

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 848 079 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.03.2000 Bulletin 2000/11

(51) Int Cl.7: **C23C 10/58, C23C 26/00**

(21) Numéro de dépôt: **97402999.3**

(22) Date de dépôt: **11.12.1997**

(54) **Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur à haute efficacité contre la corrosion à haute température pour superalliages, revêtement protecteur obtenu par ce procédé et pièces protégées par ce revêtement**

Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung mit grosser Wirksamkeit gegen
Hochtemperatur-Verschleiss von Superlegierungen, Schutzbeschichtung und damit beschichtete
Teile

Method for depositing a protective coating with great efficiency against corrosion at high temperatures
for superalloys, protective coating and pieces protected with such a coating

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB IT SE

(30) Priorité: **12.12.1996 FR 9615257**

(43) Date de publication de la demande:
17.06.1998 Bulletin 1998/25

(73) Titulaire: **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE
CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION,
"S.N.E.C.M.A."
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Alperine, Serge Alexandre
75005 Paris (FR)**

• **Fournes, Jean-Paul
91490 Dannemois (FR)**
• **Leger, Jacques Louis
77380 Combs La Ville (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 587 341 WO-A-94/18359
DE-A- 1 955 203 FR-A- 2 226 484
GB-A- 2 002 420 US-A- 4 123 594
US-A- 4 123 595 US-A- 5 427 866

• **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no.
129 (C-024), 10 septembre 1980 & JP 55 082760
A (HITACHI LTD), 21 juin 1980,**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 848 079 B1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de réalisation de revêtements protecteurs contre l'oxydation haute température et la corrosion à chaud de pièces en superalliages, un revêtement protecteur obtenu par un tel procédé et des pièces en superalliage protégées par ce revêtement. Application notamment à la protection des parties chaudes de turbomachines en superalliage.

[0002] 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 COx, SOx, NOx 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 impactant les premiers étages de turbine. Il est alors nécessaire de rendre les matériaux de la turbine compatibles avec cette élévation de température des gaz de combustion. Une solution consiste à faire évoluer la réfractarité des matériaux utilisés pour augmenter la température limite d'usage et 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).

[0003] Une autre évolution importante dans la technologie des turbines est liée aux nouvelles pratiques de vente et de garantie dans ce domaine. Les durées de vie des turbines terrestres et aéronautiques sont le plus souvent garanties au client. Il existe donc un intérêt économique considérable pour un fabricant de moteurs à turbine à augmenter de manière significative la durée de vie des composants, en particulier les composants des parties dites chaudes.

[0004] Une telle évolution dans la technologie pose le problème de l'amélioration de la protection des composants de partie chaude contre l'oxydation à haute température ($T > 950^{\circ}\text{C}$ environ) et la corrosion à chaud (à température intermédiaire en présence de SO_2/SO_3 et de dépôts de sels fondus de type sulfates et/ou vanadates).

[0005] Parmi les revêtements de protection des superalliages contre l'oxydation à haute température et la corrosion à chaud, deux grandes familles de revêtements sont habituellement distinguées.

[0006] Ces deux familles sont les revêtements d'alumiures simples et leurs dérivés et les revêtements d'alliage.

[0007] Les revêtements appartenant à la famille des alumiures simples et de leurs dérivés sont essentiellement constitués d'un alliage d'aluminium de nickel NiAl comportant un pourcentage atomique d'aluminium

compris entre 40 et 55 %. Ce type d'alliage forme par oxydation à haute température une couche protectrice d'oxyde d'aluminium limitant l'interaction du revêtement avec l'environnement (oxygène, sels fondus, SO_2/SO_3).

Ces revêtements peuvent être déposés par voie thermochimique par cémentation en caisse ou en phase vapeur. Ils peuvent aussi être obtenus par dépôt de peinture aluminisante suivie d'un recuit approprié. Le principal avantage de ces revêtements réside dans leur simplicité de mise en oeuvre, les faibles coûts de production, la possibilité de revêtir de façon homogène des pièces de forme complexe.

[0008] Toutefois, les performances de ces types de revêtement sont limitées. Dans le domaine des hautes températures, l'alumine formée est contrainte et peu adhérente ; elle se desquame facilement lors du cyclage thermique provoquant une consommation et un appauvrissement en aluminium de la partie externe du revêtement. Cette consommation limite sérieusement la durée de vie du revêtement qui s'avère être fort peu protecteur une fois la réserve en aluminium consommée. Dans le domaine de la corrosion à chaud, la couche d'alumine pure formée peut être dissoute par interaction avec les milieux de sels fondus de type sulfates ou les mélanges sulfates/vanadates.

[0009] Une bonne façon d'augmenter significativement la durée de vie de ces revêtements consiste à modifier l'aluminium simple NiAl par différents éléments tels le chrome et/ou certains métaux précieux de la mine du platine. L'opération consiste alors à réaliser sur la pièce en superalliage un prédépôt du ou des métaux modificateurs, suivi d'une aluminisation. Dans certains cas, un traitement thermique spécifique est réalisé entre l'étape dite de prédépôt du métal modificateur et l'étape d'aluminisation proprement dite.

[0010] L'utilisation du chrome comme métal modificateur est décrite par exemple dans le brevet français 2 559 508 déposé par SNECMA. Dans ce brevet le chrome peut être appliqué par voie thermochimique. Le rôle du chrome est alors essentiellement de limiter l'acidité ou la basicité des sels fondus en conditions dites de corrosion à chaud, par dissolution de cations jouant le rôle acido-basique de tampon dans le sel fondu.

[0011] L'utilisation du platine comme métal modificateur est décrite notamment par le brevet FR 2 018 097. Dans ce cas le platine peut être déposé par voie électrolytique sur la pièce en superalliage. Ce métal précieux rentre en proportions importantes en solution solide dans la phase β -NiAl de l'aluminium de nickel. Il confère à la fois une meilleure adhérence à la couche protectrice d'alumine (oxydation cyclique) et une bonne résistance à l'environnement en présence de sels fondus (corrosion à chaud).

[0012] Une alternative intéressante à l'utilisation du platine comme métal modificateur des revêtements d'alumiures simples consiste à le remplacer par le palladium. Les revêtements ainsi obtenus ont, comme nous l'enseigne le brevet français FR 2 638 174, une

résistance en oxydation et en corrosion à chaud équivalente à celle des aluminures modifiés par le platine, pour un prix de revient beaucoup moins élevé.

[0013] A la différence des revêtements d'aluminure simples et de leurs dérivés, les revêtements d'alliage ne sont pas obtenus à l'aide de processus impliquant la diffusion à haute température entre le substrat en superalliage et le revêtement en cours d'élaboration. Pour ces revêtements au contraire, on dépose sur le substrat un alliage déjà constitué d'une composition convenable pour la fonctionnalité recherchée telle que la résistance à l'oxydation et à la corrosion à chaud.

[0014] Les revêtements d'alliage les plus couramment utilisés pour les applications de protection à haute température des substrats en superalliages sont les revêtements de type MCrAlY. Pour ces revêtements, le symbole M représente la base de l'alliage qui peut être du cobalt, du nickel, du fer, ou une combinaison de ces trois métaux. Le chrome est présent entre 10 et 40 % en masse et sert principalement à augmenter la résistance des revêtements à la corrosion à chaud. L'aluminium est présent à des teneurs comprises entre 2 et 25 % en masse. Son rôle majeur est la formation à chaud d'une couche protectrice d'alumine dont on souhaite qu'elle soit à croissance lente, aussi stable chimiquement que possible pour résister à la corrosion à chaud et extrêmement adhérente de façon à résister aux contraintes de dilatation différentielle lors du cyclage thermique à température élevée. L'yttrium Y est présent à des teneurs comprises entre quelques dizaines de ppm et quelques pour-cent en masse. Son rôle est double :

[0015] Il est de nature à piéger sous formes de sulfures très stables le soufre résiduel des alliages, l'empêchant ainsi de diffuser à chaud vers l'interface revêtement/oxyde où il tend à ségréger, limitant ainsi fortement l'adhérence de la couche d'alumine.

Il s'incorpore sous forme d'oxydes mixtes d'yttrium et d'aluminium aux joints de grains de la couche d'alumine formée. Ces oxydes mixtes modifient les mécanismes de diffusion dans l'alumine pour conduire à la formation d'une alumine exempte de contraintes résiduelles de croissance, et donc beaucoup plus adhérente au revêtement.

D'une façon générale, l'yttrium est un promoteur puissant de l'adhérence revêtement/oxyde dans les revêtements MCrAlY.

[0016] Certains autres éléments tels le hafnium, le zirconium, le cérium, les lanthanides et de façon générale la plupart des terres rares peuvent jouer un rôle très semblable à celui de l'yttrium sur l'adhérence des couches d'alumine protectrices. Par ailleurs l'apport de l'yttrium et des éléments apparentés appelés parfois éléments actifs, à l'efficacité des revêtements de protection des superalliages se limite au seul domaine de l'oxydation haute température. Aucun effet de type élément actif n'a pu être mis en évidence dans le cas de la corrosion à chaud des superalliages revêtus.

[0017] Les revêtements d'alliages peuvent être déposés

par des techniques telles que :

La projection thermique plasma sous air, sous vide ou sous atmosphère contrôlée,
La projection thermique HVOF (en anglais : high velocity oxygene fuel) et autres procédés de projection thermique,
Le canon à détonation,
Le placage par explosion,
L'évaporation sous bombardement électronique,
L'évaporation par plasma multi-arc,
Les techniques de pulvérisation cathodique.

[0018] Toutes ces techniques ont en commun plusieurs inconvénients majeurs ; elles présentent un coût de mise en oeuvre élevé, il est difficile de maîtriser la qualité des dépôts, et il est difficile de maîtriser le dépôt de MCrAlY sur des pièces de forme complexe car ce sont des techniques directionnelles qui ne permettent pas de revêtir de façon homogène des pièces de forme complexe.

[0019] Pour trouver des alternatives à l'usage des deux familles de revêtements tels que décrits plus haut, plusieurs solutions ont été développées.

[0020] Une première solution est constituée par les revêtements de MCrAlY aluminisés.

[0021] Une aluminisation en pack ou en phase vapeur sur un revêtement MCrAlY déposé par l'une des techniques mentionnées plus haut a pour avantage l'obtention d'une composition externe du revêtement enrichie en aluminium, ce qui prolonge la durée de vie du revêtement en particulier en condition d'oxydation haute température.

[0022] Cependant cette solution n'est pas très supérieure à l'application d'un MCrAlY classique et souffre des mêmes limitations concernant la maîtrise de l'homogénéité sur pièces de forme complexe et le coût de réalisation.

[0023] Une deuxième solution est constituée par les revêtements de MCrAlY électrophorétiques.

Le procédé de réalisation de ce type de revêtement est décrit par exemple dans le brevet FR 2 529 991 déposé par SNECMA. Le procédé consiste à déposer sur un substrat en superalliage base nickel un revêtement composé de poudres d'alliages MCrAlY agglomérées, par une technique d'électrophorèse adaptée. Ce dépôt poreux n'ayant aucune tenue mécanique, il est nécessaire de combler la porosité par aluminisation en phase vapeur. L'aluminisation joue le rôle de consolidation et de remplissage des pores laissés entre les grains de poudre MCrAlY agglomérés. La structure finale est très semblable à celle d'un revêtement MCrAlY traditionnel aluminisé.

[0024] La technique électrophorétique peu directionnelle permet de revêtir de manière régulière des pièces de forme aussi complexe que des doublets d'aube de distributeur de turbine. Cette technique est beaucoup moins onéreuse qu'un revêtement MCrAlY déposé par

plasma puis aluminisé pour une qualité de protection équivalente. Cependant le revêtement obtenu présente un gain de performance limité par rapport à un revêtement MCrAlY seul.

[0025] Une troisième solution est constituée par la combinaison d'un revêtement MCrAlY déposé par plasma et d'un métal précieux telle que décrite par exemple dans le brevet européen EP 0 587 341 A1. Le revêtement est obtenu par un procédé comportant les étapes suivantes :

- (1) Dépôt d'alliage MCrAlY par projection thermique,
- (2) Chromisation thermochimique optionnelle,
- (3) Aluminisation thermochimique,
- (4) Dépôt électrolytique de platine
- (5) Traitement thermique de diffusion du dépôt de platine dans la partie externe du revêtement de MCrAlY aluminisé.

[0026] Ce revêtement présente l'inconvénient majeur de ne comporter, par construction, du platine que dans sa partie externe. En fait, il s'agit de la superposition d'un revêtement de MCrAlY traditionnel et d'un revêtement d'aluminium modifié par le platine. Les effets bénéfiques des revêtements MCrAlY et des revêtements d'aluminium modifiés par le platine sont juxtaposés mais pas additionnés. La synergie des effets ne peut donc pas être obtenue. Par ailleurs, l'épaisseur totale du revêtement est au moins égale à 100µm, ce qui peut poser des problèmes de masse ajoutée lorsque le revêtement est effectué sur des pièces tournantes. De plus, un tel revêtement est, d'un prix de revient très élevé (au moins égal à la somme des prix d'un revêtement MCrAlY traditionnel et d'un aluminium modifié par le platine). Enfin le problème du revêtement des pièces de forme complexe se pose toujours de manière aiguë.

[0027] Le but de l'invention est de résoudre les inconvénients présentés par les différents revêtements de protection connus et de déterminer un procédé de réalisation d'un revêtement de protection contre l'oxydation haute température et la corrosion à chaud des pièces mécaniques en superalliages qui permette :

- d'obtenir un revêtement protecteur combinant de manière synergique les effets bénéfiques du chrome et des éléments actifs d'une part, de l'ajout de métal précieux à la phase β -NiAl, d'autre part,
- de s'affranchir des techniques de dépôt directionnelles, afin de pouvoir réaliser avec facilité un dépôt d'épaisseur et de qualité homogène sur des pièces de forme complexe,
- de limiter l'épaisseur totale du revêtement en dessous de 100 µm si nécessaire.

[0028] Pour cela, l'invention consiste à effectuer à la

surface d'un superalliage un premier dépôt d'une poudre d'alliage agglomérée contenant au moins du chrome, de l'aluminium et un élément actif, et à combler la porosité ouverte du dépôt de poudre par un deuxième dépôt électrolytique de métal précieux de la mine du platine. Un traitement thermique approprié est ensuite effectué pour permettre l'interdiffusion entre le revêtement à base de poudre et le revêtement électrolytique et obtenir un revêtement comportant sur toute son épaisseur du chrome, un élément actif tel que l'Yttrium, et un métal précieux de la mine du platine.

[0029] Avantagusement un traitement d'aluminisation thermochimique peut être effectué dans une étape finale pour apporter une quantité supplémentaire d'aluminium dans le revêtement final et parachever le comblement des interstices résiduels entre les grains de poudre déposés.

[0030] Suivant une variante, l'invention consiste à déposer, à la surface d'un superalliage, une poudre d'alliage agglomérée contenant au moins du chrome, de l'aluminium, un élément actif et au moins un métal précieux de la mine du platine et à combler la porosité ouverte du dépôt de poudre agglomérée par un traitement d'aluminisation.

[0031] Le dépôt de la poudre d'alliage peut être effectué par une technique électrophorétique ou par une technique de peinture avec un liant thermodégradable ou volatil.

[0032] L'élément actif est choisi dans le groupe constitué de l'Yttrium, des terres rares Ytriques ou lanthaniques tel que Zr, Hf, La, Ce.

[0033] L'élément de la mine du platine est choisi dans le groupe constitué du platine, du palladium, du Rhodium, du Ruthénium, de l'Osmium, de l'Iridium et des combinaisons de ces métaux.

[0034] Selon l'invention, le procédé de réalisation d'un revêtement protecteur contre l'oxydation à haute température et la corrosion à chaud de pièces en superalliages, est caractérisé en ce qu'il consiste :

- dans une première étape, à effectuer sur la pièce à revêtir un premier dépôt d'un alliage pulvérulent contenant au moins du chrome, de l'aluminium et un élément actif et comportant une porosité résiduelle ouverte,
- dans une deuxième étape, à combler la porosité résiduelle ouverte du premier dépôt pulvérulent par un deuxième dépôt électrolytique métallique contenant au moins un élément de la mine du platine,
- dans une troisième étape, à effectuer un traitement thermique permettant d'assurer l'interdiffusion entre le premier dépôt pulvérulent et le deuxième dépôt électrolytique.

L'invention concerne aussi un revêtement protecteur obtenu par ce procédé de réalisation et une pièce en

superalliage comportant ce revêtement protecteur.

[0035] Avantageusement, le revêtement protecteur peut être utilisé comme sous couche de barrière thermique d'une pièce en superalliage.

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, des schémas montrant l'évolution de la structure du revêtement obtenu au cours des différentes étapes du procédé, selon l'invention,
- la figure 2, un tableau indiquant des exemples de compositions d'une poudre d'alliage de type MCrAlY pouvant être utilisées pour la réalisation du revêtement, selon l'invention,
- les figures 3 et 4, illustrent respectivement sous forme d'un tableau et de courbes, un exemple de répartition (en pourcentages atomiques), dans l'épaisseur du revêtement, des principaux éléments du revêtement, selon l'invention.

[0036] L'élaboration du revêtement selon l'invention comprend plusieurs étapes successives décrites ci-après en liaison avec la figure 1.

[0037] Le revêtement est déposé sur un échantillon 10 ou une pièce en superalliage à base de nickel ou de cobalt, équiaxe, à solidification dirigée ou bien monocristallin, tenant lieu de substrat, tels que par exemple et de manière non limitative les superalliage connus sous les dénominations : IN100, DS200, DS186, MAR M 247, DS247, MAR M 509, René 77, René 125, HS31, X40, AM1, AM3.

[0038] La première étape 1 du procédé de réalisation du revêtement consiste à réaliser à la surface de l'échantillon 10 ou de la pièce à revêtir un premier dépôt 11 d'alliage formé par l'agglomération de grains de poudre quasi-sphériques, et présentant une porosité résiduelle composée pour l'essentiel de l'espace laissé entre les grains de ladite poudre. La poudre d'alliage utilisée est de type MCrAlY et sa composition est la suivante :

M est un métal de base Ni et/ou Co et/ou Fe,
Cr : entre 10 et 40 % massique
Al : entre 2 et 25 % massique
Y : entre 0 et 2,5 % massique

[0039] On pourra utiliser préférentiellement des poudres dont la composition en pourcentages massiques est reproduite dans le tableau de la figure 2.

[0040] Des variantes dans la composition de ces poudres peuvent survenir sans sortir du cadre de cette invention, tel que par exemple le remplacement de tout ou partie de l'élément actif Y par un ou plusieurs autres éléments actifs pris dans la liste suivante : Zr, Hf, La, Ce

et plus généralement les terres rares yttriques ou lanthanidiques.

[0041] La granulométrie de la poudre peut être comprise entre 2 et 100 micromètres, préférentiellement entre 4 et 15 μm . Il est particulièrement avantageux d'utiliser une granulométrie de poudre fine, car elle permettra d'une part de limiter la rugosité de surface finale du revêtement et d'autre part de limiter la taille des porosités résiduelles après l'étape de dépôt électrophorétique. Le risque de persistance de porosité dans le revêtement après son étape finale d'élaboration se trouve diminué d'autant.

[0042] Ce premier dépôt peut être réalisé en utilisant par exemple une technique de peinture avec liant thermodégradable ou volatil, ou avantageusement une technique électrophorétique.

[0043] La technique électrophorétique consiste à réaliser un squelette poreux de poudres métalliques en immergeant les pièces à revêtir dans une solution isolante contenant en suspension les poudres à déposer. L'homogénéité de la suspension est assurée par agitation, ce qui permet d'éviter la sédimentation des particules au fond de la cuve d'électrophorèse. Les pièces à revêtir sont positionnées et polarisées en cathode. L'anode est constituée d'une électrode de forme disposée en face et/ou autour de la pièce à revêtir, afin d'obtenir une répartition homogène du champ électrique au voisinage de la pièce, et ainsi des épaisseurs de dépôt régulières. Les particules métalliques sont chargées électriquement dans le champ électrostatique et migrent rapidement vers la surface de la pièce où elles s'agglomèrent par l'attraction Coulombienne. Les parties à ne pas revêtir sont protégées par des montages de masquage réalisés en matériaux chimiquement compatibles avec le bain d'électrophorèse. Le maintien des pièces dans la cuve et les connections électriques des pièces sont également assurées par le montage comprenant le ou les masques. La différence de potentiel appliquée entre anode et cathode, assurant la migration des particules métalliques, est comprise entre 200 et 500 V. La durée de dépôt est comprise entre 1 seconde et 1 minute (typiquement moins de 10 secondes) selon la granulométrie des poudres à déposer, et l'épaisseur de dépôt recherchée.

[0044] Le revêtement déposé est non dense, mais aisément manipulable tel que représenté sur la figure 1. Les épaisseurs de revêtement peuvent être comprises à ce stade entre 20 et 200 μm , préférentiellement entre 30 et 60 μm . Selon la densité et la granulométrie de la poudre utilisée, cela correspond à une masse d'alliage déposée comprise entre 10 et 100 mg/cm^2 , préférentiellement entre 20 et 60 mg/cm^2 .

[0045] La technique électrophorétique est particulièrement bien adaptée à la première étape du procédé selon l'invention puisque :

Elle met en oeuvre un équipement simple et peu onéreux,

Elle assure un dépôt homogène, y compris sur des pièces de forme complexe,
 La faible durée du dépôt autorise une cadence élevée en production automatisée, ce qui réduit le prix de revient de cette première étape,
 Le rendement de dépôt (masse de poudre déposée sur masse de poudre utilisée) est voisin de 100 %, contrairement aux techniques classiques de dépôt à partir de poudre (projection thermique par exemple), ce qui est économiquement très attractif.

[0046] La deuxième étape 2 du procédé de réalisation du revêtement est une étape de dépôt électrolytique d'un alliage métallique contenant au moins un métal de la mine du platine. Préférentiellement cet alliage de la mine du platine est choisi parmi le platine pur ou un alliage platine-rhodium, ou encore un alliage palladium-nickel. L'échantillon ou la pièce ayant préalablement subi l'étape 1 du procédé est immergé dans un bain de dépôt électrolytique du métal ou de l'alliage choisi. Un système d'anode et/ou de voleurs de courant, est disposé autour de l'échantillon ou de la pièce à revêtir de façon que la répartition des densités de courant soit homogène en tout point de la pièce, ceci en utilisant le savoir-faire de l'homme de l'art en galvanoplastie. La densité de courant cathodique à appliquer est choisie, en fonction des paramètres de fonctionnement du bain utilisé. Cette densité de courant est suffisamment faible, afin de permettre la pénétration du dépôt électrolytique dans tous les interstices laissés entre les grains de poudre déposés lors de l'étape 1. La durée de l'électrolyse est ajustée de façon à ce que la masse de métal précieux déposé soit comprise entre 5 et 70 %, préférentiellement entre 20 et 50%, de la masse totale des dépôts effectués au cours des étapes 1 et 2.

[0047] A la fin de l'étape 2, le revêtement 12 obtenu est composé de la juxtaposition de la poudre de MCrAlY et de l'alliage métallique contenant au moins un métal de la mine du platine.

[0048] La troisième étape 3 est un recuit ayant pour but l'interdiffusion entre les grains de poudre de MCrAlY et l'alliage métallique contenant au moins un métal de la mine de platine électrodéposé. Ce recuit doit impérativement être réalisé sous atmosphère neutre (argon par exemple), réductrice (hydrogène par exemple), ou sous un vide meilleur que 10^{-4} Torr. La température et la durée du recuit sont fonction :

- Du superalliage substrat,
- De la composition de la poudre MCrAlY,
- De la granulométrie de la poudre de MCrAlY,
- De la composition de l'alliage métallique électrodéposé,
- De l'éventualité d'un traitement ultérieur défini dans une étape 4 décrite ci-dessous.

[0049] La température du recuit peut être comprise entre 750 et 1250°C et sa durée entre 15 minutes et 48

heures (préférentiellement entre 2 et 16 h). Dans le cas où aucun traitement ultérieur n'est prévu, il est nécessaire que le recuit ferme complètement la porosité résiduelle du revêtement et que l'interdiffusion entre les grains de poudre de MCrAlY et le dépôt de l'alliage métallique électrodéposé soit complète. Il est alors nécessaire d'appliquer les températures de recuit les plus élevées et/ou les durées de recuit les plus longues. Dans le cas où un traitement ultérieur décrit dans l'étape 4 ci-dessous est prévu, la densification du revêtement et l'interdiffusion entre les grains de poudre de MCrAlY et le dépôt de l'alliage métallique électrodéposé est en partie assurée par l'étape 4. Les températures et/ou les durées de recuit peuvent alors être plus faibles.

[0050] L'étape 4 du procédé selon l'invention est facultative. Elle consiste en une aluminisation du revêtement selon les procédés classiques connus de l'homme de l'art. A cet effet, il est possible d'utiliser une aluminisation en phase vapeur ou une aluminisation par application de peinture aluminisante. Il est également possible d'appliquer des techniques d'aluminisation en caisse.

[0051] Cette quatrième étape permet d'enrichir en aluminium la surface externe du revêtement, et de prolonger ainsi la durée de vie de ce revêtement en condition d'oxydation à haute température. Cette quatrième étape permet également de parachever le comblement des interstices laissés entre les grains de poudre déposés lors de la première étape.

[0052] Suivant une variante du procédé de réalisation d'un revêtement protecteur, le premier dépôt réalisé dans l'étape 1 est effectué à partir d'une poudre d'alliage de type MCrAlY contenant en outre un ou plusieurs métaux de la mine du platine.

[0053] L'adjonction d'un ou plusieurs métaux de la mine du platine peut être réalisée de différents manières. Il est possible de réaliser de manière directe des poudres dont la composition correspond à la formule $MCrAlY + MP$ où MP est un métal de la mine du platine ou un alliage de ceux-ci. Les techniques de fabrication de telles poudres sont celles correspondant à l'état de l'art en métallurgie des poudres. Il s'agit, de manière exhaustive, de la coulée de l'alliage suivie d'une étape d'atomisation par arc ou par électrode tournante. Il est également possible d'utiliser des poudres de MCrAlY conventionnelles, ayant subi un traitement de surface ultérieur de façon à déposer à la périphérie des grains un alliage contenant le métal de la mine du platine MP. Ce traitement de surface ultérieur peut être par exemple un dépôt chimique autocatalytique ou non, un dépôt électrolytique, un dépôt de type PVD ou CVD organométallique. Les poudres de type MCrAlY + MP sont caractérisées en outre par la teneur en métal de la mine du platine MP. Dans le cadre de l'invention, le métal de la mine du platine MP peut représenter entre 2 et 60% en masse (préférentiellement entre 20 et 50%) par rapport à la masse totale de la poudre.

[0054] Ce premier dépôt est alors directement suivi

par un dépôt d'aluminisation du revêtement conformément à l'étape 4 du procédé, les étapes 2 et 3 étant omises. Dans ce cas, pour le dépôt d'aluminisation, seules les techniques d'aluminisation en phase vapeur ou par application de peinture aluminisante peuvent être utilisées. Les techniques d'aluminisation en caisse ne sont pas possibles car le frottement des poudres de ciment d'aluminisation sur un dépôt pulvérulent directement issu de l'étape 1 et non encore consolidé risque de détruire la couche poreuse.

Exemple 1

[0055] Le revêtement est réalisé sur un échantillon en forme de plaquettes de dimensions 20 x 30 x 2 mm³ en alliage DS200+Hf. Cet échantillon a subi un premier dépôt électrophorétique à partir d'une poudre d'alliage Co-NiCrAlY dont la composition est donnée dans le tableau représenté à la figure 2. La granulométrie de la poudre est centrée sur 15 µm environ. La quantité de poudre déposée correspond à une prise de masse de 15mg/cm². Cet échantillon a subi ensuite un deuxième dépôt électrolytique d'alliage Pd-20% massique Ni. La densité de courant employée pour ce deuxième dépôt est de 1 A/dm² pour une durée de 45 minutes environ. La quantité d'alliage de palladium déposé ainsi est de 8mg/cm² environ (soit 35 % environ de la masse métallique déposée au total durant ces deux premières étapes). Dans une troisième étape, un recuit de diffusion sous vide secondaire de deux heures à 850°C a été effectué. Enfin, dans une quatrième étape, une aluminisation en phase vapeur employant un ciment d'alliage Cr-30% massique Al, et un activateur de type NH₄F a été réalisée à 1100°C durant 10h. Le revêtement obtenu est dense, monophasé d'épaisseur totale 80µm environ. Il est composé essentiellement d'une phase β(Ni,Co) Al contenant en solution solide du chrome, du palladium et de l'yttrium. Les figures 3 et 4 illustrent la répartition des principaux éléments dans l'épaisseur du revêtement. Les pourcentages atomiques ont été déterminés par analyse à la microsonde électronique. L'yttrium ne peut être valablement détecté par ce type de mesure mais est détecté au microscope électronique à plus fort grandissement. Les figures 3 et 4 montrent que la composition du revêtement varie peu dans son épaisseur et en particulier que le métal de la mine du platine est présent en quantité notable dans toute l'épaisseur du revêtement.

Exemple 2

[0056] On procède comme dans l'exemple 1 sauf durant l'étape de dépôt électrolytique où la quantité d'alliage de palladium déposée correspond à 12 mg/cm² en augmentant la durée du dépôt électrolytique en proportion. La masse de l'alliage de palladium correspond alors à 44% environ de la masse métallique déposée au total durant les deux opérations de dépôt. La structure

du revêtement obtenu est identique à celle de l'exemple 1 mais la quantité de palladium est plus importante (15% atomique en moyenne).

Revendications

1. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur contre l'oxydation à haute température et la corrosion à chaud de pièces en superalliages, caractérisé en ce qu'il consiste :

- dans une première étape, à effectuer sur la pièce à revêtir un premier dépôt d'un alliage pulvérulent contenant au moins du chrome, de l'aluminium et un élément actif et comportant une porosité résiduelle ouverte,
- dans une deuxième étape, à combler la porosité résiduelle ouverte du premier dépôt pulvérulent par un deuxième dépôt électrolytique métallique contenant au moins un métal de la mine du platine,
- dans une troisième étape, à effectuer un traitement thermique permettant d'assurer l'interdiffusion entre le premier dépôt pulvérulent et le deuxième dépôt électrolytique.

2. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une quatrième étape consistant à effectuer une aluminisation du revêtement obtenu dans l'étape 3 de manière à enrichir ce revêtement en aluminium et à parachever le comblement de sa porosité.

3. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le métal de la mine du platine déposé dans la deuxième étape est en proportion comprise entre 5 et 70% en masse par rapport à la masse totale des dépôts effectués dans les deux premières étapes.

4. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le traitement thermique de la troisième étape est effectué à une température comprise entre 750 et 1250°C pendant une durée comprise entre 15 minutes et 48 heures.

5. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur contre l'oxydation à haute température et la corrosion à chaud de pièces en superalliages, caractérisé en ce qu'il consiste :

- dans une première étape, à effectuer sur la pièce-

ce à revêtir un premier dépôt d'un alliage pulvérulent contenant au moins du chrome, de l'aluminium, et un élément actif, et au moins un métal de la mine du platine et comportant une porosité résiduelle ouverte,

5

- dans une deuxième étape, à effectuer une aluminisation du revêtement obtenu dans l'étape 1 de manière à enrichir ce revêtement en aluminium et à combler la porosité résiduelle ouverte du premier dépôt pulvérulent.

10

6. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon la revendication 5, caractérisé en ce que le métal de la mine du platine est en proportion comprise entre 2 et 60% en masse par rapport à la masse totale de la poudre.

15

7. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt d'un alliage pulvérulent est effectué par une technique électrophorétique.

20

8. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le dépôt d'un alliage pulvérulent est effectué par une technique de peinture comportant un liant thermodégradable ou volatil.

25

30

9. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément actif de l'alliage pulvérulent est choisi dans le groupe constitué de l'Yttrium, des terres rares Ytriques et des terres rares lanthanidiques.

35

10. Procédé de réalisation d'un revêtement protecteur selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'élément de la mine du platine est choisi dans le groupe constitué du Platine, du Palladium, du Rhodium, du Ruthénium, de l'Osmium, de l'Iridium, et des combinaisons de ces métaux.

40

11. Revêtement protecteur obtenu par le procédé de réalisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comporte au moins les éléments Cr, Al, un élément actif et un métal de la mine du Platine, tous ces éléments coexistant dans toute l'épaisseur du revêtement.

45

50

12. Revêtement protecteur obtenu par le procédé de réalisation selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il comporte au moins les éléments Cr, Al, un élément actif et un métal de la mine du Platine, tous ces éléments coexistant dans toute l'épaisseur du revêtement.

55

13. Revêtement protecteur selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il est utilisé comme sous-couche de barrière thermique d'une pièce en superalliage.

14. Pièce en superalliage, caractérisée en ce qu'elle comporte un revêtement protecteur selon l'une des revendications 11 ou 12.

Claims

1. A process for making a coating for protecting super-alloy articles against high-temperature oxidation and hot corrosion, characterised in that it comprises:

in a first step, making on the article to be coated a first deposition of a powder alloy containing at least chromium, aluminium and an active element and having a residual open porosity;

in a second step, filling the residual open porosity of the first powder deposit by a metallic electrolytic second deposit containing at least one platinum group metal, and

in a third step, carrying out a heat treatment permitting interdiffusion between the first powder deposit and the second electrolytic deposit.

2. A process for making a protective coating according to claim 1, characterised in that it also comprises a fourth step comprising aluminising the coating obtained in step 3 so as to enrich the aluminium content of the coating and complete the filling of its porosity.

3. A process according to claim 1 or claim 2, characterised in that the platinum group metal deposited in the second step is in a proportion of between 5 and 70 wt. % of the total weight of the deposits made in the first two steps.

45

4. A process according to any of claims 1 to 3, characterised in that the heat treatment of step 3 is carried out at a temperature between 750 and 1250°C for a period between 15 minutes and 48 hours.

50

5. A process for making a coating for protecting super-alloy articles against high-temperature oxidation and hot corrosion, characterised in that it comprises:

in a first step, making on the article to be coated a first deposit of a powder alloy containing at least chromium, aluminium, an active element and at least one metal of the platinum group

and having a residual open porosity, and

in a second step aluminising the coating obtained in step 1 so as to enrich the aluminium content of the coating and fill the residual open porosity of the first powder deposit.

6. A process according to claim 5, characterised in that the platinum group metal is in a proportion between 2 and 60 wt.% of the total powder weight.
7. A process according to any of the previous claims, characterised in that the powder alloy is deposited electrophoretically.
8. A process according to any of claims 1 to 6, characterised in that the powder alloy is deposited by a painting technique comprising a thermodegradable or volatile binder.
9. A process according to any of the previous claims, characterised in that the active element of the powder alloy is chosen from the group consisting of yttrium, yttrium rare earths and lanthanide rare earths.
10. A process according to any of the previous claims, characterised in that the platinum group element is chosen from the group consisting of platinum, palladium, rhodium, ruthenium, osmium, iridium and combinations of these metals.
11. A protective coating prepared by the process according to any of claims 1 to 4, characterised in that it comprises at least the elements Cr and Al, an active element and a platinum group metal, all these elements coexisting throughout the thickness of the coating.
12. A protective coating prepared by the process according to claim 5 or claim 6, characterised in that it comprises at least the elements Cr, Al, an active element and a metal of the platinum group, all these elements coexisting throughout the thickness of the coating.
13. A coating according to claim 11 or claim 12, characterised in that it is used as a heat barrier underlayer on a superalloy article.
14. A superalloy article, characterised in that it comprises a protective coating according to claim 11 or claim 12.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschich-

tung gegen Oxidation bei hohen Temperaturen und gegen Hitzekorrosion an Bauteilen aus Superlegierungen,

dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht:

- in einem ersten Verfahrensschritt auf dem zu beschichtenden Bauteil einen ersten Überzug einer feinpulverigen Legierung, die mindestens Chrom, Aluminium und ein aktives Element enthält und eine offene Restporosität aufweist, aufzubringen,
- in einem zweiten Verfahrensschritt die offenen Restporen des ersten feinpulverigen Überzugs mit einem zweiten, elektrolytischen, metallischen Überzug, der mindestens ein Platin (gruppen)erz-Metall enthält, geschlossen werden,
- in einem dritten Verfahrensschritt eine Wärmebehandlung durchzuführen, durch die das Ineinander-Diffundieren des ersten feinpulverigen Überzugs und des zweiten, elektrolytischen Überzugs gewährleistet wird.

2. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** es ferner einen vierten Verfahrensschritt beinhaltet, der darin besteht, ein Aluminieren des in dem dritten Verfahrensschritt erzielten Überzugs dergestalt durchzuführen, daß dieser Überzug mit Aluminium angereichert wird und das Schließen seiner Poren vollendet wird.

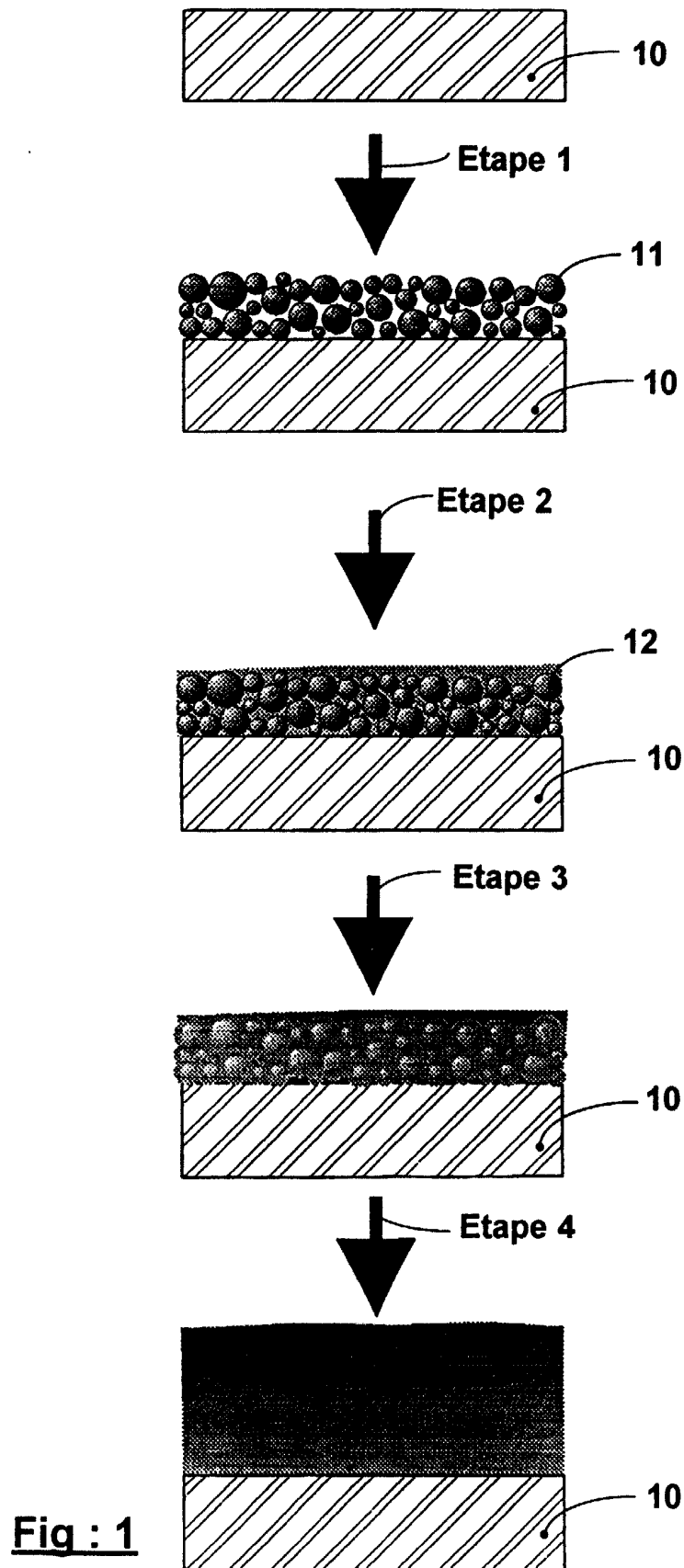
3. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Platingruppen(erz)-Metall, das im zweiten Verfahrensschritt aufgebracht wird, in einem Masseverhältnis von 5 bis 70 % zur Gesamtmasse der in den beiden ersten Verfahrensschritten hergestellten Überzüge steht.

4. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wärmebehandlung des dritten Verfahrensschritts bei einer Temperatur von 750 bis 1250 °C und über eine Zeitdauer von 15 Minuten bis 48 Stunden durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung gegen Oxidation bei hohen Temperaturen und gegen Hitzekorrosion an Bauteilen aus Superlegierungen, **dadurch gekennzeichnet, daß** es darin besteht:

- in einem ersten Verfahrensschritt auf dem zu beschichtenden Bauteil einen ersten Überzug einer feinpulverigen Legierung, die mindestens Chrom, Aluminium und ein aktives Element so-

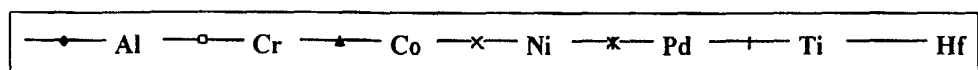
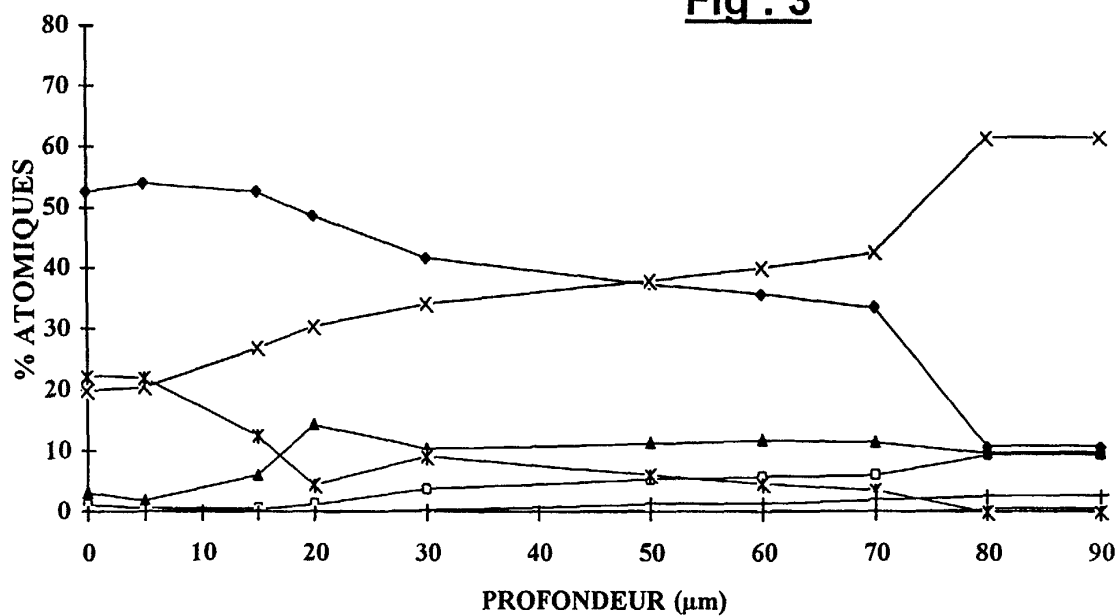
- wie mindestens ein Platingruppen(erb)-Metall enthält und eine offene Restporosität aufweist, aufzubringen,
- in einem zweiten Verfahrensschritt ein Aluminieren des in dem ersten Verfahrensschritt erzielten Überzugs dergestalt durchzuführen, daß dieser Überzug mit Aluminium angereichert wird und die offenen Restporen des ersten feinpulverigen Überzugs geschlossen werden.
6. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Platingruppen(erb)-Metall in einem Masseverhältnis von 2 bis 60 % zur Gesamtmasse des Pulvers steht.
7. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Überzug aus einer feinpulverigen Legierung durch eine Elektrophorese-Technik hergestellt wird.
8. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Überzug aus einer feinpulverigen Legierung durch eine Anstrich-Technik mit einem durch Wärme abbaubaren oder flüchtigen Binder hergestellt wird.
9. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das aktive Element der feinpulverigen Legierung aus einer Gruppe gewählt wird, die Yttrium, seltene Yttererden und seltene Lanthaniden umfaßt.
10. Verfahren zur Herstellung einer Schutzbeschichtung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Platingruppen(erb)-Metall aus einer Gruppe gewählt wird, die Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, Iridium sowie Verbindungen dieser Metalle umfaßt.
11. Schutzbeschichtung, die mit dem Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 hergestellt ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens die Elemente Cr, Al, ein aktives Element und ein Platingruppen(erb)-Metall enthält, wobei diese Elemente alle in der gesamten Dicke der Beschichtung zusammen vorhanden sind.
12. Schutzbeschichtung, die mit dem Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6 hergestellt ist, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie mindestens die Elemente Cr, Al, ein aktives Element und ein Platingruppen(erb)-Metall enthält, wobei diese Elemente alle in der gesamten Dicke der Beschichtung zusammen vorhanden sind.
13. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie als Wärmesperr-Unterschicht für ein Bauteil aus Superlegierung verwendet wird.
14. Bauteil aus Superlegierung, **dadurch gekennzeichnet, daß** es eine Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 11 oder 12 aufweist.



Dénomination % massique	Ni	Co	Cr	Al	Y	Autres
1) NiCoCrAlY	base	23,0	20,0	8,5	0,60	--
2) CoNiCrAlY+Ta	9,8	base	23,8	7,3	0,55	Ta 4,9
3) NiCoCrAlY+Ta	base	23,0	20,0	8,5	0,60	Ta 4,0
4) NiCrAlY	base	--	22,0	10,0	1,00	--

Fig : 2

Profondeur μm	Al	Cr	Co	Ni	Pd	Ti	Hf
0	52,8	1,2	3,3	19,9	22,2	0	0
5	54,2	0,8	2	20,8	22,2	0	0
15	52,8	0,6	6,2	27,2	12,7	0	0
20	48,8	1,4	14,6	30,6	4,6	0	0
30	41,8	3,8	10,5	34,3	9,2	0,4	0
50	37,5	5,3	11,3	38	6,1	1,4	0
60	35,7	5,7	11,8	40	4,6	1,4	0
70	33,7	6	11,4	42,8	3,6	2	0
80	10,8	9,4	9,9	61,7	0	2,7	0,6
90	10,8	9,4	9,9	61,7	0	2,7	0,6

Fig : 3**Fig : 4**