Amélioration du comportement en cyclage thermique d'un dépôt plasma métallique par compression isostatique à chaud

R. Hamacha, F. Nardou

► To cite this version:

R. Hamacha, F. Nardou. Amélioration du comportement en cyclage thermique d'un dépôt plasma métallique par compression isostatique à chaud. Journal de Physique IV Proceedings, 1993, 03 (C9), pp.C9-541-C9-550. 10.1051/jp4:1993957 . jpa-00252397

HAL Id: jpa-00252397

<https://hal.science/jpa-00252397>

Submitted on 1 Jan 1993

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Amélioration du comportement en cyclage thermique d'un dépôt plasma métallique par compression isostatique à chaud

R. Hamacha et F. Nardou

Université de Limoges, LMCTS-URA CNRS 320, 123, Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

Résumé. — Afin d'améliorer les performances de revêtements métalliques FeCrAlY projetés par plasma sous pression réduite sur des substrats de type FeCrAl et compte-tenu des résultats intéressants déjà obtenus par application d'un post-traitement par compression isostatique à chaud (*), nous avons cherché à optimiser les conditions d'application de la CIC. Trois types de traitement ont ainsi été testés. Les différentes évolutions des dépôts obtenus dans chacun des cas ont été caractérisées par diffraction des RX, microscopie, microanalyse et microdureté. Les comportements des différents échantillons ont ensuite été comparés au cours d'essais de cyclage thermique ainsi que l'évolution respective de leurs microstructures.

Abstract. — A HIP post-treatment applied on LPPS FeCrAlY coatings improved resistance under thermal cycling (high coating densification, strong adherence to the substrate). Observation of the oxide scale using SEM, enabled us to explain such an improvement of the behaviour of post-hipped coatings when submitted to both oxidation and thermal stresses.

1. Introduction.

Le caractère protecteur d'un revêtement plasma et son comportement à haute température sont liés en grande partie au taux de porosité qu'il présente. Ainsi, un dépôt sera d'autant plus protecteur qu'il est moins poreux et généralement un post-traitement par diffusion est appliqué [1].

Un certain nombre de travaux ayant porté sur l'utilisation de la compression isostatique à chaud (CIC) comme moyen de densification, il nous a paru intéressant de remplacer le traitement de diffusion par un traitement CIC. En effet, la CIC est un moyen très efficace qui permet, grâce aux effets conjugués de la température et de la pression, de réduire la taille des microporosités, d'éliminer les grosses porosités par fluage et d'assurer une bonne liaison métallurgique par diffusion aux places qu'elles occupaient. Par ailleurs, elle assure l'homogénéisation de la structure et réduit les gradients chimiques tout en augmentant la densification et en améliorant l'adhérence au substrat dans le cas de dépôts plasma [2].

Peu d'études ont porté sur la CIC appliquée aux dépôts plasma [3-6]. Compte-tenu des premiers résultats intéressants obtenus sur des dépôts FeCrAlY projetés par plasma sous pression réduite, sur un substrat FeCrAl [6], nous nous sommes proposé, d'une part

(*) BORNET A., NARDOU F., BILLY M., 11th I.C.C. Innovation and Technology Transfer for Corrosion Control Proceedings, vol. 1 (A.I.M., 1990) p.1-267.

d'optimiser les conditions d'application de la CIC et d'autre part, d'étudier le comportement en cyclage thermique des dépôts ainsi traités.

Le traitement ayant été appliqué à l'ensemble dépôt/substrat, nous serons amenés, dans cette étude, à caractériser les évolutions du dépôt et du substrat.

2. Conditions expérimentales.

Les substrats FeCrAl utilisés ont été fournis par Imphy S.A. (cf. composition, Tab. I), sous forme de plaques de 1,2 mm d'épaisseur découpées en plaquettes de $8 \times 8 \text{ mm}^2$. Les poudres projetées FeCrAlY Choplansky (cf. Tab. I) ont une granulométrie allant de 20 à 45 μm .

Tableau I. — *Composition pondérale (%) des alliages.*

	Fe	Cr	Al	Y	Ni	Ca	Zr	Mn
FeCrAlY	Bal	25	6	0,5				
FeCrAl	Bal	22,59	4,36	0	0,35	0,009	0,136	0,38
	P	S	C	Mg	Si			
FeCrAl	0,013	0,006	0,056	0,004	0,85			

Les dépôts FeCrAlY ont été réalisés par projection plasma sous pression réduite d'azote au Laboratoire de Thermodynamique et Plasma de l'UER des Sciences de Limoges dans les conditions données tableau II.

Tableau II. — *Conditions de projection plasma des dépôts FeCrAlY.*

Atmosphère	N ₂
Pression de l'atmosphère	50 torr
Puissance de la torche	35 kw
Débit N ₂ (torche)	80 Nl/h
Débit Ar (torche)	60 Nl/h
Distance torche-substrat	35 cm
Débit poudre	400 g/h
Débit N ₂ pour poudre (gaz porteur)	5 Nl/h

Les échantillons, disposés séparément dans une enveloppe en pyrex scellée sous vide, ont été soumis aux deux traitements décrits tableau III où nous rappelons les conditions appliquées précédemment sur des dépôts obtenus sous pression réduite d'air [6].

Tableau III. — *Conditions d'application des différents traitements.*

Traitements	P (MPa)	T (°C)	Durée du palier (h)
CIC A (6)	185	1000	1
CIC B	100	1000	4
CIC C	150	1000	2

Après traitement CIC, les échantillons sont polis afin d'éliminer les restes de l'enveloppe de pyrex. Les essais de cyclage thermique ont été réalisés sur les échantillons en utilisant un automate programmable associé à un four. Chaque cycle thermique comporte un maintien d'une heure à 1100 °C et un refroidissement par jet d'air froid à la sortie de la nacelle du four (chacune des étapes dure 3 minutes).

Les échantillons sont ensuite analysés par diffraction des rayons X (DRX) puis observés en surface et sur sections polies par microscopies optique (MO) et électronique à balayage (MEB) ; cette dernière technique étant associée à un dispositif d'analyse en dispersion d'énergie (EDAX). Enfin, des mesures de microdureté Vickers ont été réalisées sur les sections polies des échantillons par application d'une charge de 100 g pendant 10 s.

3. Résultats.

3.1 OPTIMISATION DU TRAITEMENT CIC.

3.1.1 Caractérisation des échantillons après traitement. — Quelles que soient les conditions du traitement CIC appliqué, on observe (Fig. 1, Tab. IV) :

- une quasi réduction des macroporosités du dépôt tandis que subsistent les microporosités ;
- une coalescence des porosités à l'interface dépôt/substrat ;
- une nette amélioration des microduretés des dépôts et des substrats ;
- une teneur en aluminium deux fois plus élevée à l'interface dépôt/substrat ;
- un grossissement des grains du substrat et des précipités de carbure et d'oxyde plus visibles.

La seule différence observée entre les deux traitements CIC types B et C concerne la répartition des porosités à l'interface dépôt/substrat. En effet, l'échantillon CIC C présente une distribution quasi-régulière de petites porosités le long de l'interface dépôt/substrat, tandis que pour le traitement CIC B, les porosités ont tendance à se rassembler le long de cette ligne et à former des macroporosités.

3.1.2 Comportement au cyclage. — Les échantillons ont subi un cyclage thermique particulier comportant 250 cycles à 1100 °C et deux cycles à 1400 °C (Fig. 2).

Pour l'échantillon CIC type B, l'augmentation de température de 300 °C (1100 °C → 1400 °C), provoque une augmentation de masse très importante suivie aussitôt d'une perte

Fig. 1. — Observations (MO) en coupe transversale des dépôts attaqués au réactif Villela (GX360) : a) brut de projection ; b) CIC type C.

Tableau IV. — *Microdureté des dépôts et substrats avant et après cyclage thermique (12 mesures).*

	Brut de projection	Après traitement		Après CIC-252 cycles	
	plasma	CIC B	CIC C	CIC B	CIC C
Dépôt	295 ± 20	470 ± 80	414 ± 35	205 ± 7	230 ± 20
Substrat	255 ± 12	271 ± 20	325 ± 25	232 ± 20	220 ± 5

de masse qui peut être corrélée à l'important effet de bord observé. Le dépôt commence à se fissurer et à se désolidariser du substrat.

En ce qui concerne l'échantillon CIC C, l'augmentation de masse à 1400 °C est deux fois moins importante que pour l'échantillon CIC B et n'entraîne pas de perte notable du dépôt (Fig. 3).

L'analyse par DRX de la surface des différents échantillons montre qu'il se forme majoritairement de l'alumine α .

3.1.3 Microstructure des échantillons après cyclage thermique. — Sous l'effet des contraintes thermiques subies lors du cyclage imposé, la surface des dépôts présente un aspect très circonvolutoé notamment au niveau des zones de fixation de l'échantillon.

L'observation des sections polies, révèle un important grossissement de grain du substrat, les joints de grain étant soulignés par la présence de précipités de carbure de chrome.

L'analyse par EDAX montre un appauvrissement du substrat en aluminium associé à un enrichissement à la surface externe du dépôt sous forme d'alumine, à l'interface in-

Fig. 2. — Cyclage thermique particulier appliqué aux échantillons CIC B et CIC C.

Fig. 3. — Gain de masse en fonction du nombre de cycles thermiques pour les échantillons CIC B et CIC C.

terne dépôt/substrat, ainsi qu'à l'intérieur du substrat à environ 400 μm de la surface de l'échantillon.

Enfin, la réduction sensible des microduretés des dépôts (Tab. IV) doit être attribuée à une perte de dureté sous l'effet du cyclage.

3.1.4 Comparaison entre les traitements CIC B et CIC C.

- L'augmentation de la macroporosité à l'interface dépôt/substrat dans le cas du traitement CIC B entraîne la perte localisée du revêtement exposant ainsi le substrat à l'atmosphère oxydante.
- Le cyclage thermique particulier appliqué aux échantillons post-traités par CIC B et CIC C a mis en évidence, pour le second traitement, une meilleure résistance à l'oxydation par une plus grande accommodation des contraintes thermiques imposées.

Compte-tenu de ces observations, le post-traitement CIC de type C (1000 °C, 150 MPa, 2 h) a été sélectionné pour la suite de l'étude.

3.2 ETUDE DU CYCLAGE THERMIQUE À 1100 °C DU DÉPÔT POST-TRAITÉ PAR CIC C.

3.2.1 Comportement au cyclage. — Durant les 300 premiers cycles, le dépôt forme lentement une couche d'oxyde qui reste adhérente durant les 600 cycles suivants. De légers écailllements sont observés à la binoculaire, sur la surface des échantillons. A partir de 1000 cycles, on note une reprise du gain de masse qui persiste jusqu'à 1460 cycles (Fig. 4).

Fig. 4. — Gain de masse en fonction du nombre de cycles à 1100 °C pour les dépôts bruts de projection et CIC de type C.

L'analyse par DRX de la surface des échantillons montre qu'à 654 cycles, la couche d'oxyde est formée de deux phases différentes :

- l'alumine α majoritaire ;
- le sesquioxyde de fer Fe_2O_3 ou maghémite (ASTM : 25-1402).

A 1312 et 1460 cycles, on observe toujours les deux oxydes mais avec une quantité moindre de Fe_2O_3 . Ceci peut être corrélé à la reprise du gain de masse observée après 100 cycles et qui engendre un pourcentage plus élevé d'alumine. Cette dernière phase présente alors un effet d'orientation préférentielle qui s'accroît sur les plans (104) et (116) (l'intensité est plus élevée de $\approx 15\%$ par rapport à la fiche ASTM, pour 654 cycles. Elle s'élève à 80% pour 1312 cycles).

3.2.2 Microstructure des échantillons après cyclage. — Le cyclage thermique des échantillons CIC C entraîne une diminution de microdureté aussi bien du substrat que du dépôt. Cependant, on relève une stabilisation des valeurs pour des nombres de cycles élevés (Tab. V).

Les joints de grain du substrat sont soulignés par des précipités de carbures (probablement Cr_{23}C_6 [7]) qui sont aussi intragranulaires.

Tableau V. — *Microdureté des dépôts et substrat avant et après cyclage à 1100 °C (12 mesures).*

	Brut de projection	CIC C	
Dépôt	295 ± 20	414 ± 35	
Substrat	255 ± 12	325 ± 25	
	Après cyclage		
	Brut de projection	CIC C	
Nbr de cycles	751	654	1312
Dépôt	219 ± 50	290 ± 16	273 ± 13
Substrat	270 ± 12	256 ± 9	255 ± 11

Les profils de concentration des éléments Fe, Cr et Al révèlent une diffusion importante de ce dernier élément vers les deux interfaces : externe et interne du dépôt. De plus, on remarque que la concentration en Al à l'interface interne pour 1312 cycles est deux fois plus importante que pour 654 cycles alors qu'à l'interface externe, elle reste à peu près identique. On retrouve aussi vers 370 μm , le pic de concentration en aluminium observé sur les dépôts CIC ayant subi le cyclage thermique particulier (Paragraphe 3.1.3).

Des images X du Fe, Cr et Al faites sur la couche d'oxyde (observation sur sections polies), montrent des restes de solution solide Fe-Cr, au sein de cette couche aussi bien à 654 cycles qu'à 1312 cycles (Fig. 5).

Cela nous amène à supposer que l'oxydation a lieu préférentiellement autour des grains infondus du dépôt, d'autant plus que ceux-ci sont généralement entourés de microporosités.

Par ailleurs, on relève la présence de précipités sur la zone périphérique externe du dépôt CIC C à 654 cycles.

4. Discussion.

La différence de comportement au cyclage thermique entre les échantillons brut de projection et traité par CIC C est à corrélérer aux observations morphologiques. En effet, dans le cas du traitement CIC C, apparaît une oxydation de type "localisée" dans la partie supérieure du dépôt. Des restes de solution solide Fe-Cr sont nettement visibles à l'intérieur de l'oxyde formé et semblent provenir de grains insuffisamment fondus (Fig. 6b).

L'oxyde formé, constitué des phases alumine et oxyde de fer, forme une barrière suffisamment protectrice pour ralentir l'oxydation du matériau pendant le cyclage thermique. L'adhérence de l'oxyde est élevée puisqu'aucun décollement n'est visible à l'interface oxyde/dépôt dans les zones où l'oxydation est localisée.

Au-delà de 1000 cycles, l'oxyde recouvre totalement le dépôt et des zones de faible épaisseur assurent la jonction entre les zones précédentes d'oxydation localisée. Ces zones

Fig. 5. — Observations (MEB) en coupe transversale de la couche d'alumine formée sur le dépôt CIC C cyclé 1312 cycles (a) ; Image X de l'aluminium (b) ; Image X du Fe (identique à celle du chrome) (c).

de faible épaisseur d'oxyde, soumises aux contraintes thermiques sont l'objet de cisaillements (Fig. 6c) qui relancent l'oxydation comme l'indique la figure 4. On remarque que ces nouvelles zones d'oxyde "stratifié" sont beaucoup plus sensibles aux contraintes que l'oxyde de forme incurvée qui a été généré dans les zones d'oxydation localisée, puisque des décollements ou des cisaillements apparaissent rapidement.

Au contraire, l'échantillon brut de projection présente au cours du cyclage thermique une oxydation régulière et uniforme (Fig. 6a) qui s'étend sur toute la surface du dépôt. L'oxyde formé est très convoluté et des pertes d'adhérence entre l'oxyde et le dépôt provoquent une desquamation et relance en permanence l'oxydation (Fig. 6d) ; cependant aucun reste de solution solide n'est visible à l'intérieur de l'oxyde. Celui-ci, à l'inverse de l'échantillon traité CIC, est constitué des phases alumine α et oxyde de chrome (Cr_2O_3) (variété Eskolaite, ASTM 38-1479).

5. Conclusion.

L'application d'un traitement CIC sur un dépôt plasma FeCrAlY sur substrat FeCrAl, s'est traduite par une densification du dépôt et une amélioration de son adhérence au substrat.

Le dépôt FeCrAlY ainsi traité présente une résistance au cyclage thermique très nettement

Fig. 6. — Observations en coupe transversale de la surface externe des dépôts cyclés (MEB) : a) brut de projection 751 cycles ; b) CIC C 654 cycles ; c) CIC C 1312 cycles ; d) décollement de la couche d'alumine formée sur le dépôt brut de projection (751 cycles).

supérieure au même matériau brut de projection plasma. Le processus d'oxydation impliqué dans ce cas s'apparente à un processus d'oxydation localisée avec formation d'un oxyde très adhérent. Ce n'est qu'après généralisation de l'oxydation que l'on retrouve un mode de dégradation identique à celui qui intervient dès le début du cyclage avec le dépôt FeCrAlY brut de projection.

Cette étude a donc permis de justifier l'intérêt du traitement par CIC de dépôts plasma métalliques. Nous avons montré comment les modifications induites améliorent la résistance des dépôts à l'oxydation sous l'effet des contraintes thermiques.

Remerciements.

Nous remercions M.A. Grimaud, du Laboratoire de "Thermodynamique et Plasma" de Limoges pour l'élaboration des dépôts plasma, ainsi que M.P. Lortholary pour son assistance lors des séances de microscopie électronique.

Bibliographie

- [1] SAUNDERS S.R.J., NICHOLLS J.R., *Mater. Sci. Technol.* **5** (1989) 780-98.
- [2] BONCOEUR M., PALACIO M., Le pressage isostatique à chaud, *Ind. Céram.* (775) (1983) 9/83.
- [3] BURMAN C., ERICSON T., KOERNES I., LINDBLOM Y., *Surf. Coat. Technol.* **32** (1-4) (1987) 127-140.
- [4] KURIBOUJASHI H., SUGANUMA K., MIYAMOTO Y., KOIZUMO M., *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (9) (1986) 1306-1310.
- [5] BURMAN C., ERICSON T., High Temp. Prot. Coat., Proc. Symp. 1983, Singhal, C. Subhash Eds. (Metall. Soc. AIME, Warrendale, Pa, 1982) pp. 51-9.
- [6] BORNET A., NARDOU F., BILLY M., 11th. I.C.C. Innovation and Technology Transfer for Corrosion Control, Proceedings, Vol. 1, (1990) p. 126.
- [7] TAWANCY H.M., ABBAS N.M., *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 1061-69.