10 efficace pour réduire la formation de rugosités de surface sur le revêtement sans fournir un effet de barrière thermique significatif.
2. Article enduit selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche de recouvrement de
- 15 MCrAlY a une composition consistant essentiellement en 10-30% Cr, 5-15% Al, 0,01-1% d'une matière choisie dans le groupe comprenant Y, La, Ce, Sc et des mélanges de ceux-ci, le complément étant choisi dans le groupe comprenant Ni, Co et des mélanges de ceux-ci.
- 20 3. Article enduit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement de MCrAlY a une épaisseur d'environ 76,2 à 254 micromètres .
4. Article enduit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement de matière céramique
- 25 a une épaisseur d'environ 7,62 à environ 101,6 micromètres.
5. Article enduit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement de matière céramique a une épaisseur d'environ 12,7 - 76,2 micromètres.
- 30 6. Article enduit selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement de matière céramique a une épaisseur d'environ 12,7 - 50,8 micromètres.
7. Article enduit selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'avantage thermique résultant
- 35 de la couche de matière céramique est inférieur à environ 28°C.
8. Article enduit selon la revendication 1 ,

- 12 -

caractérisé en ce que la matière céramique est essentiellement de la zircone stabilisée.

9. Procédé pour diminuer la rugosité de surface
- 5 des substrats enduits de revêtements caractérisé en ce qu'il comprend l'application d'une mince couche de matière céramique adhérente durable sur ce revêtement.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le revêtement de matière céramique a une épaisseur
- 10 d'environ 7,62 à environ 101,6 micromètres.
11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le revêtement de matière céramique a une épaisseur
- 15 d'environ 12,7 à 76,2 micromètres.
12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé
- 15 à ce que le revêtement de la matière céramique a une épaisseur d'environ 12,7 - 50,8 micromètres.
13. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'avantage thermique obtenu avec le revêtement de matière céramique est inférieur à environ 28°C.
- 20 14. Procédé selon la revendication 19, caractérisé à ce que la matière céramique est essentiellement de la zircone stabilisée.

PLANCHE UNIQUE

