

(19)



(11)

EP 3 899 083 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:

26.02.2025 Bulletin 2025/09

(21) Numéro de dépôt: **19850726.1**

(22) Date de dépôt: **20.12.2019**

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):

C23C 10/28 ^(2006.01) **F01D 5/28** ^(2006.01)
C23C 14/16 ^(2006.01) **C23C 14/58** ^(2006.01)
C23C 28/00 ^(2006.01)

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):

C23C 10/28; C23C 28/3215; C23C 28/345;
C23C 28/3455; F01D 5/286; F01D 5/288;
F05D 2260/95; F05D 2300/611

(86) Numéro de dépôt international:

PCT/FR2019/053254

(87) Numéro de publication internationale:

WO 2020/128394 (25.06.2020 Gazette 2020/26)

(54) **PIÈCE DE TURBINE EN SUPERALLIAGE COMPRENANT DU RHENIUM ET/OU DU RUTHENIUM ET PROCÉDÉ DE FABRICATION ASSOCIÉ**

TURBINENTEIL AUS RHENIUM- UND/ODER RUTHENIUMHALTIGER SUPERLEGIERUNG UND ZUGEHÖRIGES HERSTELLUNGSVERFAHREN

TURBINE PART MADE OF SUPERALLOY COMPRISING RHENIUM AND/OR RUTHENIUM AND ASSOCIATED MANUFACTURING METHOD

(84) Etats contractants désignés:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorité: **21.12.2018 FR 1873972**

(43) Date de publication de la demande:

27.10.2021 Bulletin 2021/43

(73) Titulaire: **SAFRAN**

75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:

- **SABOUNDJI, Amar**
77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR)
- **AGIER, Alice**
77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR)
- **JAQUET, Virginie**
77550 MOISSY-CRAMAYEL (FR)

(74) Mandataire: **Regimbeau**

Parc d'affaires Cap Nord A
2, allée Marie Berhaut
CS 71104
35011 Rennes Cedex (FR)

(56) Documents cités:

EP-A1- 1 652 965 EP-A1- 2 199 424
EP-A1- 2 778 258 EP-A2- 1 767 666
WO-A2-2007/008227

- **TAWANCY H M ET AL: "Performance of Bond Coats Modified by Platinum Group Metals for Applications in Thermal Barrier Coatings", JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE, ASM INTERNATIONAL, MATERIALS PARK, OH, US, vol. 26, no. 7, 7 June 2017 (2017-06-07), pages 3191 - 3203, XP036274746, ISSN: 1059-9495, [retrieved on 20170607], DOI: 10.1007/S11665-017-2749-9**

EP 3 899 083 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

- **M J DONACHIE ET AL:** "Compositions of Typical Cast Superalloys", 31 July 2007 (2007-07-31), pages 545 - 552, XP055645540, Retrieved from the Internet <URL:https://www.tms.org/communities/ftattachments/superalloystable_castcomp.pdf> [retrieved on 20191122]
- **TAWANCY H M ED - VILASI MICHEL ET AL:** "Enhancing the Oxidation Properties of Gamma Prime + Gamma Platinum Bond Coat by Rhenium and Yttrium Additions for Improved Adhesion of Thermal Barrier Coatings on Nickel-Base Superalloys", **OXIDATION OF METALS**, SPRINGER NEW YORK LLC, US, vol. 84, no. 5, 11 July 2015 (2015-07-11), pages 491 - 507, XP035579848, ISSN: 0030-770X, [retrieved on 20150711], DOI: 10.1007/S11085-015-9566-Z
- **G L ERICKSON:** "THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CMSX@-10", 24 June 2004 (2004-06-24), pages 35 - 44, XP055645576, Retrieved from the Internet <URL:https://www.tms.org/Superalloys/10.7449/1996/Superalloys_1996_35_44.pdf> [retrieved on 20191122]

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 **[0001]** L'invention concerne une pièce de turbine, telle qu'une aube de turbine ou une ailette de distributeur par exemple, utilisée dans l'aéronautique.

ETAT DE LA TECHNIQUE

- 10 **[0002]** Dans un turboréacteur, les gaz d'échappement générés par la chambre de combustion peuvent atteindre des températures élevées, supérieure à 1200°C, voire 1600°C. Les pièces du turboréacteur, en contact avec ces gaz d'échappement, telles que les aubes de turbine par exemple, doivent ainsi être capables de conserver leurs propriétés mécaniques à ces températures élevées.
- 15 **[0003]** A cet effet, il est connu de fabriquer certaines pièces du turboréacteur en « superalliage ». Les superalliages constituent une famille d'alliages métalliques à haute résistance pouvant travailler à des températures relativement proches de leurs points de fusion (typiquement 0,7 à 0,8 fois leurs températures de fusion).
- 20 **[0004]** Il est connu d'introduire du rhénium et/ou du ruthénium dans un superalliage pour augmenter sa capacité de résistance mécanique, en particulier au fluage, à haute température. En particulier, l'introduction de rhénium et/ou de ruthénium permet d'augmenter la température d'utilisation de ces superalliages d'environ 100°C par rapport aux premiers superalliages polycristallins.
- 25 **[0005]** Toutefois, l'augmentation de la fraction massique moyenne de rhénium et/ou de ruthénium du superalliage nécessite une réduction de la fraction massique moyenne de chrome du superalliage, de manière garder une structure allotropique stable du superalliage, en particulier une phase $\gamma-\gamma'$. Or le chrome dans le superalliage favorise la formation d'oxyde Cr_2O_3 , ayant la même structure cristallographique que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et ainsi permettant la germination d'une couche de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette couche de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ stable contribue à protéger le superalliage contre l'oxydation. L'augmentation de la fraction massique moyenne de rhénium et/ou de ruthénium entraîne par conséquent une résistance moindre à l'oxydation du superalliage comparativement à un superalliage dépourvu de rhénium et/ou de ruthénium.
- 30 **[0006]** Afin de renforcer la résistance thermique de ces superalliages et de les protéger contre l'oxydation et la corrosion, il est également connu de les recouvrir d'une barrière thermique.
- 35 **[0007]** Les figures 1 à 3 illustrent schématiquement une section d'une pièce 1 de turbine de l'art antérieur, par exemple une aube 7 de turbine ou une ailette de distributeur. La pièce 1 comprend un substrat 2 en superalliage métallique monocristallin recouvert d'un revêtement 10, par exemple d'une barrière environnementale comprenant une barrière thermique.
- 40 **[0008]** La barrière environnementale comprend typiquement une sous-couche, préférentiellement une sous-couche 3 métallique, une couche protectrice et une couche thermiquement isolante. La sous-couche 3 recouvre le substrat 2 en superalliage métallique. La sous-couche 3 est elle-même recouverte de la couche protectrice, formée par oxydation de la sous-couche 3 métallique. La couche protectrice permet de protéger le substrat 2 en superalliage de la corrosion et/ou de l'oxydation. La couche thermiquement isolante recouvre la couche protectrice. La couche thermiquement isolante peut être en céramique, par exemple en zircone yttrée.
- 45 **[0009]** La sous-couche 3 est typiquement fabriquée à base d'aluminure de nickel simple $\beta\text{-NiAl}$ ou modifié platine $\beta\text{-NiAlPt}$. La fraction atomique moyenne en aluminium (comprise entre 35 % et 45 %) de la sous-couche 3 est suffisante pour former exclusivement une couche protectrice d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) permettant de protéger le substrat 2 en superalliage contre l'oxydation et la corrosion. De telles sous-couches sont par exemple décrites dans le document WO 2007/008227 A2.
- 50 **[0010]** Toutefois, lorsque la pièce est soumise à de hautes températures, la différence des concentrations en nickel, et surtout en aluminium, entre le substrat 2 en superalliage et la sous-couche 3 métallique entraîne une diffusion des différents éléments, en particulier du nickel compris dans le substrat vers la sous-couche métallique, et de l'aluminium compris dans la sous-couche métallique vers le superalliage. Ce phénomène est appelé « inter-diffusion ».
- 55 **[0011]** L'inter-diffusion peut entraîner la formation de zones de réaction primaires et secondaires (appelées « SRZ » ou *Secondary Reaction Zone* en anglais) dans une partie du substrat 2 en contact avec la sous-couche 3.
- [0012]** La figure 2 est une microphotographie de la section d'une sous-couche 3 recouvrant un substrat 2 d'une pièce 1. La microphotographie est réalisée avant que la pièce ne soit soumise à une série de cycles thermiques permettant de simuler les conditions en température de la pièce 1 lors de son utilisation. Le substrat 2 est riche en rhénium, c'est-à-dire que la fraction massique moyenne en rhénium est supérieure ou égale à 0,04. Il est connu d'utiliser le rhénium dans la composition des superalliages pour augmenter la résistance au fluage des pièces en superalliage. Typiquement, le substrat 2 présente une phase $\gamma-\gamma'$, et en particulier une phase $\gamma\text{-Ni}$. La sous-couche 3 est de type $\beta\text{-NiAlPt}$. Le substrat 2 présente une zone d'inter-diffusion primaire 5, dans la partie du substrat directement recouverte par la sous-couche 3. Le substrat 2 présente également une zone d'inter-diffusion secondaire 6, directement recouverte par la zone d'inter-

diffusion primaire 5. La barre d'échelle correspond à une longueur égale à 20 μm .

[0013] La figure 3 est une microphotographie de la section de la sous-couche 3 recouvrant le substrat 2 de la pièce 1. La microphotographie présente la sous-couche 3 et le substrat 2 après les avoir soumis à la série de cycles thermiques décrite précédemment. La sous-couche 3 recouvre le substrat 2. Le substrat 2 présente une zone d'inter-diffusion primaire 5 et une zone d'inter-diffusion secondaire 6. La barre d'échelle correspond à une longueur égale à 20 μm .

[0014] Les phénomènes d'inter-diffusion entraînent un appauvrissement prématuré de la sous-couche en aluminium, ce qui favorise des transformations de phases dans la sous-couche ($\text{B-NiAl} \rightarrow \gamma'-\text{Ni}_3\text{Al}$, transformation martensitique). Ces transformations modifient la structure allotropique de la sous-couche 3 et/ou des zones d'inter-diffusion, et y génèrent des fissures 8, favorisant l'écaillage (ou *rumpling* en anglais) de la couche protectrice d'oxyde d'aluminium.

[0015] Ainsi, les inter-diffusions entre le substrat 2 en superalliage et la sous-couche 3 peuvent avoir des conséquences néfastes sur la durée de vie de la pièce en superalliage.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0016] Un but de l'invention est de proposer une solution pour protéger efficacement une pièce de turbine en superalliage de l'oxydation et de la corrosion tout en augmentant sa durée de vie, lors de son utilisation, par rapport aux pièces connues.

[0017] Un autre but de l'invention est de limiter ou d'empêcher la formation de zones de réaction secondaires tout en permettant à un oxyde l'aluminium d'être formé lors de l'utilisation de la pièce.

[0018] Enfin, un autre but de l'invention est d'empêcher au moins partiellement la formation de fissures dans le substrat d'une pièce soumise à des conditions de températures élevées, par exemple supérieures à 1000°C ainsi que l'écaillage de la couche protectrice en oxyde d'aluminium.

[0019] Ces buts sont atteints dans le cadre de la présente invention grâce à un procédé de fabrication d'une pièce de turbine, comprenant un substrat en superalliage base nickel monocristallin, comprenant du chrome et au moins un élément choisi parmi le rhénium et le ruthénium, présentant une phase $\gamma-\gamma'$, une fraction massique moyenne en rhénium et en ruthénium supérieure ou égale à 4 % et une fraction massique moyenne en chrome inférieure ou égale à 5 % et préférentiellement inférieure ou égale à 3 %, une sous-couche recouvrant au moins une partie d'une surface du substrat, la sous-couche (4) présentant une phase $\gamma-\gamma'$ et une fraction atomique moyenne :

- en chrome comprise entre 5 % et 10 %,
- en aluminium comprise entre 10 % et 20 %,
- en platine comprise entre 15 % et 25 %,

le procédé comprenant au moins les étapes consistant à :

a) déposer une couche d'enrichissement sur le substrat, la couche d'enrichissement présentant au moins une fraction atomique moyenne en platine supérieure à 90 % et une fraction atomique moyenne en chrome comprise entre 3 % et 10 %,

b) traiter thermiquement l'ensemble formé par le substrat et la couche d'enrichissement, à une température comprise 1000°C et 1200°C, pendant plus d'une heure, préférentiellement pendant plus de 2 heures, de manière à ce que la couche d'enrichissement diffuse au moins partiellement dans le substrat.

[0020] L'invention est avantageusement complétée par les caractéristiques suivantes, prises individuellement ou en l'une quelconque de leurs combinaisons techniquement possibles :

- le traitement thermique de l'ensemble formé par le substrat et la couche d'enrichissement est réalisé à une température comprise entre 1050°C et 1150°C pendant sensiblement 4 heures,
- lors de l'étape a) de dépôt d'une couche d'enrichissement, on dépose séparément au moins une couche de chrome et une couche de platine, la ou les couches de chrome présentant une épaisseur totale comprise entre 200 nm et 2 μm et la ou les couches de platine présentant une épaisseur totale comprise entre 3 μm et 10 μm ,
- lors de l'étape a) de dépôt d'une couche d'enrichissement, on dépose simultanément du chrome et du platine,
- le dépôt de la couche d'enrichissement est mis en œuvre par une méthode choisie parmi un dépôt physique en phase

vapeur, une projection thermique, une évaporation par canon à électron, une ablation laser pulsée et une pulvérisation cathodique,

- la sous-couche présente exclusivement une phase $\gamma-\gamma'$,
- la sous-couche présente une fraction atomique moyenne en silicium inférieure à 2 %,
- la sous-couche présente une épaisseur comprise entre 5 μm et 50 μm , et préférentiellement comprise entre 5 μm et 15 μm ,
- le procédé comprend une étape consistant à former une couche protectrice en oxyde d'aluminium recouvre la sous-couche,
- le procédé comprend une étape consistant à former une couche thermiquement isolante en céramique recouvre la couche protectrice en oxyde d'aluminium.

DESCRIPTION DES FIGURES

[0021] D'autres caractéristiques, buts et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit, qui est purement illustrative et non limitative, et qui doit être lue en regard des dessins annexés sur lesquels :

[Fig. 1] La figure 1, déjà commentée, illustre schématiquement une section d'une pièce de turbine conforme à l'état de la technique, par exemple une aube de turbine ou une ailette de distributeur.

[Fig. 2] La figure 2 est une photographie en microscopie électronique à balayage de la microstructure d'un substrat et d'une sous-couche de la pièce de turbine, avant que la pièce ait été soumise à une série de cycles thermiques.

[Fig. 3] La figure 3 est une photographie en microscopie électronique à balayage de la microstructure d'un substrat et d'une sous-couche de la pièce de turbine, après que la pièce ait été soumise à une série de cycles thermiques.

[Fig. 4] La figure 4 illustre schématiquement un procédé de fabrication d'une pièce comprenant un substrat et une sous-couche, conforme à un mode de réalisation de l'invention.

[Fig. 5] La figure 5 est une photographie en microscopie électronique à balayage d'un substrat et d'une sous-couche de la pièce, avant que la pièce ait été soumise à une série de cycles thermiques.

[Fig. 6] La figure 6 est une photographie en microscopie électronique à balayage d'un substrat et d'une sous-couche de la pièce, avant que la pièce ait été soumise à une série de cycles thermiques.

[0022] Sur l'ensemble des figures, les éléments similaires portent des références identiques.

DEFINITIONS

[0023] On désigne par le terme « superalliage » un alliage présentant, à haute température et à haute pression, une très bonne résistance à l'oxydation, à la corrosion, au fluage et à des contraintes cycliques (notamment mécaniques ou thermiques). Les superalliages trouvent une application particulière dans la fabrication de pièces utilisées dans l'aéronautique, par exemple des aubes de turbine, car ils constituent une famille d'alliages à haute résistance pouvant travailler à des températures relativement proches de leurs points de fusion (typiquement 0,7 à 0,8 fois leurs températures de fusion).

[0024] Un superalliage peut présenter une microstructure biphasique comprenant une première phase (appelée « phase γ ») formant une matrice, et une deuxième phase (appelée « phase γ' ») formant des précipités durcissant dans la matrice. La coexistence de ces deux phases est désignée par phase $\gamma-\gamma'$.

[0025] La « base » du superalliage désigne le composant métallique principal de la matrice. Dans la majorité des cas, les superalliages comprennent une base fer, cobalt, ou nickel, mais également parfois une base titane ou aluminium. La base du superalliage est préférentiellement une base nickel.

[0026] Les « superalliages base nickel » présentent l'avantage d'offrir un bon compromis entre résistance à l'oxydation, résistance à la rupture à haute température et poids, ce qui justifie leur emploi dans les parties les plus chaudes des turboréacteurs.

[0027] Les superalliages base nickel sont constitués d'une phase γ (ou matrice) de type austénitique cubique à face centrée γ -Ni, contenant éventuellement des additifs en solution solide de substitution α (Co, Cr, W, Mo), et d'une phase γ' (ou précipités) de type γ' -Ni₃X, avec X = Al, Ti ou Ta. La phase γ' possède une structure L12 ordonnée, dérivée de la structure cubique à face centrée, cohérente avec la matrice, c'est-à-dire ayant une maille atomique très proche de celle-ci.

[0028] De par son caractère ordonné, la phase γ' présente la propriété remarquable d'avoir une résistance mécanique qui augmente avec la température jusqu'à 800°C environ. La cohérence très forte entre les phases γ et γ' confère une tenue mécanique à chaud très élevée des superalliages à base nickel, qui dépend elle-même du ratio γ/γ' et de la taille des précipités durcissant.

[0029] Un superalliage est, dans l'ensemble des modes de réalisation de l'invention, riche en rhénium et ou en ruthénium, c'est-à-dire que la fraction massique moyenne en rhénium et en ruthénium du superalliage est supérieure ou égale à 4 %, permettant d'augmenter la résistance au fluage des pièces en superalliage comparativement aux pièces en superalliage sans rhénium. Un superalliage est également, dans l'ensemble des modes de réalisation de l'invention, pauvre en chrome en moyenne, c'est-à-dire que la fraction massique moyenne dans l'ensemble du superalliage en chrome est inférieure à 0,05, préférentiellement inférieure à 0,03. En effet, l'appauvrissement en chrome lors d'un enrichissement en rhénium et/ou en ruthénium du superalliage permet de manière garder une structure allotropique stable du superalliage, en particulier une phase γ - γ' .

[0030] Les termes « fraction atomique » désignent la fraction molaire, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de matière d'un élément ou d'un groupe d'élément sur la quantité totale.

[0031] Les termes « fraction massique » désignent le rapport de la masse d'un élément ou d'un groupe d'éléments sur la masse totale.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0032] La figure 4 illustre un procédé de fabrication d'une pièce 1, comprenant un substrat 2 et une sous-couche 4. Le substrat 2 utilisé est du type CMSX-4 plus (marque déposée) et présente la composition chimique, en fraction atomique moyenne, décrite dans le tableau 1.

[Tableaux 1]

Cr	Co	Mo	Ta	W	Cb	Re	Al	Ti	Hf	Ni
3,5	10	0,6	8	6	0	4,8	5,7	0,85	0,1	Reste

[0033] Lors d'une première étape 401 du procédé, on dépose une couche d'enrichissement 11 sur le substrat 2. La couche d'enrichissement 11 présente au moins une fraction atomique moyenne en platine supérieure à 90 % et une fraction atomique moyenne en chrome comprise entre 3 % et 10 %. La couche d'enrichissement 11 comprend au moins du chrome et du platine, et préférentiellement du chrome, du platine, du hafnium et du silicium.

[0034] Préférentiellement, la couche d'enrichissement 11 ne comprend pas de nickel. Les différents éléments de la couche d'enrichissement 11 peuvent être alliés.

[0035] Les différents éléments de la couche d'enrichissement 11 peuvent être déposés simultanément. La couche d'enrichissement 11 peut également comprendre plusieurs couches superposées : chaque élément peut être déposé séparément. En particulier, on peut déposer séparément au moins une couche de platine et au moins une couche de chrome. Dans ce cas, la ou les couches de chrome présentent une épaisseur totale comprise entre 200 nm et 2 μ m et la ou les couches de platine présentant une épaisseur totale comprise entre 3 μ m et 10 μ m. Ainsi, la quantité de métaux diffusés lors du procédé selon un mode de réalisation de l'invention est optimisée.

[0036] Le dépôt de la ou des couches formant la couche d'enrichissement 11 peut être réalisé sous vide, par exemple par en phase vapeur (procédé de PVD, acronyme du terme anglais « *Physical Vapor Deposition* »). Différentes méthodes de PVD peuvent être utilisées pour la fabrication de la couche d'enrichissement 11, telles que la pulvérisation cathodique, l'évaporation par canon à électron, l'ablation laser et le dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons. La couche d'enrichissement 11 peut également être déposée par projection thermique.

[0037] Lors d'une deuxième étape 402 du procédé, on traite thermiquement l'ensemble formé par le substrat 2 et la couche d'enrichissement 11, de manière à ce que la couche d'enrichissement 11 diffuse au moins partiellement dans le substrat 2. Ainsi, une sous-couche 4 est formée à la surface du substrat 2. Le traitement thermique est préférentiellement réalisé pendant plus d'une heure à une température comprise entre 1000°C et 1200°C, préférentiellement pendant plus de deux heures à une température comprise entre 1000°C et 1200°C, et encore plus préférentiellement sensiblement quatre heures à une température comprise entre 1050°C et 1150°C.

[0038] De manière générale, on dépose lors de l'étape 401 une quantité de platine et de chrome suffisante, pour que, après l'étape 402 de traitement thermique, la fraction atomique moyenne de platine dans la sous-couche 4 soit comprise

entre 15 % et 25 %, et pour que la fraction atomique moyenne de chrome dans la sous-couche 4 soit supérieure à 5 % et préférentiellement comprise entre 5 % et 20 %. La quantité de platine et de chrome déposée dans la couche d'enrichissement 11 est donc d'autant plus élevée que la fraction molaire atomique en chrome et en platine du substrat 2 est basse, ce qui est typiquement le cas d'un substrat 2 enrichi en rhénium et/ou en ruthénium.

[0039] L'épaisseur de la couche d'enrichissement 11 est préférentiellement comprise entre 100 nm et 20 μm .

[0040] La figure 5 est une photographie en microscopie électronique à balayage de la microstructure d'un substrat 2 et d'une sous-couche 4 d'une pièce 1. La sous-couche 4 est fabriquée par le procédé illustré sur la figure 4, dans lequel on dépose une couche d'enrichissement 11 comprenant uniquement du chrome et du platine, lors de l'étape 401 du procédé. La barre d'échelle de la figure 5 correspond à une longueur égale à 20 μm . La sous-couche 4 présente, de manière générale, une phase $\gamma-\gamma'$ et une fraction atomique moyenne en chrome supérieure à 5 %, préférentiellement comprise entre 5 % et 20 %, en aluminium comprise entre 10 % et 20 %, en platine comprise entre 15 % et 25 %. En particulier, la sous-couche 4 présente une fraction atomique moyenne en chrome sensiblement égale à 5,8 %, une fraction atomique moyenne en aluminium sensiblement égale à 11 %, une fraction atomique moyenne en platine sensiblement égale à 21 %, une fraction atomique moyenne en hafnium inférieure à 0,5 % et une fraction atomique moyenne en silicium inférieure à 1 %.

[0041] La sous-couche 4 présente préférentiellement exclusivement une phase $\gamma-\gamma'$. En effet, l'introduction d'éléments dans le substrat 2 par le procédé d'enrichissement précédemment décrit permet de ne pas entraîner de transition de phase du substrat 2, et ainsi d'éviter des contraintes mécaniques dans le substrat 2 qui pourraient entraîner l'apparition de fissures 8. Une ligne sensiblement horizontale partage la sous-couche 4 en deux parties superposées : cette ligne correspond à la limite entre le substrat 2 et la couche d'enrichissement 11, avant l'étape de traitement thermique 402 lors de la fabrication d'une pièce 1.

[0042] L'épaisseur de la sous-couche 4 est typiquement comprise entre 1 μm et 100 μm , et préférentiellement entre 5 μm et 50 μm .

[0043] En particulier, la fraction atomique moyenne en chrome dans la sous-couche 4 permet de favoriser la formation d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors de l'utilisation de la pièce dans des conditions de travail.

[0044] En référence à la figure 6, la sous-couche 4 permet d'éviter la formation de fissures lors d'un traitement thermique prolongé, représentatif des conditions de travail d'une turbine. La barre d'échelle correspond à une longueur égale à 20 μm . La figure 6 est une photographie en microscopie électronique à balayage d'une pièce 1 comprenant le substrat 2 et la sous-couche 4, après le traitement thermique prolongé. Pendant le traitement thermique prolongé, la pièce 1 est placée sous air pendant 100 heures à 1050°C puis pendant 10 heures à 1150°C. Aucune fissure 8 n'est détectable dans le substrat 2 après le traitement thermique prolongé.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce (1) de turbine pour l'aéronautique, comprenant :

- un substrat (2) en superalliage base nickel monocristallin, comprenant du chrome et au moins un élément choisi parmi le rhénium et le ruthénium, présentant une phase $\gamma-\gamma'$, une fraction massique moyenne en rhénium et en ruthénium supérieure ou égale à 4 % et une fraction massique moyenne en chrome inférieure ou égale à 5 % et préférentiellement inférieure ou égale à 3 %,

- une sous-couche (4) recouvrant au moins une partie d'une surface du substrat (2), la sous-couche (4) présentant une phase $\gamma-\gamma'$ et une fraction atomique moyenne :

- en chrome comprise entre 5 % et 10 %,
- en aluminium comprise entre 10 % et 20 %,
- en platine comprise entre 15 % et 25 %,

ce procédé comprenant au moins des étapes de :

a) dépôt d'une couche d'enrichissement (11) sur le substrat (2), la couche d'enrichissement (11) présentant au moins une fraction atomique moyenne en platine supérieure à 90 % et une fraction atomique moyenne en chrome comprise entre 3 % et 10 %,

b) traitement thermique de l'ensemble formé par le substrat (2) et la couche d'enrichissement (11), à une température comprise entre 1000°C et 1200°C, pendant plus d'une heure, préférentiellement pendant plus de 2 heures, de manière à ce que la couche d'enrichissement (11) diffuse au moins partiellement dans le substrat (2).

EP 3 899 083 B1

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le traitement thermique de l'ensemble formé par le substrat (2) et la couche d'enrichissement (11) est réalisé à une température comprise entre 1050°C et 1150°C pendant sensiblement 4 heures.
- 5 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, lors de l'étape a) de dépôt d'une couche d'enrichissement, on dépose séparément au moins une couche de chrome, et une couche de platine, la ou les couches de chrome présentant une épaisseur totale comprise entre 200 nm et 2 µm et la ou les couches de platine présentant une épaisseur totale comprise entre 3 µm et 10 µm.
- 10 4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, lors de l'étape a) de dépôt d'une couche d'enrichissement, on dépose simultanément du chrome et du platine.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le dépôt de la couche d'enrichissement (11) est mis en œuvre par une méthode choisie parmi un dépôt physique en phase vapeur, une projection thermique, une évaporation par canon à électron, une ablation laser pulsée et une pulvérisation cathodique.
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sous-couche (4) présente exclusivement une phase γ - γ' .
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sous-couche (4) présente une fraction atomique moyenne en silicium inférieure à 2 %.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sous-couche (4) présente une épaisseur comprise entre 5 µm et 50 µm, et préférentiellement comprise entre 5 µm et 15 µm.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à former une couche protectrice en oxyde d'aluminium recouvrant la sous-couche (4).
- 30 10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce qu'il** comprend une étape consistant à former une couche thermiquement isolante en céramique recouvrant la couche protectrice en oxyde d'aluminium.

Patentansprüche

- 35 1. Verfahren zur Herstellung eines Turbinenteils (1) für die Luftfahrt, umfassend:
- ein Substrat (2) aus einer nickelbasierten monokristallinen Superlegierung, umfassend Chrom und mindestens ein Element, das aus Rhenium und Ruthenium ausgewählt ist, eine γ - γ' -Phase aufweist, einen mittleren Massenanteil an Rhenium und an Ruthenium von über oder gleich 4% und einen mittleren Massenanteil an Chrom von unter oder gleich 5% und vorzugsweise von unter oder gleich 3%,
 - eine Unterschicht (4), die mindestens einen Teil einer Oberfläche des Substrats (2) bedeckt, wobei die Unterschicht (4) eine γ - γ' -Phase und einen mittleren Atomanteil aufweist:
- an Chrom zwischen 5% und 10%,
 - an Aluminium zwischen 10% und 20%,
 - an Platin zwischen 15% und 25%,
- wobei dieses Verfahren mindestens die Schritte umfasst:
- 50 a) Aufbringen einer Anreicherungsschicht (11) auf das Substrat (2), wobei die Anreicherungsschicht (11) mindestens einen mittleren Atomanteil an Platin von über 90% und einen mittleren Atomanteil an Chrom zwischen 3% und 10% aufweist,
- b) Wärmebehandlung der aus dem Substrat (2) und der Anreicherungsschicht (11) gebildeten Anordnung bei einer Temperatur zwischen 1000°C und 1200°C während über einer Stunde, vorzugsweise während über 2 Stunden, so dass die Anreicherungsschicht (11) zumindest teilweise in das Substrat (2) diffundiert.
- 55 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Wärmebehandlung der aus dem Substrat (2) und der Anreicherungsschicht (11) gebildeten Anordnung bei einer Temperatur zwischen 1050°C und 1150°C während etwa 4 Stunden durchgeführt

wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei bei Schritt a) des Aufbringens einer Anreicherungsschicht mindestens eine Chromschicht und eine Platinschicht getrennt aufgebracht werden, wobei die Chromschicht(en) eine Gesamtdicke zwischen 200 nm und 2 μm und die Platinschicht (en) eine Gesamtdicke zwischen 3 μm und 10 μm aufweist/aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei bei Schritt a) des Aufbringens einer Anreicherungsschicht gleichzeitig Chrom und Platin aufgebracht werden.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Aufbringen der Anreicherungsschicht (11) durch eine Methode durchgeführt wird, die aus einer physikalischen Gasphasenabscheidung, einer thermischen Projektion, einer Elektronenkanonenverdampfung, einer gepulster Laserablation und Sputtern ausgewählt ist.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Unterschicht (4) ausschließlich eine $\gamma\text{-}\gamma'$ -Phase aufweist.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Unterschicht (4) einen mittleren Atomanteil aus Silizium von unter 2% aufweist.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Unterschicht (4) eine Dicke zwischen 5 μm und 50 μm und vorzugsweise zwischen 5 μm und 15 μm aufweist.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt umfasst, der darin besteht, eine Schutzschicht aus Aluminiumoxid zu bilden, die die Unterschicht (4) bedeckt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen Schritt umfasst, der darin besteht, eine wärmeisolierende Schicht aus Keramik zu bilden, die die Schutzschicht aus Aluminiumoxid bedeckt.

Claims

1. Process for manufacturing a turbine part (1) for aeronautics, comprising : - a substrate (2) made of single-crystal nickel-based superalloy, comprising chromium and at least one element chosen from rhenium and ruthenium, having a $\gamma\text{-}\gamma'$ phase, an average mass fraction of rhenium and ruthenium greater than or equal to 4% and an average mass fraction of chromium less than or equal to 5% and preferably less than or equal to 3%,
 - an underlayer (4) covering at least part of a surface of the substrate (2), the sublayer (4) having a $\gamma\text{-}\gamma'$ phase and an average atomic fraction:
 - of chromium of between 5% and 10%,
 - of aluminium of between 10% and 20%,
 - of platinum of between 15% and 25%,

this process comprising at least the steps of :

 - a) deposition of an enrichment layer (11) on the substrate (2), the enrichment layer (11) having at least an average platinum atomic fraction of more than 90% and an average chromium atomic fraction of between 3% and 10%,
 - b) heat treatment of the assembly formed by the substrate (2) and the enrichment layer (11), at a temperature of between 1000°C and 1200°C, for more than one hour, preferably for more than 2 hours, so that the enrichment layer (11) diffuses at least partially into the substrate (2).
2. Process according to claim 1, in which the heat treatment of the assembly formed by the substrate (2) and the enrichment layer (11) is carried out at a temperature of between 1050°C and 1150°C for substantially 4 hours.
3. Process according to claim 1 or 2, in which, during step a) of depositing an enrichment layer, at least one chromium layer and one platinum layer are deposited separately, the chromium layer or layers having a total thickness of

between 200 nm and 2 μm and the platinum layer or layers having a total thickness of between 3 μm and 10 μm .

4. Process according to claim 1 or 2, in which, during step a) of depositing an enrichment layer, chromium and platinum are deposited simultaneously.

5
5. Process according to one of the preceding claims, in which the deposition of the enrichment layer (11) is carried out by a method chosen from physical vapour deposition, thermal spraying, electron gun evaporation, pulsed laser ablation and cathode sputtering.

10
6. Process according to any of the preceding claims, wherein the sublayer (4) has exclusively a $\gamma\text{-}\gamma'$ phase.

7. Process according to one of the preceding claims, in which the underlayer (4) has an average silicon atomic fraction of less than 2%.

15
8. Process according to one of the preceding claims, in which the underlayer (4) has a thickness of between 5 μm and 50 μm , and preferably of between 5 μm and 15 μm .

20
9. Process according to one of the preceding claims, **characterised in that** it comprises a step consisting of forming a protective layer of aluminium oxide covering the undercoat (4).

10. A process as claimed in claim 9, **characterised in that** it comprises a step of forming a thermally insulating ceramic layer overlying the protective aluminium oxide layer.

25

30

35

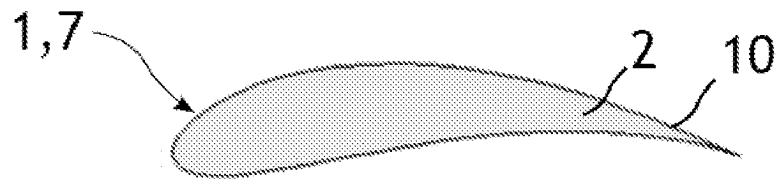
40

45

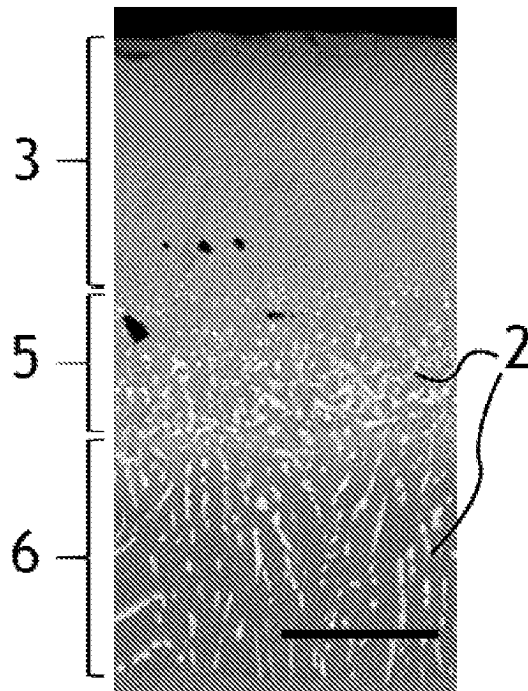
50

55

[Fig. 1]



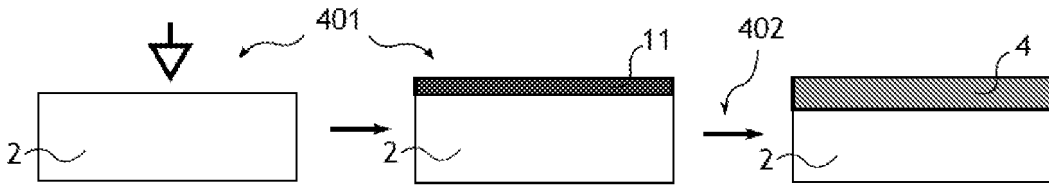
[Fig. 2]



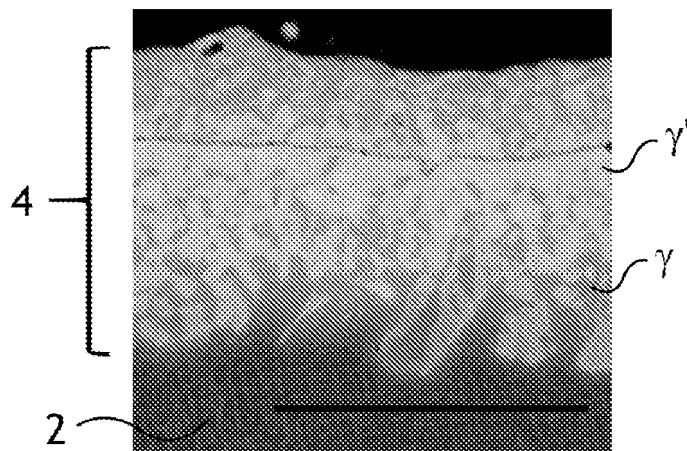
[Fig. 3]



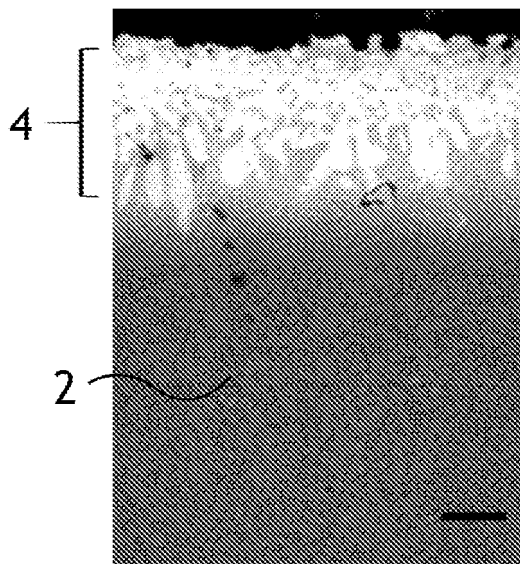
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 2007008227 A2 [0009]