



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 686 200 A2**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
02.08.2006 Bulletin 2006/31

(51) Int Cl.:
C25D 5/24 ^(2006.01) **C25D 5/38** ^(2006.01)
C25D 5/10 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06290129.3**

(22) Date de dépôt: **19.01.2006**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **01.02.2005 FR 0500984**

(71) Demandeur: **ONERA (Office National d'Etudes et
de Recherches
Aérospatiales)
92320 Châtillon (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Bacos, Marie-Pierre
92160 Antony (FR)**
• **Josso, Pierre
92130 Issy les Moulineaux (FR)**

(74) Mandataire: **Bezault, Jean
Cabinet Netter
36, avenue Hoche
75008 Paris (FR)**

(54) **Revêtement protecteur pour superalliage monocristallin**

(57) Pour protéger contre la corrosion un superalliage monocristallin riche en rhénium tout en évitant la for-

mation de zones de réaction secondaire évolutives, on dépose sur sa surface, avant un traitement d'aluminisation, une couche (3) constituée de tungstène et de cobalt.



EP 1 686 200 A2

Description

[0001] L'invention concerne un procédé pour protéger contre la corrosion un superalliage monocristallin contenant au moins un métal réfractaire, dans lequel on forme sur la surface du superalliage un revêtement contenant de l'aluminium.

[0002] Dans le but d'optimiser la tenue en température et à l'oxydation des pièces de turbomachines en superalliages, celles-ci sont recouvertes d'un revêtement protecteur contenant de l'aluminium afin de former en surface de la pièce revêtue un oxyde d'aluminium protecteur. Ce revêtement peut être formé par un traitement d'aluminisation classique, qui peut être soit en haute activité, soit en basse activité, par exemple une aluminisation basse activité en phase vapeur. Cependant, l'aluminium présent dans ce revêtement migre autant vers la surface de la pièce où il renouvelle la couche d'oxyde que vers le substrat en superalliage dont il dégrade les caractéristiques d'usage (l'aluminium est alors le moteur chimique de cette dégradation) et réduit d'autant la quantité disponible pour le renouvellement de la couche d'oxyde.

[0003] Pour améliorer les propriétés mécaniques des pièces de turbomachines en superalliages à base de nickel ont été développées des compositions riches en élément réfractaires et à la limite de la stabilité, la limite de solubilité de ces éléments dans la phase γ étant atteinte.

[0004] Après l'élaboration d'un revêtement sur ce type de superalliage à structure γ/γ' apparaissent, dans la couche dite "de diffusion" située entre le revêtement et le substrat, des instabilités microstructurales entraînant la formation de phases dites TCP (Topologically Close Packed) et de zones de réaction secondaire évolutives (Secondary Reaction Zones ou SRZ). Ces dernières se forment dans la partie de la couche de diffusion la plus proche du substrat, appelée zone d'interdiffusion.

[0005] L'influence des zones de réaction secondaire sur les propriétés mécaniques est encore mal connue. Cependant, le simple fait que se crée sous la zone de diffusion, dont l'épaisseur est typiquement de l'ordre de 20 μm , une zone de réaction secondaire dont l'épaisseur peut varier de 20 à 100 μm selon la quantité d'aluminium disponible réduit d'autant l'épaisseur d'alliage sain. Cela peut être particulièrement pénalisant dans le cas d'utilisation d'un composant à paroi mince tel que des aubes refroidies. De ce fait de nombreux travaux ont été entrepris afin d'identifier les causes d'apparition des zones de réaction secondaire et de les réduire, voire de les éliminer.

[0006] La nature du substrat et sa composition chimique (notamment alliage monocristallin riche en rhénium et pauvre en cobalt) semblent jouer un rôle déterminant dans l'apparition des zones de réaction secondaire.

[0007] Dans les conditions d'utilisation des pièces, les zones de réaction secondaire croissent vers l'intérieur de celles-ci, diminuant encore davantage leur tenue mécanique au cours du temps.

[0008] Les contraintes locales favorisent aussi l'apparition des zones de réaction secondaire. Ces contraintes locales sont dues aux opérations préalables à tout revêtement (sablage en particulier) (moteur mécanique).

[0009] L'analyse d'une zone de réaction secondaire montre qu'elle est constituée de filaments γ dans une matrice γ' . Un joint de grain incohérent sépare la zones de réaction secondaire de la structure γ/γ' du superalliage.

[0010] Certains auteurs ont cherché à s'affranchir du moteur mécanique par la réduction des contraintes en recristallisant une zone superficielle mince du superalliage avant de procéder aux étapes de réalisation du revêtement (Rebecca A. MacKay, Ivan E. Locci, Anita Garg, Frank J. Ritzert, *Techniques Optimized for Reducing Instabilities in Advanced Nickel-Base Superalloys for Turbine Blades*, RT2001 NASA Technology report, NASA TM 2002-211333; W.H. Murphy, W.S. Walston, *Method for making a coated Ni base superalloy article of improved microstructural stability*, US 5 695 821).

[0011] D'autres préconisent des changements de composition (US 5 695 821; K. S. O'Hara, W. S. Walston, E. W. Ross, R. Darolia, *Nickel base superalloy and article*, US 5 482 789) ou des traitements de carburation (J. Fernihough, *Process for strengthening the grain boundaries of a component made from a Ni based superalloy*, US 6 471 790; J. Schaeffer, A.K. Bartz, P. J. Fink, *Method for preventing recrystallization after cold working superalloy article*, US 5 598 968), ou de nitruration (K. S. O'Hara, W. S. Walston, J.C. Schaeffer, *Substrate stabilisation of superalloy protected by an aluminium-rich coating*, US 6 447 932). Ces derniers ont pour but de créer des carbures ou nitrures qui épingleraient les zones de réaction secondaire et inhiberaient leur progression.

[0012] Kelly et al. (T.J. Kelly, P.K. Wright III, *Article having a superalloy protective coating and its fabrication*, US 6 641 929) proposent de déposer par pulvérisation cathodique une couche métallique avant l'opération de protection. Cette couche n'est autre qu'un second superalliage, l'interdiffusion d'alliages γ/γ' n'entraînant pas la formation de zones de réaction secondaire.

[0013] Enfin, R. G. Wing enseigne (*Method of aluminizing a superalloy*, US 6 080 246) qu'il est possible de stabiliser la composition de la surface de superalliages fortement enrichis en éléments réfractaires (Re et/ou Ru) par la diffusion d'un dépôt de cobalt ou d'un dépôt de chrome, ce dernier étant préférentiellement déposé par la voie thermo-chimique (chromisation). Cependant, dans le cas de l'usage du cobalt, si cette technique permet de s'affranchir des zones de réaction secondaire, elle entraîne la formation d'un revêtement protecteur fortement enrichi de cet élément. Or, dans un article de Warnes et al. (*Cyclic oxidation of diffusion aluminide coatings on cobalt base super alloys*, Bruce M. Warnes, Nick S. DuShane, Jack E. Cocke-rill, *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) 163-170) il est noté en conclusion que les revêtements obtenus par diffusion sur des alliages à base de cobalt (les aluminures de cobalt) sont

probablement insuffisants pour protéger les turbines en service. Cette technique permet donc de conserver la micro-structure de l'alliage mais au détriment de sa résistance à l'oxydation.

[0014] C'est pour pallier tous ces inconvénients qu'a été explorée une voie originale qui tout en respectant la micro-structure des superalliages riches en éléments réfractaires permet d'obtenir, par diffusion, un revêtement efficace contre la corrosion et l'oxydation à haute température.

[0015] En effet, lors de la création d'un revêtement par diffusion, il est bien connu de l'homme du métier qu'une couche d'interdiffusion se forme entre le revêtement et le substrat. Cette couche d'interdiffusion peut être assimilée à une barrière de diffusion car, lors de la diffusion du nickel vers le revêtement en construction, tous les éléments gamma-gènes solubles dans la phase gamma précipitent à cette interface formant ainsi des phases TCP et ralentissant la diffusion de l'aluminium vers le substrat. Cependant, dans le cas des alliages riches en éléments réfractaires, la perte en nickel de la phase γ , outre la précipitation des éléments insolubles dans la phase γ' , entraîne l'apparition de zones de réaction secondaire avec inversion de structure phase dispersée/matrice de γ/γ' à γ'/γ . De plus, le faible encombrement stérique des phases TCP ralentit peu la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat, ce qui permet aux zones de réaction secondaire créées lors de la diffusion du nickel vers le revêtement de croître (moteur chimique).

[0016] L'examen attentif du diagramme d'équilibre binaire tungstène-rhénium montre que ce dernier élément est soluble dans le tungstène jusqu'à une concentration de 30 % en masse. Au-delà de cette limite une nouvelle phase se forme (la phase σ) qui accepte jusqu'à 65 % en masse de rhénium. Si donc une couche quasi-continue de tungstène est déposée à la surface du superalliage, elle servira à capturer le rhénium et les autres éléments gamma-gènes, tels que le chrome, formant ainsi une couche quasi-continue de phase TCP qui empêchera la diffusion du nickel vers le revêtement en construction et celle de l'aluminium vers le substrat.

[0017] L'invention vise notamment un procédé du genre défini en introduction, et prévoit qu'avant de former ledit revêtement on dépose sur ladite surface une couche contenant du tungstène, à savoir une couche constituée de tungstène et de cobalt.

[0018] Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou de substitution, sont énoncées ci-après:

- Le superalliage est à base de nickel, de cobalt et/ou de fer.
- Le superalliage contient au moins un métal réfractaire choisi parmi le rhénium et le ruthénium.
- Le superalliage comprend une matrice de phase γ dans laquelle sont dispersées des particules durcissantes de phase γ' , au moins un métal réfractaire étant contenu dans la phase γ à une concentration proche de sa limite de solubilité.
- Le tungstène et le cobalt contenus dans ladite couche sont déposés concomitamment par voie électrolytique.
- Ladite couche contient en masse environ 35 à 80 % de cobalt et 65 à 20 % de tungstène.
- L'épaisseur de ladite couche est comprise entre 5 et 25 μm environ et de préférence entre 10 et 20 μm environ.
- Ledit revêtement contenant de l'aluminium est formé par un traitement d'aluminisation.
- Ledit revêtement contient en outre au moins un élément choisi parmi le zirconium et le hafnium.
- Avant le traitement d'aluminisation, on dépose sur ladite couche contenant du tungstène une couche contenant au moins un élément choisi parmi le platine et le palladium.
- Ladite couche contenant du platine et/ou du palladium a une épaisseur comprise entre 5 et 15 μm environ.
- Un prédépôt électrolytique de nickel est effectué avant le dépôt de tungstène.
- Ledit prédépôt a une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,2 μm environ.
- Un post-dépôt électrolytique de nickel est effectué après le dépôt de tungstène et avant le dépôt d'aluminium et le cas échéant avant le dépôt de platine et/ou de palladium.
- Ledit post-dépôt a une épaisseur comprise entre 5 et 25 μm environ et de préférence entre 5 et 15 μm environ.
- Le dépôt de ladite couche contenant du tungstène et/ou le cas échéant ledit prédépôt et/ou ledit post-dépôt sont

suivis d'un recuit.

[0019] L'invention a également pour objet une pièce métallique telle qu'on peut l'obtenir par le procédé défini ci-dessus, comprenant un substrat formé d'un superalliage muni d'un revêtement comportant quatre couches superposées, à savoir:

- a) une zone d'interdiffusion contenant des phases TCP (Topologically Close Packed) riches en éléments insolubles ou peu solubles dans la phase β -NiAl;
- b) une barrière de diffusion formée principalement de tungstène et d'au moins un autre métal réfractaire constitutif du superalliage, notamment de rhénium;
- c) une zone de transition contenant Ni et Al à des concentrations progressivement croissantes; et
- d) une couche superficielle formée principalement de β -NiAl.

[0020] Les caractéristiques et avantages de l'invention sont exposés plus en détail dans la description ci-après, avec référence à la figure unique annexée, qui représente une coupe métallographique d'une pièce selon l'invention.

[0021] L'invention privilégie la technique de dépôt électrolytique car elle offre l'avantage d'être aisément incluse dans une chaîne de traitement existant. D'autres techniques de dépôt, comme par exemple un dépôt par pulvérisation, entrent également dans le cadre de l'invention. Malheureusement il est impossible de déposer du tungstène pur par la voie électrolytique en milieu aqueux. Aussi après examen de toutes les techniques de dépôt, seul un co-dépôt tungstène-cobalt semble convenir. En effet, un tel dépôt, bien connu de l'homme du métier et décrit dans l'ouvrage de A. Brenner *Electrodeposition of alloys, principle and practice*, Acade-mic Press, 1963), peut contenir jusqu'à 65 % en masse de tungstène (Codeposition of cobalt and tungsten from an aqueous ammoniacal citrate bath, D. L. Roy, P. L. Annama-lai, H. V. K. Udupa and B. B. Dey, *Electrodeposition and metal finishing*, Indian Sect. Electrochem. Soc., Karaikudi, 1957 pp 42-51, 1957), contrairement aux autres alliages électrodéposés où la teneur en tungstène atteint au maximum 50 %. Lors du recuit de ce dépôt, le cobalt diffuse dans l'alliage favorisant ainsi l'apparition d'îlots riches en tungstène qui serviront à capturer le rhénium en provenance du substrat. Après un second dépôt de nickel destiné à former le β -NiAl la pièce peut être aluminisée par toute technique connue de l'homme du métier, par exemple par aluminisation du type basse activité en caisse ou en phase vapeur ou aluminisation haute activité en caisse ou en peinture ou encore par dépôt chimique en phase vapeur. Il est possible, en plus du dépôt de nickel, d'effectuer un dépôt de platine et/ou de palladium selon la nature du revêtement désiré (aluminium modifié ou non). L'aluminisation choisie peut être aussi dopée par un élément tel que le zirconium et/ou le hafnium. Toutes ces variantes sont bien connues de l'homme du métier.

[0022] Avantagusement, selon l'invention, la surface de la pièce à revêtir subit une préparation avant l'élaboration du dépôt lui-même. Après un éventuel cycle de désoxydation, dans le cas d'une pièce brute de fonderie, ou un dégraissage, dans le cas d'une pièce brute d'usinage, un traitement d'activation et de préparation au dépôt électrolytique est effectué.

[0023] Cette préparation de la pièce permet d'éviter les problèmes d'écaillage dus à la présence d'oxydes résiduels ou à la passivation de l'alliage à traiter. De plus, on évite de préférence toute opération susceptible de contraindre la surface (élimination du moteur mécanique).

[0024] À la suite de ces opérations de préparation de surface, un dépôt électrolytique de cobalt et de tungstène est effectué. La composition de ce dépôt, en poids, est la suivante:

35 % $\leq$ Co $\leq$ 80 %
20 % $\leq$ W $\leq$ 65 %.

[0025] Ce dépôt fortement adhérent, dont l'épaisseur est comprise entre 10 et 20 μ m, a pour objectif, après un recuit de diffusion, de créer les germes d'une barrière de diffusion susceptible de freiner la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat et des éléments réfractaires vers le revêtement. Cette dernière action est à l'origine de la barrière de diffusion évolutive: elle se construit par accréation du rhénium sur les précipités de tungstène en évitant la formation d'une zone de réaction secondaire.

[0026] Un dépôt électrolytique supplémentaire ou post-dépôt peut être effectué, permettant de former, sur une épaisseur pouvant varier de 5 à 15 μ m selon les cas, une couche constituée de nickel et/ou de platine et/ou de palladium et/ou de nickel-palladium. Ce dépôt supplémentaire est lui aussi fortement adhérent.

[0027] Après ce ou ces dépôts, les pièces subissent le traitement d'aluminisation mentionné plus haut conduisant à une couche de β -NiAl modifiée ou non par du platine ou du palladium et dopée ou non au zirconium et/ou au hafnium.

[0028] Dans les exemples comparatifs et l'exemple qui suivent, les pièces à traiter sont en un superalliage appelé MCNG ayant la composition suivante en pourcentage en masse:

Cr :	4,05
Al :	6,06
W :	5,03

EP 1 686 200 A2

(suite)

5	Ta :	5,16
	Re :	4,04
	Ru :	4,02
	Mo :	1,01
	Ti :	0,53
	Hf :	0,1
10	Si :	0,1
	Ni : complément à	100.

[0029] Des résultats analogues ont été obtenus avec d'autres superalliages présentant une forte concentration en rhénium, tels que ceux décrits dans FR 2 780 982 au nom du demandeur, l'alliage René N6 selon US 5 482 789 et l'alliage CMSX-10 selon US 5 366 695.

[0030] Les exemples comparatifs et les exemples ci-après mettent en évidence l'importance de la préparation de la pièce et des différents dépôts. Afin de vérifier la stabilité dans le temps des revêtements obtenus, les pièces revêtues ont été expertisées après un vieillissement de 500 heures et de 1000 heures à 1100 °C sous air.

[0031] Les zones de réaction secondaire ont été quantifiées sous forme d'un pourcentage représentant le rapport de la somme des périmètres des zones de réaction secondaire au périmètre total de l'échantillon dans le plan de la coupe métallographique.

Exemple comparatif 1

[0032] La pièce en superalliage, brute de rectification, subit un traitement d'aluminisation basse activité en phase vapeur pendant 5 heures à 1100 °C. Le ciment donneur est un alliage de chrome à 30 % en poids d'aluminium (CA30), l'activateur du bifluorure d'ammonium (NH₄F, HF). Le revêtement obtenu est le composé défini β-NiAl du diagramme de phase Ni-Al. Son épaisseur est d'environ 40 μm.

[0033] Une expertise révèle que la pièce traitée présente environ 25 % de zones de réaction secondaire, essentiellement situées dans les zones fortement contraintes, comme les angles de la pièce.

[0034] Après un vieillissement de 500 heures le taux de zones de réaction secondaire tel que défini plus haut est de 100 %, c'est-à-dire qu'une zone de réaction secondaire continue est présente sous le revêtement.

[0035] Après 1000 heures la couche de zone de réaction secondaire s'est épaissie pour atteindre par endroit plus de 100 μm.

[0036] Cet exemple comparatif confirme les données de la littérature existante, à savoir qu'une zone de réaction secondaire se forme systématiquement sous les revêtements obtenus par diffusion.

Exemple comparatif 2

[0037] La pièce brute de rectification subit un sablage liquide avant d'être soumise au traitement d'aluminisation décrit dans l'exemple comparatif 1.

[0038] Sur la pièce brute de dépôt, l'expertise révèle une quantité très importante de zones de réaction secondaire (> 90 %). L'expérience n'a pas été menée plus avant.

Exemple comparatif 3

[0039] La surface d'une pièce brute semblable à celle de l'exemple comparatif 1 est préparée par un dégraissage pendant 5 à 10 minutes dans la solution suivante:

50	Hydroxyde de sodium	NaOH	10 g/l
	Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	23 g/l
	Phosphate trisodique anhydre	Na ₃ PO ₄	10 g/l
	EDTA, sel disodique	(NaO ₂ CCH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	2 ml/l
55	Température		80°C.

[0040] À la suite de cette opération la pièce est plongée, sans courant, dans une solution nitrofluorhydrique (HNO₃ 40 % et HF 10 % en volume). Dès qu'un nuage de bulles uniforme est formé à la surface de la pièce, elle est plongée,

EP 1 686 200 A2

sous courant cette fois-ci, dans un bain de nickel de Wood (bain pour le dépôt électrolytique de nickel en milieu chlorhydrique). La densité de courant appliquée est de 3 A/dm², la pièce servant de cathode, et la durée du traitement de 3 minutes.

[0041] Ensuite, conformément aux enseignements de US 6 080 246, un dépôt électrolytique de cobalt est effectué sur la pièce ainsi préparée. La solution classique suivante est utilisée:

Sulfate de cobalt heptahydraté	CoSO ₄ · 7 H ₂ O	500 g/l
Chlorure de sodium	NaCl	17 g/l
Acide borique	H ₃ BO ₃	45 g/l
pH		≤ 5
Température de dépôt		25 ≤ T ≤ 45 °C
Densité de courant		3,5 ≤ J ≤ 10 A/dm ² .

[0042] Après 10 minutes, un dépôt de 10 µm est obtenu. Comme il est bien connu de l'homme du métier ce dépôt est tendu et brillant.

[0043] La pièce ainsi revêtue subit ensuite un traitement d'aluminisation semblable à celui décrit dans l'exemple comparatif 1.

[0044] L'expertise de la pièce brute de revêtement met en évidence la présence de 10 % de zones de réaction secondaire, principalement concentrées dans les régions fortement contraintes.

[0045] Après un vieillissement de 500 heures on constate un accroissement du taux de zones de réaction secondaire (environ 30 à 40 % du périmètre), surtout par grossissement de celles qui préexistaient.

[0046] Si la microstructure de l'alliage riche en éléments réfractaires semble avoir mieux résisté que dans les exemples comparatifs précédents, la source d'instabilité (l'aluminium du revêtement) n'en est pas pour autant tarie.

[0047] Ces trois exemples comparatifs confirment le rôle du moteur chimique (aluminisation sans sablage) et mécanique (aluminisation avec sablage), d'où l'importance de réduire les précontraintes initiales du superalliage favorisées en particulier par le sablage et d'empêcher la diffusion de l'aluminium vers le substrat. De plus, ils confirment qu'une simple augmentation de la stabilité de la composition chimique de l'alliage à sa surface est insuffisante. À la lumière de ces exemples comparatifs on peut conclure que seule une barrière d'interdiffusion entre le substrat et le revêtement aura un rôle suffisamment efficace pour éviter cette instabilité.

Exemple 1

[0048] Après avoir subi le traitement de préparation de l'exemple comparatif 3, la pièce est revêtue d'une couche de cobalt et de tungstène déposés concomitamment, au lieu de la couche de cobalt pur.

[0049] Le revêtement Co-W est obtenu à partir d'un bain ayant la formulation suivante:

Chlorure de cobalt	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	100 g/l
Tungstate de sodium	Na ₂ WO ₄ · 2 H ₂ O	100 g/l
Tartrate double de Na K	NaKC ₉ H ₄ O ₆ · 4 H ₂ O	400 g/l
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	50 g/l
pH (réglé par NH ₄ OH)		8,5
Température de dépôt		70 °C
Densité de courant		2 ≤ J ≤ 5 A/dm ² .

[0050] Au lieu du double système d'anodes de tungstène et de cobalt utilisé dans l'ouvrage précité de A. Brenner, une anode insoluble en titane revêtu de platine ou en platine pur est de préférence mise en oeuvre dans l'invention. L'avantage en est que la concentration des différentes espèces électroactives se fait par dosage chimique et est indépendante des potentiels anodiques. La teneur en W peut atteindre 65 % en poids (selon la concentration en tungstène et la densité de courant utilisée).

[0051] Après 30 minutes à une heure et demie, un dépôt de 10 à 30 µm est obtenu. L'aspect du dépôt au sortir du bain est lisse et brillant.

[0052] Le dépôt de Co-W est ensuite revêtu d'une couche de 5 à 25 µm de nickel destinée à former le composé intermétallique NiAl, à partir du bain électrolytique suivant:

Sulfamate de nickel	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂	350 g/l
---------------------	---	---------

(suite)

Chlorure de nickel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3,5 g/l
Acide borique	H_3BO_3	40 g/l
Température		45 °C
Densité de courant		3 A/dm ² .

[0053] Après un recuit de 2 heures à 900 °C destiné d'une part à favoriser l'adhésion des dépôts entre eux et sur le substrat, d'autre part à précipiter les premiers germes de tungstène dans une matrice de cobalt de façon à bloquer la diffusion du rhénium au cours des opérations d'aluminisation, la pièce subit traitement d'aluminisation semblable à celui décrit dans l'exemple comparatif 1.

[0054] À la suite de ce traitement la pièce présente la microstructure montrée sur la figure unique comprenant un revêtement formé de quatre couches successives à partir du substrat en superalliage 1, à savoir une couche d'inter-diffusion classique 2, une barrière de diffusion de tungstène et de rhénium 3, une couche intermédiaire 4 où la concentration en Ni et en Al augmente à partir de la barrière de diffusion et un aluminure de nickel classique 5 de composition β -NiAl stoechiométrique.

[0055] L'expertise de la pièce met en évidence l'absence de zones de réaction secondaire.

[0056] Après un vieillissement de 500 puis de 1000 heures sous air à 1100 °C, l'interface est stable. La couche d'oxyde est dense et régulière, le revêtement de β -NiAl est devenu discontinu, la phase de γ -Ni₃Al s'étant formée aux joints de grains. Ce phénomène est dû à la consommation de l'aluminium par la couche d'alumine thermiquement formée. Enfin la couche de W-Re s'est enrichie en rhénium, cet élément étant maintenant majoritaire. Cette couche assure ainsi son rôle de barrière de diffusion formée in situ. Aucune zone de réaction secondaire n'est observée.

[0057] L'exemple a été répété en faisant varier la teneur en tungstène du dépôt Co-W entre 35 et 65 % en poids, son épaisseur entre 5 et 25 μm , l'épaisseur du dépôt de nickel complémentaire entre 5 et 25 μm . Dans tous les cas les expertises ont mis en évidence l'absence de zones de réaction secondaire à l'exception d'une ou deux dans des régions très fortement contraintes (angles d'éprouvette et/ou proximité de porosités du substrat).

[0058] À l'issue des tests de vieillissement les plus longs (1000 heures) les échantillons sont sains: la couche d'oxyde est d'une épaisseur normale pour une oxydation isotherme (6 μm en moyenne), il n'y a pas eu de diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat et la consommation de cet élément est seulement due à l'oxydation ce qui entraîne l'apparition de la phase γ -Ni₃Al le long des joints de grain du revêtement. L'élément le plus remarquable de cette série de tests est l'absence de zones de réaction secondaire: cette microstructure n'a été observée ni avant ni après vieillissement. Il en résulte que les propriétés mécaniques de l'alliage sont préservées et que la durée de vie du revêtement est augmentée car l'aluminium qu'il contient est réservé pour les phénomènes d'oxydation à haute température.

Exemple 2

[0059] On dépose à la surface d'un échantillon de l'alliage MCNG par pulvérisation cathodique triode (PCT) un alliage de cobalt et de tungstène. Pour ce faire on a choisi deux cibles : une en cobalt pur et l'autre en tungstène pur. In fine le dépôt obtenu, épais d'environ 20 μm , est un mélange de cobalt et de tungstène avec une teneur en tungstène variable d'environ 50% en poids. Pour vérifier l'efficacité de ce revêtement seule une face a été revêtue.

[0060] À la suite de cette opération l'échantillon est recuit dans un four sous un vide meilleur que 10^{-3} Pa à la température de 900°C pendant deux heures afin de favoriser l'adhésion du dépôt sur le substrat et de faire germer les premiers précipités de tungstène. À la suite de cette opération on peut faire un dépôt de nickel pur d'environ 20 à 30 μm . Ce dépôt, peut être fait soit de manière électrolytique soit par PCT. Après un nouveau recuit de 2 h sous vide à 900°C, l'échantillon est aluminisé comme il est décrit dans l'exemple comparatif 1. À la suite de ce traitement la pièce présente sur la face traitée une microstructure en quatre couches comparable à celle montrée sur la figure unique tandis que la face non traitée montre une SRZ quasi continue et d'une profondeur d'environ 10 à 15 μm .

[0061] Après un traitement de vieillissement de 500 heures à 1100°C, la face traitée ne présente toujours pas de SRZ (zones de réaction secondaire évolutives) alors que celles présentes sur la face non traitée ont maintenant une profondeur d'environ 50 μm .

Exemple 3

[0062] On dépose à la surface d'un échantillon de l'alliage MCNG par pulvérisation cathodique triode (PCT) un alliage de cobalt et de tungstène. Pour ce faire on a choisi deux cibles : une en cobalt pur et l'autre en tungstène pur. In fine le dépôt obtenu, épais d'environ 20 μm , est un mélange de cobalt et de tungstène avec une teneur en tungstène variable d'environ 50% en poids. Pour vérifier l'efficacité de ce revêtement seule une face a été revêtue.

[0063] À la suite de cette opération l'échantillon est recuit dans un four sous un vide meilleur que 10^{-3} Pa à la température de 1050°C pendant cinq heures afin de favoriser l'adhésion du dépôt sur le substrat, de faire germer les premiers précipités de tungstène et de provoquer les premières coprécipitations de rhénium sur les germes de tungstène dans le dépôt de Co-W. À la suite de cette opération on a réalisé un dépôt de nickel pur d'environ 20 à 30 μm par PCT puis un dépôt électrolytique de platine dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 7 μm . Après un nouveau recuit de 1 h sous vide à 1100°C (recuit classique fait dans le cas des aluminures modifiés par le platine), l'échantillon est aluminisé comme il est décrit dans l'exemple comparatif 1, sauf que le ciment est de très basse activité (alliage de chrome à 20 % en masse d'aluminium dit CA20) et que l'atmosphère de dépôt est l'argon.

[0064] A l'issue des opérations d'aluminisation, l'échantillon subit un dernier recuit sous un vide meilleur que 10^{-3} Pa de une heure à 1100°C dans le but d'obtenir un revêtement d'aluminure de nickel modifié par le platine strictement monophasé.

[0065] À la suite de ce traitement la pièce présente une microstructure en quatre couches rappelant celle montrée sur la figure unique. Toutefois, il est à noter qu'un gradient de concentration négatif en platine (du bord du revêtement vers le substrat) existe dans la zone 5 de la figure unique. On remarque aussi que l'épaisseur de la barrière de diffusion (zone 3 de la figure unique) est alors plus dense, état de fait explicable par la durée du recuit du dépôt de CoW. Du côté traité on ne distingue aucune SRZ alors que sur l'autre face 100 % de la zone d'interdiffusion surmontent une SRZ d'environ 20 μm d'épaisseur. Cette différence est encore plus visible après un vieillissement de 500 heures à 1100°C : sur la face traitée, l'aluminure est encore essentiellement formé de la phase beta (NiPt)Al sans SRZ sous-jacente alors que sur l'autre face l'aluminure de nickel est essentiellement constitué de gamma prime Ni_3Al surmontant une SRZ continue de plus de 100 μm d'épaisseur.

[0066] Les exemples 2 et 3 ci-dessus montrent que l'alliage de cobalt et de tungstène peut être déposé par d'autres techniques que la voie électrolytique, et en particulier par pulvérisation.

[0067] Comme indiqué plus haut, l'invention est applicable dans le cas de revêtements d'aluminures de nickel modifiés par le platine et/ou le palladium et/ou dopés par le zirconium et/ou le hafnium. À titre d'illustration, la procédure ci-après peut être mise en oeuvre sur une pièce brute de fonderie telle qu'une aube de turbomachine, embarquée ou non:

* désoxydation en solution alcaline à teneur en soude élevée (telle que celle commercialisée par la société TURCO sous le nom commercial TURCO 4008-3) pendant une heure à 110 °C,

* activation de la surface dans une solution d'acide chlorhydrique à 20 % ($[\text{HCl}] \approx 2 \text{ M}$) pendant le temps nécessaire pour obtenir une activité homogène à la surface de la pièce à traiter (entre 30 secondes et 3 minutes),

* dépôt électrolytique de nickel dans un bain chlorhydrique acide (nickel de Wood) pendant 3 minutes pour atteindre une épaisseur d'environ 0,1 à 0,2 μm ,

* dépôt électrolytique de Co-W dans un bain tel que décrit dans l'exemple, d'une teneur en tungstène comprise entre 35 et 65 % en poids et d'une épaisseur comprise entre 5 et 25 μm ,

* dépôt électrolytique de nickel pur dans un bain de nickel classique, d'une épaisseur de 5 à 25 μm ,

* dépôt électrolytique de platine dans une solution classique (par exemple le bain commercialisé par la société Englehard - CLAL sous la dénomination Pt 209), d'une épaisseur comprise entre 5 et 15 μm ,

* et/ou dépôt électrolytique de palladium-nickel dans une solution classique (par exemple dans le bain commercialisé par la société Englehard - CLAL sous la dénomination "palladium nickel spécial aéro"),

* à la suite de l'ensemble de ces dépôts électrolytiques, recuit d'interdiffusion hors de toute atmosphère réactive (vide, argon, etc.) d'une durée comprise entre une et cinq heures à une température comprise entre 850 et 1050 °C.

[0068] La pièce ainsi traitée est ensuite placée dans une enceinte pour recevoir une aluminisation. Cette dernière peut être pratiquée pendant 2 à 16 heures sous hydrogène et/ou sous argon, à une température comprise entre 700 et 1150 °C, ces deux paramètres (temps et température) étant à choisir en fonction de l'alliage traité comme il est bien connu de l'homme du métier. Selon le ciment donneur d'aluminium cette aluminisation sera à haute ou basse activité. Cette aluminisation peut être aussi dopée au zirconium ou au hafnium comme décrit dans FR 2 853 329.

[0069] À l'issue de ce traitement, le superalliage de base riche en éléments réfractaires, notamment rhénium et/ou ruthénium, est revêtu d'un aluminure de nickel modifié ou non par le platine et/ou le palladium et dopé ou non par le zirconium et/ou le hafnium, possédant une barrière de diffusion riche en tungstène, rhénium/ruthénium et chrome, formée in situ sur des germes de tungstène pur. La durée de vie d'un tel revêtement est en rapport avec celui de l'alliage lui-même.

Revendications

1. Procédé pour protéger contre la corrosion un superalliage monocristallin contenant au moins un métal réfractaire, dans lequel on forme sur la surface du superalliage un revêtement contenant de l'aluminium, **caractérisé en ce qu'avant de former ledit revêtement on dépose sur ladite surface une couche constituée de tungstène et de cobalt.**

EP 1 686 200 A2

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le superalliage est à base de nickel, de cobalt et/ou de fer.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel le superalliage contient au moins un métal réfractaire choisi parmi le rhénium et le ruthénium.
- 5 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le superalliage comprend une matrice de phase γ dans laquelle sont dispersées des particules durcissantes de phase γ' , au moins un métal réfractaire étant contenu dans la phase γ à une concentration proche de sa limite de solubilité.
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le tungstène et le cobalt contenus dans ladite couche sont déposés concomitamment par voie électrolytique.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel ladite couche contient en masse environ 35 à 80 % de cobalt et 65 à 20 % de tungstène.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de ladite couche est comprise entre 5 et 25 μm environ et de préférence entre 10 et 20 μm environ.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit revêtement contenant de l'aluminium est formé par un traitement d'aluminisation.
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel ledit revêtement contient en outre au moins un élément choisi parmi le zirconium et le hafnium.
- 25 10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9, dans lequel, avant le traitement d'aluminisation, on dépose sur ladite couche contenant du tungstène une couche contenant au moins un élément choisi parmi le platine et le palladium.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel ladite couche contenant du platine et/ou du palladium a une épaisseur comprise entre 5 et 15 μm environ.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel un prédépôt électrolytique de nickel est effectué avant le dépôt de tungstène.
13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel ledit prédépôt a une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,2 μm environ.
- 35 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel un post-dépôt électrolytique de nickel est effectué après le dépôt de tungstène et avant le dépôt d'aluminium et le cas échéant avant le dépôt de platine et/ou de palladium.
- 40 15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel ledit post-dépôt a une épaisseur comprise entre 5 et 25 μm environ et de préférence entre 5 et 15 μm environ.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le dépôt de ladite couche contenant du tungstène et/ou le cas échéant ledit prédépôt et/ou ledit post-dépôt sont suivis d'un recuit.
- 45 17. Pièce métallique telle qu'on peut l'obtenir par le procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant un substrat (1) formé d'un superalliage muni d'un revêtement comportant quatre couches superposées, à savoir:
 - a) une zone d'interdiffusion (2) contenant des phases TCP (Topologically Close Packed) riches en éléments insolubles ou peu solubles dans la phase $\beta\text{-NiAl}$;
 - b) une barrière de diffusion (3) formée principalement de tungstène et d'au moins un autre métal réfractaire constitutif du superalliage;
 - c) une zone de transition (4) contenant Ni et Al à des concentrations progressivement croissantes; et
 - d) une couche superficielle (5) formée principalement de $\beta\text{-NiAl}$.
- 50 18. Pièce selon la revendication 17, dans laquelle ledit autre métal réfractaire est choisi parmi le rhénium et le ruthénium.
- 55

