

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 474 533

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 01676

(54)

Pièce mécanique résistant à la chaleur et procédé de sa préparation.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 23 C 7/00; C 22 C 38/18 // F 01 D 5/18.

(22)

Date de dépôt..... 29 janvier 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Suède, 30 janvier 1980, n° 8000750-3.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 31-7-1981.

(71)

Déposant : Société dite : BULTEN-KANTHAL AB, résidant en Suède.

(72)

Invention de : Nils G. Schrewelius.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion et G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

La présente invention concerne une pièce mécanique résistante à la chaleur et un procédé de sa préparation.

Plus particulièrement, l'invention concerne une pièce mécanique résistante à la chaleur, telle qu'une aube de turbine à gaz, une ailette ou similaires, destinée à être utilisée dans un environnement gazeux chaud, en particulier sous une contrainte mécanique dynamique, et un procédé de sa préparation.

Les pièces des turbines à gaz sont soumises, lors de l'utilisation, à des contraintes extrêmement élevées dues d'une part aux forces mécaniques provoquées par les pressions gazeuses élevées et les vitesses de rotation et d'autres part aux températures élevées qui varient rapidement. Le désir d'obtenir un rendement toujours accru, nécessite que les matériaux utilisés résistent à de telles contraintes et notamment résistent aux températures élevées, à la corrosion et à l'érosion.

La résistance mécanique à température élevée des matériaux classiques à base d'acier, de nickel ou de cobalt, est fortement réduite à 850-900°C. Fondamentalement, on ne peut pas utiliser ces matériaux à des températures plus élevées et il est impossible de les améliorer.

On a donc tenté d'autre façon d'obtenir un matériau utile à des températures plus élevées. On peut citer comme exemples de tels matériaux, les cermets qui sont des matériaux très réfractaires à base de métal et de céramique dont la phase de céramique est constituée essentiellement de carbures ou d'oxydes réfractaires. Egalement certains alliages de molybdène conservent une résistance mécanique élevée jusqu'à 1 200°C. Cependant par nature les cermets sont fragiles et les alliages de molybdènes ne résistent pas suffisamment à l'oxydation et ne peuvent pas être améliorés par des techniques d'alliage.

Pour résoudre le problème de l'obtention d'un matériau ayant les propriétés désirées, on connaît un procédé qui consiste à appliquer une couche protectrice à la surface, cette application pouvant être effectuée de diverses façons, par exemple par placage mécanique, diffusion, placage chimique, dépôt électrolytique, trempé, pulvérisation et émaillage.

Pour protéger les turbines à gaz contre les températures élevées, on a proposé de former des revêtements résistants aux

températures élevées par pulvérisation, par exemple d'oxyde de zirconium. Selon l'article "ZrO₂ coatings on NIMONIC alloys", de J.M. Nijpjes dans High Temperature Materials, 6 Plansee Seminar, 1968, p. 481, l'objectif visé est d'élever la température de fonctionnement d'une turbine à gaz industrielle d'environ 1 200°C à environ 1 400°C, pour accroître la puissance de cette turbine. Le matériau de base utilisé est du NIMONIC 115 (marque commerciale d'un alliage contenant 18% de chrome, 5,2% de molybdène, 2,3% de titane, 0,8% d'aluminium, 38% de nickel, le reste étant du fer) qui est un des matériaux à base de nickel les plus robustes que l'on connaisse. La température maximale possible avec cet alliage est de 1 000°C et par conséquent on doit le protéger lorsque la température est plus élevée. Pour cela, on applique par pulvérisation, d'abord par plasma puis par jet, une couche d'oxyde de zirconium épaisse d'environ 1 mm. Dans ce cas la porosité de la couche pulvérisée par jet est nettement supérieure à celle de la couche pulvérisée par plasma. L'auteur indique qu'un revêtement de zirconium épais de 1 mm permet de réaliser des turbines à gaz fonctionnant avec une température d'entrée comprise entre 1 200°C et 1 400°C, mais des problèmes dus à la rugosité superficielle et à la porosité de la couche d'oxyde se posent.

Dans la même référence, page 803, "Corrosion resistant coating for refractory metals and super-alloys", J.D. Gadd indique entre autres la diffusion en caisse sous vide d'un aluminure dans des alliages à base de nickel. Pendant cette opération il se forme essentiellement une phase β de NiAl.

Un autre procédé pour revêtir une aube de turbine est le revêtement sous vide et ce procédé est également décrit dans la référence précitée page 854 par A.M. Shroff sous le titre "Vapor deposition of refractory metals". Les couches appliquées selon ce procédé sont très minces mais d'autre part elles ont une densité élevée de 98,5 à 99% de la densité théorique et on peut les rendre étanches aux gaz.

La formation par revêtement sous vide de couches superficielles minces est également décrite dans la publication de brevet suédois n° 345 146 du 15 mai 1972. Dans ce cas la couche superficielle est constituée de 20 à 50% de chrome, 10 à

20% d'aluminium, 0,03 à 2% d'yttrium (ou d'un ou plusieurs des métaux des terres rares), le reste étant du fer. L'épaisseur de la couche est très faible (environ 0,07 mm) et par conséquent la couche superficielle ne peut pas toujours assurer une résistance suffisante au choc thermique à la pièce mécanique revêtue. De plus l'aluminium de la couche superficielle a tendance à diffuser dans la matière de base, si bien que le revêtement d'oxyde protecteur disparaît. Pour que la durée de vie soit acceptable, le pourcentage d'aluminium doit donc être d'au moins 10% en poids et de préférence avoir une valeur supérieure telle que 12 à 14%.

Au contraire, l'invention concerne l'application d'une couche protectrice par pulvérisation thermique. On a précédemment proposé de pulvériser une couche ayant pour composition Ni-Cr-B, Ni-Si-B ou Al-Si-Cr. Ces couches protectrices sont bien sûr ductiles et elles résistent aux chocs mécaniques mais elles ont une faible résistance aux cycles thermiques. Les couches ont également une faible résistance à l'érosion mais elles peuvent résister à l'oxydation jusqu'à au moins 1 000- 1 100°C.

La demande de brevet publiée n° 2 842 848 en République Fédérale d'Allemagne suggère de plus pour accroître la résistance à l'oxydation des super-alliages, de pulvériser un revêtement ayant pour composition M-Cr-Al-Y, où M est un élément choisi parmi le nickel, le cobalt et le fer et qui contient de préférence 10 à 40% de chrome, 8 à 30% d'aluminium, 0,01 à 5% d'yttrium et où 5 à 85% de particules de carbure de chrome sont dispersées. Un revêtement appliqué par pulvérisation par plasma a résisté pendant 500 heures à 927°C sans aucune fissuration. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 145 481 décrit un revêtement convenant par exemple pour les turbines à gaz qui est obtenu par pressage isostatique à chaud. Dans ce cas également on applique par pulvérisation par plasma une couche ayant pour composition Co-Cr-Al-Y.

L'invention a pour objet l'obtention d'une couche superficielle convenant à des pièces mécaniques et un procédé pour fabriquer de telles pièces de façon à assurer une bonne résistance aux températures élevées, même dans le cas de variations importantes de la température, une bonne résistance à l'oxyda-

tion et à l'érosion même en présence de gaz très corrosifs et une excellente résistance mécanique en présence de charges statiques ou dynamiques en particulier de vibrations importantes.

5 La pièce mécanique de l'invention est constituée d'une partie centrale faite d'un matériau résistant à la chaleur et d'une couche superficielle pulvérisée sur cette partie centrale et essentiellement constituée d'un alliage Fe-Cr-Al, la caractéristique de l'invention étant que la couche superficielle est formée d'un matériau composite dont la nature est
10 définie dans la partie caractéristique de la revendication 1. D'autres caractéristiques appropriées figurent dans les revendications 2 à 6.

De plus, comme le montrent les revendications 7 à 10, on
15 prépare de préférence la pièce mécanique de l'invention par pulvérisation par jet ou par arc électrique d'un alliage de composition particulière de préférence sous forme d'un fil. On peut accroître encore la résistance à la corrosion par un traitement mécanique ultérieur de la couche superficielle par
20 exemple par moulage ou polissage.

Le matériau composite formant la couche superficielle est constitué d'un composant d'alliage et d'une petite quantité d'un composant de type oxyde. Le composant d'alliage contient (en poids) 1 à 12% d'aluminium et de préférence 3 à 8%
25 d'aluminium, 10 à 30% de chrome, de petites quantités d'un ou plusieurs éléments choisis parmi le silicium, le manganèse, le cobalt, l'yttrium et l'hafnium, le reste étant du fer, tandis que le composant de type oxyde contient de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et éventuellement un ou plusieurs oxydes des
30 autres métaux du composant d'alliage.

La teneur en oxydes de la couche superficielle ne doit pas dépasser environ 5% en volume et la porosité de la couche superficielle ne doit pas dépasser 8% et de préférence 1 à 4%.

La structure de la couche superficielle apparaît sur la
35 figure unique annexée qui est une microphotographie montrant une couche composite 1 pulvérisée sur une partie centrale 2 constituée d'un alliage Fe-Cr-Ni (grossissement environ 120 fois). Les pores et le composant de type oxyde dans la couche superficielle forment des régions étroites allongées et ondu-

lées (correspondant aux traits noirs de la figure) qui s'étendent essentiellement parallèlement à l'interface (ou à la surface de la couche), de façon à recouvrir ou entourer partiellement le composant d'alliage. L'épaisseur des régions est au maximum de 2 μm et elle est normalement d'environ 0,1 à 0,5 μm .

A ce jour, on a cherché à réaliser des couches superficielles très minces lors du revêtement des aubes de turbine à gaz avec des alliages de type Fe-Cr-Al, par exemple par revêtement sous vide. Cependant selon l'invention on suggère de pulvériser la couche superficielle protectrice sur une épaisseur relativement importante, c'est-à-dire d'au moins 0,15 mm, en particulier de 0,3 à 3,0 mm (épaisseur résiduelle après un traitement mécanique éventuel). On réalise ainsi un écran thermique car la couche superficielle a une conductivité thermique inférieure à celle de l'alliage résistant à la chaleur qui constitue normalement la partie centrale et qui est par exemple un acier au chrome (13% de chrome), un acier nickel-chrome (18% de chrome, 8% de nickel), un des alliages connus sous les noms commerciaux suivants : NIMONIC 75, HASTELLOY X, INCONEL 600, INCOLOY 800 et des matériaux semblables. L'écran thermique protège la partie centrale contre les températures excessives et surtout contre les chocs thermiques. L'écran thermique amortit les variations brusques de températures ce qui permet de mieux éviter la fissuration provoquée par les chocs thermiques. L'écran thermique est particulièrement efficace car la conductivité thermique de la couche superficielle est plus faible transversalement à la surface que parallèlement à celle-ci, par suite de la structure ondulée de la couche superficielle composite qui la rend anisotrope (voir la microphotographie).

Une couche superficielle assez épaisse selon l'invention a également un bon pouvoir d'absorption des vibrations et par conséquent la résistance mécanique dynamique est encore améliorée. L'effet d'insonorisation est également très bon.

On effectue l'opération de pulvérisation selon un procédé connu en soi par exemple avec un appareil de pulvérisation par jet ou de pulvérisation par arc électrique, comme précédemment décrit dans le brevet suédois n° 7807523-1.

Selon l'invention on utilise de préférence un fil ayant la composition précitée du composant d'alliage. On effectue l'opération de pulvérisation avec une faible oxydation contrôlée en utilisant par exemple de l'argon comme gaz d'atomisation. Le matériau composite et les régions précitées qui entourent partiellement les grains d'alliage se forment spontanément. Le diamètre du fil est de 1,5 à 5 mm et de préférence de 2,0 à 2,5 mm et on choisit la valeur particulière selon l'épaisseur désirée de la couche.

10 Si la pièce mécanique doit être exposée à des températures très élevées, on doit soumettre à un traitement mécanique la couche superficielle formée par pulvérisation pour obtenir une surface aussi lisse que possible. On peut effectuer ce traitement par meulage ou par polissage et l'épaisseur éli-
15 minée est normalement d'environ 0,2 à 0,3 mm. Comme précédemment indiqué, l'épaisseur résiduelle de la couche doit être d'au moins 0,15 mm. Par suite de l'amélioration du poli superficiel, correspondant à une rugosité maximale RA5, on obtient une très bonne résistance à la corrosion et à l'érosion. La
20 dureté de la couche est d'environ 230 HB.

Pour obtenir une adhérence suffisante entre la partie centrale et la couche superficielle, il est nécessaire dans certains cas de pulvériser tout d'abord sur la partie centrale une couche d'union très mince, par exemple en nickel-aluminium
25 ou en cuivre, et de n'appliquer qu'ensuite la couche superficielle composite. Ce type de couche d'union ou de couche intermédiaire sert également à éviter la diffusion, par exemple de l'azote et de l'aluminium, entre la couche superficielle et la partie centrale. Dans le cas où la différence des coeffi-
30 cients de dilatation thermique entre la partie centrale et la couche superficielle composite est relativement importante, il peut également être approprié d'appliquer au moins une couche intermédiaire pour obtenir une bonne transition entre le matériau sous-jacent et le matériau de revêtement. Dans l'exemple
35 illustré, les coefficients de dilatation thermique de la partie centrale et de la couche superficielle ont environ la même importance à savoir respectivement $19 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$ et $14 \times 10^{-8}^{\circ}\text{C}$ et pour cette raison une couche intermédiaire n'est pas nécessaire.

On a constaté que les éléments revêtus selon l'invention résistent à la corrosion dans une atmosphère oxydante à des températures atteignant environ 1 350°C. En plus des aubes de turbines à gaz, on peut utiliser le revêtement dans diverses applications. Des essais pratiques ont donné des résultats satisfaisants dans le cas de revêtements des chambres de combustion des moteurs à combustion interne, de couches protectrices sur des électrodes en molybdène et de couches de protection contre la corrosion des aubes de ventilateur dans des fours. On a également étudié le matériau dans la chaudière d'une centrale à vapeur en exposant la couche superficielle à une température d'environ 800 à 900°C pendant 7 000 heures dans une atmosphère contenant 1 000 ppm de SO₂. La profondeur de la corrosion de la surface n'a été que de 50 µm.

Comme substrat de la couche superficielle, on peut utiliser divers matériaux métalliques par exemple de l'acier doux, du molybdène, de l'acier au chrome, de l'acier au chrome-nickel ainsi que les matériaux commercialisés sous les noms suivants : KANTHAL, NIKROTHAL, KANTHAL SUPER, INCOLOY, HASTELLOY, INVAR, NIMONIC, INCONEL, etc.

REVENDEICATIONS

1. Pièce mécanique résistant à la chaleur, par exemple aube ou ailette de turbine à gaz ou similaires, destinée à être utilisée dans un environnement gazeux chaud, en particulier avec une contrainte mécanique dynamique, constituée d'une partie centrale faite d'un matériau résistant à la chaleur, éventuellement d'au moins une couche intermédiaire et d'une couche superficielle appliquée par pulvérisation et constituée essentiellement d'un alliage Fe-Cr-Al, caractérisée en ce que la couche superficielle est constituée d'un matériau composite ayant une porosité d'au plus 8% en volume et constitué d'une part d'un composant d'alliage contenant 1 à 12% d'aluminium, de préférence 3 à 8% d'aluminium, 10 à 30% de chrome, de petites quantités d'un ou plusieurs éléments du groupe constitué par le silicium, le manganèse, le cobalt, l'yttrium et l'hafnium, le reste étant du fer, et d'autre part d'une petite quantité d'un composant de type oxyde contenant de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et éventuellement également un ou plusieurs oxydes des autres métaux du composant d'alliage, les pores et le composant de type oxyde formant des régions allongées et étroites couvrant ou entourant partiellement le composant d'alliage.

2. Pièce mécanique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les régions sont ondulées et ont une direction principale pratiquement parallèle à la surface de la couche superficielle.

3. Pièce mécanique selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la teneur en oxydes de la couche superficielle est d'au plus 5% en volume.

4. Pièce mécanique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la porosité de la couche superficielle est de 1 à 4% en volume.

5. Pièce mécanique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche superficielle est d'au moins 0,15 mm.

6. Pièce mécanique selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'épaisseur de la couche superficielle est comprise entre 0,3 et 3,0 mm.

7. Procédé pour préparer une pièce mécanique, en particu-

lier une aube ou une ailette de turbine à gaz ou similaires, destinée à être utilisée dans un environnement gazeux chaud, en particulier avec une contrainte mécanique dynamique, selon lequel on produit la pièce mécanique par pulvérisation d'une
5 couche superficielle, constituée principalement d'un alliage Fe-Cr-Al sur une partie centrale constituée d'un matériau résistant à la chaleur, éventuellement avec au moins une couche intermédiaire, caractérisé en ce qu'on effectue la pulvérisation de la couche superficielle par pulvérisation par jet
10 ou pulvérisation par arc électrique d'un alliage composé de 1 à 12% d'aluminium, de préférence de 3 à 8% d'aluminium, de 10 à 30% de chrome, de petites quantités d'un ou plusieurs éléments du groupe constitué par le silicium, le manganèse, le cobalt, l'yttrium et l'hafnium, le reste étant du fer, cette
15 opération de pulvérisation étant effectuée avec une petite oxydation contrôlée pour former une couche superficielle comportant au plus 8% en volume de pores et contenant d'une part un composant d'alliage ayant ladite composition et d'autre part une petite quantité d'un composant de type oxyde constitué d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et éventuellement d'un ou plusieurs oxydes des autres métaux du composant d'alliage et en ce que les pores et le composant de type oxyde forment des régions allongées et étroites qui recouvrent ou entourent partiellement le composant d'alliage.

25 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'alliage est apporté sous forme d'un fil.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le diamètre du fil est de 1 à 5 mm, en particulier de 2,0 à 2,5 mm.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'après l'opération de pulvérisation on soumet la surface de la couche superficielle à une finition pour accroître le poli.

