



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2004/03/18
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2004/10/02
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/11/15
(30) Priorité/Priority: 2003/04/02 (FR0304104)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C23C 16/12* (2006.01),
C23C 10/08 (2006.01), *C23C 10/14* (2006.01),
C23C 10/48 (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BACOS, MARIE-PIERRE, FR;
JOSSO, PIERRE, FR;
NAVEOS, SERGE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
ONERA (OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE
RECHERCHES AEROSPATIALES), FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : PROCÉDE POUR FORMER SUR UN METAL UN REVETEMENT PROTECTEUR CONTENANT DE
L'ALUMINIUM ET DU ZIRCONIUM

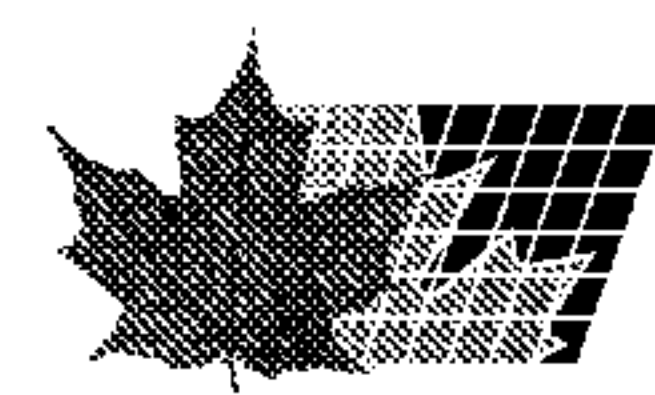
(54) Title: PROCEDURE OF FORMING ON A METAL A PROTECTIVE COATING THAT CONTAINS ALUMINUM AND
ZIRCONIUM

(57) **Abrégé/Abstract:**

Il s'agit d'un perfectionnement du procédé d'aluminisation, ou cémentation activée, dans lequel un ciment donneur contenant de l'aluminium est attaqué, à température élevée et en atmosphère neutre ou réductrice, par un halogénure d'ammonium gazeux pour former un halogénure d'aluminium gazeux, lequel se décompose au contact d'un substrat à base de nickel en y déposant de l'aluminium métallique.

Selon l'invention, l'halogénure d'ammonium est remplacé au moins en partie par un halogénure de zirconium, conduisant à l'inclusion de zirconium dans le dépôt.

Amélioration de la protection des pièces chaudes de moteurs d'avions en superalliage à base de nickel.



Abrégé

Il s'agit d'un perfectionnement du procédé d'aluminisation, ou cémentation activée, dans lequel un ciment donneur contenant de l'aluminium est attaqué, à température élevée et en atmosphère neutre ou réductrice, par un halogénure d'ammonium gazeux pour former un halogénure d'aluminium gazeux, lequel se décompose au contact d'un substrat à base de nickel en y déposant de l'aluminium métallique.

Selon l'invention, l'halogénure d'ammonium est remplacé au moins en partie par un halogénure de zirconium, conduisant à l'inclusion de zirconium dans le dépôt.

Amélioration de la protection des pièces chaudes de moteurs d'avions en superalliage à base de nickel.

Procédé pour former sur un métal un revêtement protecteur contenant de l'aluminium et du zirconium

5

L'invention concerne un procédé pour former sur la surface d'un substrat métallique un revêtement protecteur contenant de l'aluminium, dans lequel on met en contact ledit substrat et un précurseur non gazeux contenant de l'aluminium, à une
10 température élevée, avec une atmosphère contenant un gaz actif qui réagit avec le précurseur pour former un composé d'aluminium gazeux, lequel se décompose au contact du substrat en y déposant de l'aluminium métallique.

15

Un tel procédé, connu sous le nom d'aluminisation, ou cémentation activée, est décrit dans FR 1433497 A. Il est utilisé pour la réalisation par diffusion de revêtements en alliage de type Ni-Al servant de couche intermédiaire entre le substrat en superalliage à base de nickel des pièces chaudes
20 de moteurs d'avions et la barrière de protection thermique de ce substrat, permettant d'améliorer aussi bien la tenue de la barrière sur le substrat que la capacité de ce dernier à conserver des caractéristiques d'usage en cas de dégradation de la barrière thermique.

25

Ce procédé connu se déroule en régime statique. Le substrat et un ciment contenant de l'aluminium sont enfermés dans une boîte semi-étanche, celle-ci limitant fortement les échanges gazeux avec l'atmosphère extérieure. Durant le traitement,
30 température et pression sont maintenues constantes. Il s'instaure ainsi, durant le processus de dépôt, un régime quasi-stationnaire et des conditions de proche équilibre sont obtenues entre ciment et phase gazeuse d'une part, phase gazeuse et substrat d'autre part.

35

Pour aluminiser un substrat à base de nickel on choisit un ciment donneur à base de chrome, où l'activité de Al est plus grande que dans le nickel à concentration en aluminium égale.

Le revêtement obtenu est constitué essentiellement par la phase β -NiAl de structure cubique simple. Cette phase possède un large domaine de non stoechiométrie allant de NiAl⁽⁺⁾ (57 % en atomes) à NiAl⁽⁻⁾ (37 % en atomes). Cette phase est
 5 aluminiforme et ne donne pas lieu à une diffusion prépondérante de Al ou de Ni.

Au cours de l'aluminisation il s'instaure un processus cyclique de dépôt d'aluminium se poursuivant continuellement
 10 jusqu'à ce que l'activité en aluminium de la surface du substrat devienne égale à celle imposée par le ciment.

Le processus d'aluminisation d'un substrat se décompose en quatre étapes:

- 15 1. formation à partir du ciment d'une phase gazeuse assurant le transport de l'aluminium,
2. transport de cette phase gazeuse vers le substrat à revêtir,
3. réactions de dismutation et de réduction à la surface du
 20 substrat avec libération d'aluminium,
4. diffusion solide de l'aluminium déposé dans le substrat tendant à diminuer son activité en surface.

La vitesse globale de ce processus à quatre étapes consécutives est gouvernée par la vitesse de l'étape la plus lente. Le
 25 procédé s'effectue en enceinte semi-étanche, où les échanges gazeux avec l'extérieur sont très limités. On peut admettre que les vitesses des réactions chimiques aux interfaces gaz-solide sont très élevées par rapport à celles des mécanismes de diffusion. Ainsi la cinétique globale de ce processus est
 30 gouvernée par l'importance relative de la diffusion dans la phase gazeuse et de la diffusion solide dans le revêtement en cours d'élaboration.

En premier, pour que tout ce processus ait lieu il faut que
 35 l'atmosphère dans laquelle le dépôt se forme n'interagisse pas avec ses mécanismes de formation. C'est pourquoi le gaz de couverture sera soit neutre (argon) soit réducteur (hydrogène). De même, pour qu'un transport en phase gazeuse de l'aluminium ait lieu il faut que cet élément soit présent dans

l'atmosphère. Cette présence est assurée par une molécule appelée "activateur". Son action est simple: l'activateur corrode le ciment donneur pour former un halogénure d'aluminium gazeux. L'agent corrosif (un acide halogéné) est renouvelé à chaque dismutation sur le substrat receveur.

Dès lors l'activateur choisi doit être gazeux à la température du revêtement et ne doit pas produire de polluants. C'est pour cette raison que les activateurs généralement utilisés sont le chlorure d'ammonium NH_4Cl , le fluorure d'ammonium NH_4F et le bifluorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{F}, \text{HF}$. En présence d'hydrogène ou sous gaz neutre et à température élevée, ces molécules se décomposent selon



où X représente Cl ou F.

La température de vaporisation dépend de la nature du sel halogéné choisi. Par exemple, elle est de 340°C pour le chlorure d'ammonium. Dans le procédé connu, l'activateur n'est utilisé que pour transporter en toute sécurité un acide halogéné dans le réacteur où le dépôt doit être effectué, c'est à dire la boîte semi-étanche. Le cation lié à cet halogène (ici l'ammonium) est par voie de conséquence inutile.

Par ailleurs, divers travaux ont montré l'effet favorable du zirconium sur l'adhérence d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique, que cette couche soit formée par exposition à l'air à haute température ou par dépôt d'une barrière thermique. Cependant aucun procédé utilisable industriellement n'a été proposé pour introduire cet élément dans un revêtement protecteur contenant de l'aluminium.

Le but de l'invention est d'aménager à cet effet le procédé connu décrit plus haut.

35

L'invention vise notamment un procédé du genre défini en introduction, et prévoit que ladite atmosphère contient un composé gazeux d'un métal modificateur qui se décompose au

contact du substrat en y déposant ledit métal modificateur, simultanément au dépôt d'aluminium.

Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou de substitution, sont énoncées ci-après:

- Ledit métal modificateur est choisi parmi le zirconium, le hafnium et l'yttrium.

10 - Ledit gaz actif est constitué au moins en partie par ledit composé gazeux.

- Ledit gaz actif est constitué exclusivement par ledit composé gazeux.

15

- Ledit gaz actif contient en outre au moins un composé d'ammonium.

20 - Ledit gaz actif et/ou ledit composé gazeux sont formés par vaporisation d'au moins une substance solide à température ambiante, mélangée audit précurseur.

25 - Le substrat contient au moins un élément qui se combine avec l'aluminium pour former dans le revêtement un composé intermétallique dans lequel l'aluminium est partiellement substitué par le métal modificateur.

- Ledit élément du substrat est le nickel et ledit composé intermétallique est β -NiAl.

30

- Le substrat est en superalliage à base de nickel.

- Ledit gaz actif et/ou ledit composé gazeux contiennent au moins un halogène.

35

- Ledit composé gazeux est au moins un composé choisi parmi $ZrCl_4$, $ZrOCl_2$ et $(NH_4)_2ZrF_6$.

- Ledit gaz actif contient au moins un composé choisi parmi NH_4Cl , NH_4F et $\text{NH}_4\text{F}, \text{HF}$.
- Ledit précurseur est un alliage d'aluminium et de chrome.
- Le substrat et le précurseur sont distants l'un de l'autre.
- Le substrat est disposé au-dessus du précurseur.
- Le substrat et le précurseur sont disposés dans une enceinte n'autorisant que des échanges limités avec l'extérieur.
- Ladite atmosphère est formée, outre le gaz actif et le composé gazeux, d'un gaz inerte ou réducteur et de préférence
10 d'hydrogène.
- L'élément modificateur est contenu dans ledit revêtement protecteur en une concentration massique inférieure à 0,5 %.
- Ladite concentration massique est comprise entre 500 et 1000 ppm et de préférence d'environ 800 ppm.
- Ladite température élevée est comprise entre 950 et 1200 °C et de préférence d'environ 1080 °C.

Ainsi, selon un aspect de l'invention, celle-ci vise un procédé pour former sur la surface d'un superalliage à base de nickel un revêtement protecteur contenant de l'aluminium, dans lequel on met en contact ledit superalliage et un précurseur non
20 gazeux contenant de l'aluminium, à une température élevée, avec une atmosphère contenant un gaz actif qui réagit avec le précurseur pour former un composé d'aluminium gazeux, lequel se décompose au contact du superalliage en y déposant de l'aluminium métallique, caractérisé en ce que ladite atmosphère contient un composé gazeux d'un métal modificateur qui se décompose au contact du

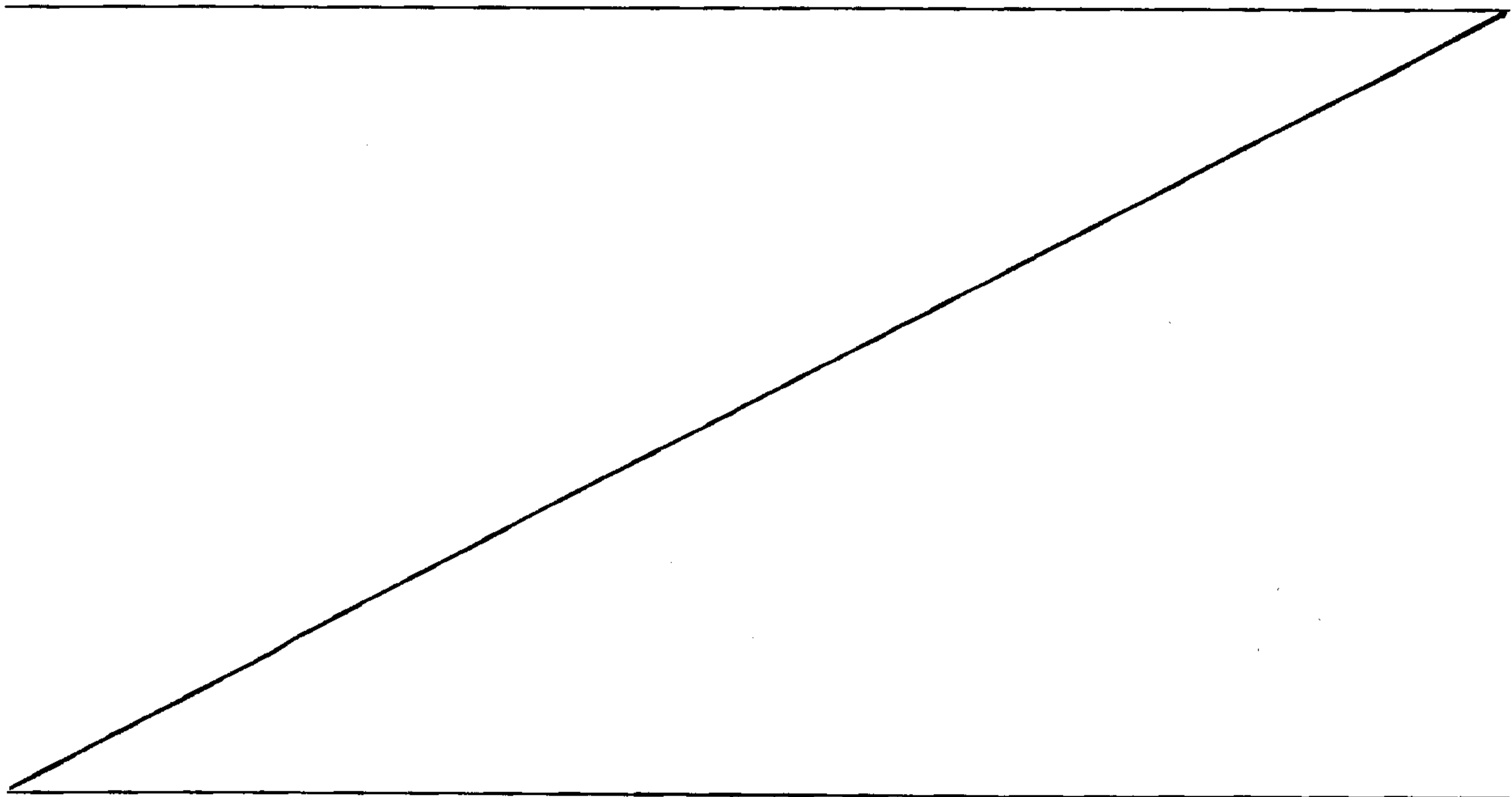
5a

superalliage en y déposant ledit métal modificateur, simultanément au dépôt d'aluminium, dans lequel le composé gazeux du métal modificateur est de l'oxychlorure de zirconium de telle sorte que du zirconium métallique se dépose simultanément au dépôt d'aluminium.

Les caractéristiques et avantages de l'invention seront exposés plus en détail dans la description ci-après, en se référant aux dessins annexés.

Les figures 1 et 2 sont des graphiques montrant la répartition du zirconium dans des revêtements obtenus par le procédé selon
10 l'invention.

Dans le procédé selon l'invention, l'halogénure d'ammonium du procédé connu est remplacé au moins en partie par un composé de l'élément que l'on souhaite voir présent dans le dépôt à l'état de traces, notamment un composé de zirconium.



Parmi les sels de zirconium susceptibles de jouer le rôle d'un activateur, on trouve le chlorure de zirconium $ZrCl_4$, l'oxychlorure de zirconium $ZrOCl_2$ et le fluozirconate d'ammonium $(NH_4)_2ZrF_6$, cette liste n'étant pas limitative. Tous ces sels
5 présentent l'avantage d'être gazeux au-delà de 250 °C. Pour des raisons de commodité et de sécurité il est avantageux d'utiliser l'oxychlorure de zirconium.

Le principe du dépôt reste identique à celui du procédé
10 antérieur: une boîte semi-étanche en alliage nickel-chrome ou en acier réfractaire de type NCD 16 contient du ciment sous forme de granulés grossiers, d'un diamètre de grains compris entre un millimètre et quelque centimètres. Les pièces à revêtir sont suspendues à quelque centimètres au-dessus du
15 ciment de façon à être plongées dans le flux d'halogénure d'aluminium gazeux. Selon l'invention, l'halogénure d'ammonium est remplacé en tout ou en partie par de l'oxychlorure de zirconium. Ce dernier en s'évaporant conduit à la formation d'une vapeur riche en chlorure de zirconium qui se dismute à
20 la surface du substrat en superalliage à base de nickel pour former du zirconium à l'état métallique d'une part et un acide halogéné disponible pour former dans le ciment donneur un halogénure d'aluminium d'autre part. Le zirconium déposé à la surface du substrat diffuse ensuite dans le revêtement de β -
25 NiAl en cours de formation pour donner, in fine, un intermétallique enrichi entre 500 et 1000 ppm de zirconium.

En variante, les pièces à revêtir sont en contact avec le ciment, comme par exemple selon la technique de cémentation
30 en caisse où les pièces sont immergées dans le ciment en poudre.

Ce principe général est illustré par les exemples qui suivent, sans que ces derniers aient un caractère limitatif quelconque.

35

Exemple comparatif

Cet exemple illustre l'art antérieur. Dans une boîte semi-étanche on dispose un ciment donneur d'aluminium constitué d'un alliage chrome-aluminium dans les proportions massiques

de 70 % de chrome pour 30 % d'aluminium. On y ajoute 10 g de bifluorure d'ammonium NH_4F , HF en tant qu'activateur pour 1000 g de ciment (1 % en masse). Les pièces à traiter sont placées au-dessus du mélange ciment + activateur. Après un traitement de 6 heures à 1080 °C sous hydrogène on obtient la formation d'un revêtement de β -NiAl stoechiométrique. Ce revêtement a une épaisseur d'environ 50 μm . Sa microstructure est classique: une couche monophasée de β -NiAl, d'une épaisseur d'environ de 40 μm , surmonte une zone d'interdiffusion d'environ 10 μm d'épaisseur où sont présentes des phases TCP riches en éléments insolubles ou peu solubles dans la phase β . L'apparition de ces phases est due à la diffusion du nickel vers le revêtement.

15 Exemple 1

On procède comme dans l'exemple comparatif en remplaçant le bifluorure d'ammonium par une quantité équivalente (mole pour mole) d'oxychlorure de zirconium. À l'issue du traitement on obtient un revêtement d'une épaisseur d'environ 50 μm . Cependant, à la différence du cas précédent, ce dépôt présente trois zones distinctes. Dans le substrat, la zone d'interdiffusion, d'une épaisseur de 10 μm environ, est classique. Cette zone est surmontée par un revêtement de β -NiAl monophasé d'une épaisseur d'environ 40 μm . Enfin, une zone supplémentaire d'une épaisseur d'environ 10 μm est constituée d'une matrice en β -NiAl contenant des précipités de chrome-zirconium. Une analyse du profil de concentration sur une épaisseur de 20 μm par spectroscopie de masse (Glow Discharge Mass Spectroscopy, GDMS) montre que le zirconium est concentré dans les premiers micromètres et que sa concentration dans le reste du revêtement est d'environ 200 parties par million (ppm) en masse.

Exemple 2

35 On procède comme dans l'exemple 1 en remplaçant le ciment donneur d'aluminium-chrome à 30 % d'aluminium par un ciment à base de chrome à 20 % d'aluminium. Cette diminution de l'activité en aluminium a pour but de favoriser une meilleure répartition du zirconium dans l'ensemble du revêtement. Comme

dans l'exemple précédent, la température de traitement est de 1080 °C et l'atmosphère de travail de l'hydrogène. Cependant, pour compenser la faible activité de l'aluminium, la durée du traitement est allongée à 16 heures. À l'issue de ce traitement, on obtient un revêtement d'une épaisseur d'environ 50 μm . Ce revêtement est constitué de deux parties: une zone d'interdiffusion de 10 μm environ contenant les phases TCP classiques et un revêtement proprement dit d'une épaisseur d'environ 40 μm et constitué d'une matrice de $\beta\text{-NiAl}$ stoechiométrique contenant du zirconium en solution solide et exempt de précipité. Une analyse GDMS donne le profil de concentration en zirconium tel que montré sur la figure 1 (concentration massique en ppm en fonction de la profondeur en μm).

15

Cette analyse confirme l'hypothèse selon laquelle le zirconium se dépose en premier à la surface du substrat à revêtir puis diffuse à l'état solide au travers de la couche d'aluminiure de nickel en cours de formation.

20

Exemple 3

On se propose, dans cet exemple, de montrer qu'il est possible de piloter la concentration en zirconium obtenue dans le revêtement par une simple dilution de la quantité d'activateur à base de Zr. Pour ce faire on procède comme dans l'exemple comparatif en remplaçant une partie seulement du bifluorure d'ammonium (l'activateur) par de l'oxychlorure de zirconium. Dans le cas présent, le rapport $\text{ZrOCl}_2/\text{NH}_4\text{F}, \text{HF}$ en moles est de 1/9. Ici aussi on obtient un revêtement d'aluminiure de nickel d'une épaisseur d'environ 50 μm avec une couche d'interdiffusion d'environ 10 μm et une couche de $\beta\text{-NiAl}$ stoechiométrique de 40 μm d'épaisseur. Une analyse GDMS pratiquée sur une profondeur de 20 μm montre que la teneur moyenne en zirconium est réduite par rapport à l'exemple précédent. De plus, le ciment donneur étant différent (activité plus élevée), le profil de concentration obtenu est lui aussi différent, comme le montre la figure 2.

35

REVENDICATIONS

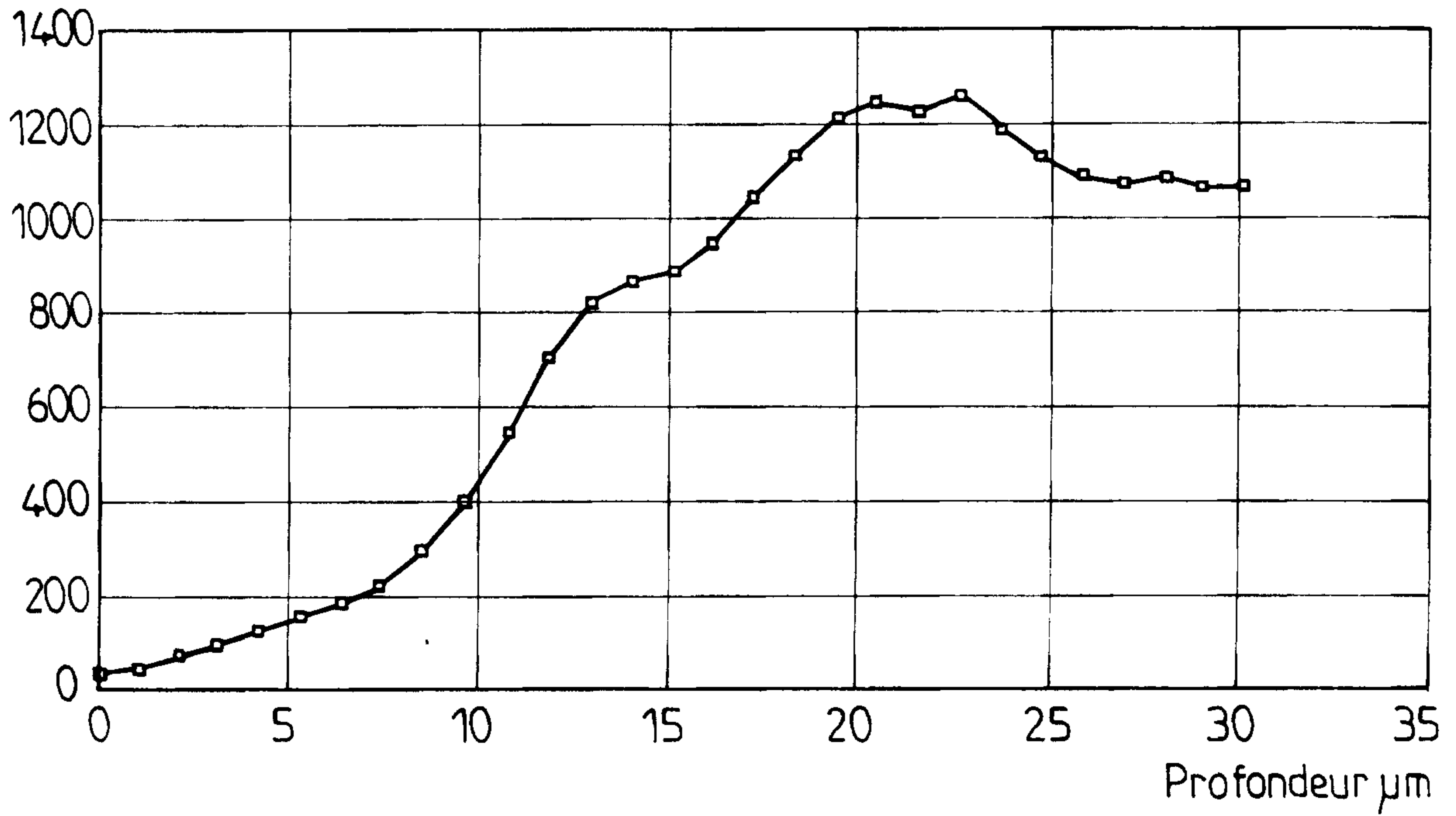
1. Procédé pour former sur la surface d'un superalliage à base de nickel un revêtement protecteur contenant de l'aluminium, dans lequel on met en contact ledit superalliage et un précurseur non gazeux contenant de l'aluminium, à une température élevée, avec une atmosphère contenant un gaz actif qui réagit avec le précurseur pour former un composé d'aluminium gazeux, lequel se décompose au contact du superalliage en y déposant de l'aluminium métallique, caractérisé en ce que ladite atmosphère contient un composé gazeux d'un métal modificateur qui se décompose au contact du superalliage en y déposant ledit métal modificateur, simultanément au dépôt d'aluminium, dans lequel le composé gazeux du métal modificateur est de l'oxychlorure de zirconium de telle sorte que du zirconium métallique se dépose simultanément au dépôt d'aluminium.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit gaz actif est constitué au moins en partie par ledit composé gazeux.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ledit gaz actif est constitué exclusivement par ledit composé gazeux.
4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ledit gaz actif contient en outre au moins un composé d'ammonium.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel ledit gaz actif et/ou ledit composé gazeux sont formés par vaporisation d'au moins une substance solide à température ambiante, mélangée audit précurseur.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le superalliage à base de nickel contient au moins un élément qui se combine avec l'aluminium pour former dans le revêtement un composé intermétallique dans lequel l'aluminium est partiellement substitué par le métal modificateur.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel ledit élément du substrat est le nickel et ledit composé intermétallique est β -NiAl.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel ledit gaz actif contient au moins un composé choisies parmi NH_4Cl , NH_4F et $\text{NH}_4\text{F}, \text{HF}$.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ledit précurseur est un alliage d'aluminium et de chrome.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le substrat et le précurseur sont distants l'un de l'autre.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le substrat est disposé au-dessus du précurseur.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le substrat et le précurseur sont en contact.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel le superalliage et le précurseur sont disposés dans une enceinte n'autorisant que des échanges limités avec l'extérieur.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel ladite atmosphère est formée, outre le gaz actif et le composé gazeux, d'un gaz inerte ou réducteur.
15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le gaz reducteur est l'hydrogène.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel l'élément modificateur est contenu dans ledit revêtement protecteur en une concentration massique intérieure à 0,5%.
17. Procédé selon la revendication 16, dans lequel ladite concentration massique est comprise entre 500 et 1000 ppm.
18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel ladite concentration massique est d'environ 800 ppm.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel ladite température élevée est comprise entre 950 et 1200°.
- 10 20. Procédé selon la revendication 19, dans lequel ladite température élevée est d'environ 1080°.

Concentration
(ppm masse)

FIG. 1



Concentration
(ppm masse)

FIG. 2

