



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

U.F.R.
G.F.D.

S.T.M.P.
Sciences et Génie des Matériaux



THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

En Sciences et Génie des Matériaux

Par

Pascal LAMESLE

REVETEMENTS D'ALUMINIURES MODIFIES PAR LE PALLADIUM : MECANISMES DE FORMATION ET COMPORTEMENT EN OXYDATION/CORROSION A HAUTE TEMPERATURE.

Soutenue le 22 septembre 1995 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président : M. S. ALPERINE

Ingénieur SNECMA

Rapporteurs : M. J.P. LARPIN
M. H. MICHEL

Professeur, Université de Dijon
Ecole des Mines de Nancy

Examineurs : M. J. STEINMETZ
M. P. STEINMETZ
M. M. VILASI

Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I
Université H. Poincaré, Nancy I

Invités : M. J.L. BERNARD
M. L. LELAIT

Ingénieur ISOVER-ST GOBAIN
Ingénieur EDF

à mes Parents

témoignage de ma profonde affection

à Lydie

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré - Nancy I, sous la direction de Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression et l'assurance de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé, la confiance qu'il m'a accordée et l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail. Je le remercie d'avoir contribué à ma formation scientifique et d'avoir su me diriger dans mes recherches.

Monsieur Serge ALPERINE, de la Société SNECMA a accepté de présider le jury de cette thèse : qu'il soit remercié pour l'honneur qu'il me fait.

Monsieur Jean-Pierre LARPIN, Professeur à l'Université de Bourgogne et Monsieur Henri MICHEL, Chargé de Recherche à l'école des Mines de Nancy ont manifesté de l'intérêt pour ce travail en acceptant d'être rapporteurs : qu'il me soit permis de leur exprimer toute ma gratitude pour l'honneur qu'ils m'ont fait en jugeant ce travail.

Monsieur Jean-Luc BERNARD, ingénieur au CRIR Saint-Gobain et Monsieur Laurent LELAIT, ingénieur EDF, ont bien voulu faire partie du jury de cette thèse : je les en remercie vivement.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean STEINMETZ, Professeur et à Monsieur Michel VILASI, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré - Nancy I qui ont suivi ce travail durant ces trois années de recherche et participé à ce jury. Leur grande disponibilité, leur culture scientifique et leur expérience de la recherche m'ont été très profitables.

Toutes les observations et analyses ont été réalisées au Service Commun de microanalyses de l'Université Henri Poincaré - Nancy I. Je tiens à en remercier tous ses membres pour leur disponibilité et la qualité de leur travail.

Enfin, j'exprime mes remerciements à tous mes amis, collègues chercheurs et techniciens du laboratoire qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION **6**

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES **9**

I.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS	10
I.1.1. ALLIAGES NICKEL-PALLADIUM-ALUMINIUM.	10
I.1.2. ALLIAGE IN 738.	10
I.1.3. ALLIAGES RENE 80 ET SRR 99.	11
I.2. COUPLES DE DIFFUSION.	11
I.3. TESTS EN OXYDATION ET EN CORROSION.	12
I.3.1. OXYDATION EN THERMOBALANCE.	12
I.3.1.1. Mise en oeuvre de la thermobalance.	12
I.3.1.2. Mises en place des échantillons.	13
I.3.2. TESTS EN OXYDATION ET CORROSION DANS LE CADRE DU PROGRAMME COST 501.	14
I.4. OBSERVATION DES ECHANTILLONS	15
I.4.1. EXAMENS AUX RAYONS X.	15
I.4.2. METALLOGRAPHIE.	16
I.4.3. EXAMENS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ET A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE.	16

II. DEPOTS DE PALLADIUM **17**

II.1. INTRODUCTION.	18
II.2. DEPOTS CHIMIQUES.	19
II.2.1. PRINCIPE DU DEPOT CHIMIQUE.	19
II.2.2. COMPOSITION DES SOLUTIONS DE DEPOT.	20
II.2.2.1. Choix du réducteur.	20
II.2.2.2. Principales réactions électrochimiques intervenant dans les bains à l'hydrazine.	20
II.2.2.3. Optimisation des solutions de dépôt.	21
II.2.3. CONDITIONS D'UTILISATION.	24
II.2.3.1. Rôle de l'oxygène.	24
II.2.3.2. Pollution des bains.	24
II.2.3.3. Influence de la température.	25
II.2.4. CODEPOTS PALLADIUM/NICKEL.	26
II.3. DEPOTS ELECTROCHIMIQUES DE PALLADIUM.	27
II.3.1. LES DIFFERENTS BAINS DE DEPOT ELECTROCHIMIQUE.	27

II.3.1.1. Les solutions acides PdCl_2/HCl ou $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ [16]	27
II.3.1.2. Les solutions alcalines à base de sels de palladium.	28
II.3.2. BAIN DE DEPOT ELECTROCHIMIQUE RETENU.	30
II.3.2.1. Choix du sel de palladium.	30
II.3.2.2. Influence de l'acide borique.	31
II.3.2.3. Composition retenue	32
II.3.3. CODEPOTS PALLADIUM NICKEL.	33
II.3.4. PREPARATION DES SURFACES AVANT DEPOT.	34
III. ETUDE DU SYSTEME NICKEL – ALUMINIUM – PALLADIUM	35
III.1. INTRODUCTION	36
III.2. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.	37
III.2.1. SYSTEME NiAl.	37
III.2.2. SYSTEME Pd – Al.	39
III.2.3. SYSTEME TERNAIRE Ni – Al – Pd.	40
III.2.3.1. Système pseudo binaire $\text{Pd}_2\text{Al}_3\text{--Ni}_2\text{Al}_3$.	41
III.2.3.2. Système pseudo-binaire NiAl–PdAl.	41
III.2.3.3. Solubilité du palladium dans Ni_3Al (γ').	42
III.2.3.4. Phases ternaires.	42
III.2.3.5. Diagramme ternaire Ni–Al–Pd.	42
III.3. ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE Ni–Al–Pd.	43
III.3.1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RESULTATS.	44
III.3.1.1. Cémentation basse activité d'alliages NiPd	44
III.3.1.2. Synthèses d'alliages.	47
III.3.1.3. Recuit de couples de diffusion.	49
III.3.2. ETABLISSEMENT DU DIAGRAMME TERNAIRE Ni–Al–Pd	56
III.4. ETUDE DE LA DIFFUSION DANS LA PHASE NiAlβ–PdAl.	59
III.4.1. LA DIFFUSION DANS LES SYSTEMES TERNAIRES.	59
III.4.1.1. Les équations de la diffusion.	59
III.4.1.2. Détermination des flux.	60
III.4.1.3. Les plans « flux zéro ».	60
III.4.1.4. Détermination des coefficients de diffusion directs et croisés.	62
III.4.2. RESULTATS.	62
III.4.2.1. Diffusion entre PdAl et NiAl β	62
III.4.2.2. Diffusion entre différentes compositions de la phase NiAl β .	65
III.4.3. DISCUSSION.	69

<u>IV. ETUDE DE L'INFLUENCE DU PALLADIUM SUR LA CEMENTATION DES SUPERALLIAGES BASE NICKEL</u>	70
IV.1. INTRODUCTION	71
IV.2. ELABORATION DES REVÊTEMENTS	74
IV.3. RESULTATS	75
IV.3.1. ETUDE DE L'INFLUENCE DE PREDEPOTS RICHES EN PALLADIUM SUR L'ALUMINISATION DES SUPERALLIAGES BASE NICKEL.	76
IV.3.1.1. Etude de l'interdiffusion Pd/ substrat	76
IV.3.1.2. Aluminisation	79
IV.3.1.2.1. Influence de la teneur en palladium du pré-dépôt sur les processus de cémentation.	79
IV.3.1.2.2. Influence de la composition du substrat	88
IV.3.2. ETUDE DE L'ALUMINISATION DES ALLIAGES Ni-Pd	90
IV.4. DISCUSSION	101
IV.4.1. REVETEMENTS D'ALUMINIURES HAUTE ACTIVITE.	101
IV.4.2. ALUMINISATION BASSE ACTIVITE	104
<u>V. INFLUENCE DU PALLADIUM SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION DE LA PHASE βNiAl.</u>	108
V.1. INTRODUCTION.	109
V.2. COMPORTEMENT EN OXYDATION DE LA PHASE β NiAl.	110
V.2.1. EVOLUTION DE LA CONSTANCE DE VITESSE PARABOLIQUE.	110
V.2.2. ADHERENCE DE LA COUCHE D'ALUMINE.	112
V.2.3. INFLUENCE DU CHROME SUR L'OXYDATION DE NiAl.	114
V.3. COMPORTEMENT EN OXYDATION DE LA PHASE $(Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al$.	116
V.3.1. CINETIQUES D'OXYDATION DE LA PHASE $(Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al$.	116
V.3.2. MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDE.	118
V.3.3. INFLUENCE DU CHROME SUR L'OXYDATION DE $(Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al$.	123
V.4. ROLE JOUE PAR LE PALLADIUM DANS L'AMELIORATION DU COMPORTEMENT EN OXYDATION DES REVETEMENTS D'ALUMINIURES MODIFIES.	127
V.4.1. MODIFICATIONS APPORTEES SUR LA CINETIQUE.	127
V.4.2. CROISSANCE DE LA COUCHE D'OXYDE.	128
V.4.3. AMELIORATION DU COMPORTEMENT EN OXYDATION EN PRESENCE DE CHROME.	131

VI. ETUDE DE L'OXYDATION ET DE LA CORROSION A HAUTE TEMPERATURE DE REVÊTEMENTS D'ALUMINIURES MODIFIES **132**

VI.1. INTRODUCTION.	133
VI.2. REALISATION DES PREDEPÔTS D'ALLIAGES Pd-Ni	134
VI.2.1. DEPOTS D'ALLIAGES PALLADIUM-NICKEL PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.	134
VI.2.2. RESULTATS.	134
VI.3. OBSERVATION DES ECHANTILLONS TESTES EN BRÛLEUR	139
VI.3.1. PREPARATION DES SECTIONS POLIES.	139
VI.3.2. TESTS EN OXYDATION (1100°C).	142
VI.3.2.1. Alliage RENE 80.	142
VI.3.2.2. Alliages SRR 99.	150
VI.3.3. TESTS DE CORROSION	155
VI.3.3.1. Alliage RENE 80	156
VI.3.3.2. Alliage SRR 99	162
VI.4. CONCLUSION	168

CONCLUSION **170**

BIBLIOGRAPHIE **173**

INTRODUCTION

Les performances des turbines à gaz aéronautiques sont liées à leur température de fonctionnement. Ainsi, l'augmentation de la température d'entrée des gaz dans un réacteur de 900 à 1250°C peut entraîner un gain de puissance de celui-ci de 30% [34] pour une consommation identique en kérosène.

Ces conditions d'utilisation nécessitent l'emploi de revêtements conférant aux alliages une résistance accrue à l'oxydation et à la corrosion haute température. Parmi les différentes familles de revêtements existants, les aluminures sont fréquemment employés du fait de leur mise en oeuvre simple et de leur rapport prix/performance satisfaisant. Si la protection apportée n'est pas la plus efficace, leur performance peut cependant être amenée, par ajout d'élément(s) actif(s), à un niveau comparable à celui des revêtements MCrAlY.

Ces revêtements, dénommés aluminures modifiés, montrent en effet un très bon comportement en environnement agressif tout en conservant une simplicité d'élaboration. L'élément modificateur est prédéposé sur la surface par une technique appropriée (dépôt électrochimique ou chimique, CVD, ...) puis l'alliage subit une aluminisation suivant un procédé classique.

Actuellement, les meilleurs résultats sont obtenus avec le platine comme élément modificateur. Il augmente en effet fortement la résistance à l'oxydation à haute température et à la corrosion à chaud [49]. Les revêtements modifiés par ce métal noble présentent cependant deux principales limitations : leur faible ductilité due à la présence dans leur structure de la phase fragile $PtAl_2$ et le prix élevé du platine. Ces raisons ont motivé la recherche d'autres éléments actifs susceptibles de le remplacer.

Le palladium est apparu, lors de différentes études [4, 52], comme un bon substitut du platine. Les revêtements d'aluminures modifiés par le palladium sont d'ailleurs actuellement testés dans des applications aéronautiques, notamment par la société TURBOMECA.

Jusqu'à présent, les travaux concernant ces aluminures étaient principalement consacrés à l'influence du palladium sur le comportement à haute température de ce type de protection mais peu d'auteurs se sont intéressés aux processus intervenant lors de leur élaboration. Une partie de ce travail a donc été entreprise afin de pallier à ce manque.

Nous avons tout d'abord tenté d'optimiser le procédé de dépôt chimique de palladium issu des travaux de A. COSTANTINI [4] puis de développer un bain électrochimique permettant d'obtenir des prédépôts de bonne qualité. Cette étape, simple au premier abord, est en effet primordiale puisque de sa qualité dépend la tenue à l'oxydation et à la corrosion du revêtement final.

Nous avons ensuite abordé l'étude du diagramme ternaire Ni-Al-Pd. Peu d'informations étaient en effet disponibles dans la littérature sur ce sujet et il était indispensable de caractériser les différentes phases susceptibles d'apparaître dans les revêtements. Suite à ce travail, nous avons précisé l'influence du palladium sur les processus de diffusion intervenant dans la phase βNiAl .

A la lumière de ces résultats, l'influence du palladium sur les mécanismes de croissance des revêtements d'aluminiures obtenus par deux procédés de cémentation, le procédé de "haute activité" et le procédé de "basse activité" a pu être définie. Le travail correspondant a porté sur la cémentation à l'aluminium de différents superalliages, principalement l'IN 738 et, dans un souci de simplification, sur la cémentation d'alliages de synthèse de type $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ ($0 < x < 1$).

Pour finir, nous avons étudié l'influence du palladium sur l'oxydation à haute température d'aluminiures de type βPdNiAl ainsi que sur le comportement en banc de combustion de revêtements de type PdNiAl . Dans ce cadre, nous avons pu comparer les performances de ce type de protection à celles de revêtements actuellement en usage dans l'industrie aéronautique (aluminiures simples et modifiés par le platine).

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

I.1.1. Alliages Nickel–Palladium–Aluminium.

Les échantillons massifs d'alliages Ni–Pd–Al ont été préparés par fusion inductive à haute fréquence dans un creuset froid, en fondant le nickel et l'aluminium (sous forme massive) et le palladium (en mousse préalablement compactée) sous une pression réduite d'argon (500 mbar) afin de limiter au maximum la volatilisation de l'aluminium. Le tableau I–1 regroupe la provenance et la pureté des métaux utilisés.

Métal	Provenance	Pureté
Ni	Cerac Inc., Milwaukee, MN	99,99%
Pd	Goodfellow, Cambridge, England	99,95%
Al	Prolabo, Paris, France	99,98%

Tableau I–1 : Provenance et pureté des métaux utilisés dans les synthèses.

Tous les alliages ont ensuite subi un recuit d'homogénéisation sous argon de 72 heures à 1100°C (sauf indication contraire) suivi d'un refroidissement en 6 heures. Les lingots obtenus ont été découpés sous forme de plaquettes à l'aide d'une meule bakélite.

Les alliages utilisés pour la thermogravimétrie ont été polis au papier SiC 1000 et leurs arêtes arrondies. Ceux préparés pour la réalisation de couples de diffusion ont été polis jusqu'au diamant 3 μ m sur un drap STRUERS DP–MOL.

I.1.2. Alliage IN 738.

L'alliage IN 738, dont la composition est rappelée dans le tableau I–2 (en pourcentage massique), a été choisi pour l'étude des mécanismes de cémentation. Nous disposions au laboratoire d'un lingot de ce superalliage, fourni par l'ONERA, à partir duquel nous avons préparé des plaquettes de dimension 10x10x1mm. Toutes les découpes ont été réalisées à la meule bakélite.

	C	Al	Co	Cr	Mo	Ta	Ti	W	Ni
IN 738	0,17	3,4	8,5	16	1,7	1,7	3,4	2,6	Base

Tableau I–2 : Composition en pourcentage massique du superalliage IN 738.

Avant tout traitement ultérieur (dépôt chimique ou électrochimique de palladium, cémentation haute ou basse activité), toutes les plaquettes ont été polies au papier SiC 500, nettoyées aux ultrasons dans l'alcool puis séchées.

I.1.3. Alliages RENE 80 et SRR 99.

Les deux alliages retenus comme substrats des revêtements dans le cadre du programme de recherche Européen COST 501 – Round II – Work Package 7 étaient le RENE 80, alliage équiaxe à teneur élevée en chrome et le SRR 99, alliage monocristallin d'origine ROLLS-ROYCE, à teneur plus faible en chrome. La composition de ces deux alliages, en pourcentage massique, figure au tableau I-3 ci dessous :

	C	Al	Co	Cr	Mo	Ta	Ti	W	Ni
RENE 80	0,16	3,00	9,50	14,00	4,00	–	5,00	4,00	Base
SRR 99	0,02	5,50	5,00	8,50	≤0,5	2,80	2,20	9,50	Base

Tableau I-3 : Composition en pourcentage massique des superalliages RENE 80 et SRR 99.

Les éprouvettes, de forme cylindrique, nous ont été remises par nos partenaires du programme européen pour être revêtues d'alliage palladium/nickel avant d'être cémentées et de subir les tests d'oxydation/corrosion.

I.2. COUPLES DE DIFFUSION.

Les couples de diffusion ont été réalisés à partir de plaquettes parfaitement planes de dimensions 10x10x1,5mm. La pression entre les deux plaquettes était maintenue par une presse en molybdène schématisée sur la figure I-1. Des cales en alumine étaient interposées entre les échantillons et les pistons en molybdène afin d'éviter tout collage.

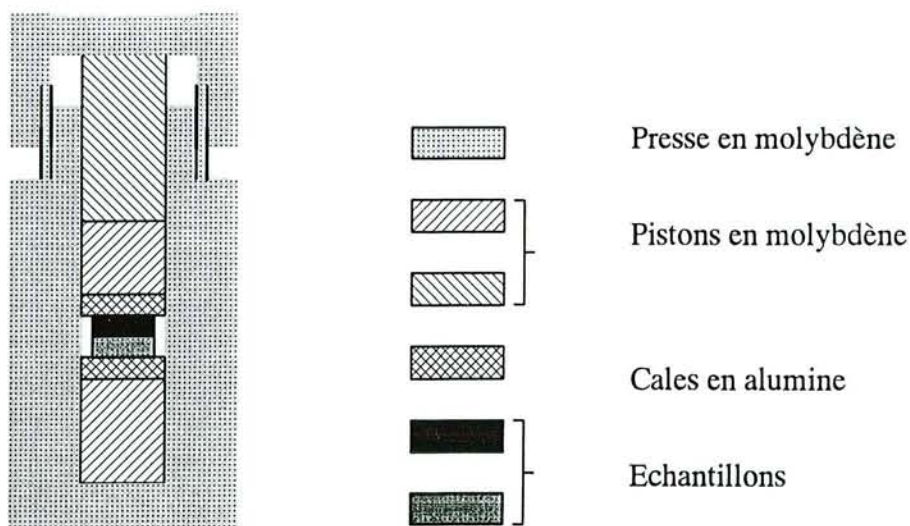


Figure I-1 : Presse en molybdène pour couples de diffusion.

Les conditions de recuit des différents couples ont été fixées afin d'évaluer les phénomènes de diffusion correspondant à un traitement de cémentation basse activité, soit 16 heures à 1050°C. Tous les recuits ont été effectués dans un four vertical sous un débit d'argon de 2,5 litres/heure après un vide secondaire préalable.

Les échantillons ont ensuite été refroidis suivant le cycle représenté sur la figure I-2. Compte tenu de l'inertie du four utilisé, la vitesse de refroidissement n'a pu être augmentée.

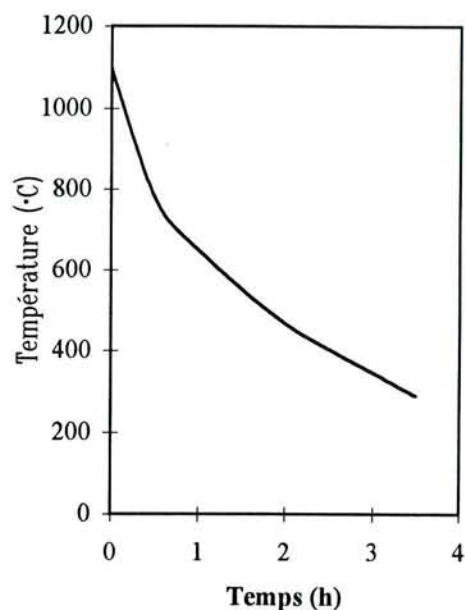


Figure I-2 : Vitesse de refroidissement du four.

I.3. TESTS EN OXYDATION ET EN CORROSION.

I.3.1. Oxydation en thermobalance.

I.3.1.1. Mise en oeuvre de la thermobalance.

Les essais d'oxydation entre 800 et 1200°C ont été réalisés à l'aide d'un équipement thermogravimétrique SETARAM MTB 10-8. Les signaux électriques de la thermobalance ainsi que du thermocouple de mesure étaient recueillis par un millivoltmètre KETHLEY M199 connecté à un ordinateur PC 486 SX 33. L'enregistrement des données a pu être réalisé par l'intermédiaire d'un programme conçu au laboratoire à l'aide de LABVIEW for WINDOWS^(*)

Les échantillons étaient placés sous un courant d'air industriel séché sur une colonne de P₂O₅. L'air, dont le débit (1,5 litre/minute) était régulé à l'aide d'un débitmètre massique BROOKS, était introduit au niveau de la tête de la balance pour être évacué par le bas du tube laboratoire. Ce sens de circulation a été choisi afin de limiter les oscillations de la thermobalance probablement dues au phénomène de convection.

^(*) National Instruments

L'étude thermogravimétrique ayant été réalisée sur des alliages s'oxydant très faiblement, nous avons recherché la précision maximale de l'appareillage. Les premières mesures se sont révélées catastrophiques : des oscillations parasites de l'ordre de $100\mu\text{g}$ se superposaient aux thermogrammes, les rendant inexploitable.

Dans un premier temps, nous avons alimenté l'ensemble de l'installation (thermobalance, ordinateur et millivoltmètre) à l'aide d'un onduleur. La terre disponible au laboratoire étant de mauvaise qualité, nous l'avons déconnectée, et raccordé l'alimentation générale sur une terre individuelle. En effet, la terre servant de référence au module de pesée, toute perturbation sur celle-ci entraîne des oscillations parasites sur la thermobalance.

B. MATHIEU [1] a rencontré le même type de problème et a signalé, de plus, l'influence non négligeable de l'environnement électromagnétique et de la température. Après de nombreuses modifications (élimination des boucles de masses, blindages des câbles,...) nous sommes parvenus à limiter les oscillations à une dizaine de microgrammes.

I.3.1.2. Mises en place des échantillons.

Les échantillons ont été placés dans un creuset en alumine suspendu par un fil de platine. Au cours d'essais préliminaires, nous avons remarqué qu'à partir de 900°C , un creuset vide et sa suspension perdaient de la masse. Ce phénomène est vraisemblablement dû à la formation d'un oxyde de platine volatil [2]. Ayant utilisé la même suspension (fil de platine de diamètre 0,5 mm et de longueur 40cm dont 12 cm dans le four) et le même creuset (alumine qualité Degussit Al23) pour tous les essais, nous avons donc réalisé des oxydations "à vide" à toutes les températures de l'étude. La figure I-2 nous montre que les pertes de masse sont loin d'être négligeables au-delà de 1000°C . Tous les résultats présentés ont donc été corrigés des pertes de masse de la suspension.

Tous les essais d'oxydation ont été menés selon le même mode opératoire. Après mise en place de l'échantillon et équilibrage de la balance, nous avons attendu l'obtention d'un signal stable (Oscillations inférieures à $20\mu\text{g}$) avant de programmer le chauffage du four.

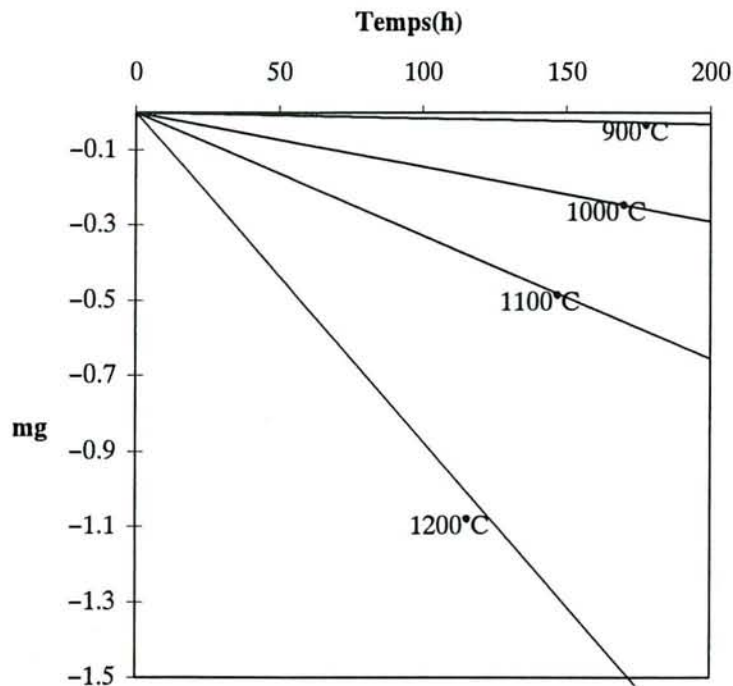


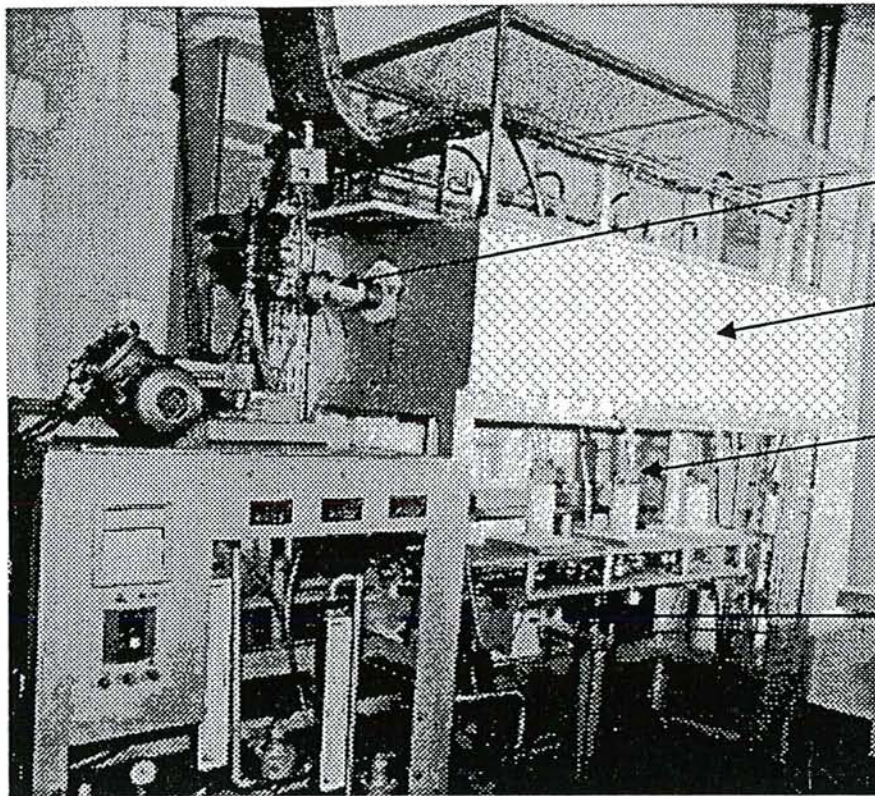
Figure I-3 : Perte de masse de la suspension en platine en fonction de la température.

La montée en température du four était programmée à 30°C/mn. De tous les enregistrements obtenus, nous avons éliminé la période correspondante, considérant qu'il ne s'agissait pas d'un régime stable. Les thermogrammes présentés ont donc pour origine des temps le moment où le four atteint la température souhaitée.

I.3.2. Tests en oxydation et corrosion dans le cadre du programme COST 501.

La simulation des conditions d'oxydation et de corrosion rencontrées dans les turbines à gaz peut être menée suivant différentes méthodes : essais de laboratoire, tests en brûleurs ou encore essais électrochimiques dans le cas particulier de la corrosion [3].

Dans le programme concerné, les tests ont été réalisés sur le banc d'oxydation/corrosion à haute température de la société TURBOMECA. La corrélation des résultats obtenus sur ce matériel est en très bon accord avec les observations faites sur les pièces réelles des moteurs. La figure I-3 ci-dessous présente le dispositif d'essai.



DISPOSITIF D'ESSAI

générateur de combustion avec injection de brouillard salin

four composé de trois zones d'essais indépendantes

trois porte-échantillons animés d'un mouvement de rotation avec thermocouple de contrôle et de régulation

ensemble hydraulique de cyclage thermique

Figure I-4 : Banc d'oxydation/corrosion à haute température.

Les cyclages thermiques consistent en un maintien de une heure dans le four suivi de 15 minutes à l'extérieur (refroidissement en air calme jusqu'à environ 100°C). Les températures d'essais ont été fixées pour l'oxydation à 1100°C et pour la corrosion (0,4 à 0,5 mg/cm² de Na₂SO₄ en 100 cycles) à 900°C.

Le brûleur fonctionnait dans les conditions suivantes :

- kérosène contenant 0,15 à 0,18% de soufre.
- débit du kérosène : 350 à 400 cm³/h.
- débit d'air : 3m³/h.
- vitesse de l'air de combustion : 25cm/s.

I.4. OBSERVATION DES ECHANTILLONS

I.4.1. Examens aux rayons X.

Ils ont été effectués sur un montage goniométrique en réflexion avec le rayonnement K α Cu. Les plaquettes ont été observées sans préparation particulière directement après le traitement de cémentation. Nous avons utilisé un faisceau irradiant toute la surface de la plaquette afin d'obtenir une diffraction globale du revêtement.

I.4.2. Métallographie.

Après examen de leur surface, les échantillons ont été découpés à la meule bakélite et enrobés dans une résine. Pour l'observation des revêtements ou des couches d'oxydes, la préparation des sections métallographiques est rendue plus aisée par la présence d'un dépôt d'une vingtaine de microns de nickel (déposé par un bain de WATTS) qui permet d'éviter les effets de relief en bordure d'échantillons. Ce phénomène est dû à la différence de dureté entre la couche extérieure et la résine d'enrobage. Dans le cas des échantillons oxydés, un dépôt d'or destiné à rendre les surfaces conductrices était appliqué avant le nickelage.

Après enrobage, les sections ont été polies au papier SiC jusqu'à la granulométrie 2400 puis au diamant $3\text{ }\mu\text{m}$ et $1/10\text{ }\mu\text{m}$.

Le cas des échantillons corrodés est un peu particulier. Il nous a en effet paru utile d'éviter les milieux aqueux afin de préserver les espèces hydrosolubles ou hydrolysables telles que les sulfates ou certains sulfures. Nous avons donc utilisé du kérosène comme lubrifiant de coupe et de polissage. Le nickelage de ces échantillons a nécessité un dépôt d'or important afin d'éviter tout contact avec la solution aqueuse du bain de dépôt électrolytique.

Les sections polies étaient ensuite observées au microscope optique (OLYMPUS VANOX).

I.4.3. Examens au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique.

Après métallisation sous vide (dépôt de carbone ou d'or), les sections polies ont été observées au microscope électronique HITACHI 250 équipé d'un détecteur EDS KEVEX. Les électrons rétrodiffusés et l'analyse qualitative ont été largement utilisés afin de mettre en évidence et de localiser les différentes phases présentes dans les revêtements.

La microsonde électronique (CAMEBAX SX50) nous a ensuite permis de les analyser ponctuellement de façon précise. Le programme de correction PAP a été utilisé.

De plus, un programme d'analyse pas à pas nous a permis d'obtenir des profils de concentration à travers les revêtements et les couples de diffusion.

II. DEPOTS DE PALLADIUM

II.1. INTRODUCTION.

Les procédés d'obtention de revêtements sont nombreux. Citons parmi les plus utilisés dans l'industrie :

- l'immersion dans du métal liquide, applicable pour les métaux à bas point de fusion comme le zinc,
- le dépôt en phase gazeuse obtenu soit par voie physique (pulvérisation cathodique, procédé PVD) soit par voie chimique (dépôt en phase vapeur, procédé CVD),
- le dépôt par projection au pistolet sous forme de gouttelettes pour les métaux à bas point de fusion ou sous forme de plasma pour les matériaux réfractaires (plasma spraying),
- le dépôt électrolytique
- le dépôt chimique.

Le choix d'un procédé dépend bien évidemment de la nature du revêtement, de la forme et de la complexité des pièces, des caractéristiques chimiques et physiques recherchées mais également de son coût.

Ainsi dans le cas des aubes de turbines, pièces de forme complexes aux multiples cavités internes, le dépôt chimique de palladium semble être le plus approprié. En effet, ce procédé, qui présente des facilités de mise en oeuvre et d'utilisation ainsi qu'un coût modéré, permet d'obtenir des revêtements d'épaisseur régulière indépendamment de la géométrie de la pièce.

II.2. DEPOTS CHIMIQUES.

II.2.1. Principe du dépôt chimique.

Le principe du dépôt chimique repose sur la réduction d'un cation métallique par un réducteur présent dans la solution. La réaction globale qui en résulte peut s'écrire :



Elle se décompose en deux réactions se déroulant à la même vitesse :



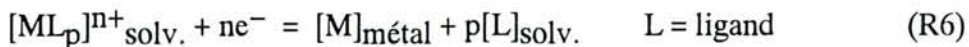
Ces équilibres sont caractérisés par des valeurs de potentiels déduites de la loi de Nernst,

$$E_M = E^\bullet(M^{n+}/M) + 2.3RT/nF \log(|M^{n+}|) \quad (\text{R4})$$

$$E_{\text{Red}} = E^\bullet(\text{Ox}/\text{Red}) + 2.3RT/nF \log(|\text{Ox}|/|\text{Red}|) \quad (\text{R5})$$

dépendant de la concentration des espèces en solution, de l'état de complexation des cations métalliques, de la température, parfois du pH, et devant satisfaire à la condition $E_{\text{red}} < E_M$. Cette condition nécessaire à l'obtention d'un dépôt doit être complétée par un ajustement précis de l'écart entre les deux potentiels afin d'aboutir à un compromis entre la vitesse de réduction du cation métallique et la stabilité à long terme de la solution.

La principale difficulté réside dans l'obtention de bains en équilibre métastable, c'est à dire pour lesquels la réduction ne se produit que sur la pièce à revêtir et non au sein de la solution. Ainsi, on ajoute généralement aux solutions un complexant du cation métallique dont le rôle est de réduire l'écart entre les deux systèmes rédox en abaissant le potentiel E_M . La réaction (R1) devient alors :



Il est par ailleurs nécessaire d'ajouter aux solutions de faibles quantités de produits dits stabilisants, qui se répartissent en deux catégories :

– les stabilisants primaires, dont le rôle est d'éviter la réduction homogène des solutions; il s'agit généralement de poisons catalytiques comme l'arsenic, le plomb,

– les stabilisants secondaires comme l'imidazole, qui s'apparentent aux inhibiteurs de corrosion en se fixant sur les surfaces métalliques, contrôlant ainsi la cinétique des réactions électrochimiques qui conduisent au dépôt.

Ce principe n'est toutefois pas applicable sans restrictions. Comme les bains sont "stabilisés", la réduction du cation métallique nécessite la présence d'un catalyseur, en l'occurrence une surface métallique. Seuls les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique répondent à ce critère.

II.2.2. Composition des solutions de dépôt.

II.2.2.1. Choix du réducteur.

Les cations Pd^{2+} et Ni^{2+} ayant des structures électroniques semblables, on peut envisager d'utiliser le même type de réducteur dans les deux cas.

Dans les bains de nickelage les plus couramment employés, on a recours à l'hypophosphite de sodium (NaH_2PO_2), au borohydrure de sodium (NaBH_4) ou au diméthylaminoborane (DMAB). Ce type de réducteurs présente cependant l'inconvénient de codéposer une quantité non négligeable de phosphore ou de bore qui forment avec le nickel des produits à bas point de fusion. Ceux-ci étant préjudiciables à la bonne tenue des revêtements à l'oxydation et à la corrosion haute température, il convient donc de les éliminer.

La recherche d'une solution de dépôt de palladium, initiée au laboratoire par A. COSTANTINI [4], a donc été orientée sur la base de travaux réalisés à l'ONERA [5] portant sur des bains de nickelage utilisant comme réducteur l'hydrazine. Ce composé permettait d'obtenir des dépôts de nickel exempts de toute contamination.

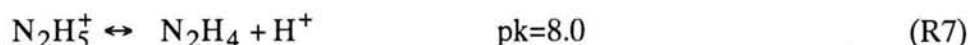
II.2.2.2. Principales réactions électrochimiques intervenant dans les bains à l'hydrazine.

Réactions de réduction.

Plusieurs réactions sont susceptibles de se produire dans les solutions de dépôt chimique. Tous les oxydants ayant un potentiel rédox supérieur à celui du couple $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ sont thermodynamiquement réductibles par l'hydrazine. C'est en particulier le cas du cation Pd^{2+} , mais également du proton et de l'oxygène. Ces deux dernières réactions contribuent à diminuer le rendement des dépôts, d'autant plus que leurs vitesses sont élevées.

Réaction d'oxydation.

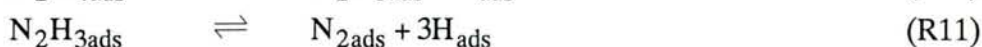
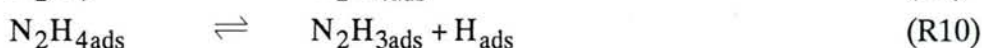
L'hydrazine se présente sous deux formes en fonction du pH suivant l'équilibre [6]:



Chao Lin et Andrew B. Bocarsly [7] ont montré que sur une électrode de nickel, seule la forme N_2H_4 était électroactive. De nombreux auteurs ont travaillé sur le mécanisme d'oxydation de l'hydrazine [8 – 11]. La plupart s'accordent sur la réaction globale suivante :



que l'on peut décomposer suivant :



L'oxydation des atomes d'hydrogène étant beaucoup plus rapide que leur adsorption, l'étape limitante de ce mécanisme est la réaction (R10) [12], ce qui explique que l'hydrazine ne peut remplir son rôle de réducteur que sur certains substrats (cas des métaux appartenant au groupe VIII de la classification). En effet, si le dépôt doit être appliqué sur un métal M qui n'est pas un catalyseur de déshydrogénation de l'hydrazine (cas du cuivre ou de l'argent), l'oxydation de N_2H_4 a lieu à une vitesse très faible.

II.2.2.3.Optimisation des solutions de dépôt.

Les travaux de A. COSTANTINI [4] ont permis de définir un choix de complexants et de stabilisants optimum et d'aboutir à un procédé de dépôt applicable en laboratoire. Cependant, les premières tentatives de transfert industriel effectuées à la société ATECA ont montré que le passage de faibles volumes de solution, de l'ordre de 200 ml, à des volumes plus importants apportait de sérieuses difficultés dues à un manque de stabilité des bains. Il s'est en effet avéré impossible de maintenir en température des volumes de solution de l'ordre du litre sans qu'ils ne se décomposent par réduction homogène du palladium. Nous avons donc

entrepris une étude complémentaire afin de mieux cerner les paramètres influant sur la stabilité des solutions.

La technique de préparation préconisée par A. COSTANTINI comportait les étapes suivantes :

- dissolution du chlorure de palladium dans de l'eau acidifiée par HCl,
- précipitation de l'hydroxyde de palladium par neutralisation de la solution de chlorure avec de la potasse,
- dissolution de l'hydroxyde dans un mélange d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) et d'éthylène diamine (ED),
- ajout des stabilisants (imidazole, iodate de potassium),
- filtration,
- désaération des solutions par barbotage d'azote,
- ajout de l'hydrazine.

Cette formulation du bain de palladiage devait permettre de s'affranchir de la présence des ions chlorure, éliminés par filtration de l'hydroxyde $Pd(OH)_2$ qui était ensuite lavé puis redissous dans une solution éthylène diamine/acide oxalique (ED/ $H_2C_2O_4$). Cette élimination est toutefois subordonnée à la qualité du lavage de l'hydroxyde obtenu à partir de la solution de chlorure de palladium. En fait, compte tenu de la très grande surface spécifique de ce produit, les opérations de filtration/lavage sont très longues et l'élimination des ions chlorure n'est jamais totale, comme le montrent les résultats des tests au nitrate d'argent effectués périodiquement sur les eaux de lavage.

La présence de Cl^- en quantité peu reproductible pouvait, de plus, être gênante dans la mesure où ces ions ont une influence reconnue sur la cinétique des dépôts. Dans le cas du nickel, il a en effet été prouvé que leur adsorption aisée sur les substrats métalliques réduit de manière importante la vitesse de dépôt.

Tenant compte de la difficulté à les éliminer et du fait que notre problème n'était pas d'éviter une diminution de la vitesse de dépôt mais plutôt de réguler cette vitesse, il nous a semblé envisageable d'introduire une quantité connue d'ions Cl^- plutôt que de chercher à tout prix à les éliminer. Nous avons donc décidé de tester la préparation des solutions par dissolution directe du chlorure de palladium dans une solution du mélange ED/ $H_2C_2O_4$. Cette méthode présente l'avantage de fixer de façon précise la quantité d'ions chlorures présents en solution, celle-ci étant directement liée à la quantité de palladium dissous.

Compte tenu des résultats antérieurement acquis au laboratoire, nous avons sélectionné le mode opératoire suivant, pour préparer 1 litre de solution :

a/ préparation d'une solution $\text{ED}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ par neutralisation d'une solution d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) par l'éthylène diamine (ED)(130 ml d'ED anhydre pour un litre de solution d'acide oxalique à 80g/l). Ce mélange étant très exothermique, il est indispensable de refroidir la solution avant d'entreprendre l'étape suivante;

b/ ajout de 16,66 g de chlorure de palladium solide au 1,13 litre de solution obtenue, la dissolution de ce sel étant effectuée à froid, afin d'éviter la réduction du cation Pd^{2+} par les ions oxalate, qui se produit de façon homogène si la température de la solution s'élève de quelques dizaines de degrés;

c/ filtration de la solution pour éliminer les particules de chlorure de palladium qui ne se seraient pas dissoutes et risqueraient d'amorcer ultérieurement une réaction de décomposition homogène,

Les molarités des constituants de la solution mère ainsi obtenue sont respectivement égales à:

- 0,787 M pour $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,
- 1,72 M pour ED,
- $8,31 \cdot 10^{-2}$ M pour Pd (8,85 g de métal par litre),
- 0,166 M pour Cl^- .

d/ la solution mère est ensuite stockée au frais et à l'abri de la lumière. A ce stade, l'introduction d'une plaquette de nickel dans la solution est recommandée, dans la mesure où des expériences antérieures ont montré que cette méthode permettait de limiter la formation de germes de palladium au sein des solutions, les germes se formant préférentiellement sur le nickel;

e/ l'imidazole et le stabilisant primaire sont ensuite ajoutés à la solution mère, peu avant de procéder au dépôt. Comme stabilisant, nous avons retenu l'iodate de potassium, qui avait donné les meilleurs résultats au cours d'essais précédents. Ces deux constituants sont ajoutés à raison de 75 ml d'une solution 6M d'imidazole et de 13 ml d'une solution 10^{-3} M d'iodate de potassium pour un litre de solution mère;

f/ 50 ml d'hydrazine hydratée (20 M) sont ensuite ajoutés, par litre de solution. Dans la solution finale ainsi obtenue, les concentrations des constituants sont alors de :

- 7,77 g/l pour le palladium métal,
- 0,146 M pour les ions chlorures,

- 1,511 M pour l'éthylène diamine,
- 0,691 M pour les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$,
- 0,395 M pour l'imidazole,
- $1,1 \cdot 10^{-5}$ M pour l'iodate de potassium,
- 0,88 M pour l'hydrazine.

II.2.3. Conditions d'utilisation.

II.2.3.1. Rôle de l'oxygène.

A. COSTANTINI [4] avait montré l'influence négative de l'aération sur la stabilité des solutions. L'introduction d'oxygène dans un bain fonctionnant de façon satisfaisante, conduit en effet à sa décomposition brutale par réduction homogène du cation Pd^{2+} .

Dans le cas d'un volume limité de solution, la désaération est relativement rapide, même si elle n'est effectuée qu'au dernier stade de la préparation des bains, juste avant l'ajout d'hydrazine. Par contre, avec des volumes de l'ordre du litre, l'élimination de l'oxygène peut être incomplète si la durée du barbotage d'azote est insuffisante. Dans les essais antérieurs, ce paramètre n'avait pas été pris en compte et pouvait être à l'origine de la dispersion des résultats.

Pour lever cette incertitude, nous avons décidé de procéder à une désaération des solutions dès la fin de l'étape c/ de la préparation des bains (§ II.2.2.3.). Immédiatement après l'ajout de l'imidazole et de l'iodate de potassium, les solutions ont donc été chauffées à 80°C, sous courant d'azote, pendant une durée minimale de quatre heures. Après le traitement de désaération à 80°C, la température des solutions est abaissée de 15°C, juste avant l'étape f/ correspondant à l'ajout d'hydrazine. Durant toutes ces opérations, le barbotage d'azote est maintenu de façon à éviter une reprise d'oxygène.

Cette étape supplémentaire s'est avérée suffisante pour éliminer les problèmes de décomposition des bains se produisant lors des premières heures d'utilisation.

II.2.3.2. Pollution des bains.

En plus de l'influence néfaste que peut avoir l'oxygène, les solutions sont très sensibles aux impuretés. Certains cations métalliques comme Cu^{++} ou Pb^{++} ou des éléments tels que le soufre peuvent bloquer le dépôt. La pollution par le cuivre est peu problématique [4] puisque cet élément provoque une diminution de la vitesse du dépôt de façon temporaire. Durant les quelques heures où la vitesse est ralentie, le revêtement a un aspect rosé dû à l'incorporation du cuivre. Après l'épuisement de la solution, le dépôt de palladium reprend à une vitesse normale. Une contamination accidentelle par du soufre provenant d'un couvercle neuf en matière

plastique s'est par contre avérée catastrophique. Le soufre s'adsorbe en effet sur la surface et bloque la réaction de manière définitive.

Les bacs contenant la solution doivent donc être parfaitement propres. Il est de plus impératif de procéder au décapage des dépôts de palladium qui auraient pu se former sur les parois au cours d'opérations précédentes. Cette opération peut être effectuée à l'eau régale, toute trace de ce produit devant ensuite être éliminée par un abondant rinçage à l'eau permutée.

II.2.3.3. Influence de la température.

Le choix de la température d'utilisation doit résulter d'un compromis entre la vitesse de dépôt et la stabilité du bain. Compte tenu de l'activité assez forte de la solution, la température idéale d'utilisation est de 70°C. Pour cette valeur, la vitesse de dépôt peut être maintenue à quelques microns par heure (2 à 3 μm) pendant plusieurs dizaines d'heures (Figure II-1).

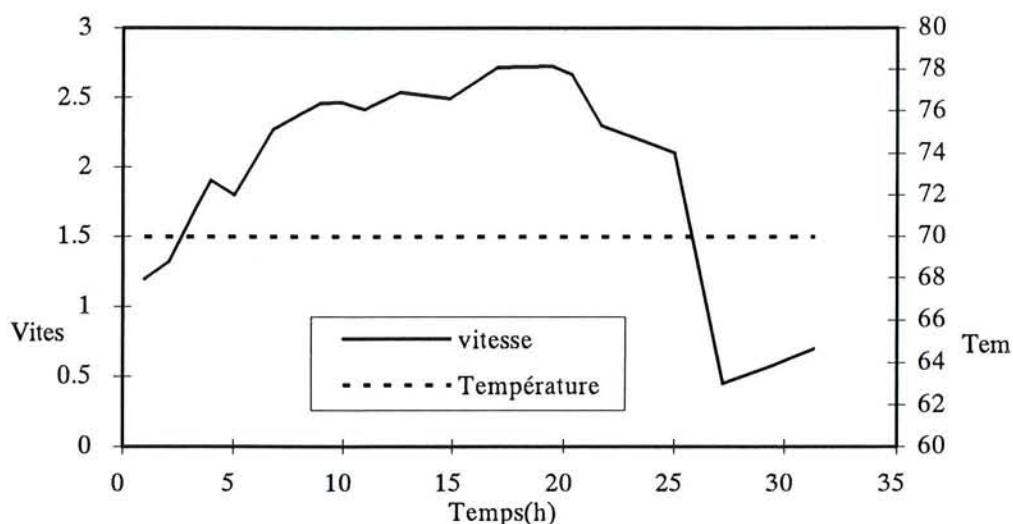


Figure II-1 : Evolution de la vitesse de dépôt avec le temps à 70°C.

Si une température plus élevée permet effectivement d'accélérer la vitesse de dépôt, la stabilité du bain devient alors plus aléatoire.

Après une utilisation prolongée à 70°C, la vitesse de dépôt diminue progressivement du fait de la baisse d'activité du réducteur. Cette diminution peut être compensée par une augmentation de température jusqu'à 80°C. Le taux d'épuisement en palladium peut ainsi atteindre 80 à 90%, valeur à partir de laquelle il est possible d'augmenter la température de la

solution jusqu'à 90°C afin de récupérer les dernières traces de métal. Avec un réacteur étanche, nous avons ainsi pu faire fonctionner un bain de grand volume (1 litre) pendant plusieurs dizaines d'heures et atteindre un taux d'épuisement en palladium proche de 100%.

J. Shu et col. [13] observent également une diminution de la vitesse de dépôt, après une utilisation prolongée de bains à l'hydrazine (Figure II-2), pouvant être due à un épuisement en palladium mais aussi en hydrazine suivant la réaction :



Une augmentation de température peut donc également compenser cette consommation de réactifs.

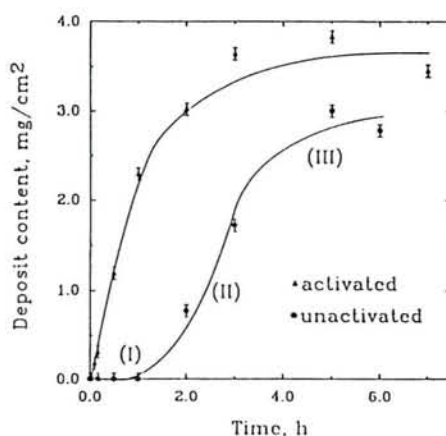


Figure II-2 : Evolution de la vitesse de dépôt du palladium avec le temps d'utilisation[13]

II.2.4. Codépôts palladium/nickel.

Le palladium possède la propriété de dissoudre une quantité importante d'hydrogène dans son réseau. Dans le processus d'élaboration des revêtements d'aluminure, l'incorporation d'hydrogène peut se produire lors de l'étape de prédépôt du palladium ou lors de la cémentation à l'aluminium réalisée sous hydrogène et il peut s'ensuivre une fragilisation des revêtements obtenus. L'une des façons de remédier à ce problème consiste, dans les prédépôts, à remplacer le palladium pur par un alliage palladium + M (M étant un métal de transition comme le nickel, le chrome ou le cobalt dans lequel l'hydrogène est moins soluble). Dans le cas de revêtements appliqués sur des superalliages base nickel, un prédépôt palladium/nickel semble le plus approprié [14].

Les tentatives de mise au point de bains de codépôt chimique de nickel et de palladium s'étant avérées infructueuses, nous avons réalisé les prédépôts d'alliage nickel-palladium par un traitement en trois étapes :

- dépôt chimique de palladium
- dépôt chimique de nickel (bain ONERA à l'hydrazine [5])
- recuit d'interdiffusion.

II.3. DEPOTS ELECTROCHIMIQUES DE PALLADIUM.

Le dépôt chimique permet l'obtention de couches régulières sur des pièces de formes complexes. Toutefois, les vitesses sont relativement faibles (de l'ordre de quelques micromètres par heures). Notre étude nécessitant de nombreux échantillons avec des épaisseurs de prédépôts pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres, nous avons eu recours au dépôt électrolytique.

Les revêtements de palladium électrolytique ayant fait l'objet d'une attention soutenue en tant que substitut de l'or pour les contacts métalliques dans l'industrie électronique, la littérature fournit des données abondantes sur ce sujet.

Une particularité des revêtements obtenus par cette méthode est leur forte tendance à adsorber de l'hydrogène dont la teneur conditionne les propriétés mécaniques du dépôt (dureté, tensions internes,...). Différents paramètres permettent de limiter cette codéposition, notamment l'utilisation de courant pulsé [15] ou la composition de l'électrolyte à laquelle nous nous sommes intéressés plus particulièrement[16,17].

II.3.1. Les différents bains de dépôt électrochimique.

II.3.1.1. Les solutions acides PdCl_2/HCl ou $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ [16]

Les dépôts obtenus à partir d'une solution PdCl_2/HCl sont compacts et exempts de fissures même pour des épaisseurs importantes. Les tensions internes sont faibles, de l'ordre de 60 N/mm². Cependant, l'émission de vapeur d'acide chlorhydrique et la tendance des solutions à la décomposition rendent difficile l'utilisation intensive de ces bains.

Ce problème est évité avec une solution $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ contenant du sulfite de sodium. Un des intérêts de cet additif est de limiter la formation d'hydrogène, ce qui entraîne une diminution des tensions internes (50 N/mm²).

Les caractéristiques communes de ces bains de dépôts acides sont leur rendement proche de 100%, leur faible teneur en hydrogène et les faibles tensions internes des dépôts obtenus. Cependant, un inconvénient non négligeable de ce type de bain est la difficulté à obtenir un dépôt sur des métaux peu nobles.

II.3.1.2. Les solutions alcalines à base de sels de palladium.

De nombreux sels de palladium peuvent être utilisés dans la préparation de solutions de dépôt électrolytique. S. JAYAKRISHNAN et col. [17] ont comparé les dépôts obtenus à partir de trois bains différents : le premier préparé avec du sel "P" de palladium ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$), le second avec du chlorure de palladium tétrammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) et le dernier avec du bromure de palladium tétrammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$). Les trois solutions permettent d'obtenir des dépôts adhérents et faiblement tensionnés (Tableau II-1) avec un rendement optimal pour une densité de courant comprise entre 1 et 1,5 A/dm².

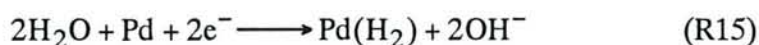
	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2$
Tensions internes (N/mm ²)	45	95	70

Tableau II-1 : Tension interne du dépôt en fonction du sel de palladium utilisé

Les dépôts d'épaisseur supérieure à 5 ou 6 micromètres obtenus à partir de bains à base de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ sont toutefois pulvérulents [17].

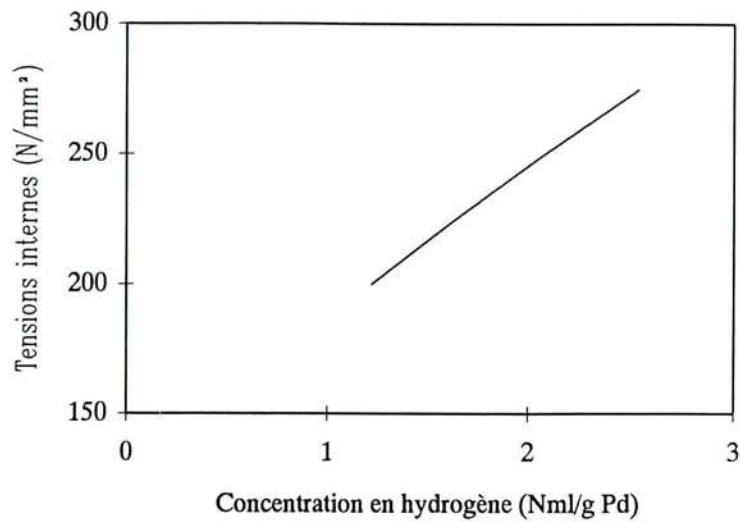
Certains auteurs proposent des solutions à base de chlorure de palladium diamine plutôt que tétrammine. Le choix entre ces deux sels est peu important puisqu'en solution, quel que soit le sel de départ pour des pH supérieurs à 7 en présence d'ammoniaque, seul le chlorure de palladium tétrammine est stable [18].

Comme dans le cas des dépôts chimiques, le rendement de ces dépôts électrolytiques est tributaire des réactions qui peuvent entrer en compétition avec la réduction du palladium. Ce peut être la réduction de l'oxygène, de l'hydrogène ou encore l'adsorption d'hydrogène dans le réseau du palladium [19] suivant :



Cette réaction est particulièrement néfaste puisque l'évolution des tensions internes est directement liée à la présence d'hydrogène dans le dépôt comme le montre la figure II-3.

Figure II-3 : Dépôt de palladium obtenu à partir d'une solution de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ à pH=9 pour un courant de 1 A/dm² : relation entre les tensions internes et la concentration en hydrogène [16].



Le rendement des solutions de dépôt dépend également de la densité de courant imposée [19]. Comme la principale réaction entrant en compétition avec la réduction du palladium est la réaction (15), le choix de ce paramètre est donc très important pour la qualité du dépôt futur.

Il est toutefois impossible de s'affranchir totalement de la coréduction de l'hydrogène mais des traitements "post-dépôt" permettent d'en éliminer les effets néfastes. A l'augmentation du simple temps de stockage des échantillons revêtus correspond une diminution des tensions internes (Figure II-4). Cette diminution a pu être corrélée à la désorption de l'hydrogène, d'autant plus rapide que la température de stockage est élevée (Figure II-5).

Figure II-4 : Effet du temps de stockage sur le rapport atomique H/Pd d'après S. JAYAKRISHNAN[20].

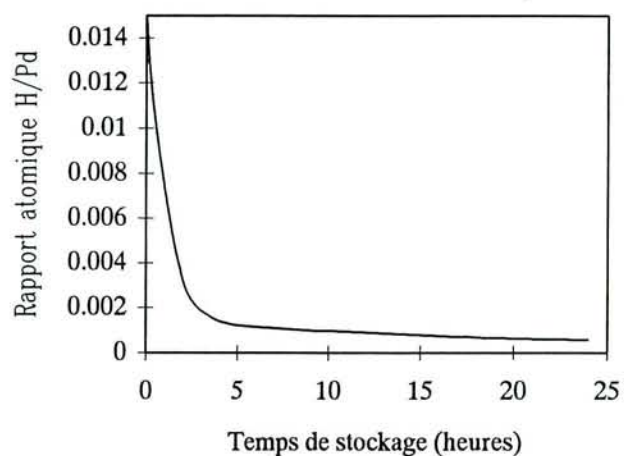
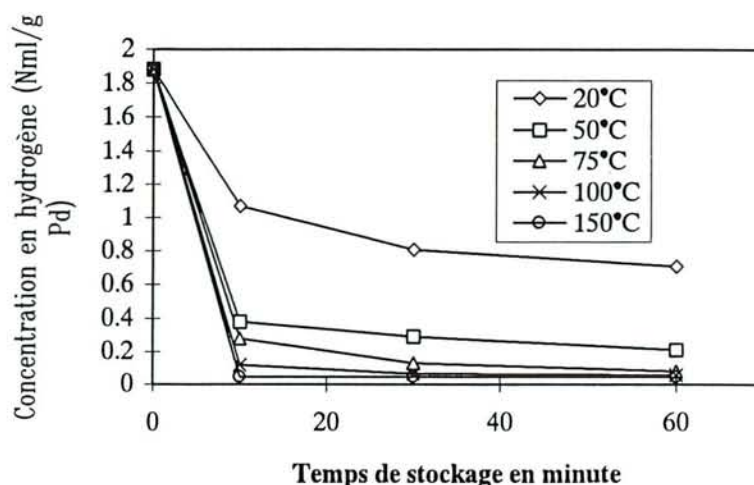


Figure II-5 :
Influence du temps de
stockage et de la
température sur la
teneur en hydrogène
du dépôt d'après
RAUB [16]



II.3.2. Bain de dépôt électrochimique retenu.

II.3.2.1. Choix du sel de palladium.

Les dépôts de palladium devant être appliqués principalement sur des alliages base nickel, nous avons d'emblée écarté les bains acides qui ne peuvent être utilisés qu'avec des métaux nobles.

Comme nous désirions obtenir des épaisseurs de palladium importantes (quelques dizaines de micromètres), l'utilisation de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ n'était pas envisageable. Parmi les deux possibilités restantes (chlorure et bromure de palladium tétrammine), nous avons choisi le chlorure, facile à préparer à partir de PdCl_2 . Nous nous sommes inspirés de la composition proposée par MORRISSEY [21] :

Palladium tétrammine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)	10 à 15 g/l
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	60 à 90 g/l
Ammoniaque (NH_3) jusqu'à pH	8,0 – 9,5
Température	25 – 50 °C
Densité de courant	0,1 – 2,0 A/dm ²

Cette formulation présente cependant quelques inconvénients. Les dépôts obtenus sont en effet très tensionnés dès les premiers micromètres et présentent d'importantes fissures qui conduisent ultérieurement à un écaillage. L'amélioration apportée par des agents d'addition, tel que la saccharine, connus pour réduire les tensions internes dans les dépôts de nickel [22] n'est pas suffisante pour obtenir des dépôts de bonne qualité.

II.3.2.2. Influence de l'acide borique.

Ce constituant est classiquement utilisé dans les bains de nickelage électrolytique. Les premiers auteurs ont justifié son utilisation par son effet tampon. D'après HOARE [23,24], l'acide borique joue le rôle de catalyseur homogène en favorisant la réduction du nickel dans le bain de Watts. D'autres auteurs comme HORKANS [25] ont observé une augmentation de la vitesse de dépôt qu'ils ont attribuée à l'adsorption de l'acide borique sur l'électrode bloquant la réduction de l'hydrogène. Cette dernière interprétation peut cependant être contestée puisque HOARE [23] n'a pu mettre en évidence ce processus en travaillant avec une électrode de platine par voltamétrie cyclique.

M.L. CHOU et col. [26] ont étudié, eux, l'effet de l'acide borique sur des bains de dépôts chimiques de palladium. Ils ont observé une influence importante sur la germination et la croissance du dépôt. Les germes semblent en effet plus nombreux et mieux répartis.

Si en l'état actuel de nos observations nous ne pouvons donner d'interprétation sur le rôle joué par cet additif, l'amélioration qu'il apporte est indiscutable. Les revêtements obtenus en ajoutant 25g/l d'acide borique (Figure II-6) sont en effet exempts de fissures alors que ceux obtenus sans acide borique sont beaucoup plus tensionnés et fissurés même pour de très faibles épaisseurs (Figure II-7).

Figure II-6 : Dépôt obtenu après 2 minutes à 2A/dm² avec H₃BO₃ 25g/l

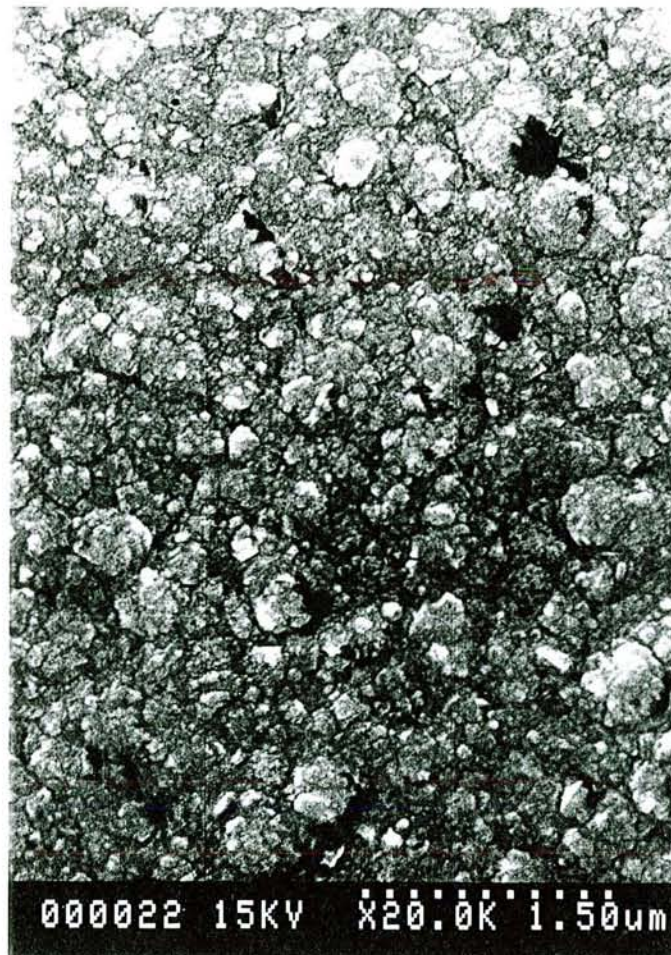
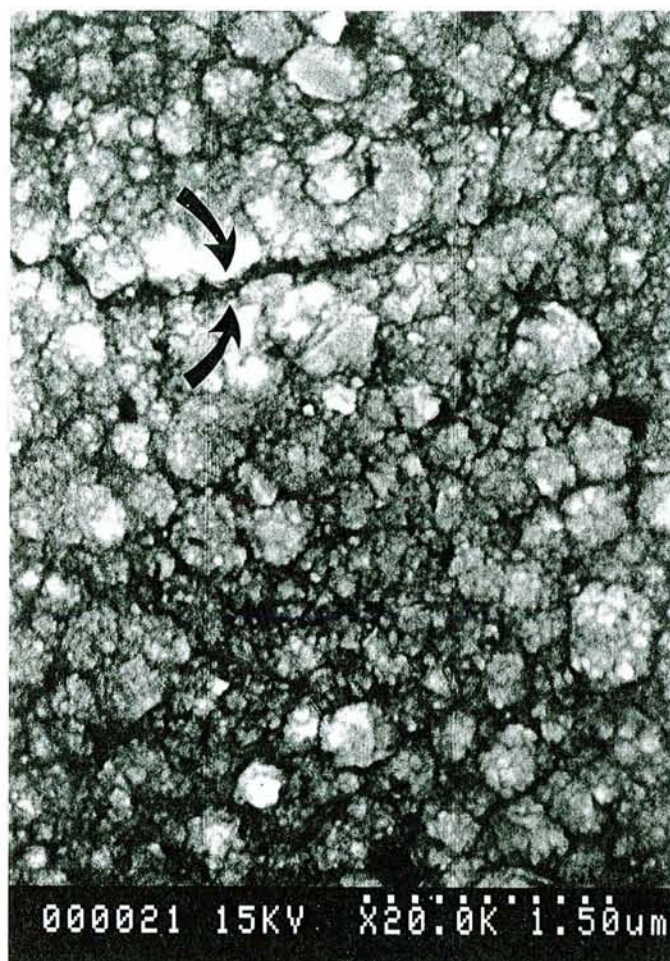


Figure II-7 : Dépôt obtenu après 2 minutes à 2A/dm^2 sans H_3BO_3 .



II.3.2.3.Composition retenue

Différents essais (variation de la teneur en acide borique, de la densité de courant appliquée et de la température d'utilisation) ont permis d'ajuster tous les paramètres afin d'obtenir un bain performant. La composition la mieux adaptée contient :

Palladium tétramine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)	15 g/l
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	75 g/l
Ammoniaque (NH_3) jusqu'à pH	8,0 à 9,0
Acide borique (H_3BO_3)	25 g/l

Utilisé à température ambiante avec une densité de courant de 2 A/dm^2 sur du nickel, ce bain permet d'obtenir des revêtements épais (jusqu'à $80\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur) avec des vitesses de dépôt de l'ordre de $20\text{ }\mu\text{m/h}$. Dans le cas des alliages base nickel (IN 100, IN 738, RENE 80, SRR 99), les mêmes conditions peuvent être utilisées après une préparation de surface adéquate.

II.3.3. Codépôts palladium nickel.

Contrairement aux dépôts chimiques, le dépôt d'alliage palladium–nickel est réalisable électrolytiquement en une seule étape à partir d'une solution contenant les sels des deux métaux à déposer. Nous avons utilisé un bain mis au point lors d'une précédente étude en collaboration avec l'ONERA [27]. Il s'agit en fait d'une solution de dépôt commercialisée par ENGELHARD qui a été modifiée par ajout d'acide borique. Cette dernière formulation permet d'augmenter la vitesse de dépôt et d'obtenir des revêtements de meilleure qualité. La composition retenue est :

Chlorure de nickel (NiCl_2)	40 g/l
Palladium tétramine ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$)	24 g/l
Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)	100 g/l
Ammoniaque (NH_3) jusqu'à pH	8,0 – 9,0
Acide borique (H_3BO_3)	25 g/l

Ce bain s'utilise à température ambiante avec une densité de courant de $2\text{A}/\text{dm}^2$ sur du nickel pur ou des alliages base nickel. Nous obtenons dans ces conditions un revêtement contenant 80% de palladium (composition massique) (Figure II–8).

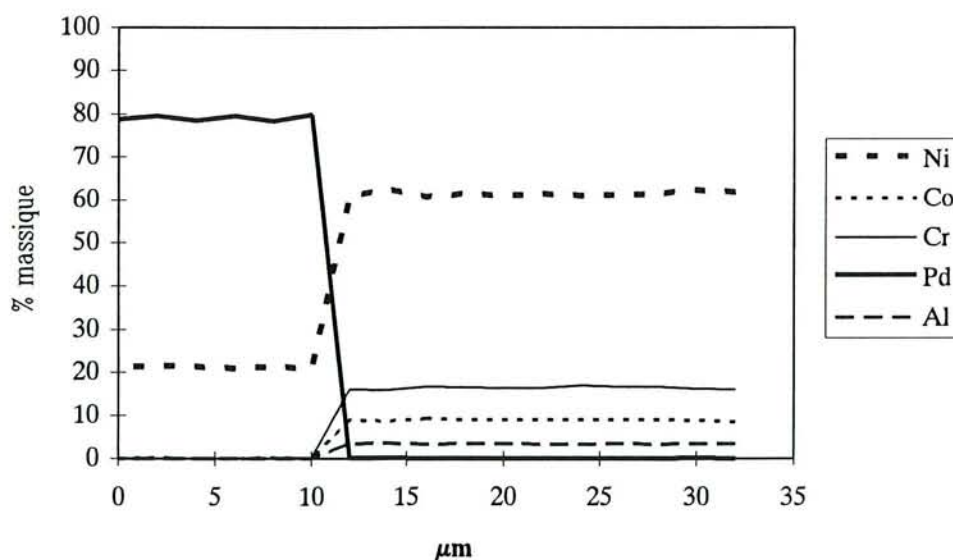


Figure II–8 : Codépôt électrochimique d'alliage palladium–nickel

II.3.4. Préparation des surfaces avant dépôt.

Dans tous les procédés, qu'ils soient chimiques ou électrochimiques, l'accrochage du dépôt est un paramètre délicat à maîtriser, l'état de surface du substrat jouant un rôle essentiel.

Nous nous sommes limités dans un premier temps à un sablage des pièces (sablage corindon $50\mu\text{m}$) suivi d'un dégraissage à l'acétone. Ce décapage s'est révélé rapidement insuffisant puisque sur de nombreux échantillons, le revêtement se décollait.

Dans le but d'obtenir une préparation de surface optimale, nous avons élaboré une gamme de traitement de préparation de surface inspirée de celle utilisée pour les alliages monocristallins par la société TURBOMECA. Celle-ci comprend 5 étapes :

- Sablage au corindon pour les pièces de formes complexes ou polissage au papier SiC grade 500 pour les échantillons en forme de plaquette,
- Dégraissage cathodique (10 A/dm^2) dans une solution de DETERCEL GH 50 80 g/l (produit Frappaz Imasa) pendant 5 mn
- Décapage anodique dans une solution d'HCl ($d=1,108$) à 22 A/dm^2 pendant 40 s
- Décapage cathodique dans une solution d'HCl de même concentration à 10 A/dm^2 pendant 1 mn

Après chacune de ces opérations, les pièces sont soigneusement lavées à l'eau permutée, nettoyées aux ultrasons dans l'alcool puis séchées. Pour finir, nous procédons à une activation de la surface de l'échantillon avec un flash de nickel de Wood (solution de NiCl_2 490g/l et HCl ($d=1,16$) 123ml/l) en imposant, à température ambiante, un courant cathodique de 3 A/dm^2 pendant 5 minutes. A l'issue de cette dernière étape, les pièces sont simplement rincées à l'eau permutée avant d'être immergées dans la solution de dépôt de palladium chimique ou électrochimique.

Grâce à ce type de traitement, nous avons pu éliminer les problèmes de mauvaise adhérence des dépôts de palladium aussi bien chimique qu'électrochimique.

III. ETUDE DU SYSTEME NICKEL – ALUMINIUM – PALLADIUM

III.1. INTRODUCTION

L'interprétation des résultats des expériences de cémentation des superalliages comportant des prédépôts d'alliages riches en palladium nécessite une connaissance aussi précise que possible du diagramme de phases ternaire Ni-Al-Pd, aux températures correspondant à celles des traitements effectués.

Si l'on se réfère à la littérature, seuls les systèmes binaires semblent bien connus, particulièrement le système Ni-Al. Le cas du ternaire est par contre beaucoup moins documenté. Une étude ancienne concerne le pseudo binaire PdAl-Ni (L.A. PANTELEYMONOV et col. [28]), tandis qu'un travail plus récent, mené au laboratoire, a porté sur une plus large partie du diagramme ternaire (A. COSTANTINI [4]). Une phase ternaire de composition $\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$ a par ailleurs été étudiée par Y. MISHIMA et col. [29]

Compte tenu de ce manque de données, il était indispensable de compléter le travail antérieur mené au laboratoire, afin de caractériser au mieux les domaines de stabilité des principales phases susceptibles d'apparaître dans les revêtements. Dans ce but, nous avons eu recours à la synthèse d'alliages ternaires et à la technique des couples de diffusion. Parallèlement, la caractérisation des phases constitutives des revêtements élaborés par cémentation d'alliages binaires NiPd nous a donné des compléments d'informations très utiles.

En plus de cet aspect structural, nous avons également tenté de caractériser certains paramètres cinétiques de la croissance des revêtements. Dans ce but, des mesures de diffusion ont été entreprises, afin de déterminer l'influence du palladium sur les processus diffusionnels au sein de la phase NiAl.

III.2. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.

III.2.1. Système NiAl.

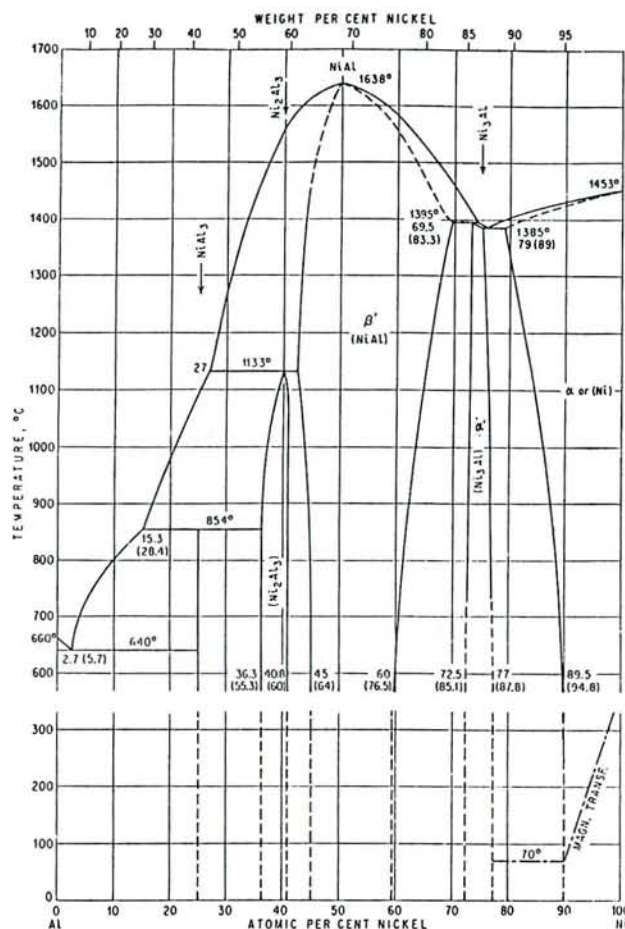


Figure III.1 : Diagramme binaire NiAl [30]

Le diagramme Ni-Al montre une solubilité importante de l'aluminium dans le nickel (environ 15 atome % à 1100°C: figure III.1). Quatre composés intermétalliques particulièrement importants sont également répertoriés [30, 32] :

- **Ni₃Al**, (la phase γ' des superalliages) de structure cubique face centrée type Cu₃Au (L1₂) (Figure III.2). Dans cette structure, le nickel et l'aluminium peuvent s'échanger sur chacun des sous réseaux [33]. Son domaine d'existence est assez étroit: à la température ambiante, il est compris entre 72,5 et 77 atome % de nickel. D'après MUAMBA [34], la diffusion du nickel y est prépondérante.

- **NiAl β** de structure cubique centrée type CsCl (B2). Cette phase possède un vaste domaine d'existence (entre 43 et 65 atome% de nickel à 1100°C). Sa réfractarité et sa très

bonne résistance à l'oxydation à haute température expliquent l'intérêt qu'elle suscite en tant que revêtement sur les superalliages base nickel. La structure B2 est caractérisée par deux sous-réseaux cubiques de nickel et d'aluminium imbriqués. Dans le cas des compositions excédentaires en nickel, l'aluminium est partiellement substitué par le métal de transition qui présente un rayon atomique plus faible. Il n'en va pas de même pour les alliages sur-stoechiométriques en aluminium, pour lesquels l'excès de cet élément correspond à l'apparition de lacunes sur le sous-réseau du nickel.

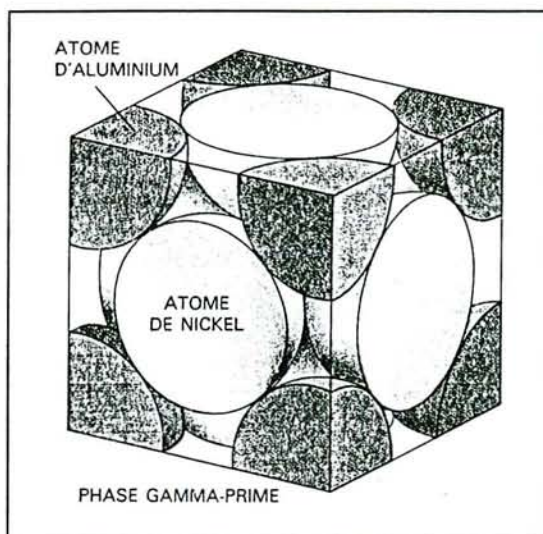


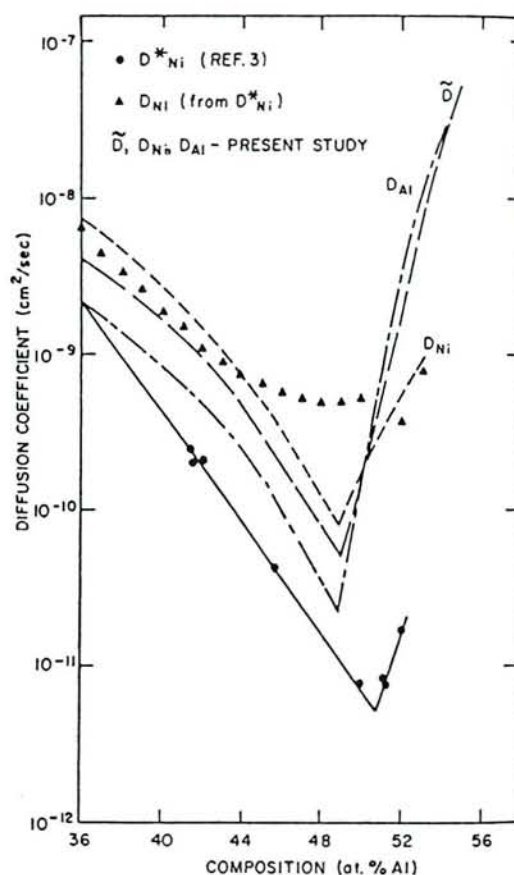
Figure III-2 : Représentation de la phase γ' .

Ce changement se traduit par une évolution discontinue du coefficient d'interdiffusion qui présente un minimum situé au voisinage de la composition stoechiométrique, ainsi que l'ont montré S. SHANKAR et L.L. SEIGLE [35] (Figure III-3). Cette dissymétrie s'explique par la prédominance de la diffusion du nickel, du côté des compositions riches en cet élément ($D_{Ni}/D_{Al} > 3$) et par celle de l'aluminium de l'autre côté ($D_{Ni}/D_{Al} = 0.1$) [30].

- **Ni_2Al_3** , de structure hexagonale type $D5_{13}$. Le domaine d'existence de cette phase est étroit puisqu'il est compris entre 36,3 et 40,8% atomique de nickel en dessous de 850°C. Cet aluminure subit une décomposition péritectique à 1133°C [26].

- **$NiAl_3$** , orthorombique, est stable jusqu'à 854°C, température à laquelle cette phase subit une décomposition péritectique.

Figure III-3 : Evolution du coefficient de diffusion dans NiAl en fonction de la teneur en Al [35]



III.2.2. Système Pd – Al.

La solubilité de l'aluminium dans le palladium est également assez importante (Figure III.4). Six composés définis sont recensés dans la littérature :

- **Pd₂Al**, orthorombique type Co₂Si [31]. Cette phase est également signalée sous une forme métastable de structure type CaF₂ [36]. Son domaine d'existence s'étend de 66.7 à 72 atome % de palladium à 1100°C.

- **Pd₅Al₃**, orthorombique type Rh₅Ge₃ avec un domaine d'homogénéité très étroit [36,37].

- **PdAl**, dont la structure cristalline dépend de la température [37, 38] . Cet aluminure peut en effet être:

cubique type CsCl au dessus de 1125°C avec un paramètre de 3.049Å,

rhomboédrique en dessous de cette température, pour les compositions riches en palladium,

cubique type FeSi en dessous de 960°C, pour les compositions riches en aluminium.

– **Pd₂Al₃**, hexagonal type D5₁₃, isotype de Ni₂Al₃ qui présente un domaine d'existence étroit. Sa température de décomposition péritectique est sensiblement plus faible que celle de Ni₂Al₃, puisqu'elle n'est que de 940°C.

– PdAl_3 , orthorhombique, avec une température de décomposition péritectique égale à 1058°C [37]. Le domaine d'homogénéité de cette phase est très étroit.

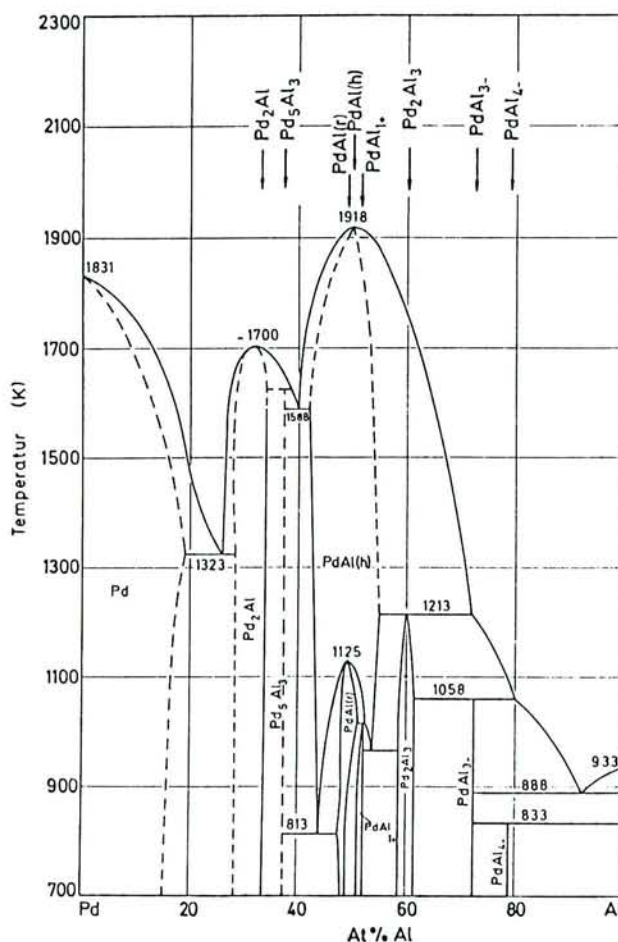


Figure III.4 : Diagramme Pd – Al [37]

– **PdAl₄**, hexagonal qui subit une décomposition péritectoïde au-dessus de 833°C [37]. C'est également un composé dont la stoechiométrie est parfaitement définie.

III.2.3. Système ternaire Ni – Al – Pd.

L'étude antérieure menée au laboratoire par A. COSTANTINI [4] avait été axée sur les systèmes pseudo-binaires $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Pd}_2\text{Al}_3$ et NiAl-PdAl ainsi que sur la solubilité du palladium dans la phase γ' Ni_3Al , et ce pour des températures comprises entre 850 et 1100°C.

III.2.3.1. Système pseudo binaire Pd_2Al_3 – Ni_2Al_3 .

D'après A.COSTANTINI [4], de 850 à 1100°C il existe une solution solide continue entre les deux aluminures M_2Al_3 ($\text{M}=\text{Ni}$ ou Pd) de même structure cristalline hexagonale. La figure III.5 montre que l'évolution des paramètres cristallins en fonction de la composition est sensiblement conforme à la loi de Vegard.

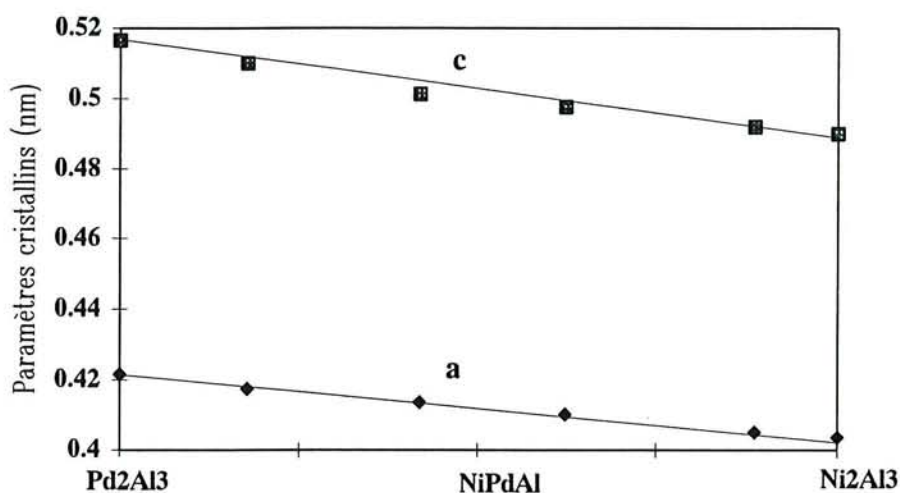


Figure III.5 : Variation des paramètres cristallins dans le système Ni_2Al_3 – Pd_2Al_3 . [4]

III.2.3.2. Système pseudo-binaire NiAl – PdAl .

NiAl et PdAl ayant une structure différente, en tout cas en dessous de 1125°C, il est exclu qu'il puisse exister une solution solide continue entre ces deux composés. En effet, en ce qui concerne la phase NiAl , la solubilité du palladium, bien que très importante, est limitée à 35 atome % (formule $\text{Ni}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}\text{Al}$). Cet élément se répartit de façon statistique sur les sites du nickel, sans changement de structure et avec une augmentation de paramètre conforme à la loi de Vegard. Côté PdAl , la structure rhomboédrique peut dissoudre jusqu'à 11 atome % de nickel, avec une répartition statistique de cet élément sur les sites du palladium. La variation du paramètre de maille avec la teneur en palladium est également très régulière. Compte tenu des compositions limites des deux phases ternaires $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$, cubique et rhomboédrique, le domaine biphasé qui les sépare est vraisemblablement très étroit. Seules des mesures de microdureté ont en effet permis de mettre en évidence le passage d'une structure à l'autre (Figure III.6).

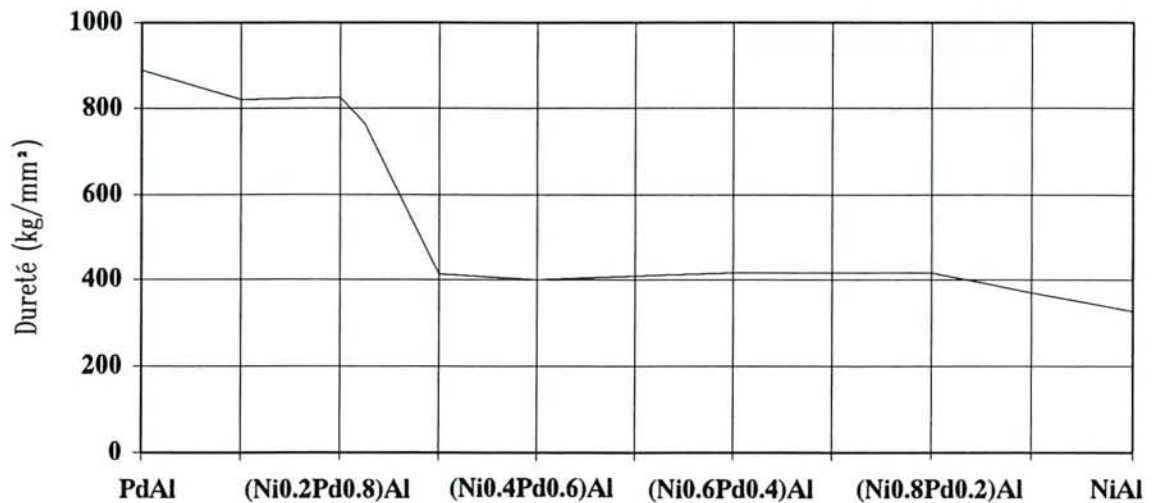


Figure III.6 : Variation de la microdureté Vickers sous 20g dans le pseudo-binaire NiAl–PdAl

III.2.3.3.Solubilité du palladium dans Ni_3Al (γ').

La structure cubique face centrée de Ni_3Al peut solubiliser un maximum de 11,25 atome % de palladium à 1100°C . Au-delà de cette limite apparaît une nouvelle phase qui serait une phase ternaire dérivée de Pd_2Al .

III.2.3.4.Phases ternaires.

Peu de phases ternaires sont répertoriées dans la littérature. On mentionne $\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$ de structure AuCu_3 identique à Ni_3Al . Cette phase a été identifiée par Y. MISHIMA et col [29] qui l'ont synthétisée par fusion suivie d'un recuit de 120 heures à 1000°C . Une phase d'Heusler de formule NiAlPd_2 est également signalée par N.N. KISELEVA [39].

III.2.3.5.Diagramme ternaire Ni–Al–Pd.

Le diagramme ternaire Ni–Al–Pd reporté à la figure III–7 est établi à partir des données précédentes et a servi de point de départ à nos travaux dont la description suit.

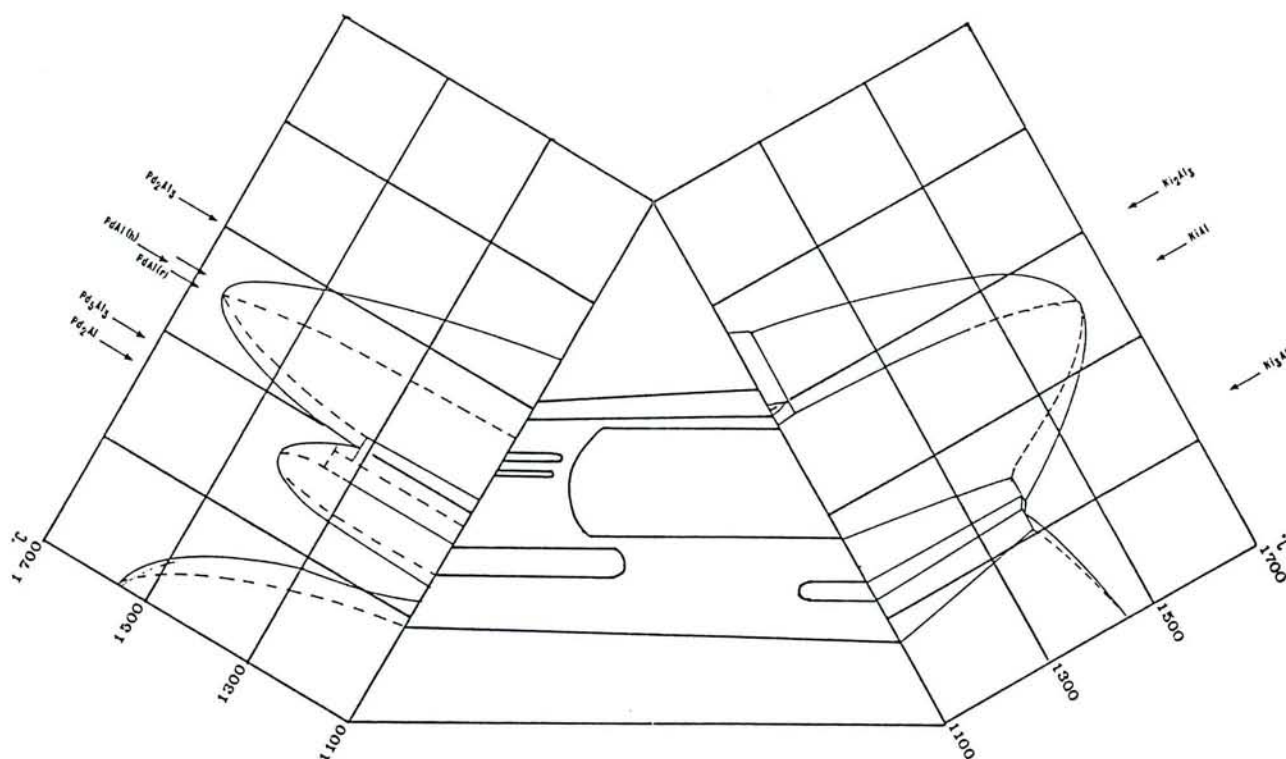


Figure III.7 : Superposition des diagrammes binaires Pd-Al de M. ELLNER [37], Ni-Al de M. HANSEN [30] et du diagramme ternaire proposé par A. COSTANTINI [4]

III.3. ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE Ni-Al-Pd.

L'étude des équilibres de phases dans un diagramme ternaire peut être entreprise par synthèse et recuit d'alliages, l'identification et l'analyse des phases en présence étant effectuées à l'aide de la diffraction X et de la microanalyse par sonde électronique. Ce mode d'investigation donne des résultats indiscutables mais présente l'inconvénient de la lourdeur expérimentale, à l'inverse d'autres méthodes telles que le recuit de couples de diffusion.

Dans un système binaire, le recuit d'un couple réalisé en accolant les deux constituants élémentaires devrait en effet théoriquement conduire à l'apparition d'une zone de diffusion comportant toutes les phases intermédiaires du diagramme considéré. Les compositions mesurées aux interfaces sont en principe caractéristiques des valeurs d'équilibre telles qu'on peut les déterminer par des expériences de synthèse et recuit. Cette hypothèse un peu simpliste est malheureusement mise en défaut par les valeurs quelquefois très faibles des coefficients de diffusion au sein de certaines phases qui, de ce fait, peuvent avoir une vitesse de croissance nulle. Cet inconvénient peut être contourné en ayant recours à des couples où l'une sinon les deux compositions terminales ne sont plus des métaux purs, mais des phases intermédiaires.

Le cas des systèmes ternaires est plus complexe du fait du degré de liberté supplémentaire introduit par la présence d'un troisième élément. La réalisation de couples de diffusion permet néanmoins, avec les réserves cinétiques évoquées précédemment, d'obtenir des informations sur les compositions limites des phases présentes dans le diagramme ternaire. Ces couples peuvent être réalisés par collage d'alliages, mais peuvent également consister en une expérience de cémentation à l'aluminium d'un alliage binaire Nickel Palladium, cette dernière technique pouvant également être appliquée à l'étude du système binaire Pd-Al.

Nous avons donc eu recours à ces trois techniques au cours de notre étude, dont les résultats sont donnés ci-après.

III.3.1. Techniques expérimentales et résultats.

III.3.1.1. Cémentation basse activité d'alliages NiPd

Les conditions expérimentales des essais de cémentation sont décrites en détail au § IV.2. Dans le cas précis qui nous intéresse ici, les résultats obtenus en cémentation basse activité à l'aluminium peuvent être interprétés en assimilant les échantillons à des couples de diffusion semi-infinis constitués par les alliages cimentés d'une part, et le ciment donneur d'aluminium d'autre part. L'activité de l'aluminium du donneur étant sensiblement inférieure à 1, il est clair que la composition en surface des revêtements ainsi formés n'est pas forcément représentative des conditions d'équilibre entre l'alliage cimenté et l'aluminium pur. A l'intérieur du revêtement par contre, les concentrations interfaciales dans les différentes couches doivent être représentatives des valeurs d'équilibre.

La figure III.8 montre le revêtement obtenu sur une plaquette de palladium pur après une cémentation basse activité de 1 heure à 1050°C, ainsi que les distributions du palladium et de l'aluminium dans ce revêtement. Partant du substrat, on trouve ainsi la séquence suivante: Pd₄Al, Pd₃Al, Pd₂Al, Pd₅Al₃, et PdAl, ce dernier aluminure étant manifestement présent sous deux formes différentes qui peuvent être distinguées sur les coupes métallographiques par leur cristallisation. Deux phases non répertoriées dans la littérature sont ainsi identifiées : Pd₄Al et Pd₃Al. Les profils de la figure III.8 montrent l'étroitesse de leur domaine d'homogénéité. Pour Pd₄Al, le pourcentage atomique de palladium est en effet compris entre 80,4 et 81,6%. Le domaine de Pd₃Al est légèrement plus étendu puisque la teneur en palladium y est comprise entre 72,7 et 75,4%. La structure de ces nouvelles phases n'a pas été déterminée. Leur synthèse par fusion inductive a cependant été entreprise. Le dépouillement des clichés de diffraction X correspondants confirme qu'il s'agit d'aluminures non répertoriés à ce jour dans la littérature (§ III.3.1.2.).

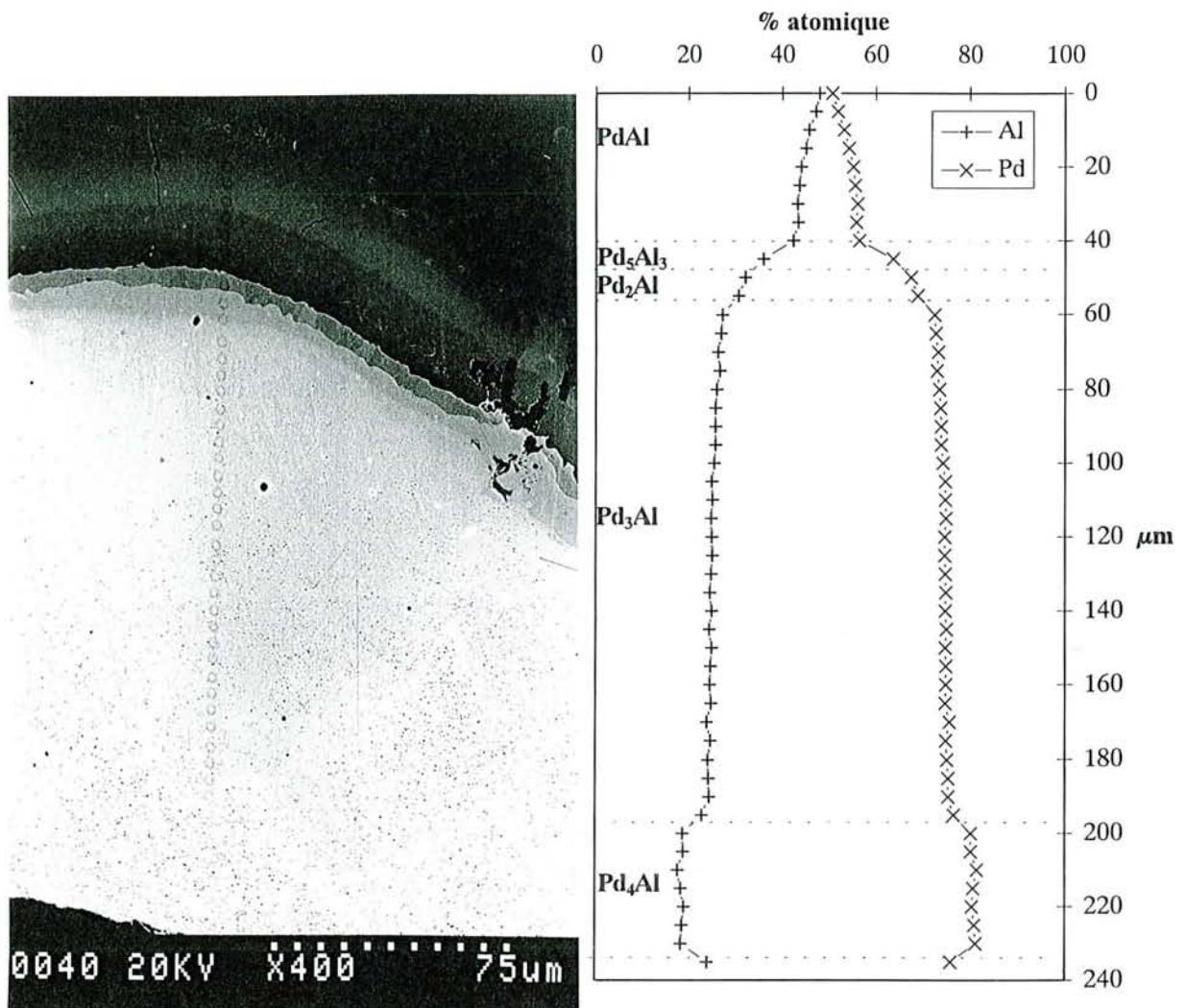


Figure III-8 : Palladium pur cémenté 1 heure en basse activité à 1050°C.

La figure III.9 représente le revêtement obtenu après une cémentation basse activité d'une plaquette de l'alliage $\text{Ni}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$. La durée du traitement était de 9 heures. L'analyse des différentes couches à la microsonde met en évidence la séquence suivante, en partant de la surface:

- une épaisse couche superficielle de phase $\beta \text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$, contenant des précipités d'aluminium Pd_5Al_3 en forme d'aiguilles dans sa partie intérieure,
- un fin liseré d'une phase située entre PdAl et NiAl β de composition atomique moyenne Al 40,98%, Ni 8,82% et Pd 50,20%
- une mince couche de phase Pd_5Al_3 contenant entre 6 et 7 at% de nickel,
- une couche assez épaisse de phase Pd_2Al dont la composition atomique varie entre 33% Al, 7 %Ni, 60 %Pd côté Pd_5Al_3 , et 27 % Al, 8 %Ni, 65 %Pd côté alliage.

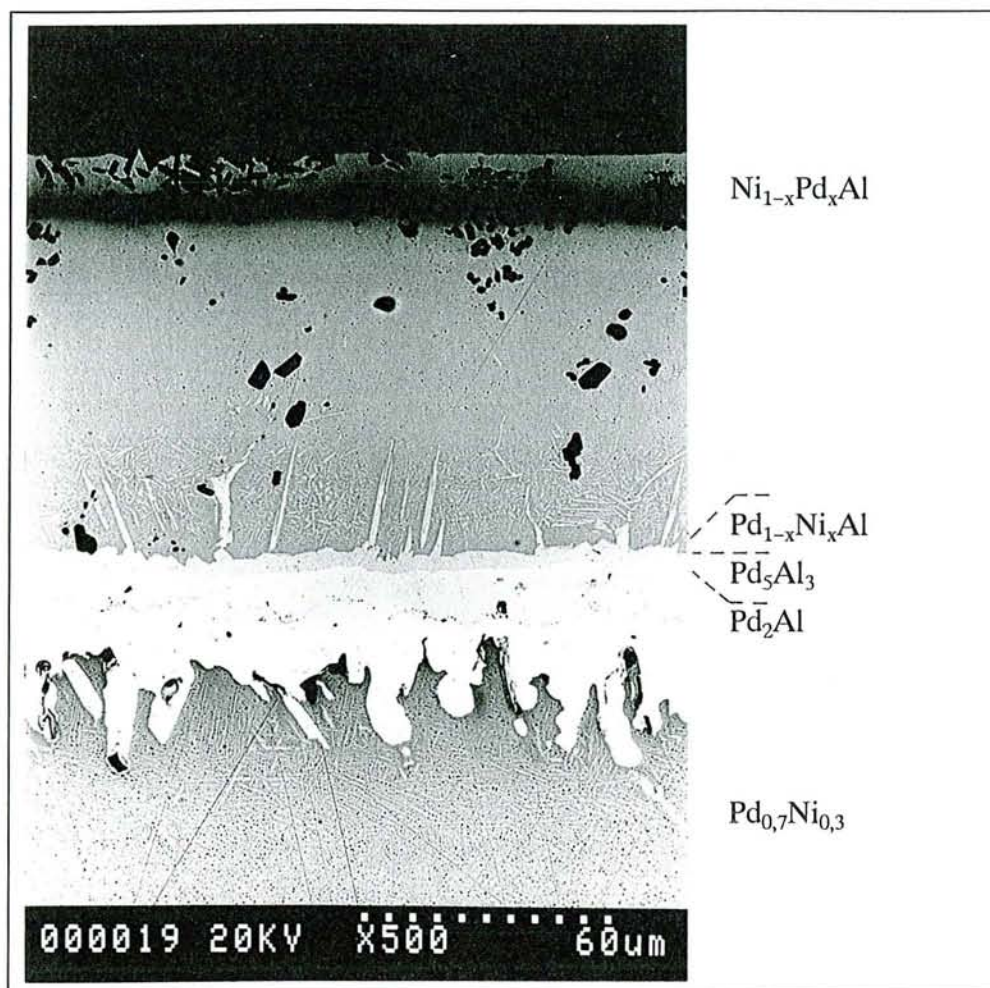


Figure III-9 : $\text{Pd}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}$ cémenté 9 heures en basse activité.

Outre la mise en évidence de deux nouvelles phases du diagramme binaire Pd-Al, les résultats des essais de cémentation donnent donc des indications sur la solubilité du palladium dans la phase NiAl et sur celle du nickel dans les aluminures Pd_5Al_3 et Pd_2Al .

Sur le diagramme ternaire, le chemin correspondant à la séquence des compositions analysées doit passer par les domaines des différentes phases. Compte tenu des incertitudes qui pèsent sur l'allure des chemins de diffusion en système ternaire, il n'est toutefois pas certain que les solubilités ci-dessus mentionnées correspondent aux valeurs maximales possibles. Des expériences complémentaires ont donc dû être entreprises, pour vérifier l'existence des aluminures de palladium identifiés et pour mesurer aussi précisément que possible la solubilité maximale du palladium dans les phases β et γ' et celle du nickel dans Pd_5Al_3 . Dans ce but, nous avons entrepris des synthèses d'alliages que nous avons caractérisés après recuit, ainsi que des recuits de couples de diffusion.

III.3.1.2.Synthèses d'alliages.

Aluminiures binaires Pd_3Al et Pd_4Al .

Ces deux alliages ont été synthétisés par fusion inductive à haute fréquence suivi d'un recuit de 72 heures à 900°C puis, pour la moitié des échantillons de chacun des alliages, de 96 heures à 1100°C. A l'issue de ce dernier traitement, la déformation importante subie par les échantillons laisse penser que leur température de fusion est proche de 1100°C. L'analyse microsonde confirme qu'il s'agit bien dans chaque cas d'une phase et non d'un mélange, la caractérisation structurale correspondante n'ayant pu être effectuée faute de temps.

"NiPdAl" sous-stoechiométrique en aluminium.

Nous avons remarqué précédemment, sur l'échantillon $Ni_{0.3}Pd_{0.7}$ cémenté en basse activité (Figure III.9), la présence d'une phase dont la composition se situe dans le diagramme ternaire entre PdAl et NiAl sous-stoechiométriques. La synthèse d'un alliage de composition atomique Pd : 48%, Ni : 10%, Al : 42% nous a permis d'obtenir, après un recuit à 1100°C, une phase unique pouvant correspondre soit à une extension du côté sous-stoechiométrique en aluminium du domaine de PdAl soit à un enrichissement en palladium encore plus important de la phase $(Ni_{1-x}Pd_x)Al\beta$. Un examen aux rayons X donnant un spectre correspondant à une structure cubique centrée permet de trancher en faveur de l'enrichissement en palladium du domaine $\beta NiAl$ dans la partie sous-stoechiométrique.

Equilibre Pd_2Al-Ni_3Al .

Pour déterminer la solubilité limite du nickel dans la phase Pd_2Al , nous avons synthétisé des compositions ternaires correspondant au domaine biphasé Pd_2Al-Ni_3Al . Les compositions des alliages préparés et des phases obtenues après un recuit de 72 heures à 1100°C sont rassemblées au tableau III.1.

Les deux premiers alliages (les plus riches en aluminium), sont biphasés et contiennent les deux aluminiures $(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al$ et $(Ni_{1-x}Pd_x)_3Al$, dont les teneurs limites varient conformément aux valeurs reportées au tableau III.1. L'alliage le plus pauvre en aluminium contient en plus une phase ternaire dont la composition correspond approximativement à celle de l'aluminiure $Al_3Ni_{15}Pd_2$ identifié par Y. MISHIMA et col. [29].

Alliages préparés (% at.)	Nombre de phases obtenues	1 ^{ère} phase type $(Pd_{1-x}Ni_x)_2Al$	2 ^{ème} phase type $(Ni_{1-x}Pd_x)_3Al$	3 ^{ème} phase
Pd : 25% △ Ni : 46% Al : 29%	2	Pd : 46,28% △ Ni : 21,02% Al : 32,70%	Pd : 14,12% △ Ni : 59,58% Al : 26,30%	–
Pd : 27% ☆ Ni : 46% Al : 27%	2	Pd : 51,65% ☆ Ni : 15,85% Al : 32,50%	Pd : 17,27% ☆ Ni : 57,84% Al : 24,89%	–
Pd : 27% ● Ni : 47% Al : 26%	3	Pd : 53,80% ● Ni : 14,08% Al : 32,12%	Pd : 17,15% ● Ni : 58,69% Al : 24,16%	Pd : 6,15% ● Ni : 77,22% Al : 16,63%

Tableau III.1 : Phases obtenues en fonction des compositions préparées.

Equilibre entre Pd_2Al , Ni_3Al et la solution solide γ .

L'existence de la phase ternaire $Al_3Ni_{15}Pd_2$ remet en question l'équilibre entre Pd_2Al , Ni_3Al et la solution solide γ , tel qu'il avait été supposé antérieurement. Afin de préciser cette zone du diagramme, nous avons synthétisé un alliage de composition atomique :

□ Pd : 20% – Ni : 60% – Al : 20%

La structure que nous obtenons après un recuit à 1100°C est parfaitement biphasée. Les compositions des phases obtenues sont présentées dans le tableau III.2.

% atomique	Pd	Ni	Al	Type de phase
□ Phase 1	53,74	14,62	31,64	Pd_2Al
□ Phase 2	8,95	74,86	16,19	$Al_3Ni_{15}Pd_2$

Tableau III.2.: Phases obtenues à partir de la composition Pd : 20% – Ni : 60% – Al : 20%

Le report des compositions correspondant aux tableaux III.1 et III.2. sur le diagramme ternaire (Figure III.10) montre que les limites du domaine de la phase $Pd_{2-x}Ni_xAl$ sont sensiblement différentes des valeurs déterminées par A. COSTANTINI [4]. Par ailleurs, pour de faibles teneurs en aluminium, cette phase est en équilibre avec le composé $Al_3Ni_{15}Pd_2$. Enfin en ce qui concerne la phase $Ni_{3-x}Pd_xAl$, nos mesures indiquent une solubilité du nickel un peu plus forte que celle déterminée lors de la précédente étude [4].

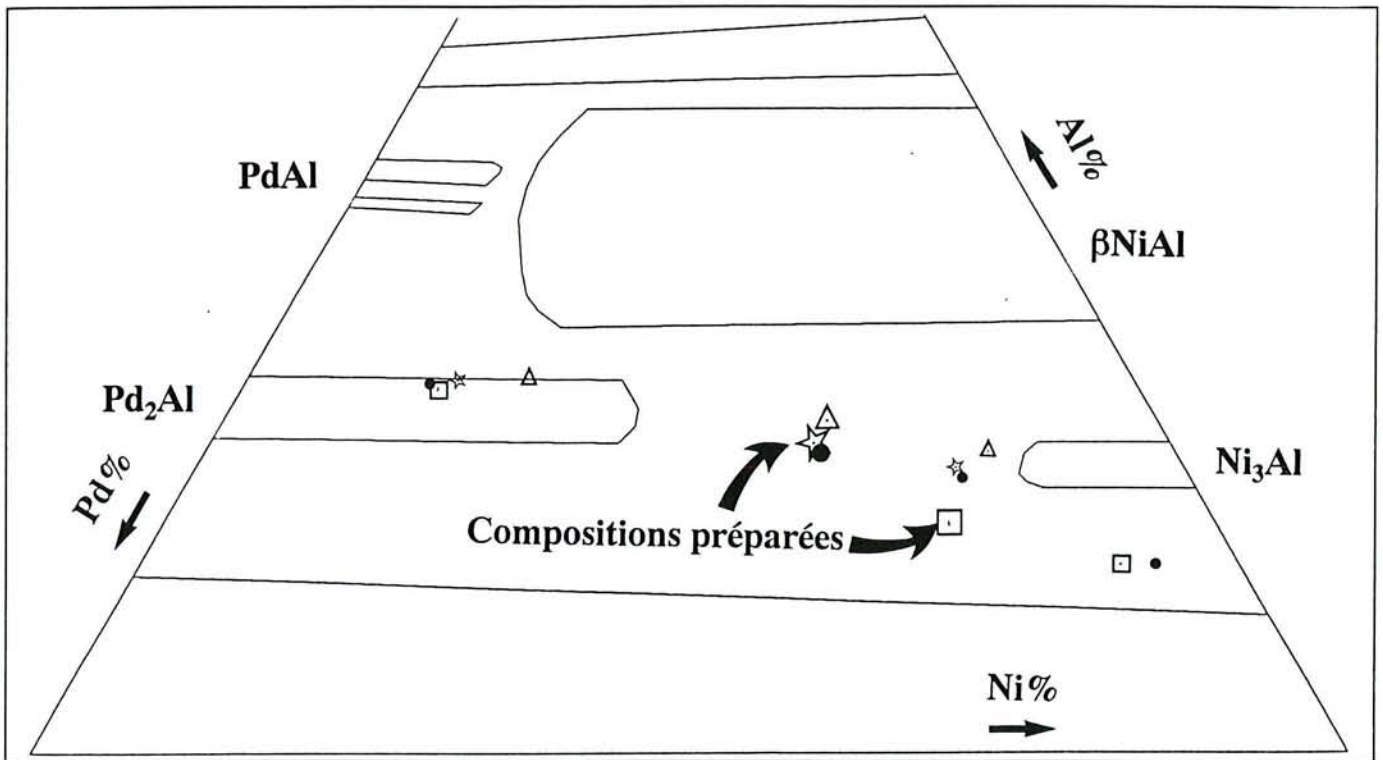


Figure III.10 : Equilibre Pd₂Al–Ni₃Al

III.3.1.3. Recuit de couples de diffusion.

Les essais de diffusion, dont les résultats suivent, avaient été entrepris initialement dans le but d'apporter des informations sur les mécanismes de la cémentation basse activité. Nous avons donc choisi une température et une durée représentatives du procédé, soit respectivement 1050°C et 16 heures. Le tableau III.3 rappelle la composition des différents alliages utilisés.

Alliage	NiAl	PdAl	NiPd	Pd ₂ Al
Composition en % atomique	Ni : 49% Al : 51%	Pd : 51% Al : 49%	Pd : 49,85% Ni : 50,15%	Pd : 67,8% Al : 32,2%

Tableau III.3.: Alliages préparés pour la réalisation de couples de diffusions

Les différents composés synthétisés ont été recuits sous argon à 1050°C, trempés puis polis jusqu'au diamant 3 μm. Ils ont ensuite été introduits dans le système de pressage décrit au § I.2. et recuits conformément au mode opératoire précisé dans ce paragraphe.

Couple NiAl/PdAl.

L'étude par diffraction X des alliages correspondant à la section NiAl-PdAl du diagramme ternaire menée par A. COSTANTINI [4] avait montré l'existence de deux solutions solides, cubique côté NiAl et rhomboédrique côté PdAl. Un essai d'interdiffusion entre PdAl et NiAl avait confirmé ce résultat. Toutefois, sa réalisation sous vide secondaire avait provoqué une évaporation de l'aluminium entraînant la précipitation de la phase Pd_5Al_3 au sein de la matrice PdAl.

Pour lever toute ambiguïté quant à ces résultats, nous avons reproduit cette expérience de diffusion, mais en présence d'une contre pression d'argon afin de limiter l'évaporation de l'aluminium.

La figure III-11 montre l'aspect de la zone de diffusion après 16 heures à 1050°C. Aucune limite de phase n'apparaît dans la partie "PdAl" du couple. Les profils de concentration mesurés à la microsonde ne montrent pas non plus de discontinuité pouvant correspondre à une limite de phase (figure III-12). Il se confirme ainsi que le domaine biphasé, qui doit obligatoirement exister, entre la structure cubique (NiAl) et la structure rhomboédrique (PdAl), est très étroit. A la lueur de cette expérience, il n'est cependant toujours pas possible de préciser la valeur de solubilité maximale du palladium dans la phase β .

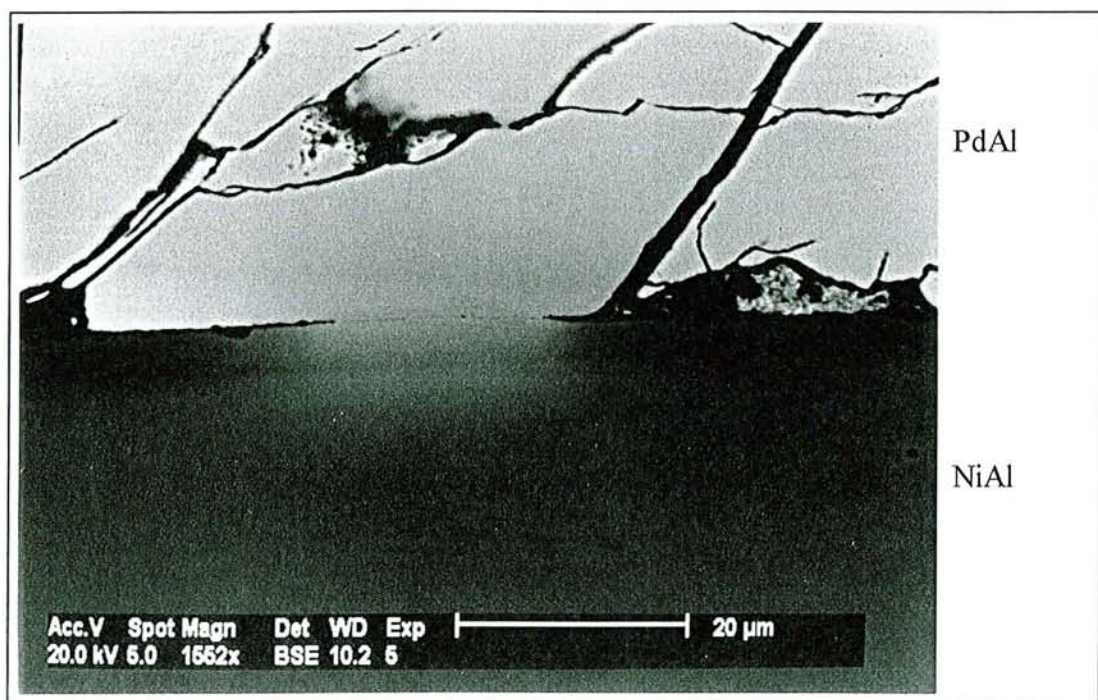


Figure III-11 : Couple de diffusion NiAl/PdAl.

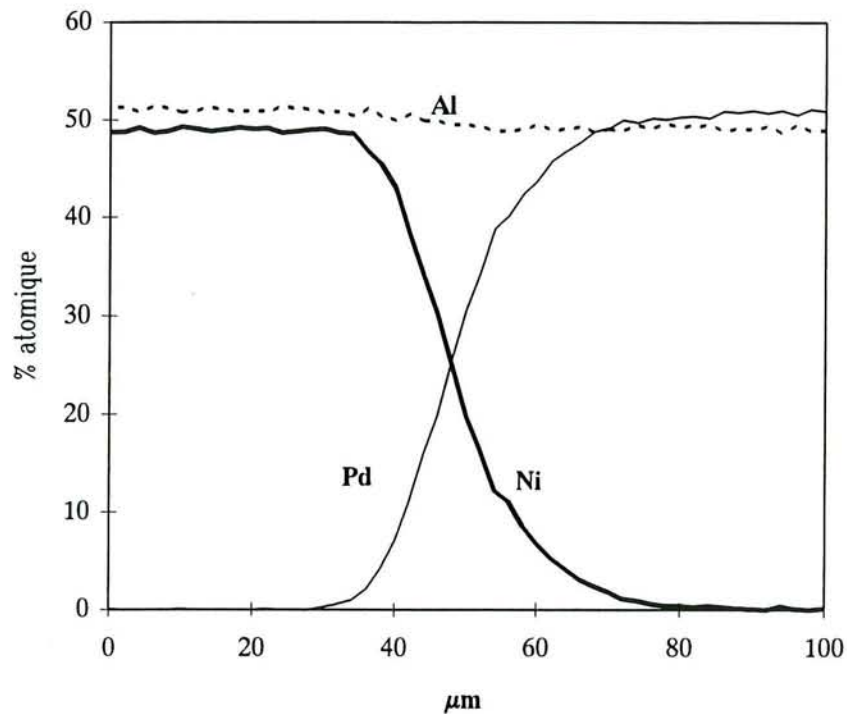


Figure III-12 : Profil de concentration du couple de diffusion NiAl/PdAl

Couple de diffusion $Pd_xAl/NiAl$.

La figure III-13 montre l'aspect de la zone de diffusion formée de deux couches (en partant de Pd_2Al) :

- Pd_5Al_3 ,
- $Ni_{1-x}Pd_xAl$ sous-stoechiométrique en aluminium, avec des précipités de Pd_5Al_3 près de l'interface avec la couche sous-jacente de Pd_5Al_3 .

Les profils de concentration des éléments constitutifs sont reportés sur la figure III-14, où l'on peut voir que la teneur maximale en nickel dans Pd_5Al_3 est de 7 à 8 atome %. La composition de la zone β voisine de la couche Pd_5Al_3 est proche de celle identifiée précédemment dans le cas des essais de cémentation de l'alliage $Ni_{0,3}Pd_{0,7}$, et correspond sensiblement à la formule $Pd_{48}Ni_{10}Al_{42}$. Ainsi, comme l'illustre la figure III. 15 sur laquelle est reporté le chemin de diffusion correspondant au couple $Pd_2Al/NiAl$, il se confirme que le domaine d'existence de la phase β est plus étendu que ne le laissait supposer le travail antérieur mené par A.COSTANTINI [4].

Figure III-13 : Couple
Pd₂Al/NiAl recuit 16h à
1050°C

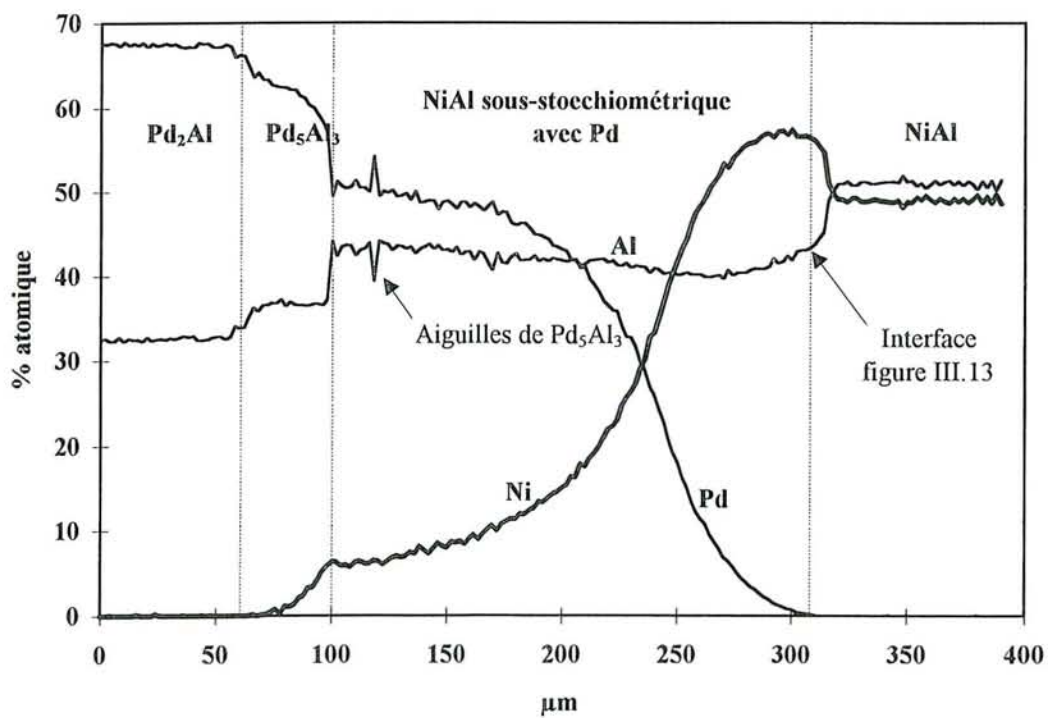
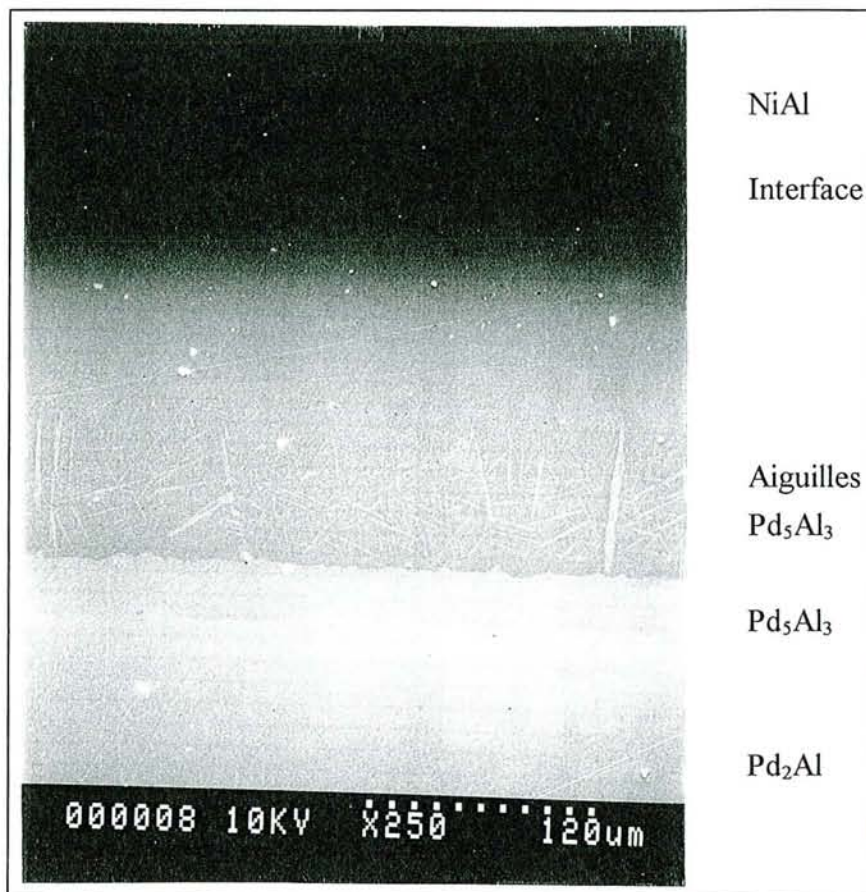


Figure III-14 : Profil de concentration du couple Pd₂Al/NiAl

La figure III-14 appelle par ailleurs un commentaire concernant le profil de concentration du nickel dans la phase β . La teneur en cet élément dans la zone contenant du palladium passe par un maximum situé au-dessus de la valeur correspondant à NiAl stoechiométrique. Elle diminue ensuite régulièrement jusqu'à l'interface avec Pd_5Al_3 . Cette distribution a pour corollaire une chute rapide de la teneur en aluminium et ne correspond donc pas à un simple échange du nickel et du palladium sur les sites correspondants de la phase β . Un profil du même type avait également été observé par A.COSTANTINI dans le cas du couple NiAl/PdAl+ Pd_5Al_3 .

En ce qui concerne l'aspect diffusionnel du problème posé par cette distribution particulière, nous verrons plus loin qu'il peut être traité en ayant recours au concept de "plan flux zéro". La présence d'une discontinuité brutale entre NiAl stoechiométrique et $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$ sous-stoechiométrique, matérialisée par la présence d'une interface visible sur la figure III-13 est plus surprenante et peut être l'indice d'une modification structurale au sein de la phase β (présence d'une surstructure). Aucune confirmation expérimentale à ce jour n'est venue étayer cette hypothèse.

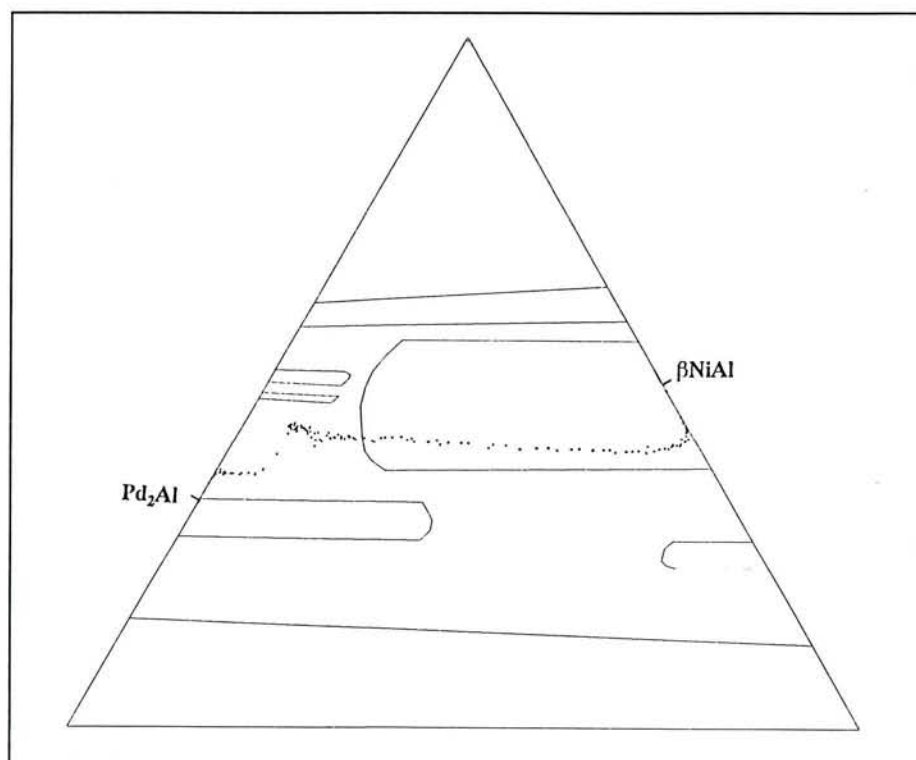


Figure III-15 : Chemin de diffusion entre Pd_2Al et NiAl.

Couple de diffusion NiPd/PdAl

Dans ce couple, la diffusion conduit à la croissance de deux couches intermédiaires de $\text{Pd}_{5-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$ et $\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ (figure III-16). Des précipités de chacun de ces deux composés sont également observés respectivement dans PdAl et NiPd.

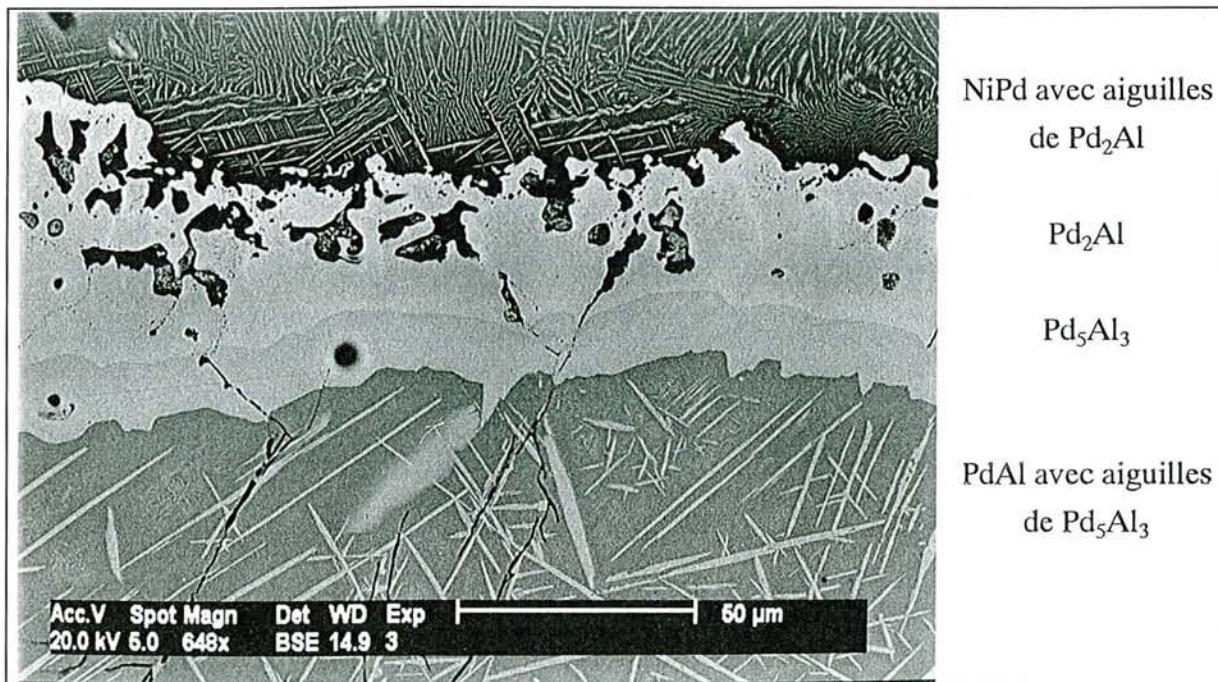


Figure III-16 : Couple de diffusion NiPd/PdAl.

Le tableau III-4 regroupe les compositions extrêmes des différentes phases composant la zone de diffusion de ce couple.

% atomique	Al	Ni	Pd
PdAl près de Pd_5Al_3	43,41	5,22	51,37
Pd_5Al_3 près de PdAl	36,12	4,84	59,04
Pd_5Al_3 près de Pd_2Al	36,44	7,7	55,86
Pd_2Al près de Pd_5Al_3	33,01	10,42	56,57
Pd_2Al près de NiPd	29,80	4,87	65,34

Tableau III-4 : Compositions extrêmes des différentes phases obtenues dans le couple de diffusion NiPd/PdAl

Couple de diffusion NiPd/NiAl

L'équilibre entre la solution solide γ et la phase β NiAl est sensiblement plus compliqué, comme le montre la figure III-17. En partant de NiAl, on observe la séquence suivante:

- une zone de gros précipités de phase γ' dans la matrice de NiAl jouxtant la couche précédente.
- une couche triphasée $\beta, \gamma', \text{Pd}_2\text{Al}$.
- une couche biphasée $\gamma', \text{Pd}_2\text{Al}$, dont le détail est visible sur l'agrandissement de la figure III-18,
- une couche irrégulière de phase ternaire $\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ analogue à celle correspondant au couple précédent,

Ces résultats confirment l'existence dans un large domaine de l'équilibre biphasé $\beta-\gamma$, ainsi que l'existence d'un équilibre entre γ' et Pd_2Al , évoqué précédemment. Le domaine triphasé $\text{NiAl}\beta - \text{Ni}_3\text{Al}\gamma' - \text{Pd}_2\text{Al}$ est par ailleurs mis en évidence.

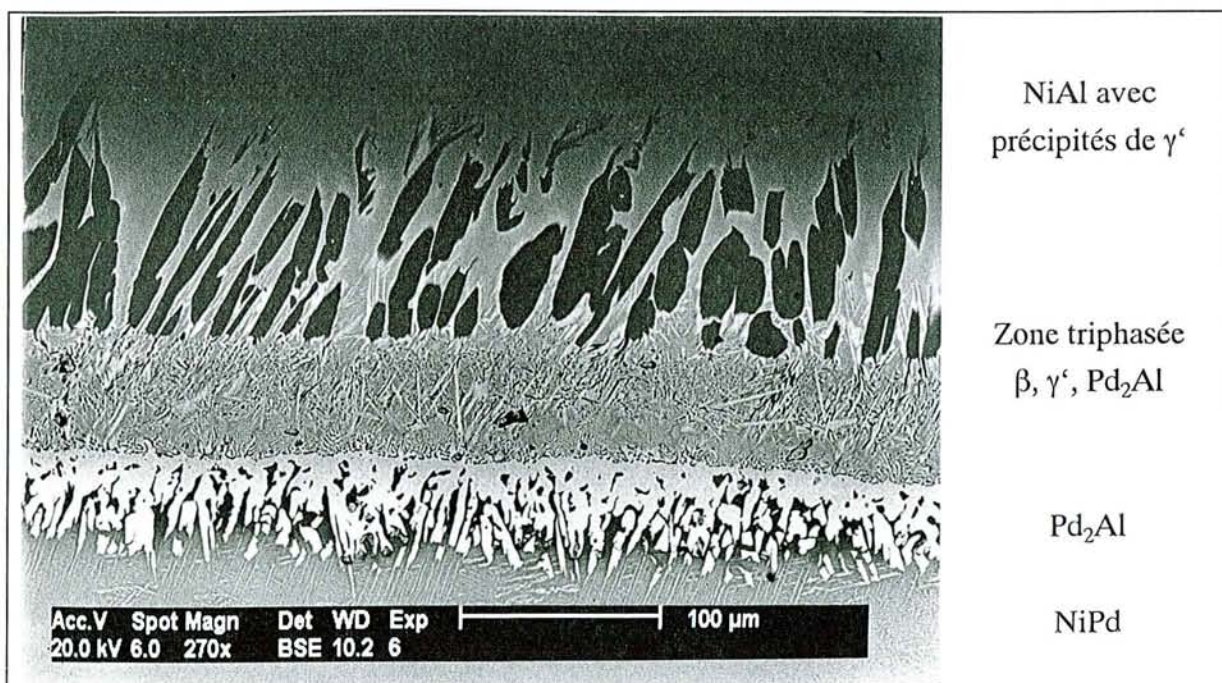


Figure III-17 : Couple de diffusion NiPd/NiAl.

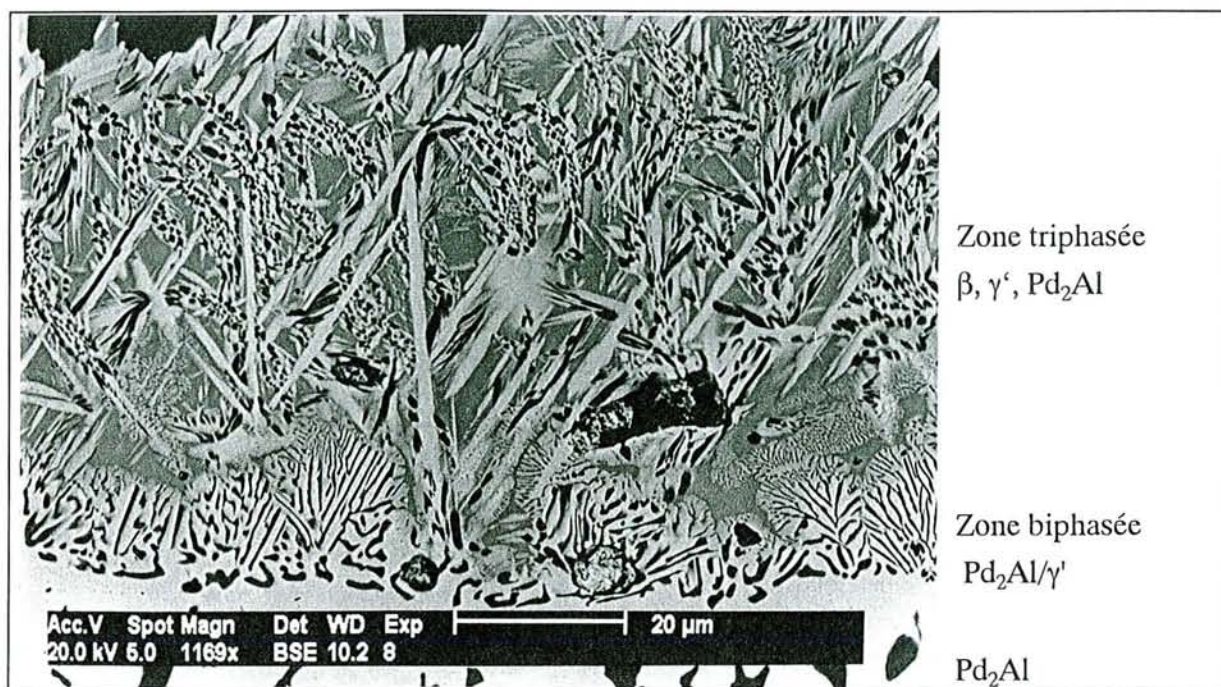


Figure III-18 : Couple de diffusion NiPd/NiAl (détail de la zone triphasée).

III.3.2. Etablissement du diagramme ternaire Ni-Al-Pd

Si l'on tient compte des données antérieures, et de celles fournies par nos propres expériences, nous sommes en mesure d'actualiser le diagramme ternaire Ni-Al-Pd.

En ce qui concerne tout d'abord les alliages les plus riches en aluminium, et plus précisément le pseudo-binaire Ni_2Al_3 - Pd_2Al_3 , une correction doit être apportée au tracé établi précédemment par A.COSTANTINI. Sans remettre en cause le principe de l'isostructuralité des deux aluminures et donc l'existence de la solution solide, il faut néanmoins considérer le point de fusion de Pd_2Al_3 (940°C), inférieur à la température choisie pour le tracé du diagramme. A 1100°C , la partie de la solution solide la plus riche en palladium doit donc être à l'état liquide. Des expériences d'analyse thermique différentielle sont toutefois nécessaires pour pouvoir en préciser l'étendue.

Le système pseudo-binaire NiAl-PdAl est caractérisé par la présence de deux solutions solides, cubique type B2 CsCl du côté de NiAl, et rhomboédrique côté PdAl. Les résultats des essais de diffusion dans le couple $\text{Pd}_2\text{Al}/\text{NiAl}$ montrent que, du côté des basses teneurs en aluminium, le domaine de la solution solide cubique est plus étendu que ne l'avait supposé A.COSTANTINI. La composition β $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{42}$ correspondant à l'alliage le plus riche en

palladium est en équilibre directement avec Pd_5Al_3 et non avec PdAl comme on aurait pu le supposer à partir du tracé précédent. Par ailleurs, nous ne sommes toujours pas en mesure de préciser l'étendue du domaine biphasé compris entre les deux solutions solides.

La synthèse de plusieurs compositions d'alliages situées dans la zone comprise entre Pd_2Al , Ni_3Al et la solution solide γ nous a permis de redéfinir les limites des phases Pd_2Al et Ni_3Al et de confirmer l'existence d'une phase ternaire de composition moyenne $\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$. Les équilibres dans la partie inférieure du diagramme sont donc plus complexes qu'il n'y paraissait antérieurement. Notre travail n'a pu être exhaustif, mais nous avons néanmoins pu mettre en évidence l'existence des domaines biphasés $\text{Pd}_2\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Al}$, $\text{Pd}_2\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$ et $\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2/\gamma$ et des domaines triphasés $\text{Pd}_2\text{Al}/\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2/\gamma$ et $\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2/\gamma/\text{Pd}_2\text{Al}$.

Le diagramme intégrant toutes ces informations est reporté à la figure III-17. Bien qu'incomplet, il nous a permis de compléter l'interprétation des processus de cémentation qui sont décrits plus loin.

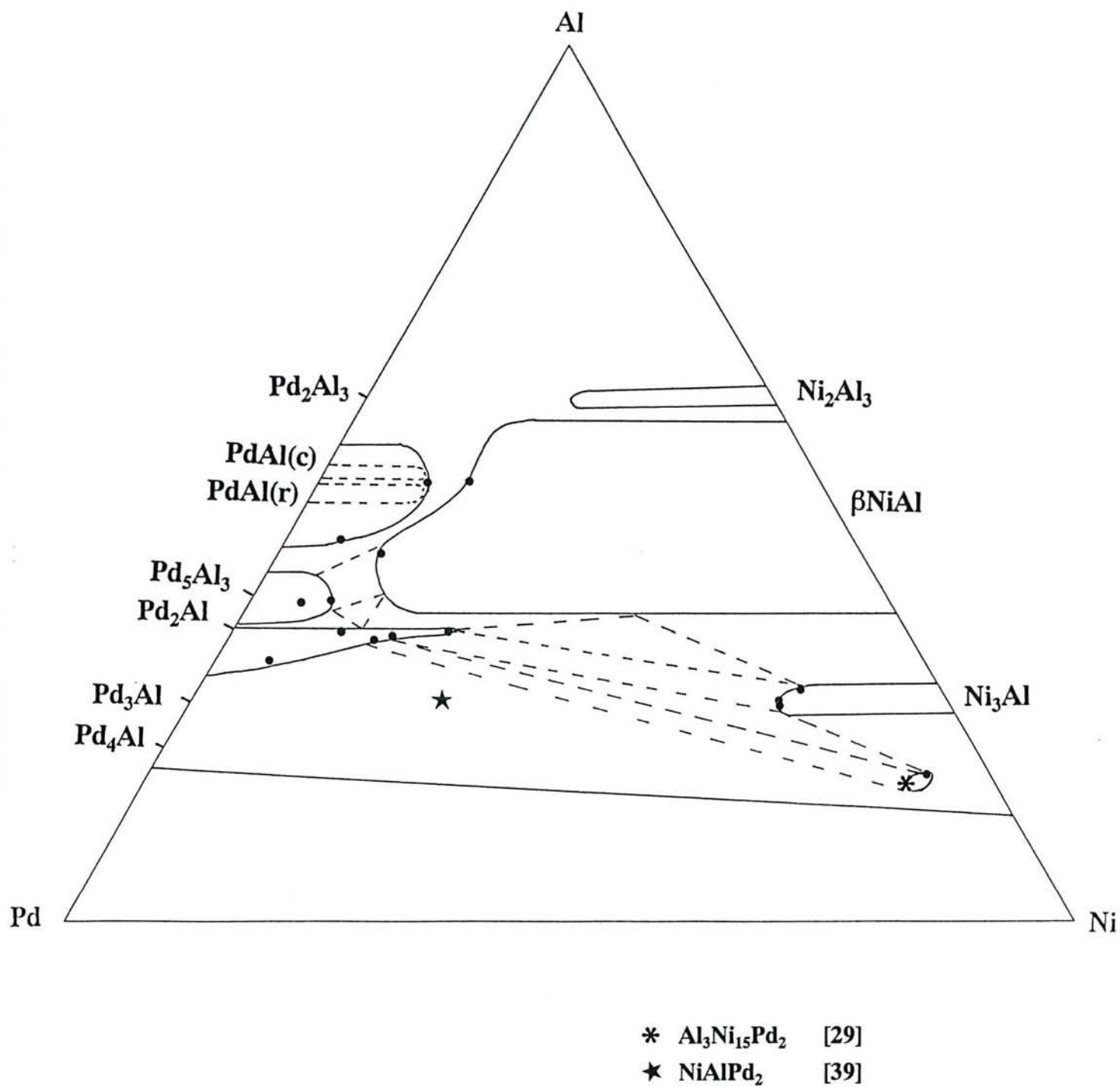


Figure III-17 : Diagramme ternaire Ni-Al-Pd à 1100°C.

III.4. ETUDE DE LA DIFFUSION DANS LA PHASE NiAl β -PdAl.

La description des processus de la diffusion dans un système ternaire utilise un formalisme particulier, dont les bases ont été établies pour une grande partie par KIRKALDY [40]. Complétée par les travaux de GREEN et WHITTLE [41], la théorie phénoménologique de la diffusion en système ternaire a permis une description complète d'un certain nombre de cas pratiques, dont certains s'approchent de celui qui nous intéresse (NESBITT et col [42, 43]). Avant d'aborder la description de nos expériences et de leurs résultats, il nous a paru bon de répreciser brièvement le contexte théorique évoqué ci-dessus.

III.4.1. La diffusion dans les systèmes ternaires.

III.4.1.1. Les équations de la diffusion.

Dans un système à n composants, les flux de diffusion et les concentrations sont liés par les relations suivantes [40, 44] :

$$\tilde{J}_i = - \sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \frac{\partial C_j}{\partial X} \quad (\text{Eq. 1})$$

avec

$$\sum_{i=1}^n \tilde{J}_i = 0 \quad (\text{Eq. 2})$$

et

$$\sum_{i=1}^n C_i = \text{constante} \quad (\text{Eq. 3})$$

d'où

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial C_i}{\partial X} = 0 \quad (\text{Eq. 4})$$

Dans le cas d'un système ternaire, deux composants sont indépendants. Le choix du troisième composant ou "matrice" affecte les valeurs des quatre $\tilde{D}_{ij}$ et revêt une importance toute particulière en fonction des phénomènes que l'on veut mettre en évidence. Dans le cas particulier du système Ni-Al-Pd, en choisissant le nickel comme composant dépendant, l'expression des flux devient :

$$\tilde{J}_{Al} = -\tilde{D}_{AlAl}^{Ni} \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} - \tilde{D}_{AlPd}^{Ni} \frac{\partial C_{Pd}}{\partial X} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\tilde{J}_{Pd} = -\tilde{D}_{PdAl}^{Ni} \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} - \tilde{D}_{PdPd}^{Ni} \frac{\partial C_{Pd}}{\partial X} \quad (\text{Eq. 6})$$

où $\tilde{D}_{AlAl}^{Ni}$ et $\tilde{D}_{PdPd}^{Ni}$ sont les coefficients de diffusion directs de l'aluminium et du palladium dans une matrice de nickel alors que $\tilde{D}_{AlPd}^{Ni}$ et $\tilde{D}_{PdAl}^{Ni}$ sont les coefficients de diffusion croisés reflétant respectivement l'influence du gradient de concentration du palladium sur la diffusion de l'aluminium et l'influence du gradient de concentration de l'aluminium sur la diffusion du palladium.

III.4.1.2. Détermination des flux.

M.A. DAYANANDA et col. [45] ont montré que le flux d'un composant peut être calculé à partir de l'équation :

$$\tilde{J}_i(X^*) = \frac{1}{2t} \int_{C_i(-\infty)}^{C_i(X^*)} X dC_i \quad (\text{Eq. 7})$$

L'intégrale de l'équation (7) peut être évaluée à partir du profil de concentration d'un composant en prenant le plan de Matano comme origine des X (Figure III-18). La position de ce plan peut être déterminée à partir de la relation [46] :

$$\int_{C_i(+\infty)}^0 X dC_i + \int_0^{C_i(-\infty)} X dC_i = 0 \quad (\text{Eq. 8})$$

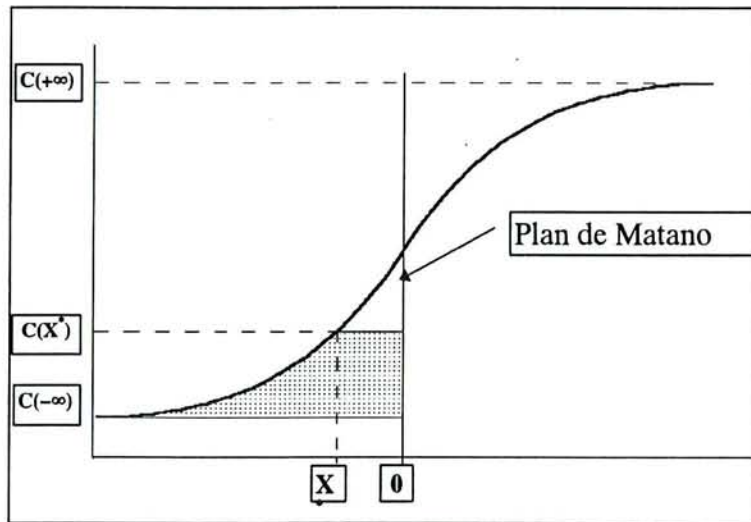


Figure III-18 : Détermination du flux à partir d'un profil de concentration

III.4.1.3. Les plans « flux zéro ».

Des minima et maxima peuvent apparaître dans les profils de concentration. Ils résultent de la contribution des coefficients croisés qui peuvent entraîner une inversion des flux d'un élément dans la zone de diffusion d'un couple. La transition d'un flux positif à un flux négatif

correspond à un plan flux zéro ou ZFP (zero flux plane). Les valeurs particulières des concentrations correspondant à ce plan peuvent être utilisées pour le calcul du rapport des deux coefficients croisés correspondants. Sur un ZFP, l'équation (5) peut en effet s'écrire :

$$\bar{J}_{Al} = -\bar{D}_{AlAl}^{Ni} \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} - \bar{D}_{AlPd}^{Ni} \frac{\partial C_{Pd}}{\partial X} = 0 \quad \text{d'où} \quad \frac{\bar{D}_{AlPd}^{Ni}}{\bar{D}_{AlAl}^{Ni}} = - \frac{\partial C_{Al}}{\partial C_{Pd}} \Big|_{ZFP} \quad (\text{Eq.9})$$

Nesbitt et col. [42] ont appliqué ce raisonnement au cas des alliages nickel–chrome–aluminium. Ils ont ainsi pu montrer l'influence d'un gradient de chrome sur la diffusion de l'aluminium et inversement.

Il est également possible de déterminer la position d'un plan flux zéro à partir d'un profil de concentration [45], comme le montre la figure III–19.

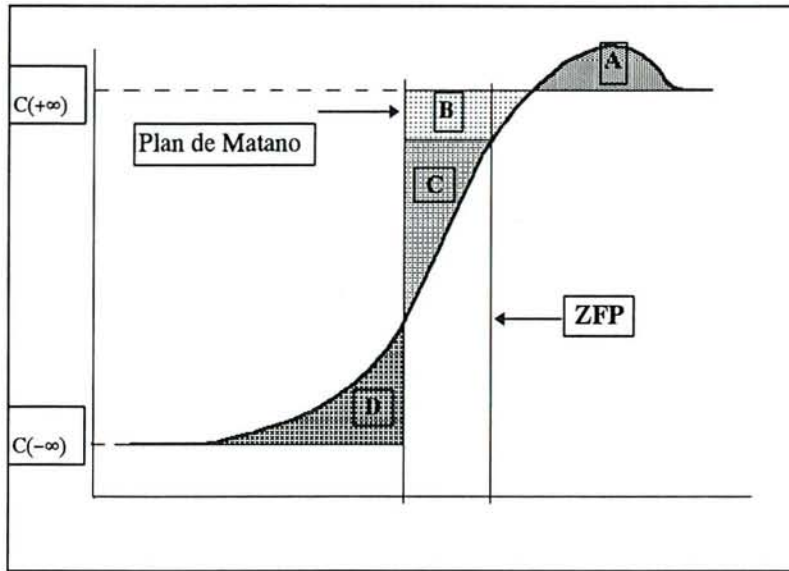


Figure III–19 : Détermination d'un plan flux zéro à partir d'un profil de concentration

D'après l'équation du flux, Eq.7, nous pouvons en effet écrire que :

$$\int_{C_i(+\infty)}^{C_i(ZFP)} X dC_i = \int_{C_i(-\infty)}^{C_i(ZFP)} X dC_i = 0 \quad (\text{Eq. 10})$$

En appliquant l'équation 10 au profil de concentration de la figure III–19, nous obtenons :

$$\text{Aire A} + \text{Aire B} = 0 \quad (\text{Eq. 11})$$

Dans un tel cas, la position du plan de Matano peut être déduite de l'égalité:

$$\text{Aire B} + \text{Aire C} - \text{Aire A} = \text{Aire D} \quad (\text{Eq. 12})$$

III.4.1.4. Détermination des coefficients de diffusion directs et croisés.

La combinaison des équations 5, 6 et 7 conduit aux relations suivantes:

$$\int_{C_{Al}(-\infty)}^{C_{Al}^*} X dC_{Al} = -2t \left[\tilde{D}_{AlAl}^{Ni} \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} + \tilde{D}_{AlPd}^{Ni} \frac{\partial C_{Pd}}{\partial X} \right] \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\int_{C_{Pd}(-\infty)}^{C_{Pd}^*} X dC_{Pd} = -2t \left[\tilde{D}_{PdAl}^{Ni} \frac{\partial C_{Al}}{\partial X} + \tilde{D}_{PdPd}^{Ni} \frac{\partial C_{Pd}}{\partial X} \right] \quad (\text{Eq. 14})$$

La résolution de ce système de deux équations à quatre inconnues nécessite le recours à deux expériences de diffusion pour lesquelles les chemins de diffusion soient concourants. Au point d'intersection, la résolution du système est possible et fournit les valeurs des coefficients de diffusion [43, 45].

III.4.2. Résultats.

III.4.2.1. Diffusion entre PdAl et NiAl β

Deux couples de diffusion (16 heures à 1050°C) comportant ces deux phases ont été préparés: le premier avec PdAl et NiAl stoechiométriques (Figure III-20) que nous avons déjà présenté au paragraphe III.3.1.3 et le second avec PdAl sous-stoechiométrique et NiAl stoechiométrique (Figure III-21).

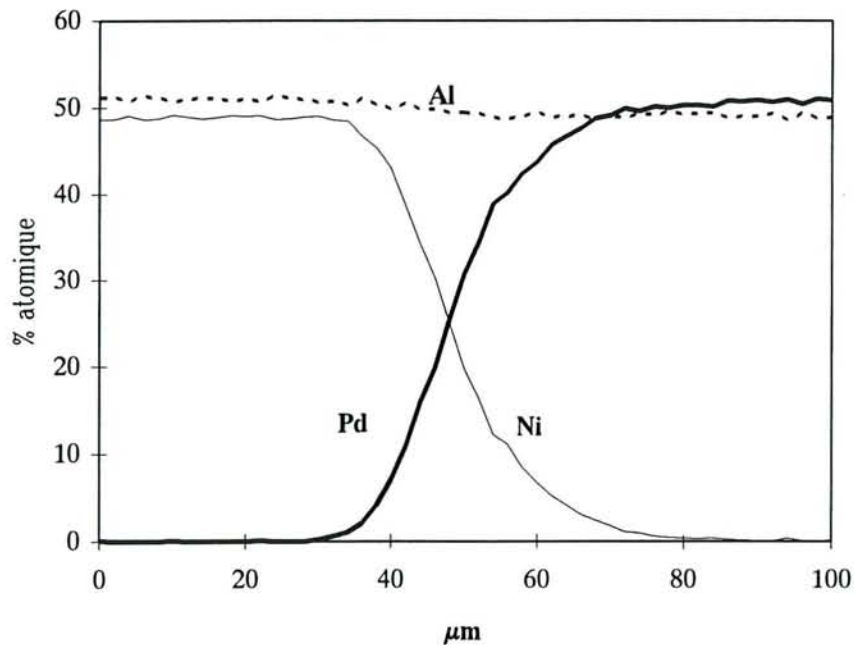


Figure III-20 : Couple de diffusion entre PdAl et NiAl stoechiométriques 16 heures à 1050°C

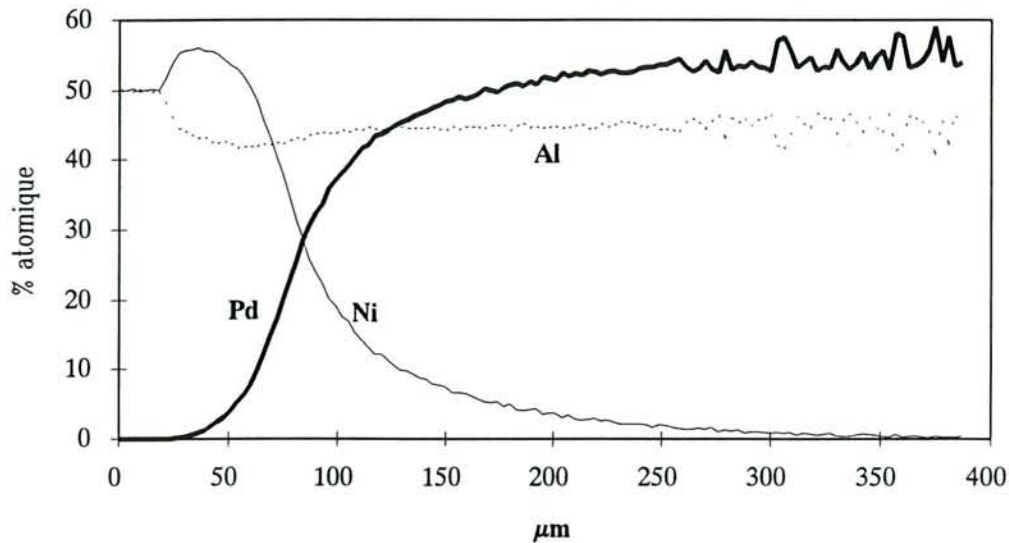
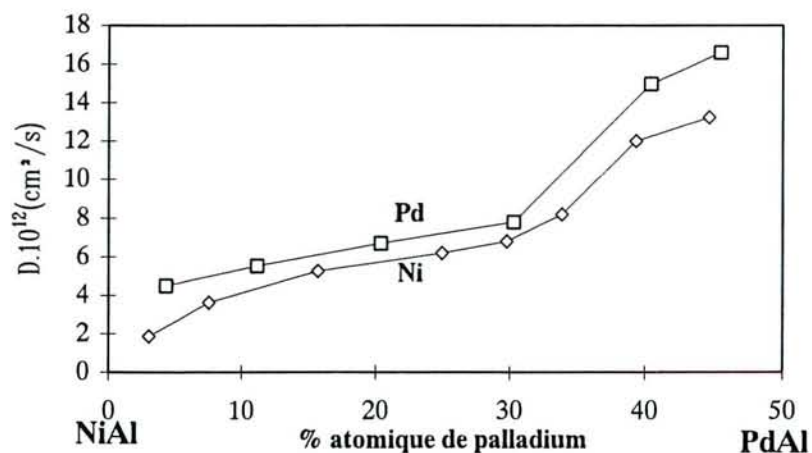


Figure III-21 : Couple de diffusion entre NiAl stoechiométrique et PdAl sous-stoechiométrique 16 heures à 1050°C.

L'introduction de palladium dans la phase β ne modifie pas les particularités diffusionnelles rencontrées dans NiAl pur. Les processus de diffusion qui interviennent dans la phase stoechiométrique (Figure III-20) et dans celle déficiente en aluminium (Figure III-21) sont différents : la zone de diffusion du couple de la figure III-20 est très réduite (environ 40 à 50 μm) alors que dans le couple de la figure III-21, son épaisseur est beaucoup plus importante (environ 350 μm).

En considérant le premier couple comme un système pseudo-binaire, nous avons pu, par la méthode de Boltzman-Matano, déterminer les coefficients de diffusion du nickel et du palladium en fonction de la composition (Figure III-22). Leur valeur montre que la vitesse de diffusion du nickel et du palladium est faible.

Figure III-22 :
Evolution des coefficients de diffusion de Ni et Pd en fonction du % At. de Pd



Entre 30 et 40% atomique de palladium, on observe une discontinuité brutale dans l'évolution des coefficients de diffusion correspondant vraisemblablement au changement de structure NiAl/PdAl. Il serait donc envisageable de mettre à profit cette méthode pour déterminer les concentrations limites de chacune de ces deux phases. La zone de diffusion correspondant à ce couple, recuit 16 heures, est toutefois beaucoup trop étroite pour obtenir des résultats précis.

L'allure du second couple permet de supposer la présence d'un ZFP, propriété intéressante puisque nous avons vu qu'elle permet d'obtenir simplement, en considérant l'aluminium comme élément dépendant, le rapport $\frac{\bar{D}_{Ni,Pd}^{Al}}{\bar{D}_{Ni,Ni}^{Al}}$. La figure III-23 nous montre la position du plan de Matano et du ZFP calculées sur le profil de concentration.

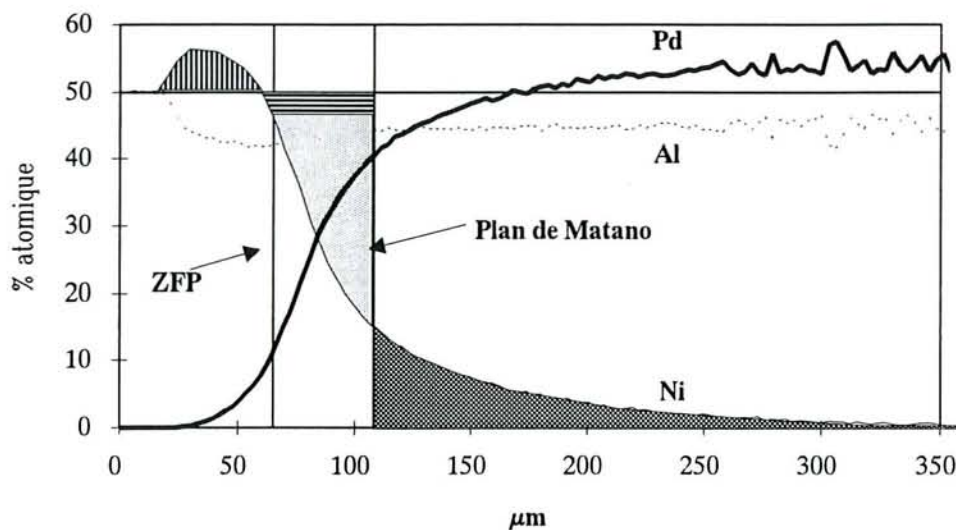


Figure III-23 : Détermination du ZFP d'après le profil de concentration

Le pourcentage atomique des différents constituants au ZFP est : Al 42% – Ni 47% – Pd 11%. Nous obtenons à cette composition comme valeur du rapport des coefficients de diffusion directs et croisés :

$$\frac{\bar{D}_{Ni,Pd}^{Al}}{\bar{D}_{Ni,Ni}^{Al}} = 1,31$$

Ce résultat met en évidence l'influence importante que peut avoir un gradient de palladium sur la diffusion du nickel. De plus, il nous sera très utile pour l'interprétation des mécanismes de formation des aluminures puisque la répartition des constituants dans ce couple est comparable à celle observée à l'interface revêtement/substrat lors des traitements de cémentation.

III.4.2.2. Diffusion entre différentes compositions de la phase $\text{NiAl}\beta$.

Deux couples, dont les chemins de diffusion sont représentés sur la figure III-24, ont été recuits pendant 16 heures à 1050°C . Les compositions des quatre alliages préparés sont rassemblées dans le tableau III-4 ci-dessous et les profils de concentration correspondants sont représentés sur les figures III-25 (couple β_1/β_2) et III-26 (couple β_3/β_4).

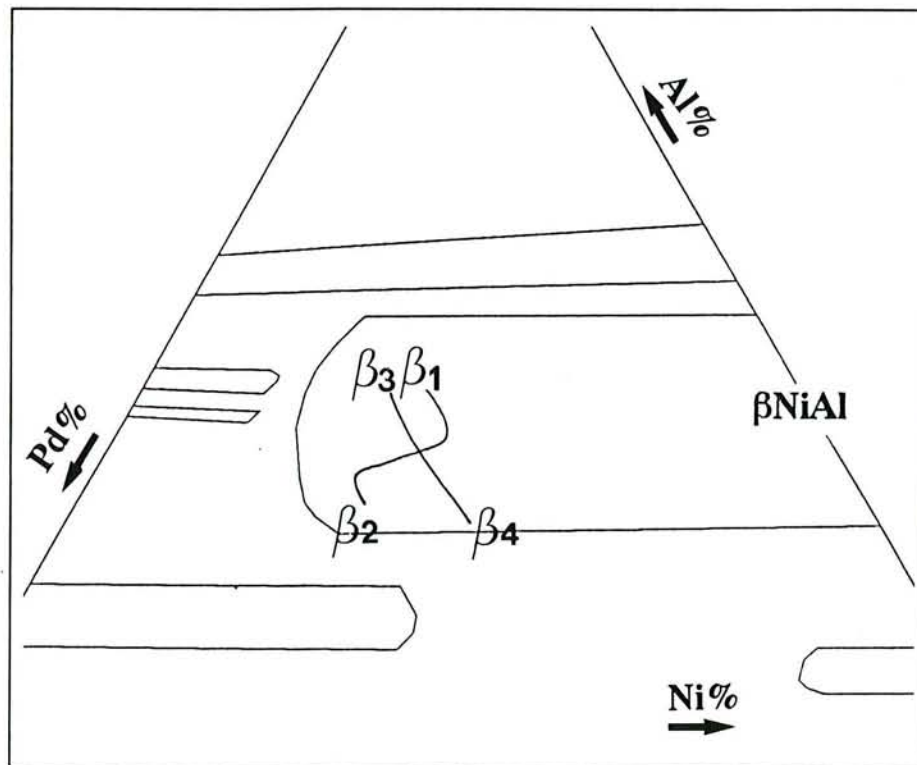


Figure III-24 : Chemins de diffusion

% atomique	Al	Ni	Pd
Alliage β_1	50,0	22,5	27,5
Alliage β_2	40,0	22,5	37,5
Alliage β_3	50,0	20,0	30,0
Alliage β_4	40,0	30,0	30,0

Tableau III-4 : Composition des alliages utilisés dans les couples de diffusion.

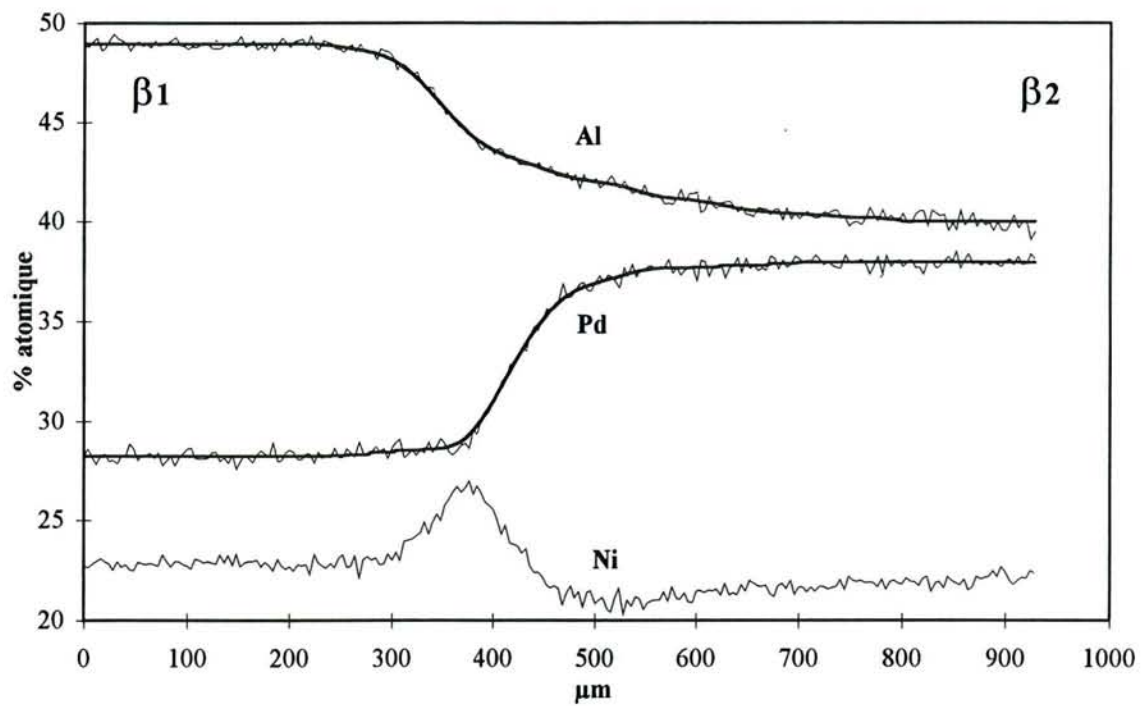


Figure III-25 : Couple de diffusion β_1/β_2 (avec lissage des profils de l'aluminium et du palladium).

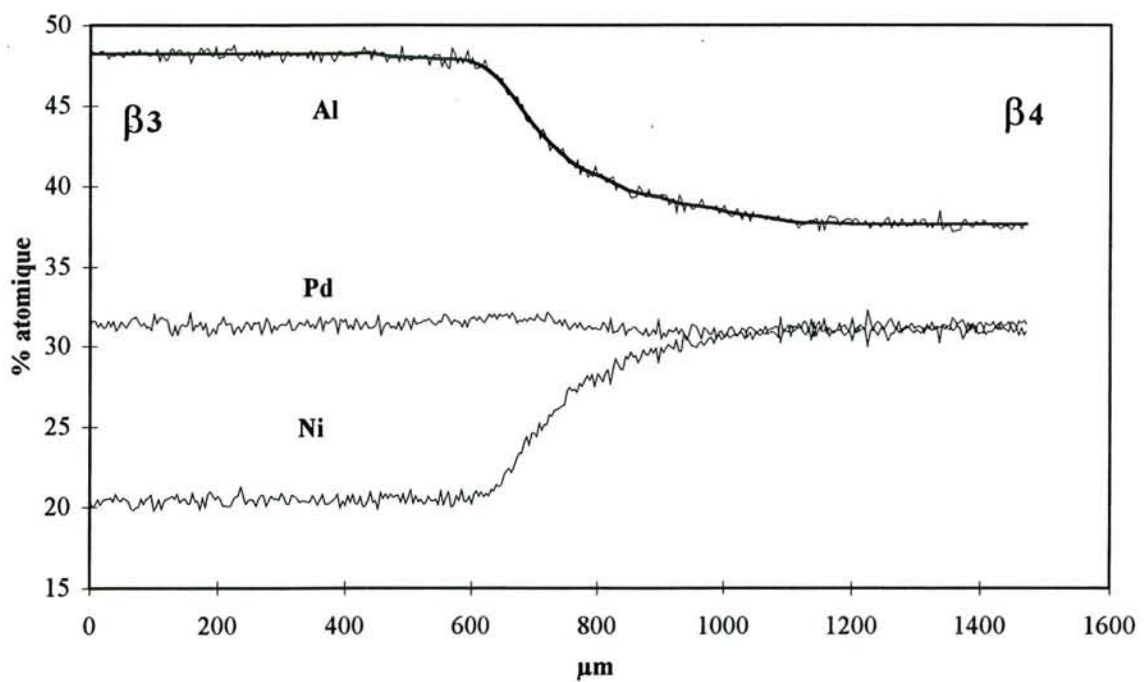


Figure III-26 : Couple de diffusion β_3/β_4 (avec lissage du profil de l'aluminium).

Dans le cas de ces deux couples, nous avons considéré le nickel comme composant dépendant. Ainsi, comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de calculer les quatre coefficients des équations 5 et 6 à l'intersection des deux chemins de diffusion.

Comme nous cherchons à mettre en évidence l'influence du palladium sur la diffusion de l'aluminium, nous ne nous intéresserons qu'aux deux coefficients de diffusion de l'aluminium.

La concentration du palladium étant identique aux deux extrémités du couple $\beta 3/\beta 4$, nous pouvons considérer en première approximation que la diffusion de cet élément est nulle. L'expression du flux pour ce couple se simplifie alors, puisque dans l'Eq. 6, le terme $\frac{\partial C_{Pd}}{\partial X}$ devient nul. Nous pouvons ainsi obtenir le coefficient ternaire direct $\tilde{D}_{AlAl}^{Ni}$ et remonter au coefficient croisé $\tilde{D}_{AlPd}^{Ni}$ par l'intermédiaire du couple $\beta 1/\beta 2$. Nous obtenons ainsi

$$\tilde{D}_{AlAl}^{Ni} = 11,17 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

et

$$\tilde{D}_{AlPd}^{Ni} = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ces valeurs de coefficients de diffusion correspondent uniquement au point d'intersection des deux couples de diffusion de composition :

$$\text{Al} : 43,7\% \quad \text{Ni} : 25,0\% \quad \text{Pd} : 31,3\%$$

D'autre part, comme dans le cas du couple NiAl/PdAl, nous pouvons considérer le couple $\beta 3/\beta 4$ comme un système pseudo-binaire. L'évolution des coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium obtenus alors par la méthode de Boltzmann-Matano est représentée sur la figure III-27.

Nous n'avons cependant pu obtenir de résultats représentatifs qu'entre 41 et 48 at% d'aluminium. En effet, le temps relativement court du recuit (16 heures à 1050°C) limite l'étendue de la zone de diffusion et le calcul d'aire sur un profil devient rapidement aléatoire pour des points proches des compositions extrêmes du couple.

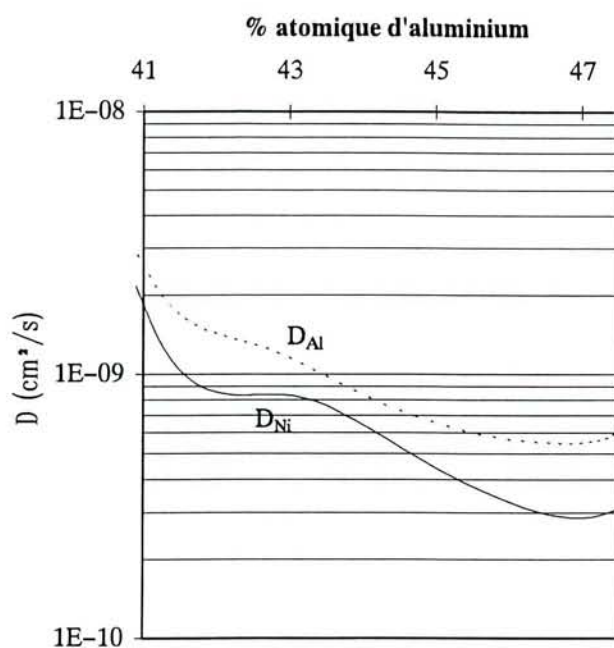


Figure III-27 : Evolution des coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium en présence de palladium à 1050°C.

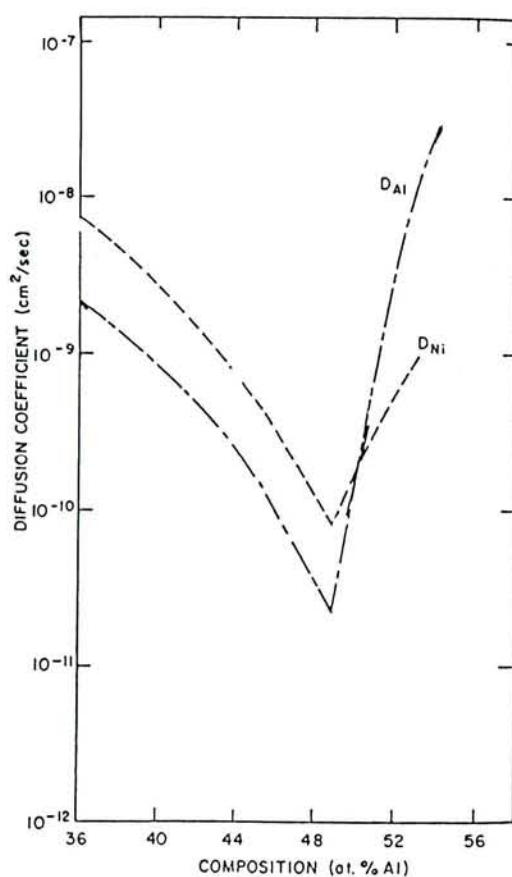


Figure III-28 : Evolution des coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium à 1100°C d'après SHANKAR et SEIGLE [35]

III.4.3. Discussion.

Dans le composé stoechiométrique NiAl de structure B2, la substitution du nickel par le palladium, pour des teneurs inférieures à 30% atomique, s'effectue sur le seul site du nickel et ne provoque pas de changement structural.

L'introduction du palladium de rayon atomique supérieur à celui du nickel ($r_{Ni}=1,246 \text{ \AA}$, $r_{Pd}= 1,376 \text{ \AA}$) provoque toutefois une dilatation du réseau cubique centré qui doit être à l'origine de l'augmentation faible mais régulière des coefficients de diffusion D_{Ni} et D_{Pd} (Figure III-22). Nos résultats expérimentaux ne nous permettent toutefois pas d'affirmer que ce facteur "taille" est le seul responsable de cette évolution des coefficients de diffusion.

Dans le cas des compositions déficitaires en aluminium, la présence du platinoïde a une influence plus sensible sur la mobilité du nickel. En effet, l'expression du rapport du coefficient de diffusion croisé sur le coefficient direct démontre qu'un gradient de palladium inverse de celui du nickel s'oppose à la diffusion du nickel. Ce résultat est confirmé par l'évolution des concentrations atomiques dans le couple $\beta 1/\beta 2$ (Figure III-25) qui montre que la répartition du nickel a été perturbée, atteignant un maximum à environ $350 \mu m$, alors qu'elle est régulière dans le couple $\beta 3/\beta 4$ (Figure III-26) où la concentration du palladium reste constante. Même si l'expression "barrière de diffusion" n'est pas appropriée pour caractériser l'effet du gradient de palladium, la limitation de la diffusion du nickel est incontestable et doit avoir une influence tant sur les mécanismes de formation que sur le comportement en oxydation/corrosion des revêtements.

Inversement, en ce qui concerne la diffusion de l'aluminium, la faible valeur du coefficient croisé D_{AlPd}^{Ni} par rapport au coefficient direct D_{AlAl}^{Ni} nous montre que le gradient de palladium inverse de celui de l'aluminium a peu d'influence.

Toutefois, le comportement de l'aluminium est tout de même affecté par l'introduction du palladium dans NiAl comme le montrent les valeurs des coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium calculés à partir du couple $\beta 3/\beta 4$ (Figure III-26). Nous pouvons remarquer en effet que le rapport de ces coefficients est l'inverse de celui calculé par SHANKAR et L.L. SEIGLE [35] (Figure III-28) pour un alliage NiAl. Ainsi, en rendant prépondérante la diffusion de l'aluminium, le palladium permet d'une part, d'augmenter le flux d'aluminium lors de la formation des revêtements et d'autre part, d'approvisionner plus rapidement en aluminium la face externe du revêtement qui se recouvre d'alumine au cours de l'oxydation.

IV. ETUDE DE L'INFLUENCE DU PALLADIUM SUR LA CEMENTATION DES SUPERALLIAGES BASE NICKEL

IV.1. INTRODUCTION

La préparation des revêtements d'aluminiures modifiés comporte généralement deux étapes: le dépôt de l'élément modificateur, pur ou allié, à la surface des pièces, puis l'aluminisation par des méthodes conventionnelles. Le prédépôt peut être réalisé par voie électrolytique (cas du platine), par CVD (cas du chrome) ou par toute autre méthode physique de dépôt (plasma, PVD...), sachant qu'à l'heure actuelle, seules les deux premières ont des applications industrielles.

L'aluminisation est réalisée par cémentation gazeuse, les pièces à traiter étant au contact d'une phase gazeuse réductrice contenant des halogénures d'aluminium. Ces composés se forment au sein du ciment, par réaction directe entre le donneur d'Al (alliage Cr-Al ou Ni-Al...), et un halogénure encore appelé agent activant. Suivant l'activité de l'aluminium du donneur et la température, la réaction entre la phase gazeuse et les constituants de l'alliage conduit à la formation d'aluminiures plus ou moins riches en Al.

On distingue ainsi les traitements dits de haute et de basse activité en aluminium [47]. Les premiers comportent deux phases:

- un traitement de cémentation proprement dit, effectué généralement à basse température, avec un ciment riche en aluminium; appliqué aux superalliages base nickel, il conduit à la formation de couches contenant majoritairement l'aluminiure Ni_2Al_3 ,
- un recuit de diffusion destiné à convertir la phase Ni_2Al_3 en aluminiure NiAl , beaucoup moins fragile.

Le deuxième type de traitement ou aluminisation basse activité, pour lequel on a recours à des ciments plus pauvres en aluminium, conduit en une seule étape à la croissance d'un revêtement à base de NiAl .

La plupart des opérations sont réalisées avec des pièces enfouies dans le ciment qui, en plus du donneur et de l'activant, contient très souvent un diluant inerte (Al_2O_3) pour éviter le collage des grains de poudre à la surface des pièces (Figure IV-1). On parle dans ce cas de traitements "en caisse" ou encore en "pack". Ce procédé présente l'avantage de la simplicité mais peut conduire à l'incorporation de grains du ciment dans les revêtements. Pour éviter cet inconvénient, l'aluminisation peut être réalisée sans contact des pièces avec la poudre, grâce à un montage particulier qui permet aux halogénures d'aluminium d'accéder à la surface des

pièces à traiter (Figure IV-2). Dans ce cas, l'inclusion de particules du ciment dans le revêtement n'est pas à craindre. Les traitements correspondants, du type "basse activité " en aluminium, sont connus sous l'appellation "aluminisation en phase vapeur" [47].

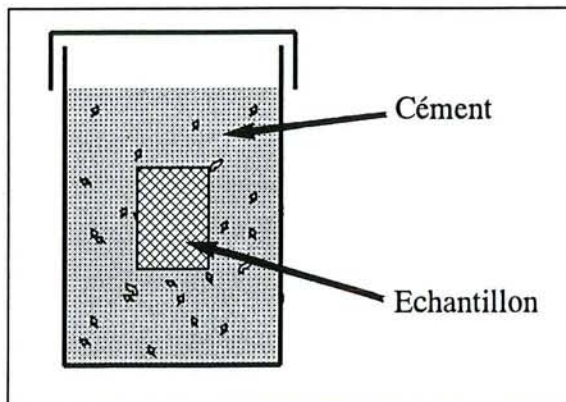


Figure IV-1 :

Cémentation en caisse

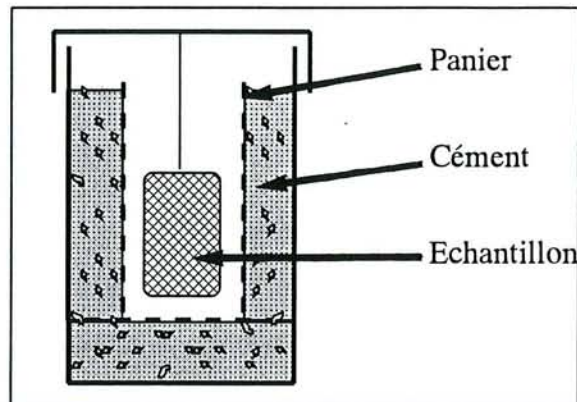


Figure IV-2 :

Cémentation en phase vapeur

Dans tous les cas de figure, que l'aluminisation soit effectuée suivant l'un ou l'autre des deux procédés de haute et de basse activité en aluminium, la présence d'un prédépôt de l'élément modificateur conduit à son incorporation dans le revêtement d'aluminium. Cet élément est généralement soluble, au moins partiellement, dans la phase B_2 NiAl qui est largement majoritaire, au moins en surface.

Jackson et Rairden [48] ont clairement montré que dans le cas du platine cette solubilité était limitée. Pour les revêtements d'aluminures modifiés par Pt, deux types de morphologies sont donc envisageables, suivant les proportions de platine et d'aluminium apportées par la cémentation.

Lorsque cette proportion est faible, le platine peut se dissoudre totalement dans la phase NiAl. A l'inverse, si le prédépôt de platine est important, l'excès de métal précieux conduit à la formation d'une couche superficielle de $PtAl_2$ très fragile. Les figures (IV-3) et (IV-4) montrent les deux types de morphologies qui peuvent ainsi être observées, et qui correspondent par ailleurs à deux types de procédés de préparation des revêtements d'aluminures modifiés par le platine:

- procédé LDC2 [49] correspondant à une aluminisation de basse activité à 1050°C , avec un prédépôt de platine d'épaisseur inférieure à $10\mu\text{m}$,

– procédé RT22 (Chromalloy) [50], correspondant à une aluminisation basse activité comportant un prédépôt moins épais.

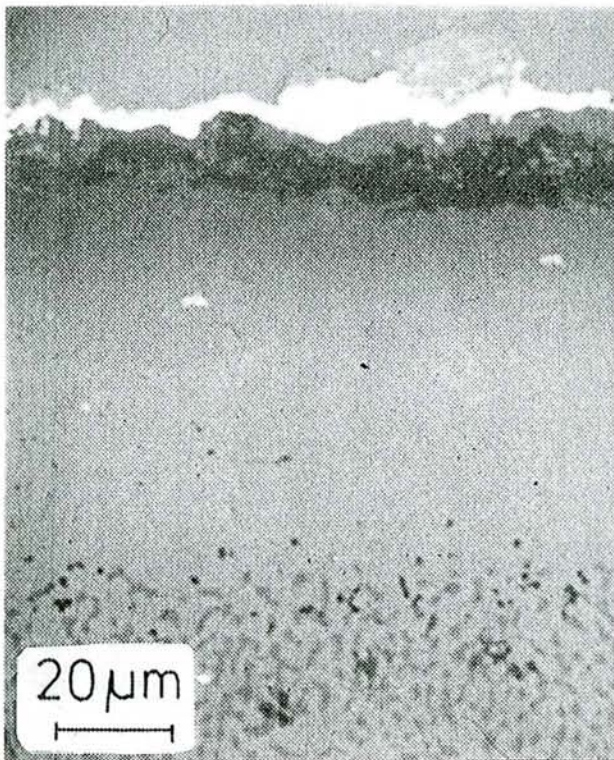


Figure IV-3 : Procédé LDC2

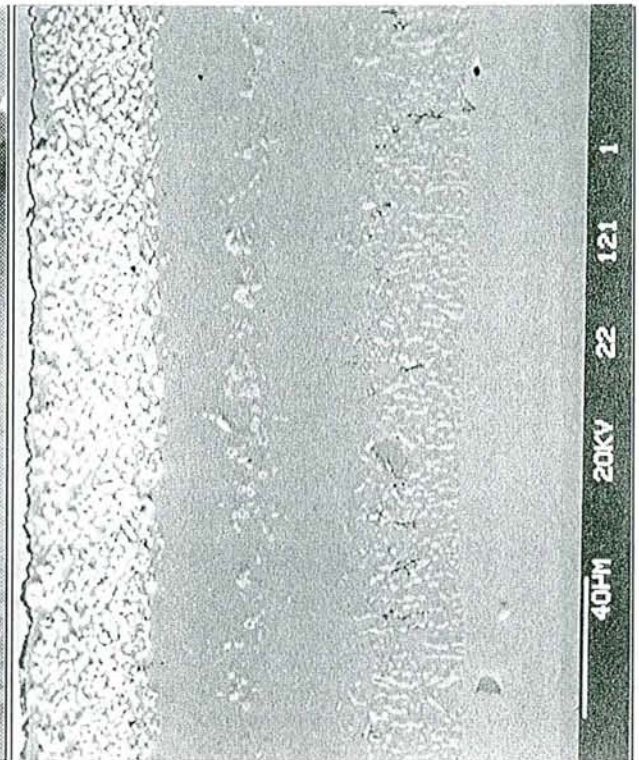


Figure IV-4 : Procédé RT22.

Rappelons au passage l'anecdote concernant les premiers travaux de Lehnert [49] sur le sujet. Cet auteur était en fait à la recherche d'un prédépôt qui puisse faire office de barrière de diffusion. Ses premiers résultats lui montrant clairement que le métal précieux n'avait pas l'effet escompté, l'avaient conduit à tester en oxydation et corrosion haute température les revêtements d'aluminiures qu'il avait préparés et où le platine était ségrégué en surface. L'amélioration observée (multiplication par quatre de la durée de vie en oxydation cyclique), a conduit aux développements industriels mentionnés ci-dessus et, plus récemment, à la mise au point par Johnson Mathey d'un procédé de protection particulier désigné sous l'appellation JML-1[51]. Ce revêtement est obtenu par dépôt d'une couche de platine en bains de sels fondus, suivi d'une aluminisation haute activité. La distribution du platine est encore différente de celle correspondant aux deux cas précédents, avec une couche externe épaisse de Pt_2Al_3 , surmontant une zone duplex constituée d'un mélange $(\text{Ni,Pt})_2\text{Al}_3 + \text{PtAl}$. Les inventeurs du procédé n'expliquent toutefois pas l'absence de la phase PtAl_2 dans le revêtement.

La substitution du platine par le palladium a déjà fait l'objet d'études, y compris au laboratoire où A. COSTANTINI [4] a pu montrer que le palladium pouvait être incorporé aux revêtements d'aluminiures de type βNiAl sans entraîner la précipitation de phases fragiles, à

l'inverse du platine. La tenue en oxydation et en corrosion haute température des superalliages ainsi revêtus étant sensiblement améliorée, il nous a paru particulièrement intéressant de déterminer les mécanismes de la cémentation en vue d'optimiser le procédé de protection..

Notre travail a donc porté sur la cémentation à l'aluminium de différents superalliages revêtus d'un pré-dépôt riche en palladium, et d'alliages binaires $Ni_{1-x}Pd_x$ synthétisés par fusion inductive.

IV.2. ELABORATION DES REVÊTEMENTS

Les traitements d'aluminisation ont été effectués en caisse, dans un four vertical parcouru par un courant d'hydrogène. Les pièces à revêtir étaient enfouies dans le ciment, constitué d'un mélange du donneur (alliage Cr-Al), d'alumine pour éviter le collage, et d'un agent activant, le chlorure d'ammonium. La composition des ciments, la durée et la température des traitements sont précisées au tableau (IV-1).

	Haute activité	Basse activité
Composition du ciment	Al ₂ O ₃ 50% en masse Aluminium 32,5 % Chrome 17,5 %	Al ₂ O ₃ 50% en masse Aluminium 7,5 % Chrome 42,5 %
Température	Cémentation à 700°C Post traitement à 1085°C	1050°C
Durée du traitement	1 à 7 h Post-traitement: 5 h	1 à 16 h
Activant	NH ₄ Cl (1% du ciment, en poids)	NH ₄ Cl (1% du ciment, en poids)
Atmosphère	Hydrogène	Hydrogène

Tableau IV-1 : Détails des traitement d'aluminisation.

Les ciments ont été préparés par mélange des poudres correspondantes, qui ensuite ont été recuites sous hydrogène, pour homogénéisation :

- 16 heures à 1050°C avec une montée en température en 4 heures pour le ciment basse activité.
- 1 heure à 500°C puis 16 heures à 850°C pour le ciment haute activité.

Les traitements de cémentation ont été effectués dans des creusets semi-étanches en alumine. Ceux-ci étaient introduits dans le four à la température ambiante puis amenés à la température de traitement à la vitesse de 35°C par minutes. A la fin du traitement, la

température était rapidement ramenée à la valeur de 25°C, le balayage d'hydrogène étant maintenu pour éviter toute oxydation des pièces.

Plusieurs types de substrats métalliques ont été traités de la sorte (tableau IV-2):

- métaux purs
- alliages nickel-palladium synthétisés par fusion inductive,
- superalliages revêtus d'un prédépôt riche en palladium.

Alliage	Ni	Co	Cr	Ti	Al	Mo	W	Ta	C	Pd
SRR99	bal	5,0	8,5	2,2	5,5	-	9,5	2,8	<0,05	-
RENE 80	bal	9,5	14	5	3	4	4	-	0,17	-
IN 738	bal	8,5	16	3,4	3,4	1,7	2,6	1,7	0,17	-
Ni _{0,3} Pd _{0,7}	19,1	-	-	-	-	-	-	-	-	80,9
NiPd	35,5	-	-	-	-	-	-	-	-	64,5
Ni _{0,7} Pd _{0,3}	56,3	-	-	-	-	-	-	-	-	43,7

Tableau IV-2 : composition des alliages (% pondéraux)

En ce qui concerne les prédépôts, deux compositions ont été étudiées :

- palladium pur, déposé par voie chimique ou électrolytique,
- alliage PdNi 80-20, déposé en deux temps par voie chimique (prédépôt de nickel, puis de palladium, suivi d'un recuit sous vide) ou bien en une seule opération par voie électrolytique, à partir du bain Engelhard modifié présenté au paragraphe II.3.3.

IV.3. RESULTATS

L'étude du rôle du palladium sur l'aluminisation des superalliages base nickel a comporté deux étapes. La première, pour laquelle deux prédépôts différents ont été mis en oeuvre, nous a permis d'apprécier l'influence de la teneur en métal précieux, ainsi que celle de la composition du superalliage sur les processus d'aluminisation. La seconde consacrée à l'étude d'alliages binaires Ni_{1-x}Pd_x massifs, a rendu possible la compréhension de ces processus.

IV.3.1. Etude de l'influence de prédépôts riches en palladium sur l'aluminisation des superalliages base nickel.

Les premières expériences de cémentation effectuées avec des échantillons de superalliages base nickel pré-revêtus, ont mis en évidence de fréquents décollements dus à un manque d'adhérence du dépôt riche en palladium. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons décidé de procéder à un recuit préliminaire des pièces, afin que l'éventuelle interdiffusion entre le substrat et le palladium du prédépôt entraîne un gain d'adhérence.

La cinétique d'interdiffusion devant être précisée, nous avons procédé à des essais préliminaires à différentes températures et pendant des durées variables. Une fois les conditions optimales établies, nous sommes passé à l'étude de la cémentation proprement dite.

IV.3.1.1. Etude de l'interdiffusion Pd/ substrat

A. COSTANTINI [4] avait observé que l'interdiffusion Pd/Ni₃Al est très rapide, comme le montre la figure IV-5 où sont reproduits les résultats d'un recuit à 1100°C dans le cas de conditions de milieu semi infini. Après une heure de traitement, l'interdiffusion affecte pratiquement toute l'épaisseur du prédépôt (100µm), tandis qu'une couche intermédiaire de la phase ternaire (Pd,Ni)₂Al apparaît à la limite entre le prédépôt et le substrat.

L'étude des processus de cémentation ayant été réalisée avec le superalliage IN738, les essais d'interdiffusion Pd/substrat ont donc porté sur ce même alliage, avec les deux types de prédépôts sélectionnés: palladium pur et alliage palladium-nickel 80-20, .

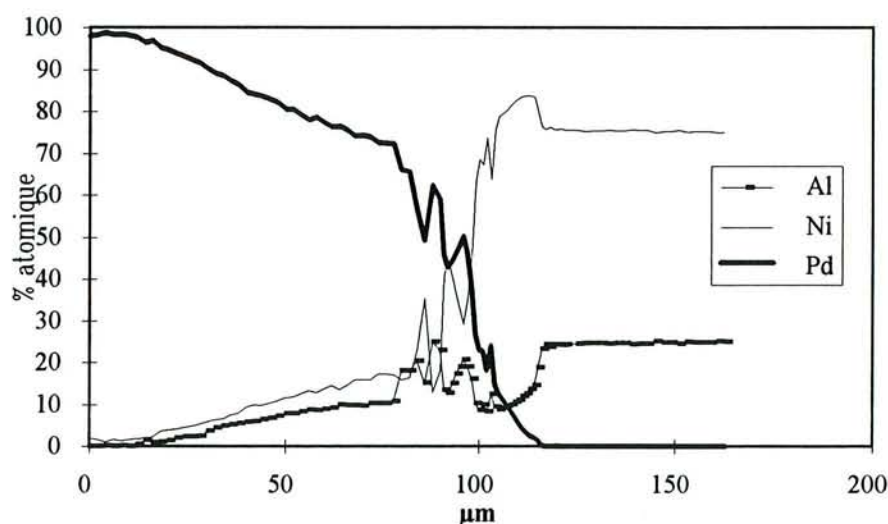


Figure IV-5 : Couple de diffusion Ni₃Al/Pd recuit 1 heure à 1100°C

Des dépôts de palladium d'épaisseur variant entre 10 et 80 μm ont été réalisés par voie électrolytique sur des éprouvettes d'alliage IN 738 qui ont ensuite été recuites sous vide et pendant des durées variables à deux températures: 850 et 1100°C.

A 1100°C, l'interdiffusion est très rapide, puisque seules des expériences de courte durée (1h) avec les dépôts les plus épais (80 μm), correspondent à des conditions de milieu semi-infini. Dans la gamme des épaisseurs de palladium étudiée (10 à 80 μm), dès que la durée du traitement dépasse 1h, l'interdiffusion affecte la totalité du revêtement, comme le montre la figure IV-6, où l'on peut observer une migration importante du nickel, mais aussi du chrome, du cobalt et de l'aluminium dans la couche de palladium.

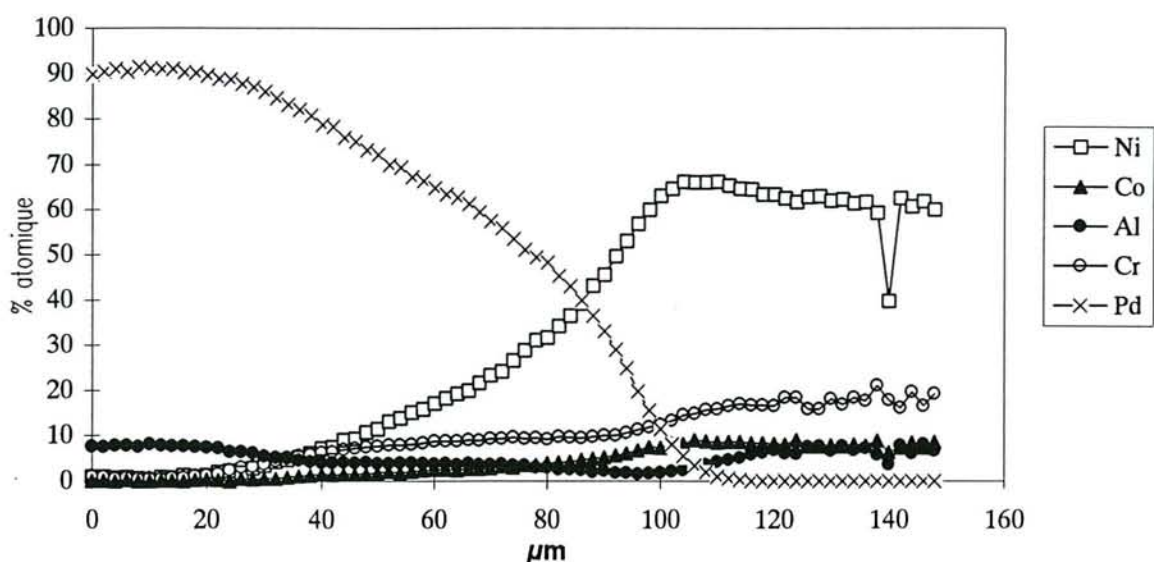


Figure IV-6 : IN 738 revêtu de 78 μm de palladium recuit 4 heures à 1100°C

Plus l'épaisseur du dépôt de palladium est faible, plus cette évolution est rapide, comme le montre la figure IV-7 où sont reportées les teneurs superficielles des éléments qui diffusent vers la surface, dans les différentes conditions expérimentales étudiées. On peut ainsi observer qu'avec des prédépôts de 10 μm , le recuit à 1100°C entraîne un enrichissement très sensible du palladium en nickel, aluminium, chrome, cobalt et titane. Des observations identiques sont effectuées dans le cas des prédépôts de l'alliage PdNi 80-20.

A 850°C, la diffusion est beaucoup moins rapide. Les figures IV-8 et IV-9 montrent en effet que la durée du recuit doit être d'au moins 4 heures à cette température, pour que le nickel du substrat diffuse jusqu'à la surface d'un prédépôt de palladium pur épais de 30 μm . On peut ainsi observer qu'à cette température, un recuit de durée inférieure à deux heures modifie très

peu la composition du prédépôt, tout en améliorant de façon très sensible son adhérence. Tous les recuits avant cémentation ont donc été réalisés dans ces conditions.

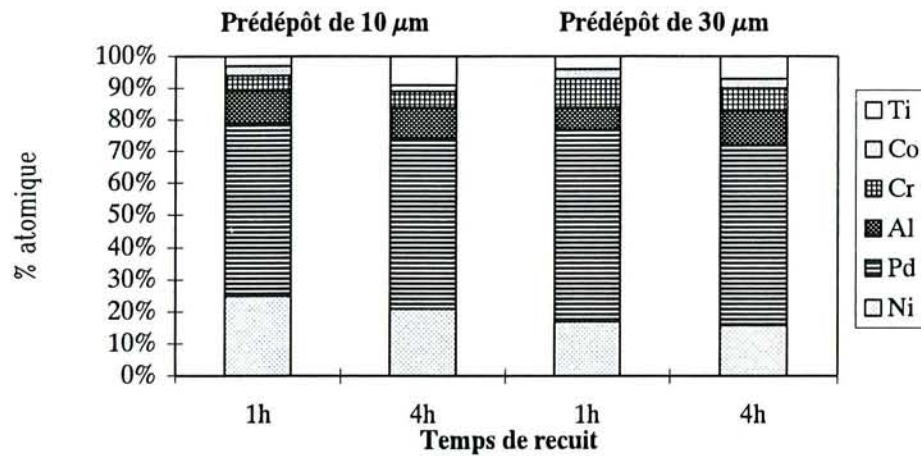


Figure IV-7 : Teneur superficielle après recuit à 1100°C.

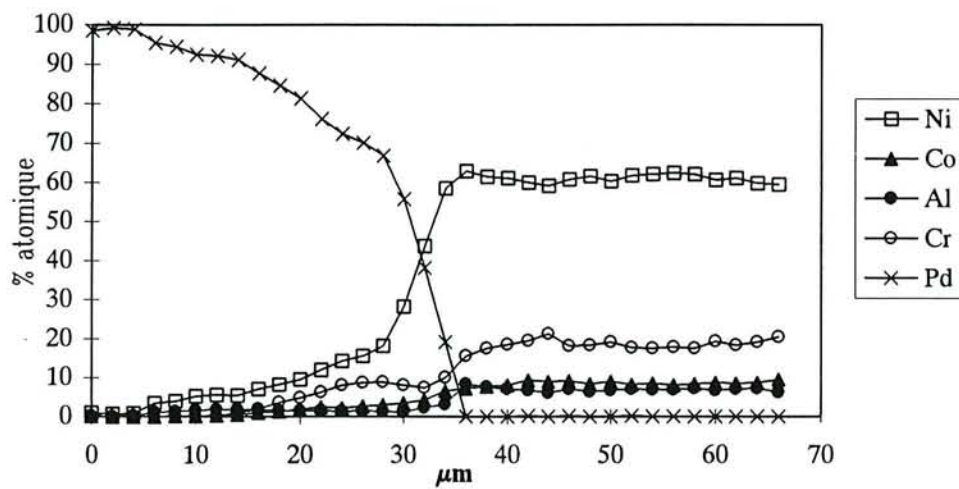


Figure IV-8 : IN 738 revêtu de 30 μm de Pd, recuit 1 heure à 850°C

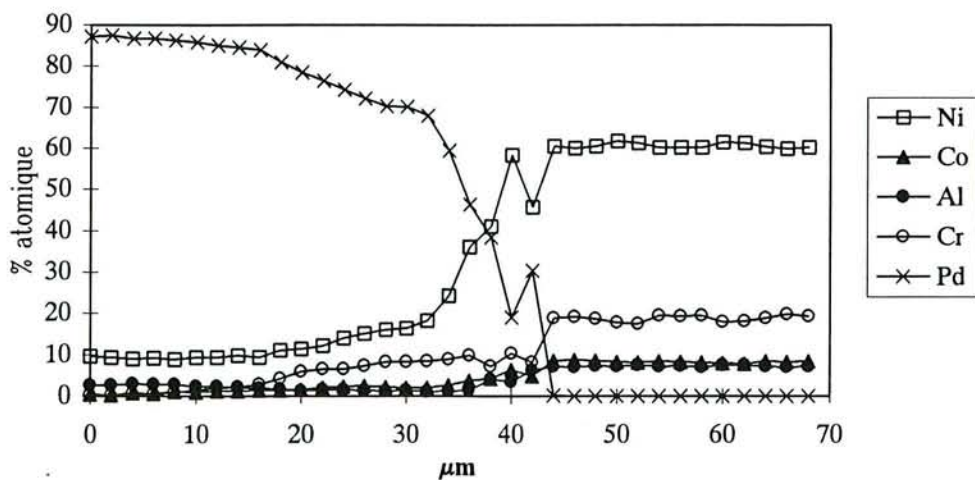


Figure IV-9: IN 738 revêtu de 30 μm de Pd, recuit 4 heures à 850°C

IV.3.1.2.Aluminisation

Deux paramètres des traitements d'aluminisation ont été étudiés afin de mettre en évidence les processus de croissance des revêtements: la teneur en palladium du prédépôt et la composition du substrat.

IV.3.1.2.1.Influence de la teneur en palladium du prédépôt sur les processus de cémentation.

L'IN 738 a été retenu pour cette partie de notre étude. Avant aluminisation, les deux types de prédépôts précédemment mentionnés lui ont été appliqués: Pd pur et alliage Pd-Ni 80-20. Dans les deux cas, l'épaisseur du prédépôt était de 10 μm .

N'ayant pu disposer au laboratoire d'un équipement adapté, nous n'avons pas pu étudier le problème de l'aluminisation en phase vapeur. Seul les cas des traitements de haute et de basse activité en caisse ont donc été considérés ici. Ces deux procédés ont été mis en oeuvre dans les conditions de température et de composition de céments mentionnées précédemment (tableau IV-1), en faisant varier la durée des traitements pour suivre l'évolution des revêtements.

Aluminisation haute activité

Les figures IV-10 et IV-12 montrent l'allure en coupe du revêtement obtenu après 7h de traitement à 850°C, avec un ciment de haute activité sur un prédépôt de palladium et d'alliage palladium/nickel respectivement. Comme le montrent les résultats des analyses à la microsonde dans les deux cas étudiés (prédépôts de Pd et Pd-Ni), le seul aluminure identifié dans ce revêtement est $(\text{Ni,Pd})_2\text{Al}_3$ de structure hexagonale (figure IV-11 et IV-13). La teneur en aluminium est en effet proche de 60 at% sur toute l'épaisseur de la couche analysée.

Le palladium est localisé en surface, et sa teneur maximale dépend, comme on pouvait s'y attendre, de celle du prédépôt. Les autres éléments constitutifs de l'alliage sont présents en faible concentration, à l'exception du chrome qui semble par ailleurs diffuser plus rapidement dans le cas des prédépôts de palladium pur. Ces éléments sont localisés essentiellement au voisinage de l'interface revêtement/superalloy, contrairement au cas du palladium.



Figure IV-10 : Couche de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Al}_3$ obtenue sur un prédépôt de Pd.

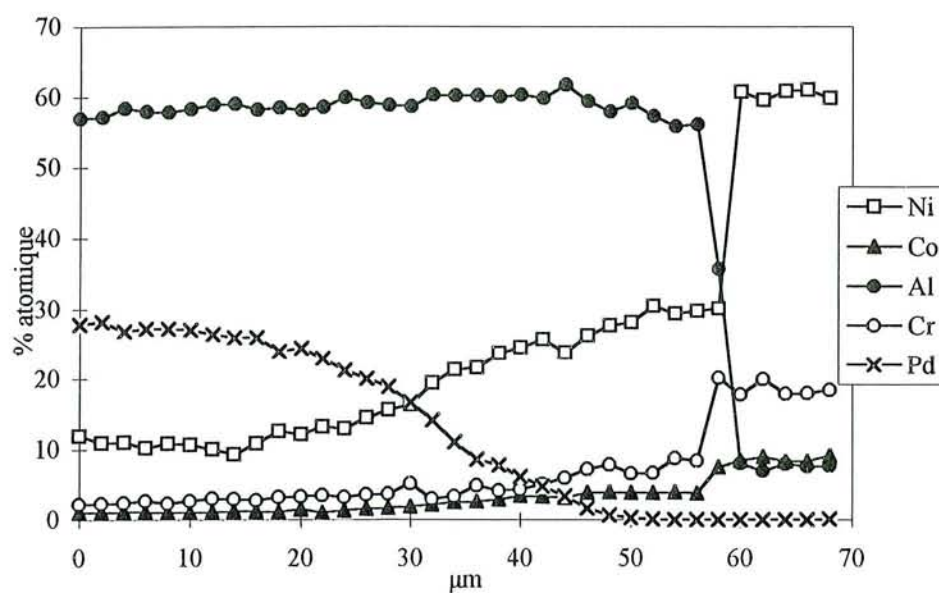


Figure IV-11 : Couche de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Al}_3$ obtenue sur un prédépôt de Pd.
Profil de concentration

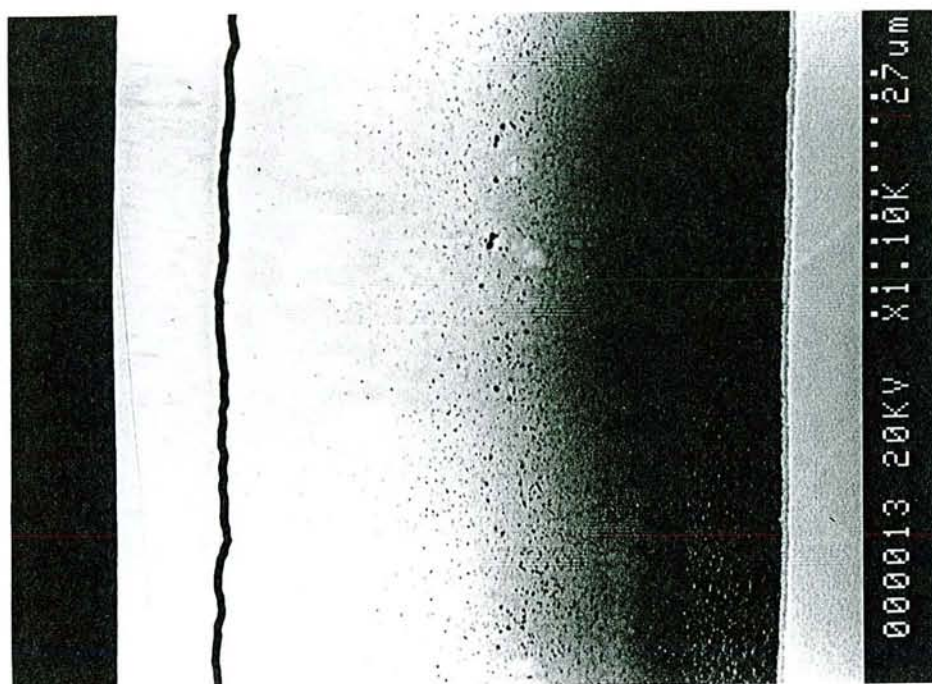


Figure IV-12 : Couche de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Al}_3$ obtenue sur un prédépôt de Pd/Ni

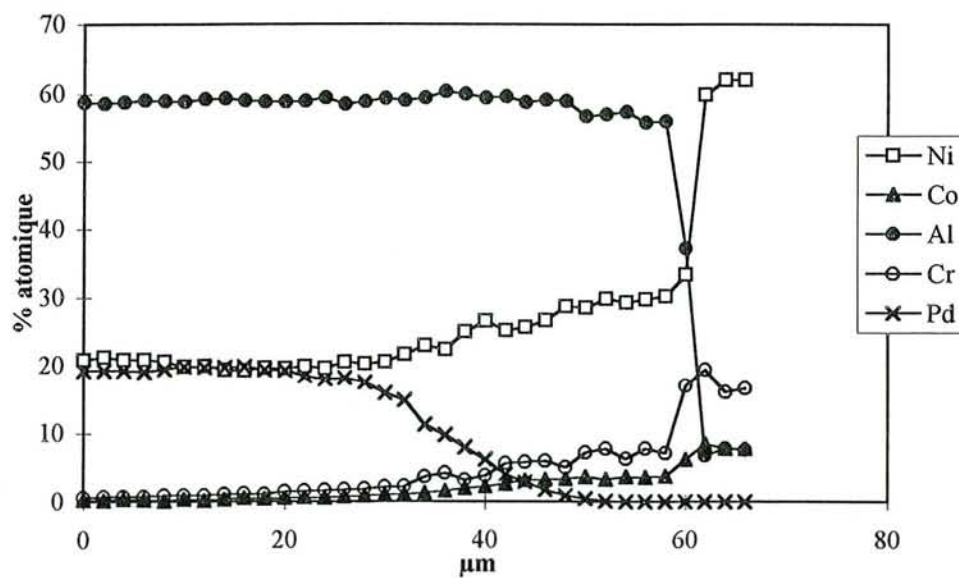


Figure IV-13 : Couche de $(\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{Al}_3$ obtenue sur un prédépôt de Pd/Ni
Profil de concentration

Les figures IV-14 et IV-15 montrent l'évolution du revêtement en fonction de la durée du recuit à 1085°C, avec les deux types de prédépôts. Dès la première heure de traitement, l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement conduit, au sein de ce dernier, à la transformation totale de la phase hexagonale en phase β cubique, type NiAl. Le revêtement se subdivise en trois zones:

- côté superalliage, une couche de diffusion constituée d'une matrice de type β et de précipités riches en chrome (phase σ) qui se développe pendant la durée du recuit,
- une zone intermédiaire, monophasée, de phase $\beta(\text{Ni,Pd})\text{Al}$
- une zone externe constituée d'une matrice de phase β contenant des précipités riches en chrome.

L'analyse à la microsonde des échantillons recuits montre que la distribution du palladium n'est pas sensiblement modifiée par le recuit. Cet élément reste en effet concentré en surface, sa teneur étant en rapport avec celle du prédépôt. Sa distribution est par ailleurs très régulière et complémentaire de celle du nickel.

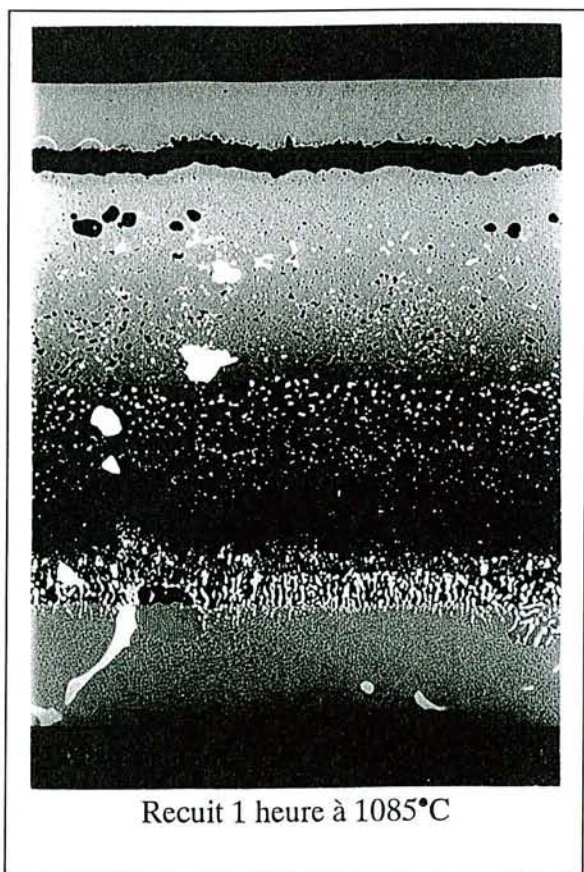


Figure IV-14 : Cémentation haute activité après prédépôt de Pd (temps de recuit)

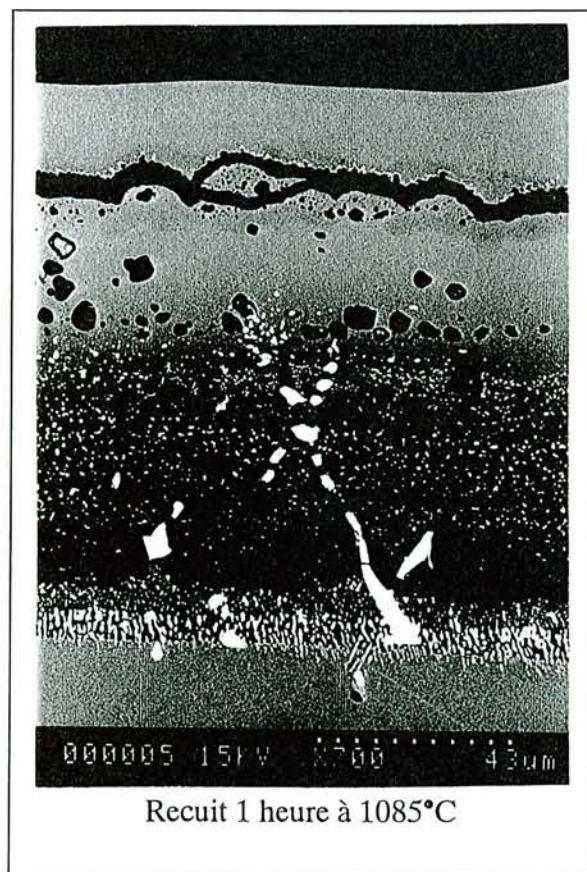
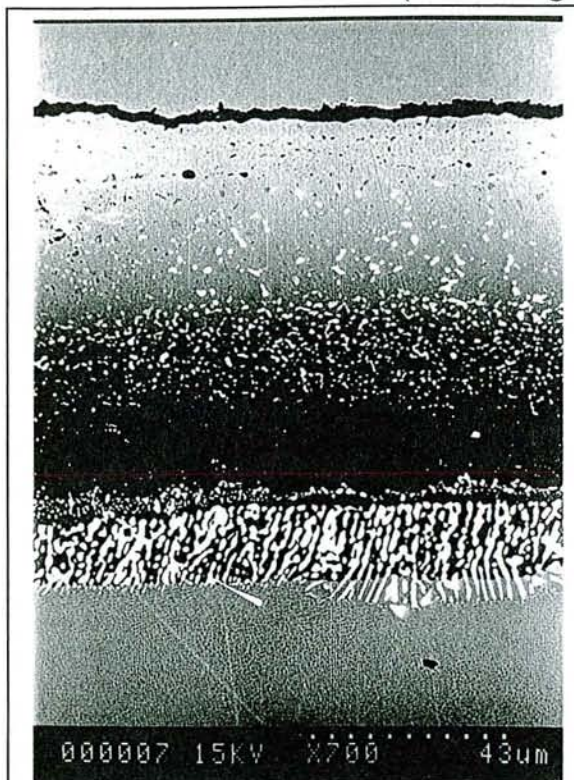
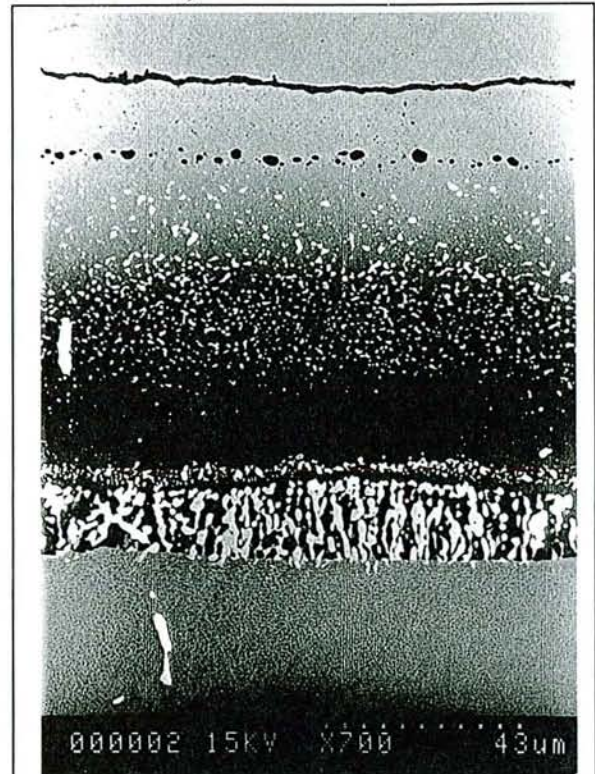


Figure IV-15 : Cémentation haute activité après prédépôt de Pd/Ni (Temps de recuit)

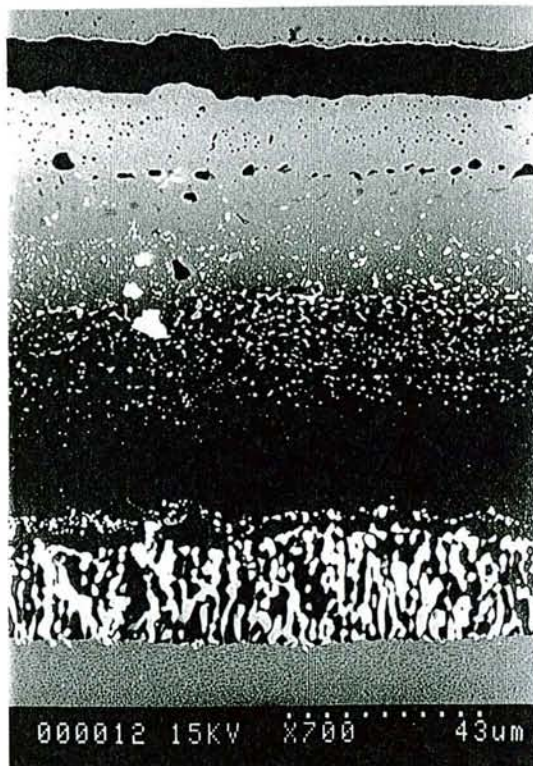
(Suite des figures IV-14 et IV-15)



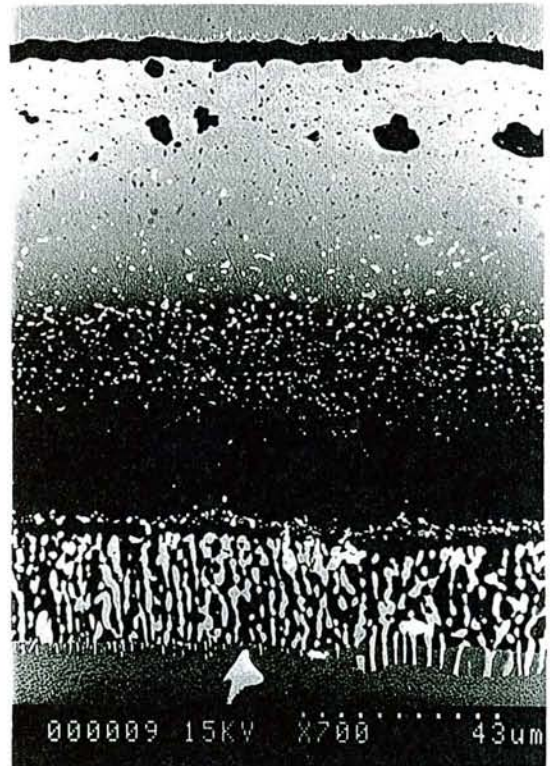
Recuit 4 heures à 1085°C



Recuit 4 heures à 1085°C



Recuit 9 heures à 1085°C



Recuit 9 heures à 1085°C

Figure IV-14 : Cémentation haute activité après pré-dépôt de Pd

Figure IV-15 : Cémentation haute activité après pré-dépôt de Pd/Ni

Aluminisation basse activité

Des échantillons d'alliage IN 738 revêtus de 10 μm de palladium pur ou d'alliage Pd-Ni 80-20, ont été aluminisés à 1050°C avec un ciment de basse activité en aluminium. L'évolution de la réaction a été suivie en fonction de la durée de traitement, comprise entre 1 et 16 heures.

La comparaison des structures des revêtements formés avec les deux types de prédépôts montre de grandes similitudes pour une durée de traitement équivalente. Une couche comportant deux zones, analogue à celle qui est formée dans le cas des traitements classiques d'aluminisation (sans prédépôt), est en effet observée dans les deux cas (figure IV-16 et figure IV-17). La zone externe est constituée d'une matrice de la phase β contenant dans sa partie supérieure des précipités d'alumine provenant du ciment. Côté substrat, la seconde partie du revêtement est constituée par la zone de diffusion qui est une matrice de type NiAl contenant des précipités de phase σ et des carbures.

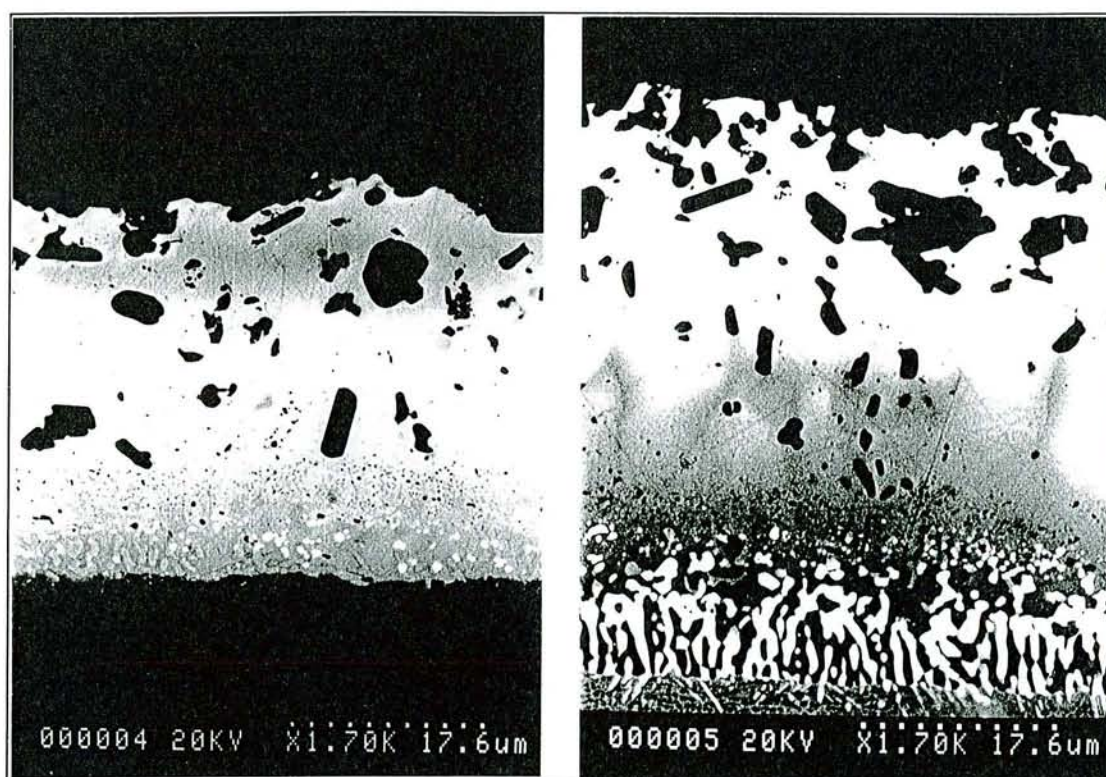


Figure IV-16 : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium
Evolution en fonction du temps de traitement(1h et 4h) à 1050°C.

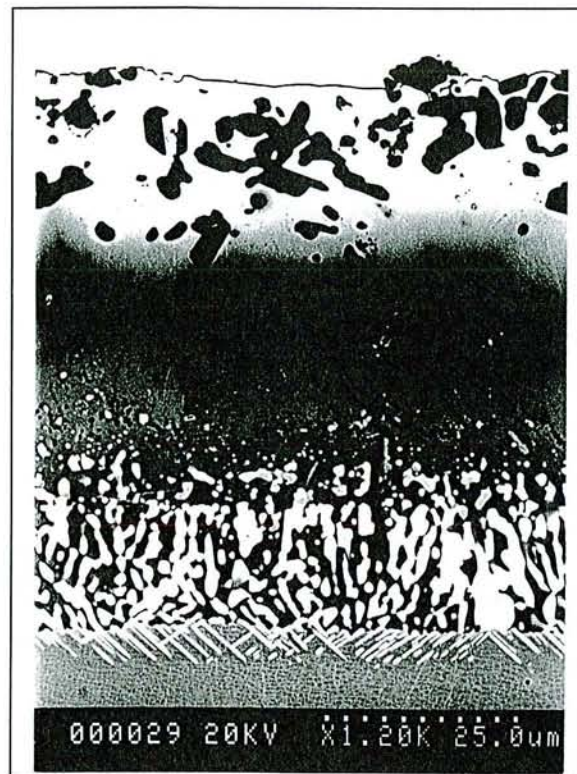


Figure IV-16 (suite) : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium
Evolution en fonction du temps de traitement (16h) à 1050°C.

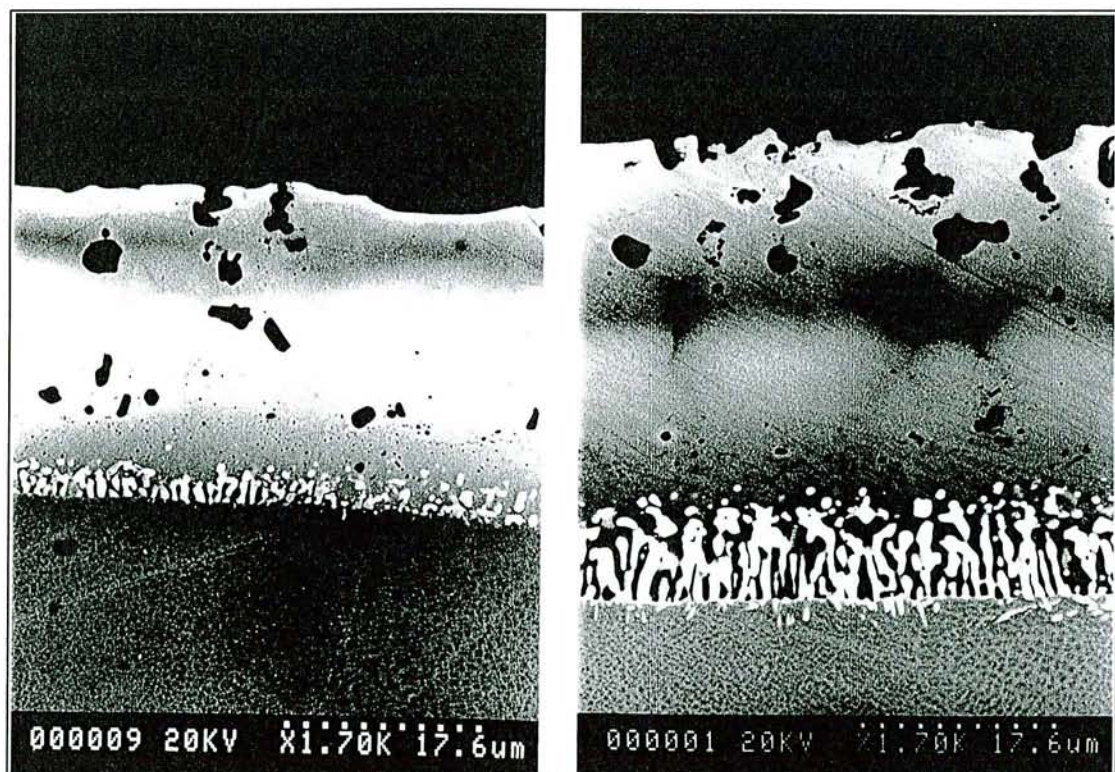


Figure IV-17 : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium/nickel
Evolution en fonction du temps de traitement (1h et 4h) à 1050°C.

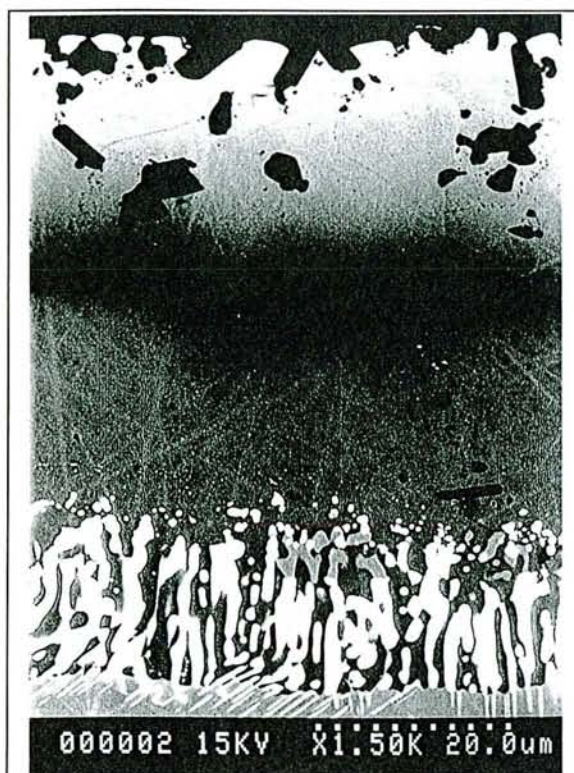


Figure IV-17 (suite): Cémentation basse activité après prédépôt de palladium/nickel
Evolution en fonction du temps de traitement(16h) à 1050°C.

A durée de traitement équivalente, la distribution du palladium est sensiblement indépendante de sa teneur initiale dans le prédépôt. Après 1 heure d'aluminisation, il est présent en quantité importante dans tout le revêtement (Figure IV-18), sa teneur maximale étant localisée approximativement dans la partie médiane. La figure IV-19 montre que si la durée d'aluminisation dépasse 4 heures, la distribution change de façon significative, puisque d'une part la concentration maximale du palladium est cette fois observée en surface et que d'autre part elle n'évolue pas de façon continue. Les courbes $C=f(x)$ montrent en effet la présence d'un minimum relatif, situé environ à la moitié de la couche externe. Ce minimum délimite deux parties bien définies de cette couche: la première près de la surface, présente une teneur en aluminium sensiblement constante et égale à 50 at%, tandis que la seconde, située près de la zone de diffusion, correspond à un aluminure sous-stoechiométrique, dont la teneur en Al diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche du substrat. Aucune interface ne matérialise la limite entre ces deux zones, indiquant qu'elles sont toutes deux constituées d'une même phase β (Ni,Pd)Al.

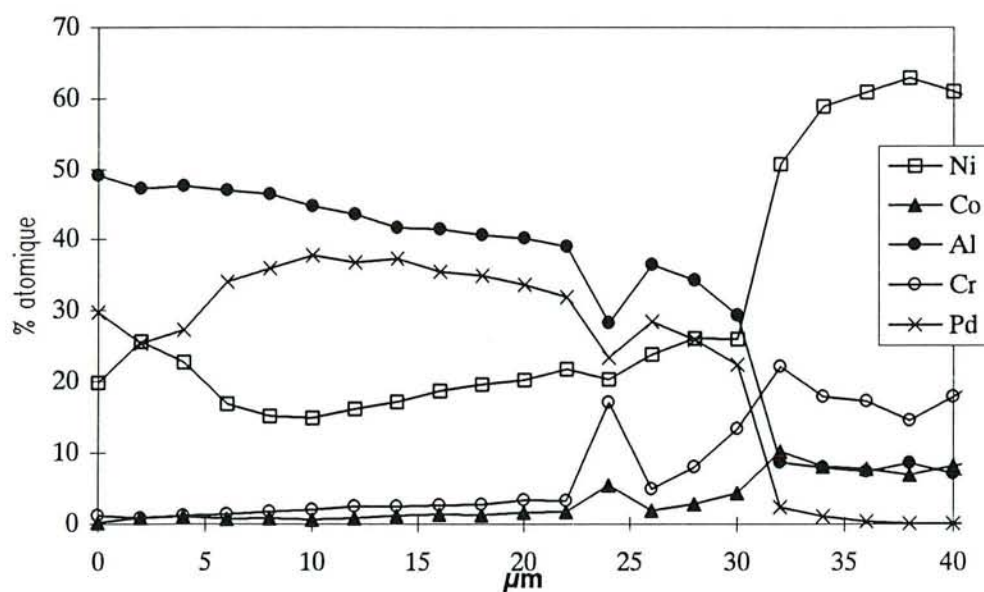


Figure IV-18 : Profil de concentration du revêtement après 1 heure de cémentation sur un prédépôt de palladium pur.

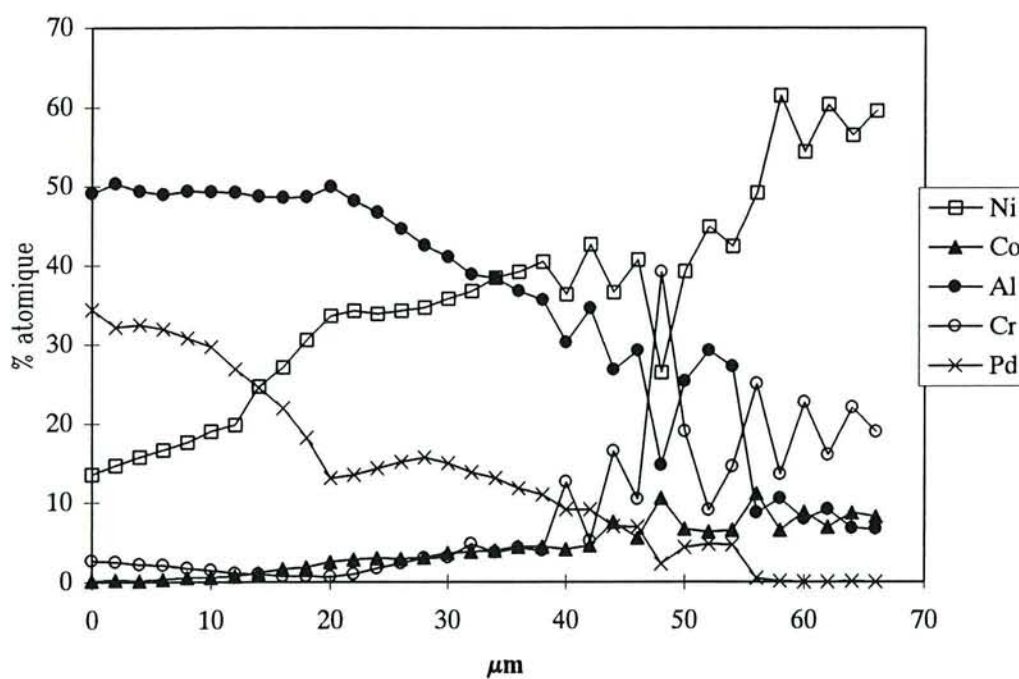


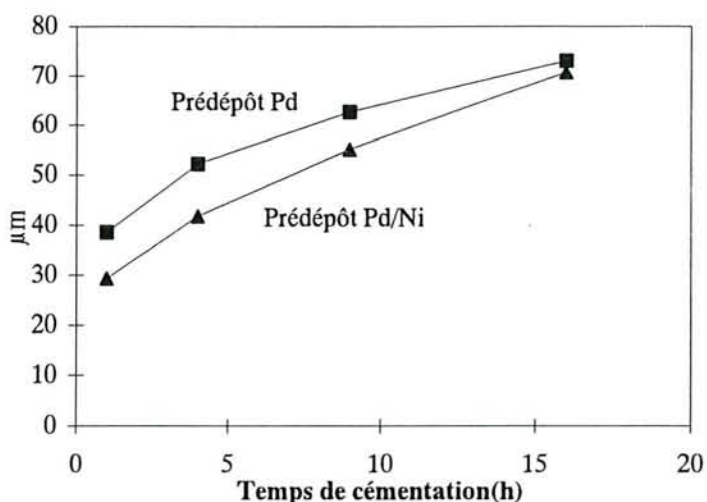
Figure IV-19 : Profil de concentration du revêtement après 9 heures de cémentation sur un prédépôt de palladium pur.

Corrélativement à cette évolution, on observe que les précipités d'alumine du ciment, présents dans tout le revêtement après une heure de cémentation, sont progressivement rejetés en surface, lorsque la durée du traitement augmente. Dans le même temps, l'épaisseur relative de la zone de diffusion augmente sensiblement.

Les modifications observées sont la manifestation d'un changement de mécanisme de diffusion, le rapport $\frac{J_{Al}}{J_{Ni}}$ des flux d'aluminium et de nickel augmentant avec la durée du traitement.

La teneur en palladium du prédépôt n'influe pas de manière significative sur cette évolution. Les seules différences observées concernent bien évidemment la concentration de cet élément dans le revêtement, mais aussi la cinétique de croissance de ce dernier. Celle-ci est en effet sensiblement plus rapide dans le cas des prédépôts de palladium pur, comme le montre la figure IV-20.

Figure IV-20 : Cinétique de croissance du revêtement en fonction du prédépôt et du temps de traitement.



IV.3.1.2.2. Influence de la composition du substrat

Avec les différents alliages étudiés (René 80, SRR 99, IN 100, C 1023), les résultats obtenus après des traitements d'aluminisation haute et basse activité sont identiques à ceux correspondant au cas de l'alliage IN 738, à durée équivalente. Dans tous les cas, le revêtement comporte une zone superficielle constituée d'une matrice de la phase (Ni,Pd)Al, dont la teneur en palladium est maximale en surface. Côté superalliage, la zone de diffusion est également identique à celle formée sur l'alliage IN 738 (figures IV-21), sauf en ce qui concerne sa

composition globale. Celle-ci dépend en effet du superalliage puisque, comme nous l'expliciterons ultérieurement, sa croissance est déterminée par la réaction:



où Ni^* , Co^* , etc. représentent les éléments susceptibles de diffuser vers la surface du revêtement.

Quelques essais de cémentation en phase vapeur ont également été entrepris à la SNECMA, sur les alliages IN 100 et SRR 99. Les examens métallographiques de ces échantillons, ainsi que leurs analyses microsonde révèlent de points communs avec les revêtements de basse activité en caisse. La seule différence notable réside dans le fait que, comme l'avait déjà observé A.COSTANTINI [4], le minimum relatif de teneur en palladium est situé plus près de la surface dans le cas du procédé phase vapeur.

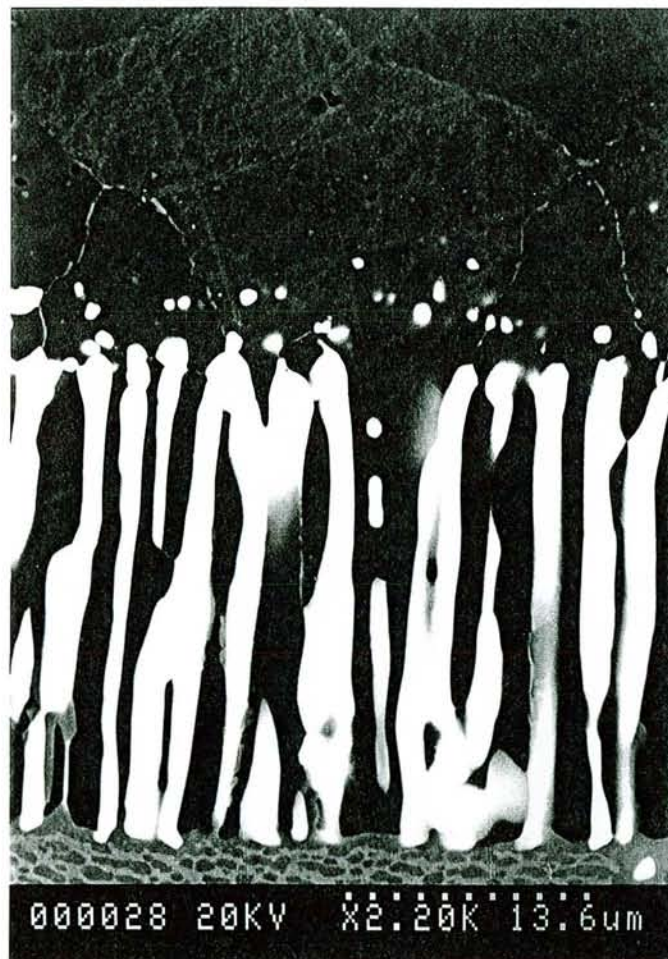


Figure IV-21 : Zone de diffusion formée sur un alliage IN 738 cémenté en basse activité (16 heures à 1050°C) après un prédépôt de palladium/nickel.

IV.3.2. Etude de l'aluminisation des alliages Ni-Pd

Les difficultés rencontrées dans l'interprétation des mécanismes de formation des revêtements d'aluminures modifiés par le palladium sont liées à la complexité du système étudié. En effet, l'apport d'aluminium modifie dans les premiers instants du traitement le seul prédépôt qui, transformé en aluminure, alimentera à son tour le substrat en aluminium.

Afin de nous affranchir de ces évolutions et de disposer d'une base sûre permettant d'interpréter précisément les conséquences des changements de composition et de morphologie des revêtements, nous avons décidé de procéder à des expériences d'aluminisation dans des conditions de milieu semi-infini d'alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ massifs, x variant de 0 à 1 (tableau IV-3).

Alliages	Ni pur	$\text{Ni}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$	NiPd	$\text{Ni}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$	Pd pur
----------	--------	----------------------------------	------	----------------------------------	--------

Tableau IV-3

Aluminisation haute activite

La plupart des alliages $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$ ont subi un traitement d'aluminisation haute activité de 7 heures à 700°C , qui conduit à la formation d'un revêtement majoritairement constitué de la phase hexagonale $\text{Ni}_{2-y}\text{Pd}_y\text{Al}_3$. Comme dans le cas de l'aluminisation basse activité, la cinétique de croissance dépend de façon très importante de la composition de l'alliage nickel-palladium. La figure IV-22 montre en effet que la prise de masse des échantillons augmente rapidement avec la teneur en palladium, la valeur maximale correspondant au cas du palladium pur.

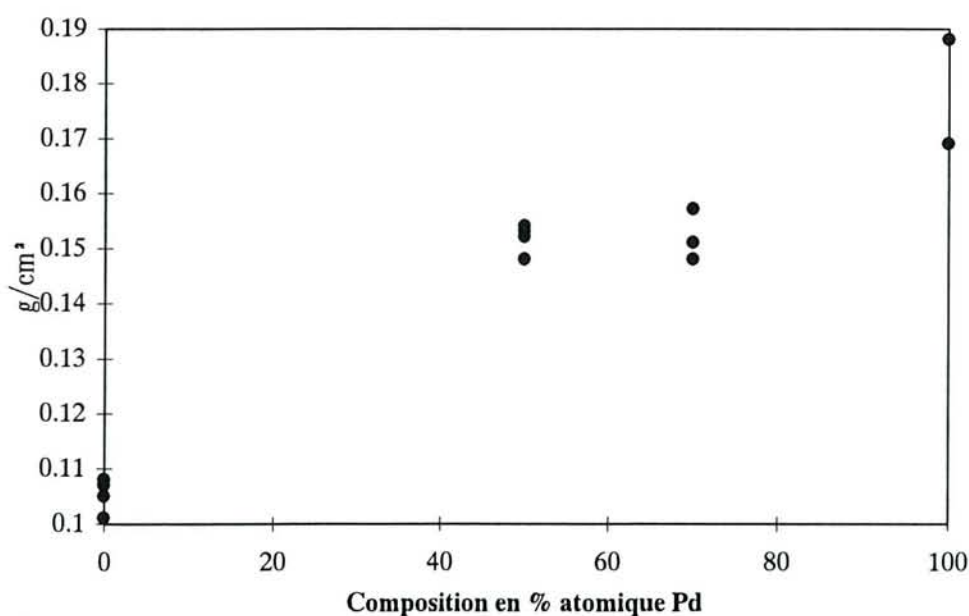


Figure IV-22 : Prise de masse en fonction de la teneur en palladium.

L'examen des échantillons montre une évolution régulière de la structure des revêtements, compatible avec l'existence de la solution solide Ni_2Al_3 - Pd_2Al_3 caractérisée précédemment (Chap. III).

Dans le cas du nickel pur, l'aluminisation conduit à la formation d'une seule couche, très régulière et constituée de la phase Ni_2Al_3 . La présence de palladium dans le substrat se traduit par une substitution progressive du nickel par cet élément dans la phase hexagonale. La figure IV-23 montre que les teneurs en nickel et palladium sont sensiblement constantes au sein de la couche correspondante. L'augmentation régulière des épaisseurs de la phase hexagonale avec sa teneur en palladium (Figure IV-22) traduit d'autre part une évolution continue des coefficients de diffusion au sein de cette phase.

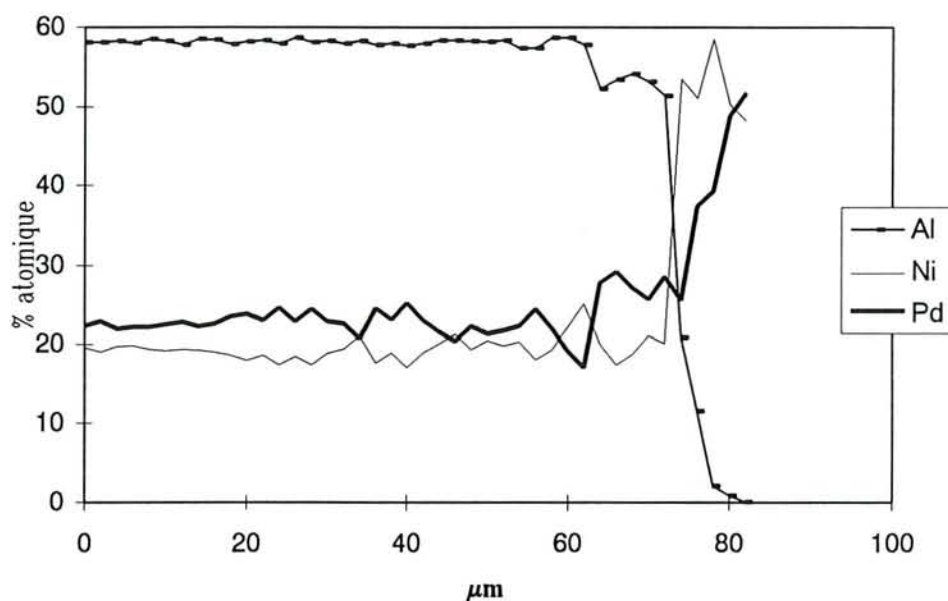
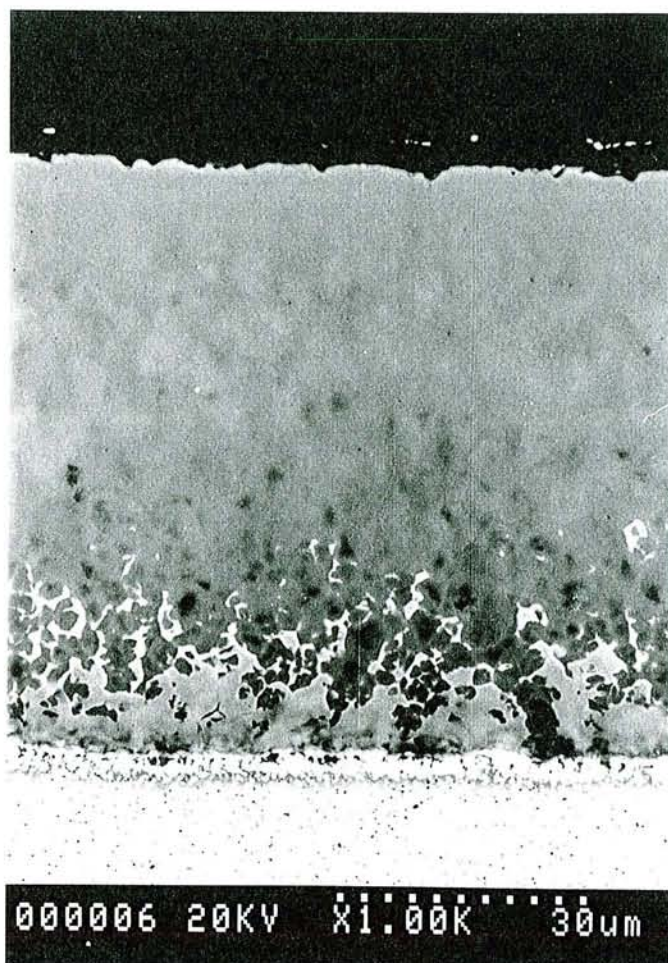


Figure IV-23 : Profil de concentration après une cémentation haute activité (7 heures à 700°C) sur NiPd

Côté substrat, deux couches intermédiaires sont également observées. La première, située au contact de la phase hexagonale, est constituée de l'aluminiure ternaire β (Pd,Ni)Al très fortement chargé en palladium. La seconde, côté substrat, correspond à l'aluminiure $(\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Al}$. L'épaisseur relative de ces deux couches augmente avec la teneur en palladium des alliages (Figure IV-24).

Figure IV-24 : Revêtement obtenu sur NiPd après 7 heures à 700°C



Enfin, en ce qui concerne le palladium pur, son aluminisation haute activité conduit à la formation d'un revêtement d'épaisseur sensiblement uniforme constitué de trois couches:

- une couche superficielle, de loin la plus épaisse, constituée de la phase hexagonale Pd_2Al_3 ,
- une couche intermédiaire de l'aluminiure PdAl ,
- une fine couche de Pd_2Al , côté métal.

On remarque toutefois l'absence de Pd_5Al_3

L'ensemble des échantillons aluminisés dans les conditions qui viennent d'être précisées (7h à 700°C, ciment de haute activité), a été soumis à des recuits de 1 et 4 h à 1085°C, dans le but de suivre la progression de la transformation de la phase hexagonale $\text{Ni}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Al}_3$ en aluminiure β $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$. Comme précédemment, dans le cas de l'alliage IN 738

(§ IV.3.1.2.1.), celle-ci est très rapide puisque quelle que soit la composition de l'alliage de base, elle est totale au bout d'une heure de recuit.

La figure IV-25 montre ainsi que dans le cas du nickel, après une heure de traitement, la phase Ni_2Al_3 a complètement disparu. L'interdiffusion avec le substrat conduit en effet à la formation d'une couche de NiAl comprenant deux parties: une zone externe d'aluminiure stoechiométrique, et une zone interne sous-stoechiométrique. Un liseré de phase γ' est également visible près du substrat de nickel, dans lequel on remarque une pénétration appréciable d'aluminium en solution solide dans la matrice γ . Après 4 heures de recuit, la zone externe d'aluminiure stoechiométrique a disparu. Seule subsiste la phase NiAl sous-stoechiométrique, dont la concentration s'est par ailleurs uniformisée (figure IV-26). L'épaisseur de la couche de la phase γ' augmente également avec la durée du recuit. Parallèlement, des précipités de cette phase apparaissent au sein de la couche externe de NiAl , confirmant que celle-ci est bien constituée de phase β sous-stoechiométrique.

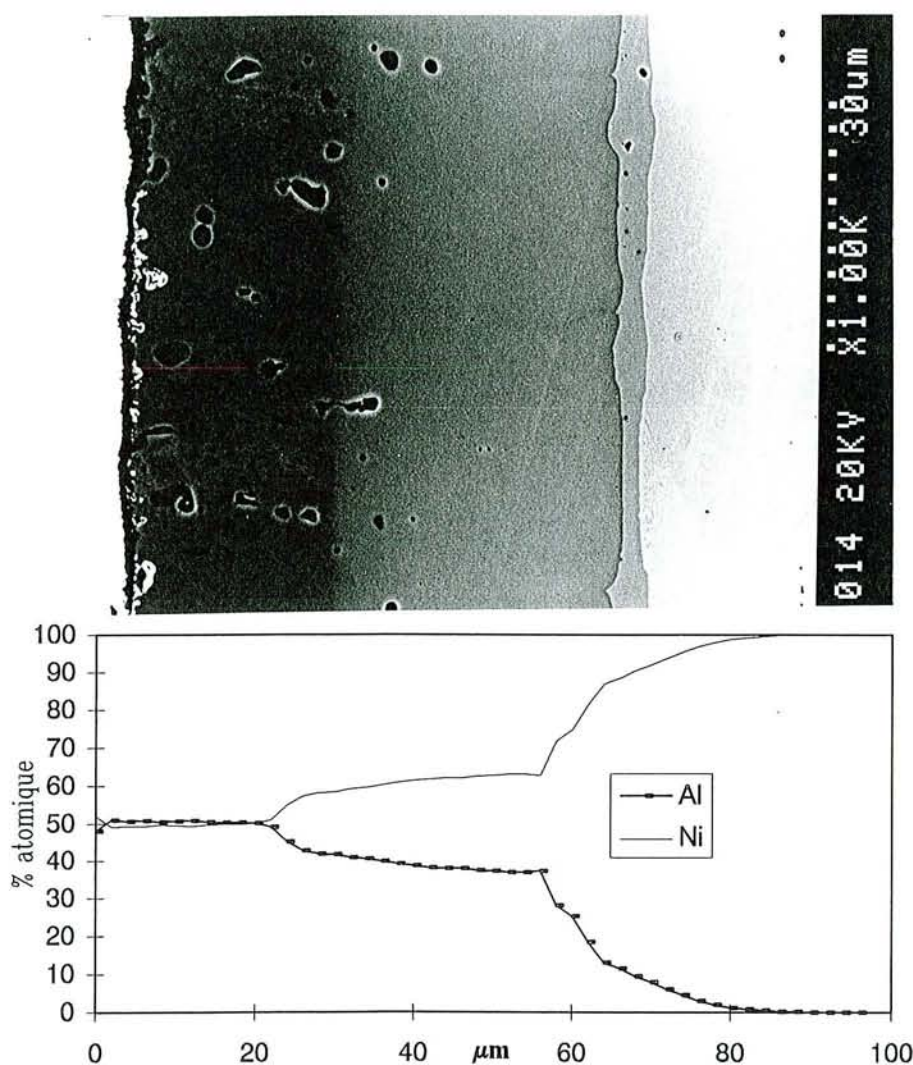


Figure IV-25 : Cémentation haute activité suivi d'un recuit de 1 heure à 1085°C sur nickel pur.

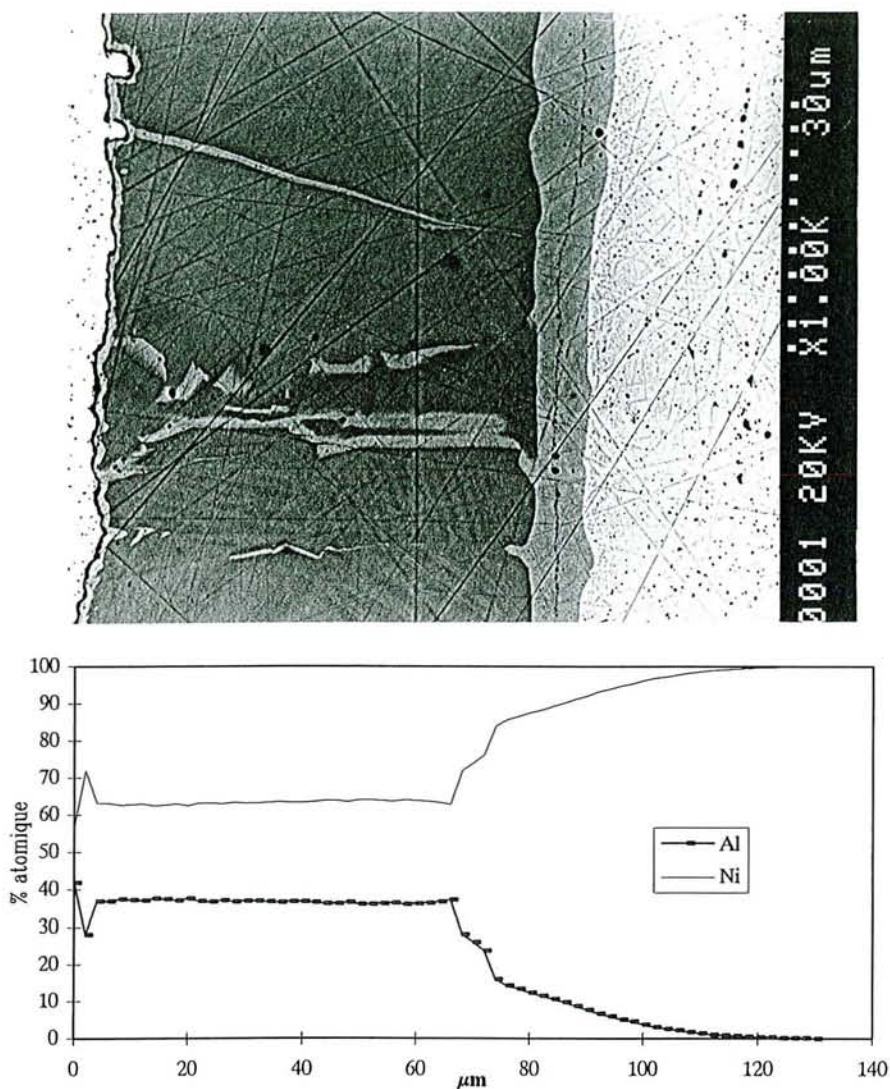


Figure IV-26 : Cémentation haute activité suivi d'un recuit de 4 heure à 1085°C sur nickel pur.

Dans le cas des alliages Nickel-palladium, la transformation est encore plus rapide. La figure IV-27 montre en effet que dans le cas de l'alliage NiPd, le recuit entraîne une conversion très rapide de la phase hexagonale en une couche biphasée contenant les deux aluminures ternaires $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$ et $\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}$. Lorsque la durée du recuit augmente (Figure IV-28), la phase $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$ disparaît presque totalement pour être remplacée par une couche biphasée $\text{Pd}_{2-y}\text{Ni}_y\text{Al}/\text{Ni}_{3-x}\text{Pd}_x\text{Al}$ alors que l'épaisseur de la couche intermédiaire de la phase $\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ augmente.

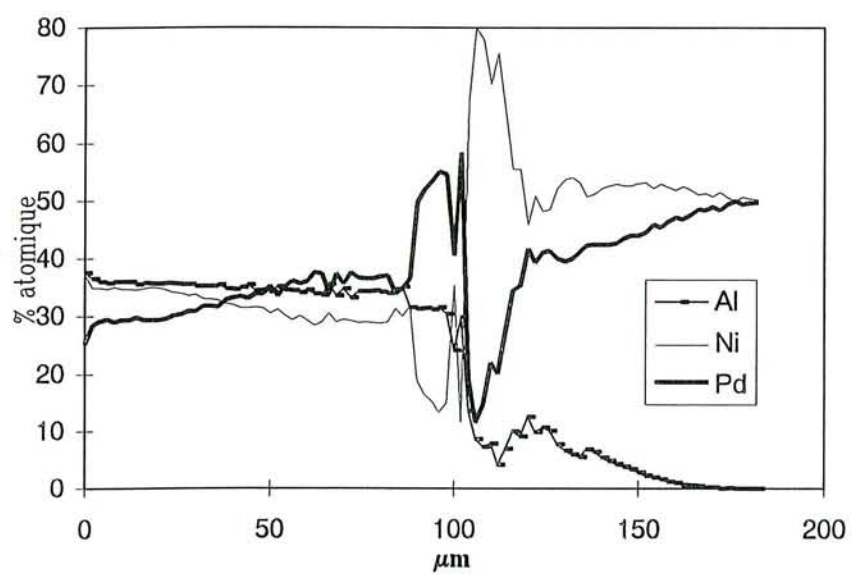
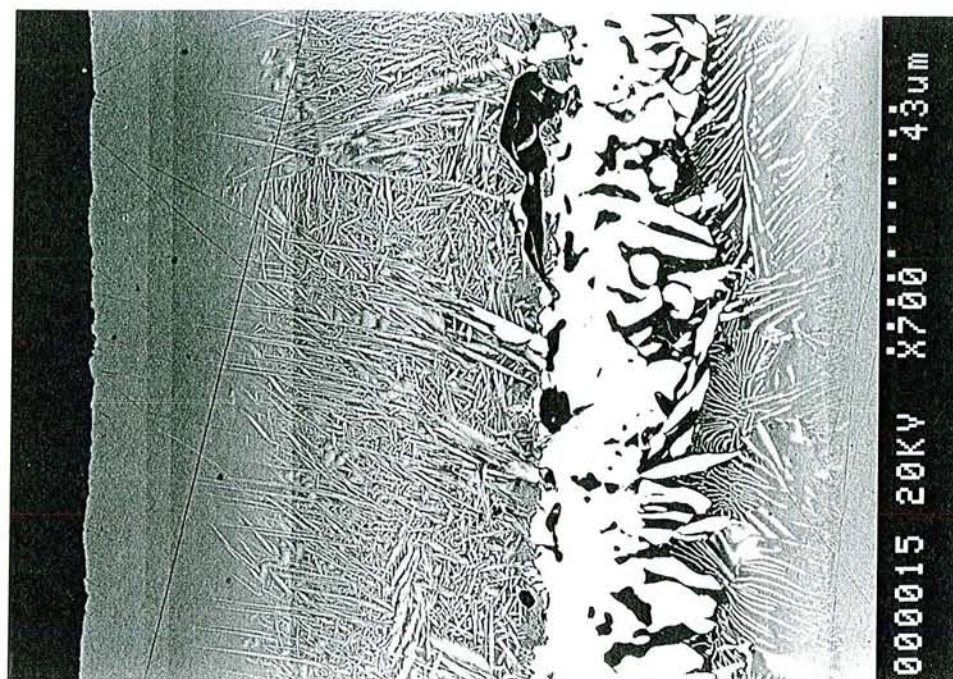


Figure IV-27 : Alliage Nickel Palladium cémenté en haute activité et recuit 1 heure à 1085°C.

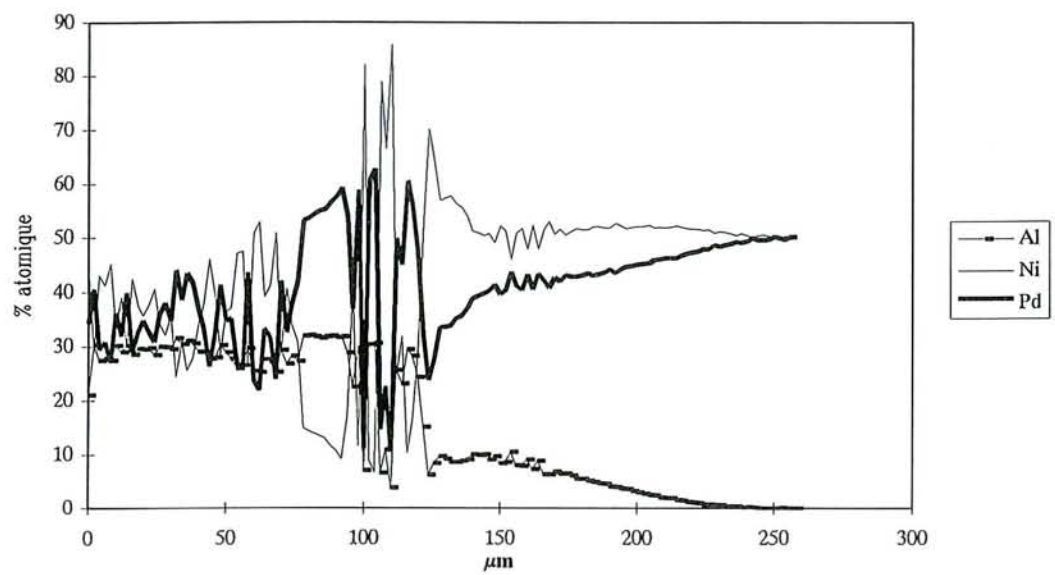
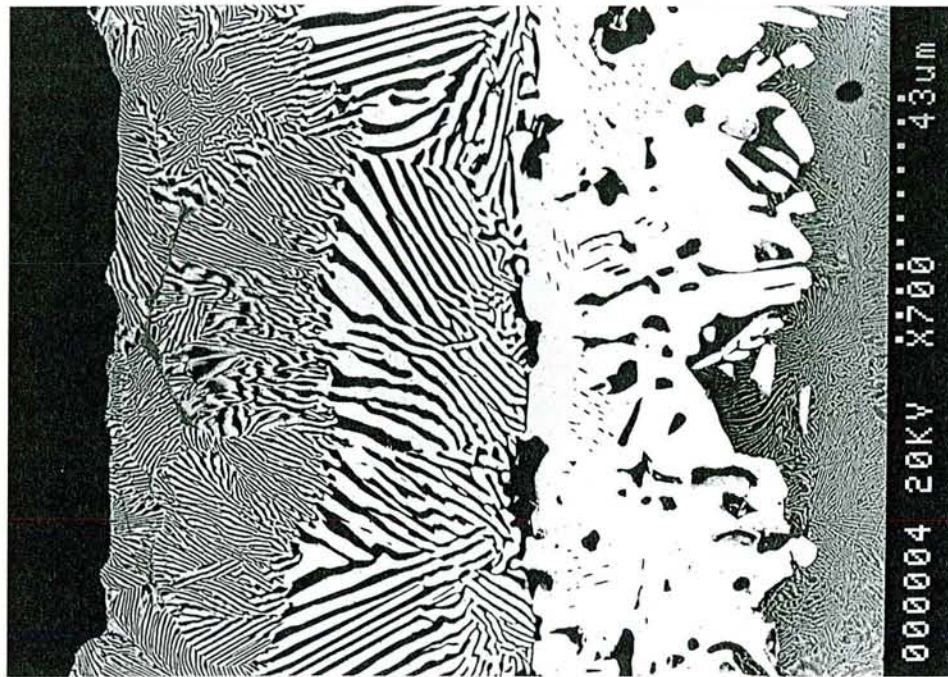


Figure IV-28 : Alliage NiPd cémenté en haute activité et recuit 4 heures à 1085°C.

Aluminisation basse activité

La figure IV-29 montre l'influence de la composition des alliages sur la cinétique de croissance du revêtement. Pour une durée de traitement donnée, l'épaisseur de ce dernier croît très rapidement avec la teneur en palladium de l'alliage, pour atteindre un maximum correspondant à environ 30 at% Pd. L'examen métallographique montre que cette évolution correspond à un changement de structure des revêtements.

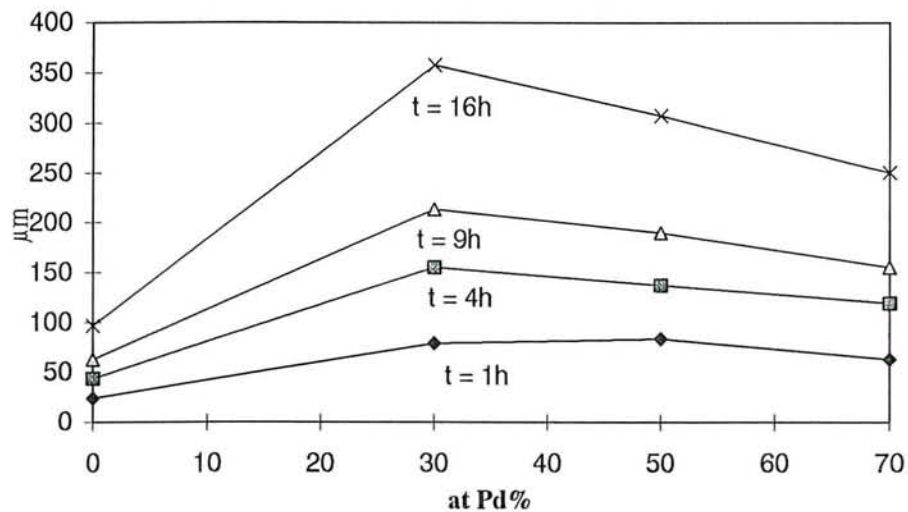
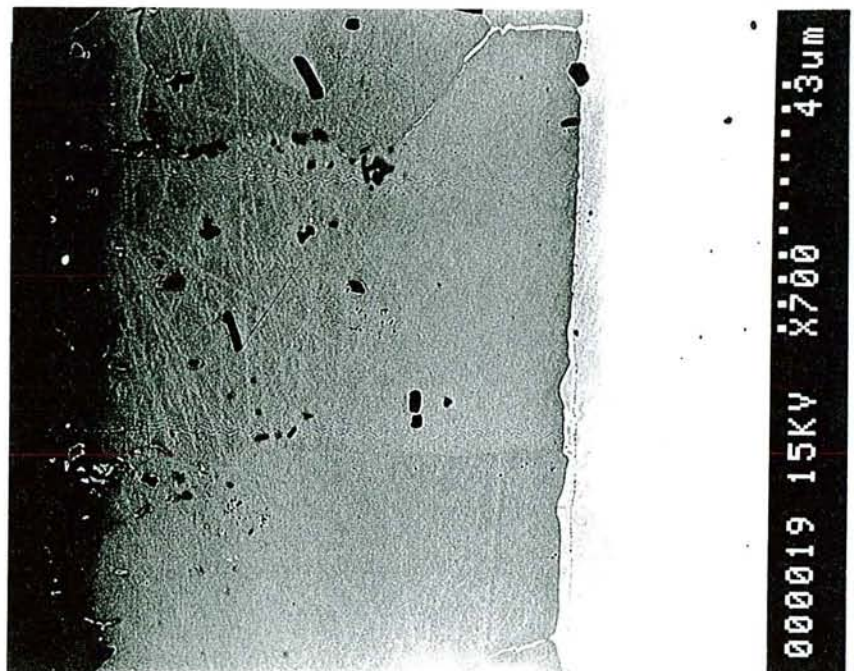


Figure IV-29 : Epaisseur de la phase β superficielle du revêtement en fonction de la composition du substrat.

Dans le cas du nickel pur, on retrouve une couche de NiAl dont la composition varie de la surface vers le substrat (Figure IV-30). Ainsi que l'ont observé précédemment SHANKAR et SEIGLE [35], les profils de concentration montrent un écart important par rapport à ceux découlant des équations de la diffusion. Au lieu d'observer une décroissance sensiblement linéaire de la teneur en aluminium, qui correspondrait à une solution du type *erfc*, on remarque en effet la présence d'un point d'inflexion situé vers 48 at% Al, qui correspond à la valeur minimale du coefficient d'interdiffusion (Figure III-3, Chap. III).

Figure IV-30 :

Ni pur cémenté en basse activité 16 heures.



Dans le cas de l'alliage à 30 at% de palladium, une couche très épaisse de phase β (Ni,Pd)Al se développe sur le substrat (figure IV-31). Côté alliage, on remarque la présence de précipités de l'aluminiure ternaire $\text{Pd}_{5-x}\text{Ni}_x\text{Al}_3$, tandis que dans l'alliage lui-même, on trouve des précipités de la phase $\text{Pd}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Al}$.

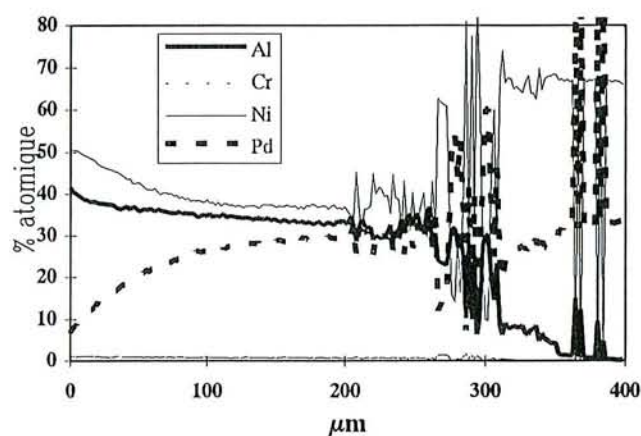
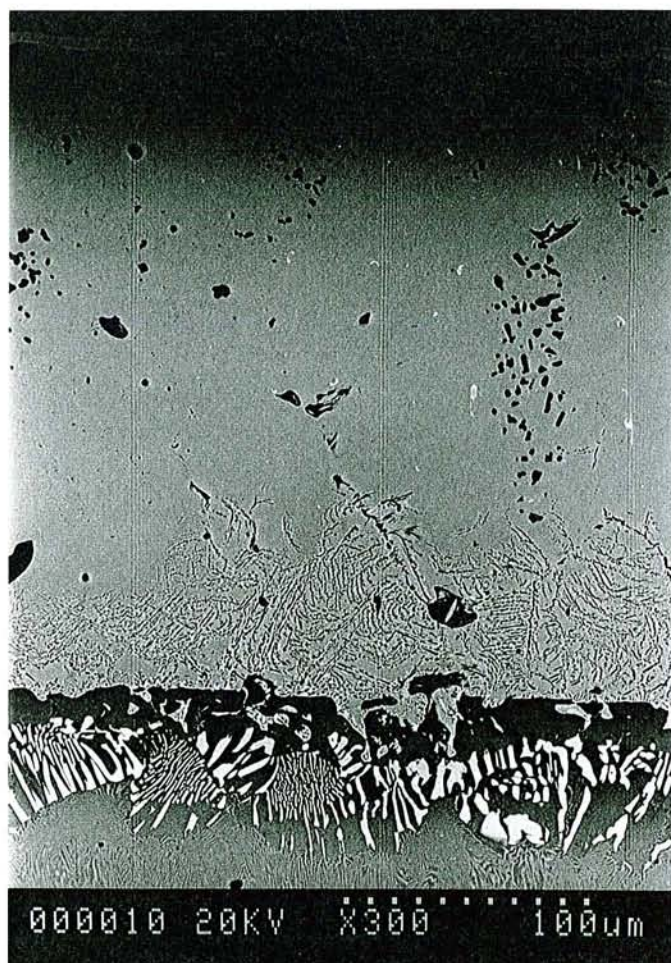


Figure IV-31 : Alliage $\text{Ni}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$ cémenté en basse activité 16 heures.

Lorsque la teneur en palladium du substrat augmente, la fraction volumique de ces deux derniers composés augmente, jusqu'à entraîner la formation de deux couches continues, comme le montre la figure IV-32 correspondant à un traitement de cémentation de l'alliage $\text{Ni}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$ pendant 16h à 1050°C .

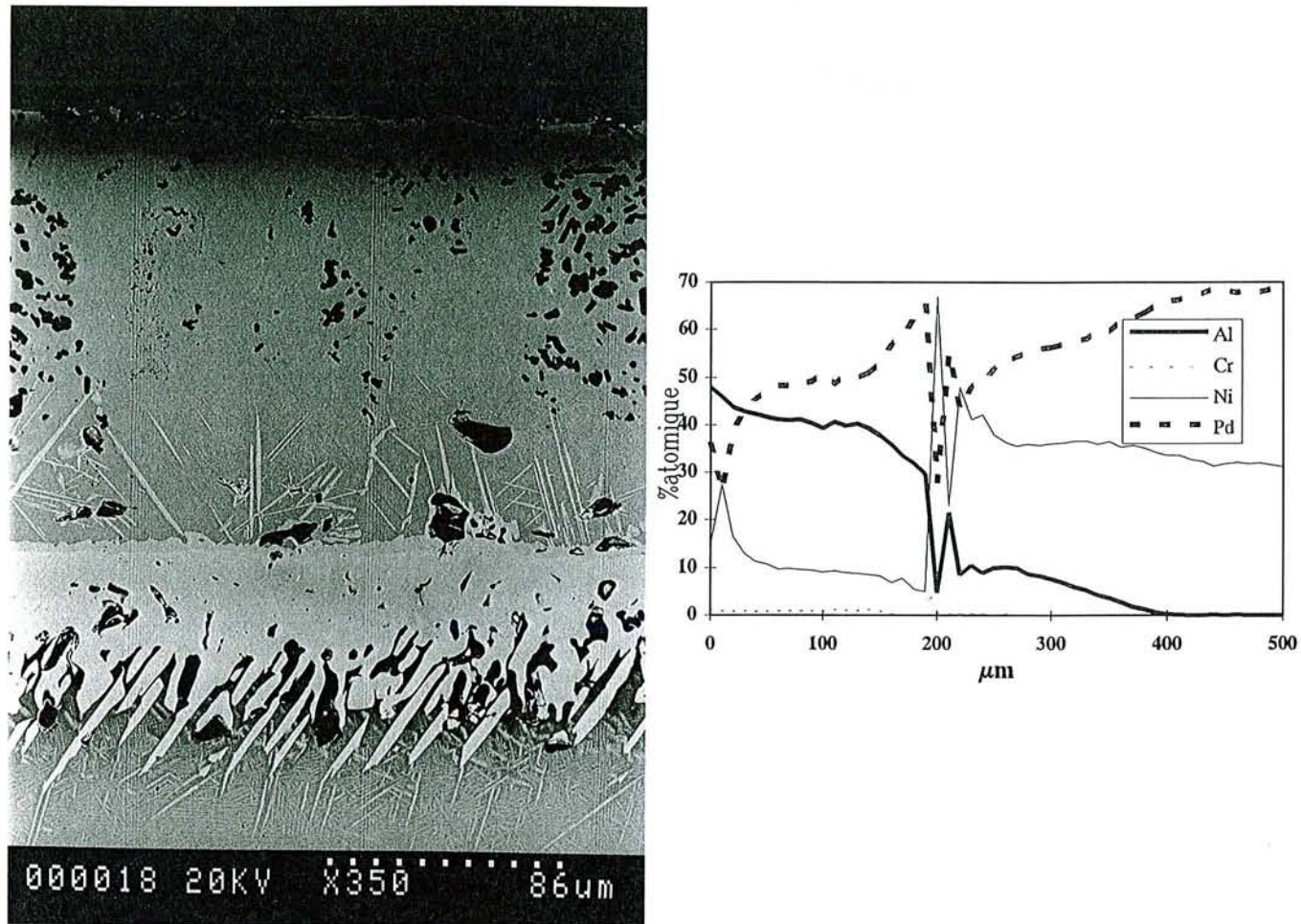
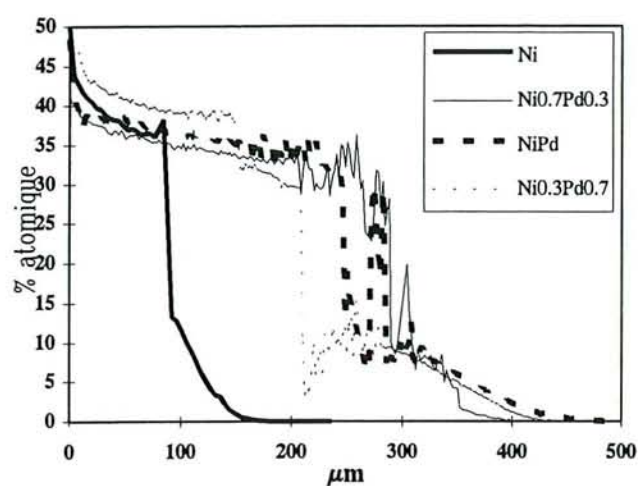


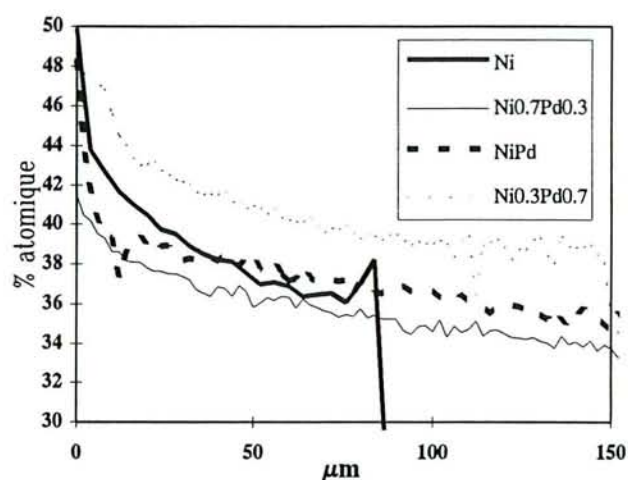
Figure IV-32 : Alliage $\text{Ni}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$ cémenté en basse activité 16 heures.

Pour un alliage donné, la répartition des éléments constitutifs du revêtement ne dépend pas de la durée du traitement d'aluminisation. Elle varie par contre avec la composition du substrat, comme le montrent les figures IV-33 et IV-34 sur lesquelles on peut observer que la teneur maximale en aluminium de la phase β correspond au cas de l'alliage $\text{Ni}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$ (Figure IV-33). La distribution du palladium dans la couche externe est caractérisée par la présence d'un minimum relatif, comme dans le cas des revêtements réalisés sur des superalliages comportant un prédépôt, mais contrairement à ceux-ci, la teneur en palladium augmente lorsqu'on se rapproche du substrat.

Un examen attentif des gradients du palladium et de l'aluminium montre que ce minimum matérialise la limite entre deux zones de la couche de phase β : une très fine zone superficielle d'aluminure $(\text{Ni},\text{Pd})\text{Al}$ stoechiométrique en aluminium, et une importante zone interne, constituée de la phase $(\text{Ni},\text{Pd})\text{Al}$ sous-stoechiométrique.

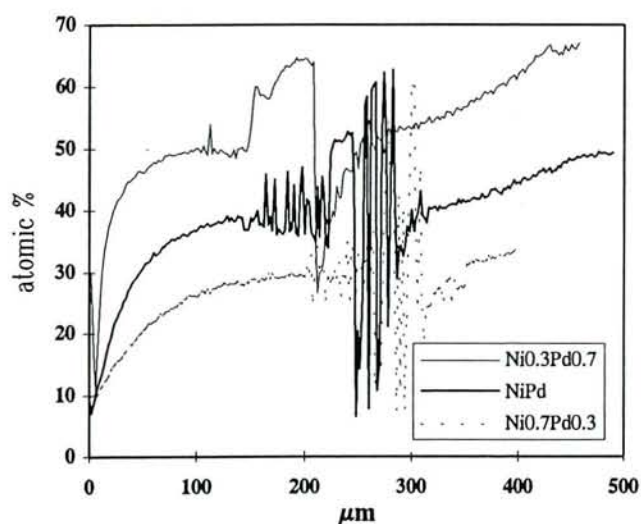


(a)

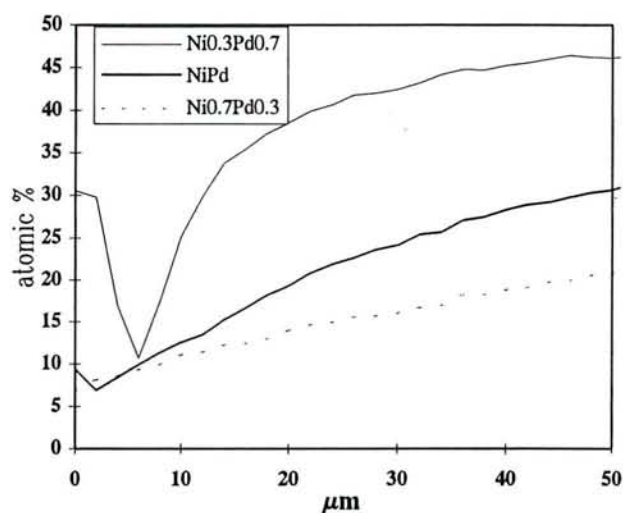


(b) : détail de la figure (a)

Figure IV-33 : Evolution du profil de concentration de l'aluminium en fonction de la teneur en palladium de l'alliage



(a)



(b) : détail de la figure (a)

Figure IV-34 : Evolution du profil de concentration du palladium en fonction de la teneur en palladium de l'alliage

Près de la surface, les variations de concentration du palladium et de l'aluminium sont brutales, à un point tel que les clichés de diffraction X en réflexion montrent un dédoublement des raies semblable à celui que l'on obtiendrait dans le cas de la diffraction de deux alliages β de paramètre de maille différent.

Si l'on se réfère aux travaux de SHANKAR et SEIGLE [35], la prédominance de l'aluminiure sous-stoechiométrique est l'indice d'une diffusion prépondérante du nickel. Cette hypothèse semble confortée par la présence sur toute l'épaisseur de la couche de phase β de précipités d'alumine originaire du ciment, qui jouent le rôle de marqueurs de diffusion. Par ailleurs, l'augmentation très limitée mais néanmoins réelle, de l'épaisseur de la zone externe d'aluminiure stoechiométrique avec la teneur en palladium de l'alliage (Figures IV-33-b et IV-34-b), traduit une faible augmentation corrélative du flux d'aluminium.

IV.4. DISCUSSION

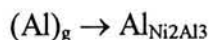
L'ensemble des résultats précédents, obtenus dans des conditions d'aluminisation et de composition de substrats variables, permet de proposer des mécanismes de croissance pour les revêtements d'aluminiures modifiés.

IV.4.1. Revêtements d'aluminiures haute activité.

L'aluminisation haute activité des alliages nickel palladium conduit à la croissance d'un revêtement constitué majoritairement de la phase hexagonale $\text{Ni}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Al}_3$. L'absence de précipités d'alumine provenant du ciment, ainsi que l'uniformité de la distribution du nickel et du palladium, caractérisent un processus de croissance dominé par la diffusion de l'aluminium. Il en va de même pour la croissance de la couche intermédiaire de $\beta \text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$ caractérisée par sa composition homogène (50% atomique en aluminium).

Dans le cas des échantillons nickel-palladium massifs, la formation du revêtement est également contrôlée par la diffusion de l'aluminium et correspond aux processus suivants (Figure IV-35):

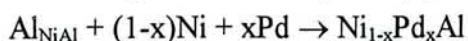
- à la surface, l'aluminium provenant du ciment diffuse à travers la couche externe de phase hexagonale,



- à l'interface $\text{Ni}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Al}_3 / \text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al}$, la plus grande partie de l'aluminium issue de ce flux réagit avec l'aluminiure β pour former la phase hexagonale; le reste diffuse vers le substrat, à travers la couche de phase β ,



- à l'interface $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Al} / \text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, l'aluminium qui a diffusé jusqu'au substrat, réagit avec ce dernier pour former la phase β ,



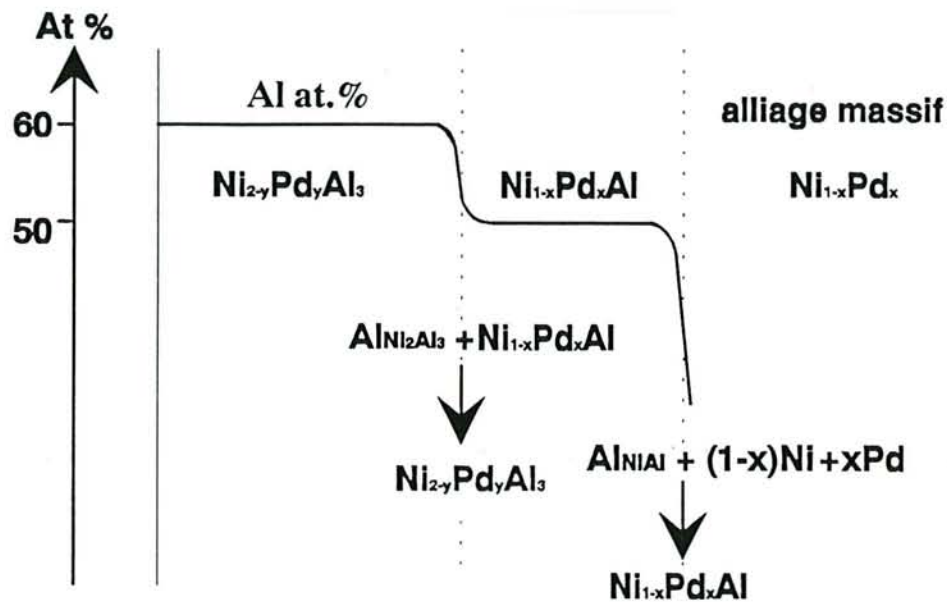


Figure IV-35 : Représentation schématique du mécanisme de formation d'un revêtement d'aluminiure modifié par cémentation haute activité sur un alliage $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$

Dans le cas des revêtements formés sur des superalliages comportant un prédépôt riche en palladium, la première étape du traitement peut être décrite par la même séquence réactionnelle. Compte tenu de la vitesse de croissance du revêtement sur les alliages massifs, il est clair que la durée de cette première étape est très faible (largement moins d'une heure). Elle est immédiatement suivie de la réaction directe de l'aluminium avec le substrat de superalliage, ce qui conduit à la formation d'une couche de phase hexagonale type Ni_2Al_3 englobant tous les éléments constitutifs du superalliage, puisque la réaction a lieu à l'interface revêtement/alliage. Ces éléments sont présents en solution solide, pour ceux qui peuvent se dissoudre dans la phase hexagonale, et sous forme de précipités pour ceux dont la limite de solubilité est atteinte (carbures, phases σ , etc.) (Figure IV-36).

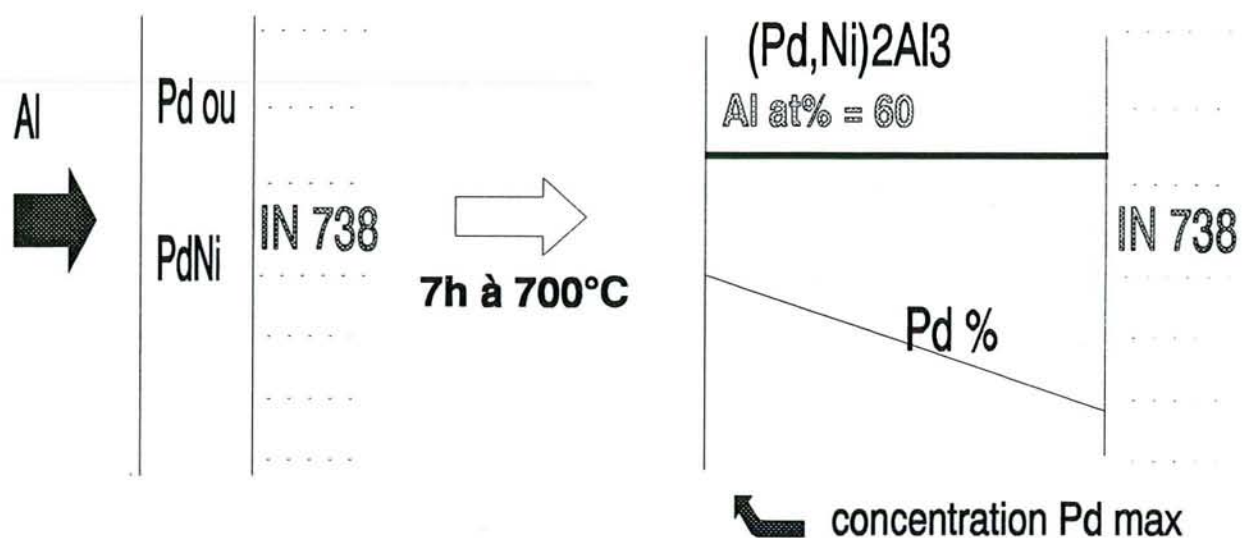


Figure IV-36 : Représentation schématique du mécanisme de formation d'un revêtement d'aluminiure modifié sur IN 738 par cémentation haute activité et du profil de concentration du palladium obtenu.

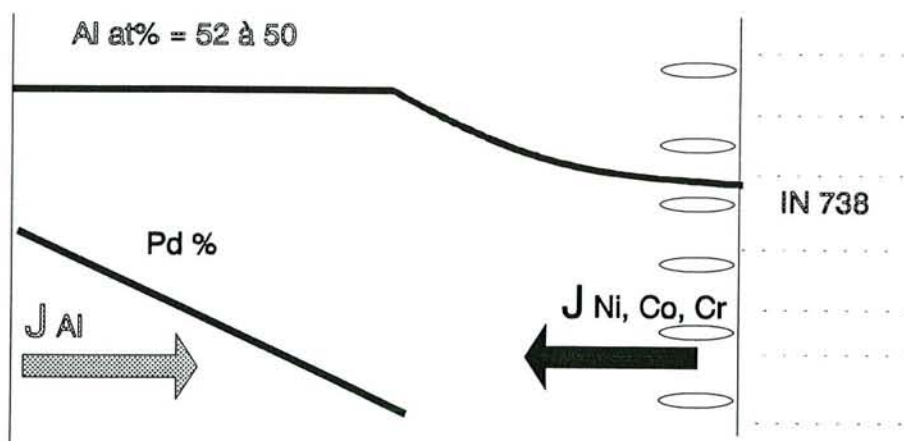


Figure IV-37 : Représentation schématique du mécanisme de formation d'un revêtement d'aluminiure modifié sur IN 738 par cémentation haute activité et du profil de concentration du palladium obtenu après recuit à 1085°C.

Le palladium, dont la concentration est maximum en surface, joue en quelque sorte le rôle de marqueur confirmant à son tour la prédominance du flux d'aluminium. Le métal précieux n'est toutefois pas inerte puisqu'il diffuse vers le substrat comme on peut le constater sur la figure IV – 36.

Sa répartition dans le revêtement n'est pas modifiée par le recuit ultérieur à plus haute température, indiquant ainsi que la diffusion de l'aluminium reste majoritaire dans la partie externe du revêtement. La croissance d'une zone de diffusion au contact du superalliage indique que dans la partie interne de la couche d'aluminiure β , la diffusion du nickel et des autres constituants du superalliage est majoritaire (Figure IV-37).

IV.4.2. Aluminisation basse activité

Dans le cas du procédé d'aluminisation de basse activité en aluminium, les processus sont plus complexes et sont caractérisés, dans le cas des superalliages comportant un prédépôt, par une inversion des flux de matière au cours du traitement.

Si l'on se réfère aux résultats des essais de cémentation basse activité sur les alliages massifs $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$, on peut observer que la substitution du nickel par le palladium ne modifie pas de façon fondamentale les processus de l'aluminisation basse activité de ce métal. La formation d'une couche d'aluminiure β majoritairement sous-stoechiométrique indique en effet la prédominance du flux des éléments du substrat vers la surface. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des alliages à faible teneur en palladium, pour lesquels la couche d'aluminiure β stoechiométrique est pratiquement inexistante. La formation du revêtement a donc lieu à la surface, où se produit la rencontre des flux de nickel, de palladium et d'aluminium, ce dernier provenant de la phase gazeuse. La répartition du palladium obéit aux lois classiques de la diffusion, ce qui par contre ne semble pas être le cas pour le nickel. Cet élément diffuse en effet à contre gradient, probablement sous l'effet du gradient de palladium.

Dans le cas des alliages Ni-Pd les plus chargés en palladium, la présence d'une fine couche superficielle de phase β caractérise un processus de croissance à deux flux antagonistes:

- un flux d'aluminium dans la partie externe du revêtement (β stoechiométrique),
- un flux de nickel et de palladium dans la partie interne (β sous-stoechiométrique).

La croissance du revêtement a donc lieu à la rencontre de ces deux flux au sein de la couche, à la limite séparant les phases β stoechiométrique et sous-stoechiométrique. Cette zone de croissance est matérialisée par un minimum dans la distribution du palladium, comme le montre la figure IV-32.

Dans le cas des superalliages comportant un prédépôt riche en palladium, la première étape de l'aluminisation correspond à la conversion du prédépôt en aluminure β ternaire, conformément au mécanisme qui vient d'être évoqué ci-dessus (diffusion prédominante du nickel et du palladium du prédépôt vers la surface). Cette étape est vraisemblablement très courte, à peine quelques dizaines de minutes, si l'on se réfère à la cinétique de croissance de l'aluminure ternaire établie dans le cas des alliages nickel-palladium massifs (Figure IV-29). Une fois cette étape franchie, la croissance du revêtement continue, alimentée essentiellement par la diffusion du nickel et des autres constituants du superalliage solubles dans la phase β . Ce processus est valable pendant les premières heures de traitement (entre 1 et 4 heures). Après une heure d'aluminisation, la répartition uniforme dans la couche des inclusions d'alumine provenant du ciment confirme la prédominance de la diffusion du nickel et du palladium. Dans le même temps, le palladium a diffusé vers le substrat, créant ainsi un léger gradient qui atténue la diffusion du nickel dans la partie interne du revêtement (Figure IV-38).

Les profils de répartition des éléments constitutifs du revêtement correspondant à des durées de traitement au moins égales à 4 heures montrent un changement de mécanisme (Figure IV-19) qui n'est pas observé dans le cas des systèmes semi-infinis constitués par les alliages massifs $\text{Ni}_{1-x}\text{Pd}_x$. La concentration constante de l'aluminium dans la partie externe du revêtement, ainsi que la localisation près de la surface des particules d'alumine provenant du ciment montrent que la diffusion de l'aluminium devient prédominante dans cette première couche. Parallèlement, le développement d'une zone de diffusion près du substrat prouve que dans la partie interne du revêtement, la diffusion du nickel est prédominante. Ainsi, le palladium qui était initialement réparti de manière régulière dans le revêtement va de nouveau jouer le rôle de marqueur vis-à-vis des flux de matière. Sous l'effet du flux d'aluminium, une partie du métal précieux se trouve rejetée à la surface du revêtement, tandis qu'une autre partie, localisée près du substrat, se trouve déplacée vers la zone interne du revêtement sous l'effet du flux de nickel (Figure IV-39). La rencontre des deux flux se produit dans une zone interne du revêtement générant la formation de βNiAl pauvre en palladium. La couche externe du revêtement est alors constituée d'une phase β dans laquelle la teneur en aluminium permet de délimiter deux parties : l'une externe de composition stoechiométrique et l'autre interne sous-stoechiométrique en aluminium. La valeur du rapport des épaisseurs de la partie externe sur la partie interne est d'autant plus importante que la teneur en palladium croît (Figure IV-40). Finalement, il s'avère donc que dans la seconde phase du traitement, le palladium permet d'augmenter le flux d'aluminium d'autant plus que sa concentration initiale est importante. L'élaboration de revêtements d'aluminures s'en trouve affectée de façon bénéfique puisqu'il devient possible de créer des couches superficielles riches en aluminium qui devraient résister de manière efficace à l'oxydation à haute température par formation plus aisée d'alumine.

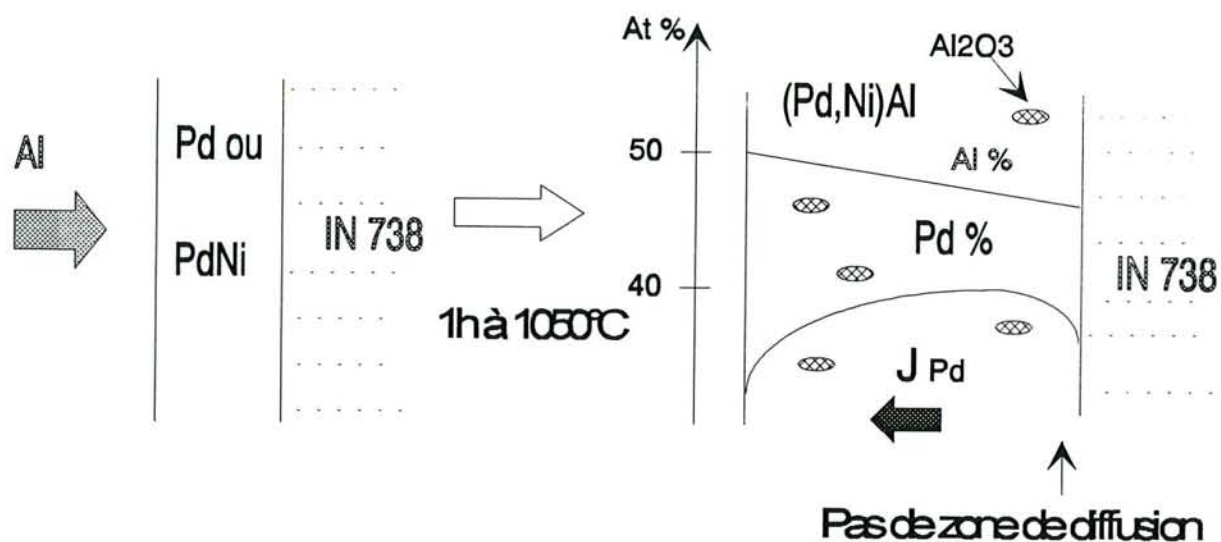


Figure IV-38 : Représentation schématique de la formation d'un revêtement d'aluminiure modifié par un traitement de cémentation basse activité inférieur à 1 heure à 1050°C.

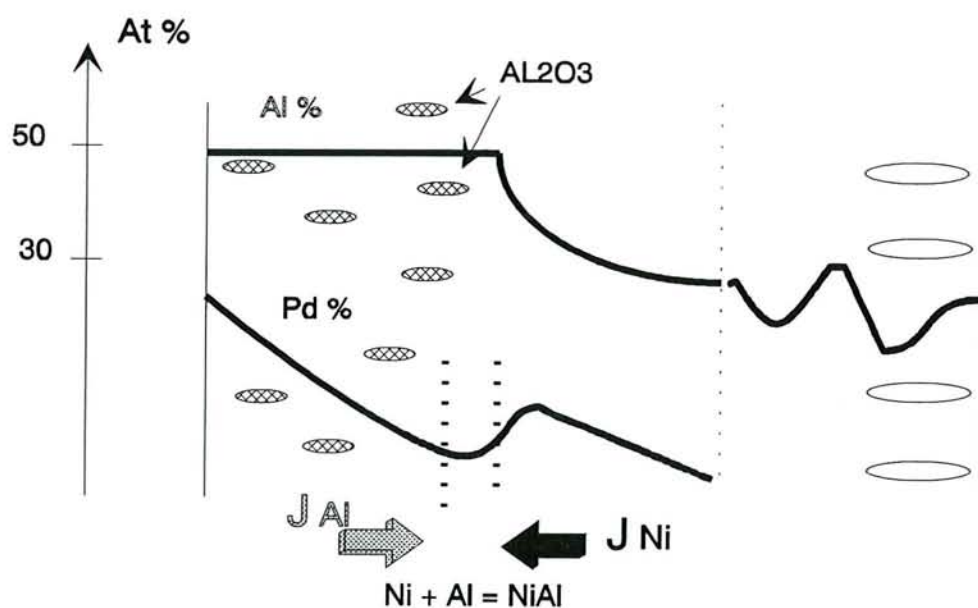


Figure IV-39 : Représentation schématique de la formation d'un revêtement d'aluminiure modifié par un traitement de cémentation basse activité supérieur à 1 heure à 1050°C.

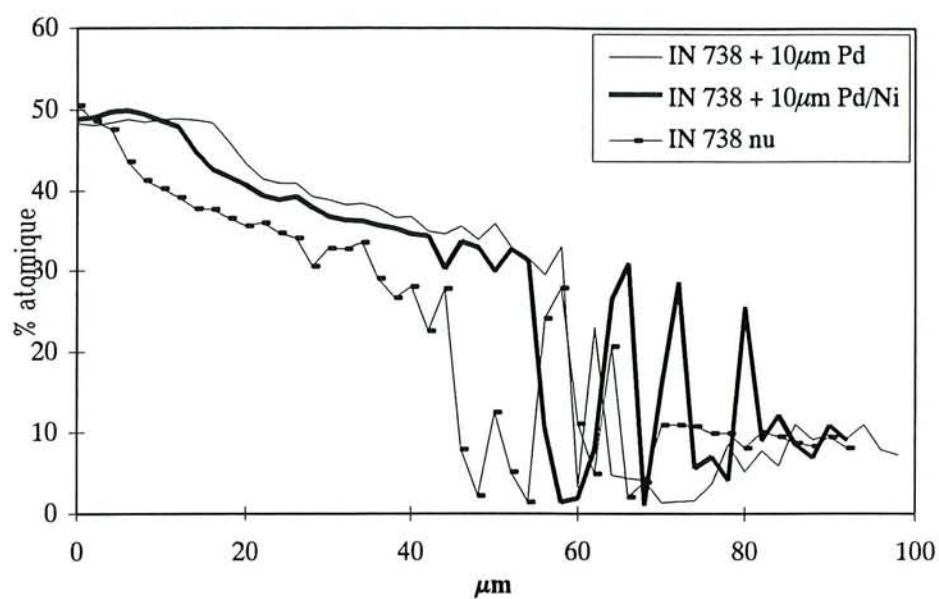


Figure IV-40 : Profil de concentration de l'aluminium en fonction de la teneur en palladium du prédépôt après une cémentation en basse activité de 16 heures à 1050°C.

**V. INFLUENCE DU PALLADIUM SUR LE
COMPORTEMENT EN OXYDATION DE LA
PHASE β NiAl.**

V.1. INTRODUCTION.

La résistance à l'oxydation à haute température d'un métal ou d'un alliage est directement liée à son aptitude à former une couche d'oxyde(s) compacte limitant, voire même empêchant, la poursuite du phénomène d'oxydation. Les alliages Al_2O_3 -formeurs et Cr_2O_3 -formeurs sont à l'heure actuelle considérés comme les plus résistants car les deux oxydes, Al_2O_3 et Cr_2O_3 , caractérisés par une grande stabilité thermodynamique et des vitesses de croissances relativement faibles (diffusion ionique et transport électronique lents), forment les couches protectrices les plus efficaces. Pour les températures supérieures à 1100°C , il convient de signaler que les matériaux alumine-formeurs présentent les meilleures performances en oxydation puisque l'oxyde de chrome devient très volatil à cette température et assure plus difficilement sa fonction protectrice. Il n'est donc pas surprenant de constater que de nombreux revêtements protecteurs sont constitués par la phase NiAl qui, par sa forte activité en aluminium, appartient à la famille des matériaux alumino-formeurs.

Toutefois, ces revêtements font encore l'objet de nombreuses études car beaucoup souffrent du manque d'adhérence mécanique de la couche d'alumine. On essaie de pallier à ce handicap par ajout d'éléments dit actifs, comme l'yttrium, le hafnium et d'autres terres rares ou encore par l'introduction de certains métaux de transition du groupe VIII. Une de ces études, menée à l'ONERA en collaboration avec le laboratoire, a montré l'amélioration qu'apportait le palladium sur le comportement en oxydation et en corrosion des revêtements d'aluminiures [52]. Si plusieurs mécanismes ont été proposés (ancrage mécanique de la couche d'oxyde dans l'alliage, modification du processus de croissance de la couche d'oxyde ...), aucun n'a pu être adopté sans restriction. En effet, devant la complexité du revêtement (Chap. IV) et la rapide diffusion des éléments du substrat, il était difficile d'évaluer l'influence du palladium seul. Dans un souci de simplification, nous avons donc entrepris, dans la continuité de la thèse de A. COSTANTINI [4], des essais d'oxydation sur des échantillons massifs de la phase $\beta(\text{Pd}_{0,6}\text{Ni}_{0,4})\text{Al}$ qui constitue la couche superficielle de nos revêtements d'aluminiures.

V.2. COMPORTEMENT EN OXYDATION DE LA PHASE β NiAl.

Pour une meilleure interprétation du comportement en oxydation des alliages $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$, nous exploiterons en premier lieu les résultats recensés dans la littérature concernant l'oxydation des alliages β NiAl.

V.2.1. Evolution de la constante de vitesse parabolique.

L'oxydation de la phase β NiAl conduit à la formation d'une couche d'oxyde constituée exclusivement d'alumine. M.W. BRUMM et H.J. GRABKE [53] ont montré que cet oxyde subit différents types de transformations structurales. A basse température et/ou durant les premiers instants de l'oxydation, les oxydes métastables $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ peuvent apparaître. La présence de nombreuses lacunes cationiques les rend peu protecteurs et lorsque la température ou le temps d'oxydation augmente, ils se transforment en $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ monoclinique puis finalement en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de structure hexagonale [54,55].

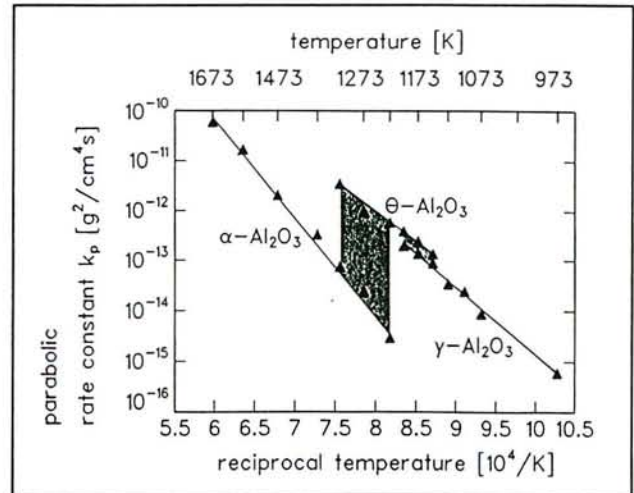
La transformation conduisant à la formation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est observée entre 800 et 950°C alors que l'apparition de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produit à partir de 1000°C. En ce qui concerne la forme allotropique $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il est possible de l'observer à une température plus élevée, durant les premiers instants de l'oxydation, avant qu'elle ne recristallise en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [56]. Par contre, la réaction inverse (transformation $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ne se produit pas au refroidissement.

Il est possible de suivre l'évolution de la couche d'oxyde en enregistrant la prise de masse d'échantillons au cours du temps. La cinétique d'oxydation est caractérisée alors par une loi de type parabolique de la forme :

$$\frac{\Delta m}{S} = k_p' \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 1}) \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 = k_p t \quad (\text{Eq. 2})$$

PIERAGGI [57] préconise de décrire la cinétique d'oxydation en utilisant l'équation 1 afin d'éliminer les termes liés aux étapes initiales de l'oxydation où des oxydes transitoires peuvent se former (NiO , NiAl_2O_4 dans le cas des superalliages base nickel). De nombreux auteurs ont ainsi déterminé l'évolution de la constante de vitesse parabolique en fonction de la température ou de la composition [53, 58, 59]. La figure V-1 montre cette évolution avec des valeurs importantes de k_p à basse température et des valeurs plus faibles pour les températures les plus élevées. Cette discontinuité du tracé de $\log.k_p=f(1/T)$ a déjà été signalée par RYBICKI et col [60] qui expliquent ce comportement par la croissance rapide de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ à basse température et la croissance plus lente de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à plus haute température.

Figure V-1 : Evolution de la constante de vitesse parabolique pour l'oxydation de NiAl [53]

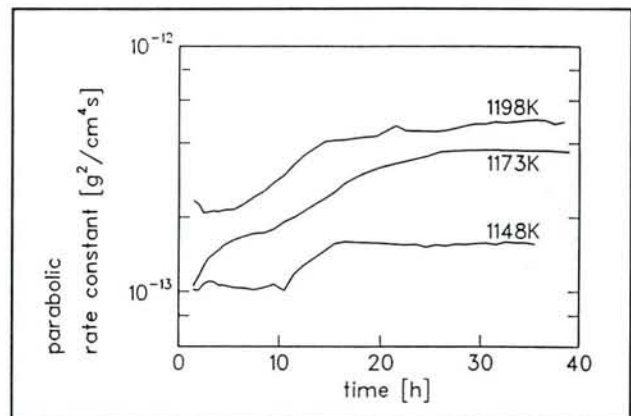


Il est également possible de suivre l'évolution de k_p en fonction du temps en dérivant l'équation 2 :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2}{dt} = k_p \quad (\text{Eq. 3})$$

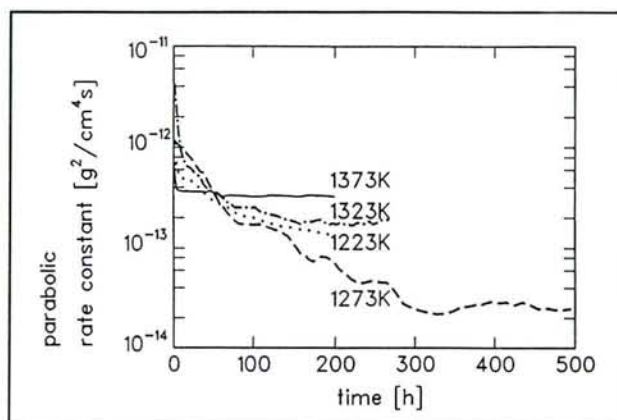
Différents auteurs [53, 58] ont déterminé par cette méthode l'évolution de la constante de vitesse parabolique instantanée en fonction de la température pour NiAl pur. Cette analyse des thermogrammes permet de mettre en évidence les transformations cristallines que subit la couche d' Al_2O_3 au cours de l'oxydation. Ainsi à 900°C, la valeur initiale de k_p correspond à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis augmente pour atteindre la valeur de k_p associé à $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure V-2). La transformation $\theta\text{-}\alpha$ est très lente, seule une faible quantité de phase α a été détectée après 60 heures d'oxydation [53].

Figure V-2 : constante de vitesse parabolique instantanée [53]



Entre 950 et 1100°C, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde ne suit pas une loi parabolique durant les premières étapes de l'oxydation. La constante de vitesse mesurée décroît très lentement et il faut par exemple attendre plus de 300 heures de traitement à 1000°C avant d'atteindre une valeur constant de k_p correspondant à l'alumine α (Figure V-3).

Figure V-3 : constante de vitesse parabolique instantanée entre 1000 et 1100°C [53].



A 1100°C, la constante de vitesse parabolique instantanée atteint la valeur correspondant à l'alumine α en 150 heures alors qu'il ne faut qu'une dizaine d'heures à 1200°C.

Le passage par ces différentes formes cristallines laisse des empreintes sur la surface de la couche d'oxyde, notamment de nombreuses aiguilles ou whiskers que certains auteurs attribuent à la présence initiale de la phase θ . Cette alumine de morphologie particulière disparaît très lentement comme le signalent BRUMM et col. [53] qui l'observent à 1000°C alors que la valeur de k_p associée à la forme α est atteinte depuis 530 heures.

V.2.2. Adhérence de la couche d'alumine.

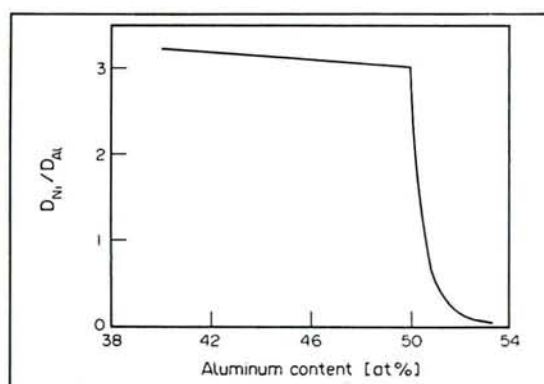
Si l'alumine α est l'oxyde le plus protecteur à haute température, son adhérence au substrat métallique n'est pas parfaite dans certains cas. La desquamation de la couche d'oxyde peut être attribuée à différents facteurs, et notamment à l'apparition de contraintes [60]:

- des contraintes d'origine thermique dues à la différence entre les coefficients de dilatation de la couche d'alumine et du substrat;
- des contraintes de croissances qui peuvent être générées par la transformation des aluminas de transition en la forme stable $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ plus dense (contraction volumique de 14% [61]) ou l'épaississement de la couche existante résultant de la rencontre en son sein des flux anionique et cationique.

De plus, associées à l'effet Kirkendall [62] ou à la coalescence de lacunes, ces contraintes peuvent être à l'origine de la formation de pores à l'interface alliage/oxyde. Afin d'en élucider

le mécanisme de formation, M.W. BRUMM et H.J. GRABKE [63] ont étudié le comportement en oxydation d'alliages NiAl à différentes compositions. Ils en ont déduit que la densité de pores pouvait être reliée à la composition de l'alliage NiAl, montrant en particulier qu'elle était proportionnelle au déficit en aluminium. Ainsi, après une oxydation à 900°C, la densité de pores était visiblement plus faible sur un alliage $\text{Ni}_{45}\text{Al}_{55}$ que sur les échantillons sous-stoechiométriques en aluminium. De même, après une oxydation de 40 heures à 1200°C, la surface de la couche d'oxyde en contact avec le substrat a été estimée à 40% de la surface totale pour une composition stoechiométrique et seulement à 5% pour une composition $\text{Ni}_{55}\text{Al}_{45}$. S'appuyant sur les résultats obtenus par S. SHANKAR et L.L. SEIGLE [35] qui ont suivi l'évolution des coefficients de diffusion intrinsèques dans NiAl en fonction de la composition (Figure V-4), M.W. BRUMM et H.J. GRABKE ont interprété leurs observations expérimentales de la manière suivante :

Figure V-4 : Evolution du rapport des coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium dans NiAl à 1100°C en fonction de la composition [35]

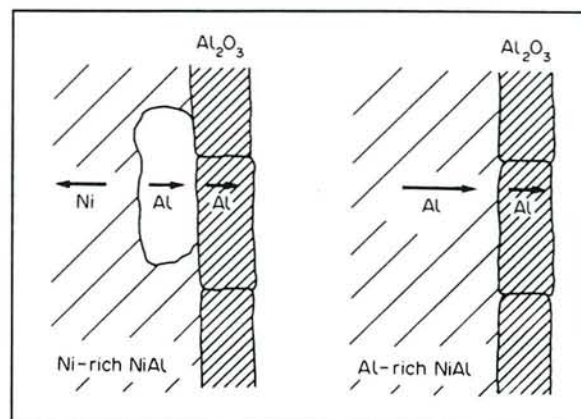


- si un alliage NiAl riche en aluminium est oxydé, l'aluminium est consommé à l'interface métal/oxyde et le gradient de concentration résultant est responsable de la diffusion de l'aluminium du substrat vers cette interface ($D_{\text{Ni}} < D_{\text{Al}}$);

- par contre, en oxydant un alliage NiAl riche en nickel, le déficit en aluminium à l'interface métal/oxyde est compensé par la diffusion du nickel vers le substrat. Ainsi lorsque l'aluminium diffuse vers l'oxyde et le nickel diffuse vers le substrat, il y a formation de pores à l'interface métal/oxyde ($D_{\text{Ni}} > D_{\text{Al}}$) (Figure V-5);

- dans le cas de NiAl stoechiométrique, de nombreux pores peuvent être observés comme dans le cas des échantillons sous stoechiométriques en aluminium. Ceci peut être expliqué par l'existence d'une zone métallique appauvrie en aluminium située sous l'oxyde qui se comporte, du fait de la faible diffusion dans NiAl stoechiométrique (Figure III-3), comme un alliage NiAl riche en nickel.

Figure V-5 : Mécanisme de formation des pores à l'interface métal/oxyde [63].



H.M. HINDAM et W.W. SMELTZER [56] ont montré que la présence de ces pores n'entravait pas la croissance de l'alumine qui s'effectue dans ce cas par transport en phase vapeur de l'aluminium. La vitesse d'évaporation est fonction de la pression de l'aluminium pur (p_{Al}) donnée par la formule [64] :

$$\log p_{Al} [\text{torr}] = -16380/T - \log T + 12,32 \quad (\text{Eq. 4})$$

La vitesse maximum d'évaporation peut être obtenue par la loi de Hertz-Knudsen où la pression p_{Al} est multipliée par l'activité a_{Al} dans la phase NiAl :

$$v_{Al} = \frac{p_{Al} a_{Al}}{\sqrt{2\pi M_{Al} RT}} \quad (\text{Eq. 5})$$

où M_{Al} est la masse atomique de l'aluminium.

V.2.3. Influence du chrome sur l'oxydation de NiAl.

MW. BRUMM et col. [53] ont comparé l'évolution de la constante de vitesse parabolique en fonction de la température pour des alliages NiAl stoechiométriques et à teneurs variables en chrome.

Ils ont montré que l'introduction de chrome diminue la durée de la période transitoire initiale tout en augmentant la valeur de k_p . Ceci peut être expliqué en considérant les premières étapes de l'oxydation pendant lesquelles tous les éléments de l'alliage peuvent s'oxyder. Ainsi, il est possible de trouver à la surface de l'alliage des germes de Al_2O_3 de structure θ ou γ , de NiO et de Cr_2O_3 qui ultérieurement se combinent pour former le spinelle $NiAl_2O_4$ et des cristaux de $(Al,Cr)_2O_3$ de structure hexagonale (Figure V-6). Ces derniers dont le nombre est proportionnel à la concentration en chrome sont très intéressants car ils favorisent la germination de l'alumine α . Ceci conduit d'une part, à la diminution de la durée de l'étape initiale pendant laquelle se produit la transformation θ/α (Figure V-7) et d'autre part, à la

formation d'une couche de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à grains fins. Bien évidemment, le nombre de joints de grains augmente, facilitant ainsi les processus diffusionnels et induisant une augmentation des valeurs de k_p (Figure V-8).

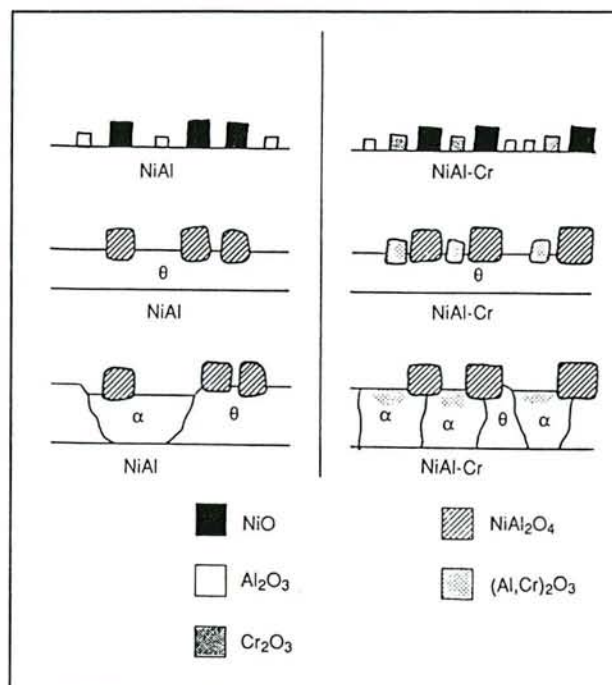


Figure V-6 : Modèle schématique de l'effet du chrome sur la germination d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [53]

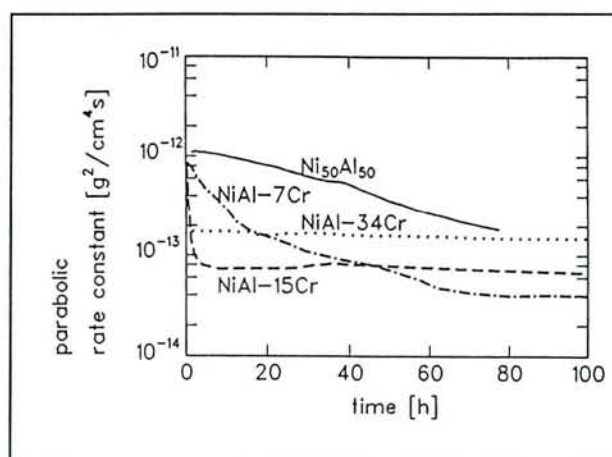
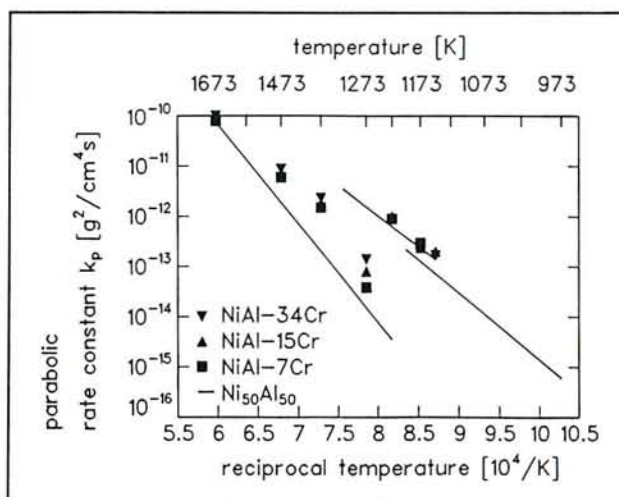


Figure V-7 : Constante de vitesse parabolique instantanée à 1000°C [53].

Figure V-8 : Evolution de la constante de vitesse parabolique de NiAl et NiAl-xCr avec la température [53].



V.3. COMPORTEMENT EN OXYDATION DE LA PHASE (Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al.

V.3.1. Cinétiques d'oxydation de la phase (Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al.

(Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al est l'alliage que nous retrouvons en surface des revêtements réalisés sur les superalliages après cémentation à l'aluminium (Cf. chapitre IV). Son étude thermogravimétrique à différentes températures comprises entre 900 et 1200°C nous a permis d'évaluer la variation de la constante de vitesse parabolique k_p calculée à partir de l'équation (Eq. 1) pour des temps d'oxydation compris entre 200 et 300 heures. Les valeurs déterminées sont plus élevées que celles recensées dans la littérature relative à NiAl pur. L'essai d'oxydation à 900°C est le seul qui présente une étape initiale transitoire suffisamment longue pour permettre la mesure d'une constante parabolique. La valeur obtenue est caractéristique de l'alumine θ (Figure V-9).

La figure V-10 représente la variation des constantes de vitesse parabolique instantanée en fonction du temps. A 900 et 1000°C, leur valeur décroît au cours des premières heures de traitement, traduisant vraisemblablement la transformation des alumines de transition en α -Al₂O₃. Ensuite, un état d'équilibre, où seule l'alumine α se forme, est atteint à partir de 150 heures à 900°C et environ 30 heures à 1000°C. A titre de comparaison, on peut signaler que la période transitoire dans le cas de l'oxydation à 1000°C de NiAl pur se prolonge jusqu'à 300 heures. A 1100°C, nous observons une étape initiale d'environ 80 heures durant laquelle k_p augmente avant d'atteindre la valeur d'équilibre. La cinétique de formation de la couche d'oxyde est donc modifiée à cette température puisque dans le cas de NiAl pur,

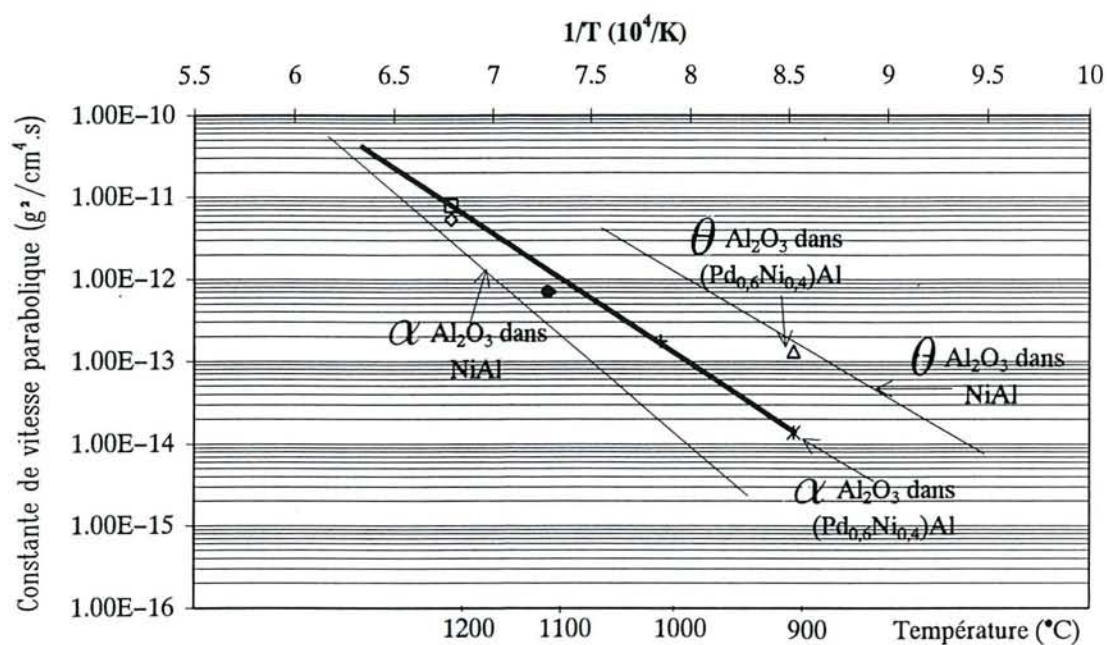


Figure V-9 : Evolution de la constante de vitesse parabolique instantanée
Comparaison NiAl [58] et $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$

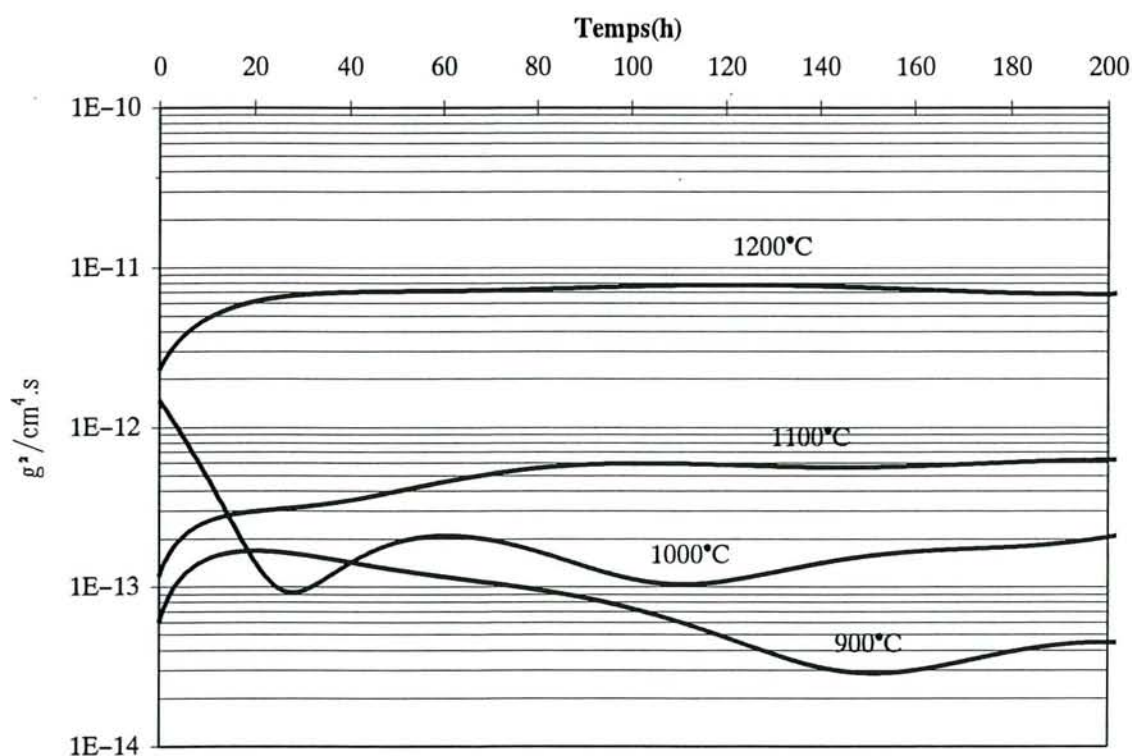


Figure V-10 : Constante de vitesse parabolique instantanée de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$

l'étape initiale est caractérisée par une diminution de k_p . Au-dessus de 1100°C, hormis l'augmentation globale de la constante parabolique en présence de palladium, l'évolution de k_p instantané est similaire pour les phases β avec et sans élément modificateur.

V.3.2. Morphologie de la couche d'oxyde.

A l'issue des essais, la couche protectrice d'oxyde formée sur l'alliage $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ est constituée d'alumine de type α . Les durées d'oxydation étant trop importantes, l'analyse superficielle aux rayons X ne nous a pas permis de mettre en évidence la présence d'alumine de transition.

Les examens au microscope électronique à balayage révèlent cependant une modification de la morphologie de la couche d'alumine quand la température d'oxydation passe de 900 à 1200°C. En effet, à 900°C, la couche d'oxyde parfaitement adhérente (Figure V-11) est constituée de feuillets et de fines aiguilles enchevêtrés (Figure V-12).

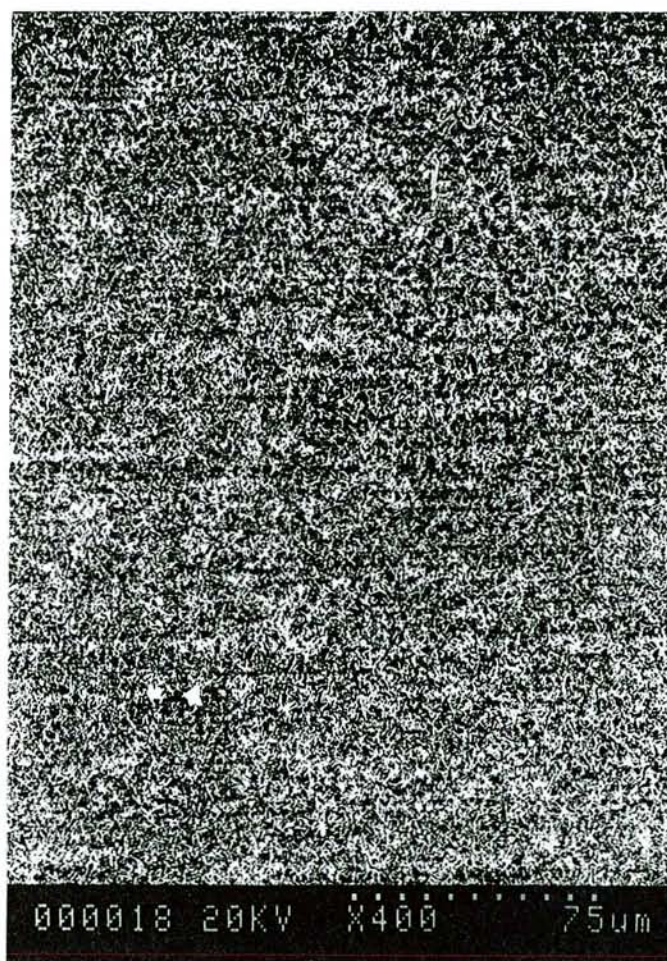


Figure V-11



Figure V-12

$(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ oxydé 300h à 900°C

Dès 1000°C, un phénomène de desquamation apparaît et s'amplifie à 1200°C où l'on assiste à un décollement total de la couche protectrice. Enfin, à partir de 1100°C, l'alumine superficielle présente des circonvolutions (Figure V-13) qui s'accroissent à 1200°C (Figure V-14).

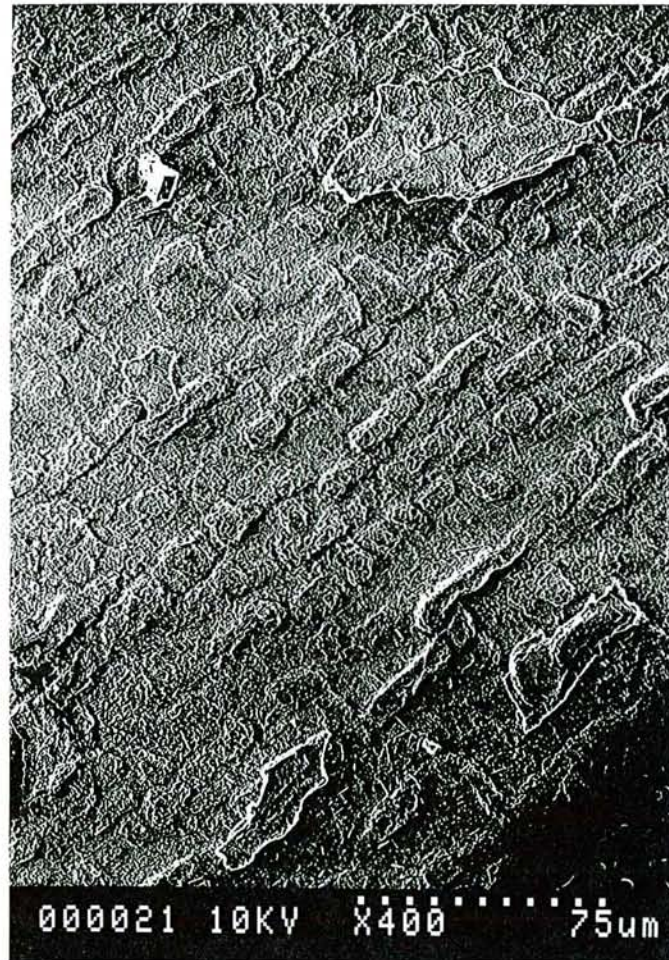


Figure V-13 : $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ oxydé 300h à 1100°C
Présence d'écailles d'alumine et apparition des premières ondulations

Il faut signaler que dans le cas de NiAl pur oxydé à 1200°C, cette morphologie perturbée de l'oxyde n'est pas observée (Figure V-15).



Figure V-14 :
 $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ oxydé 300h à 1200°C
 Présences d'importantes circonvolutions

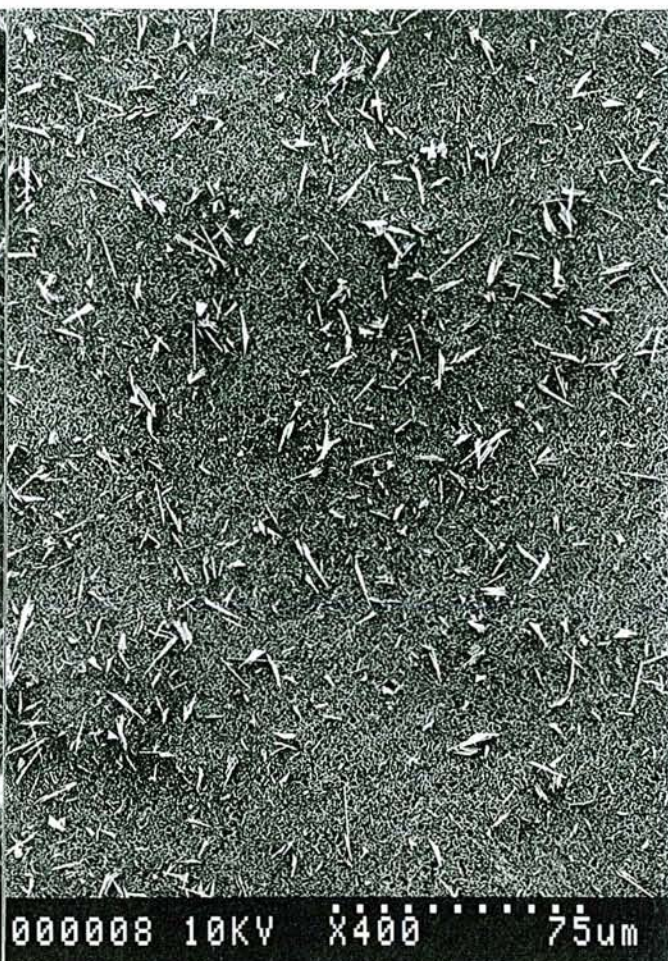


Figure V-15 :
 NiAl oxydé 300h à 1100°C
 Couche d'oxyde plane

L'examen des zones où l'alumine s'est desquamée nous permet d'apprécier l'influence du palladium sur l'accrochage de la couche d'oxyde sur le substrat. Les figures V-16 et V-17 montrent la surface de l'alliage dans les zones de décollement sur NiAl et $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ après 300 heures d'oxydation à 1200°C.

Dans le cas de NiAl, l'aspect ondulé de la surface ne correspond pas à un faciès de rupture mais révèle plutôt l'existence de pores à l'interface métal/oxyde dans lesquels l'aluminium est transporté en phase vapeur.

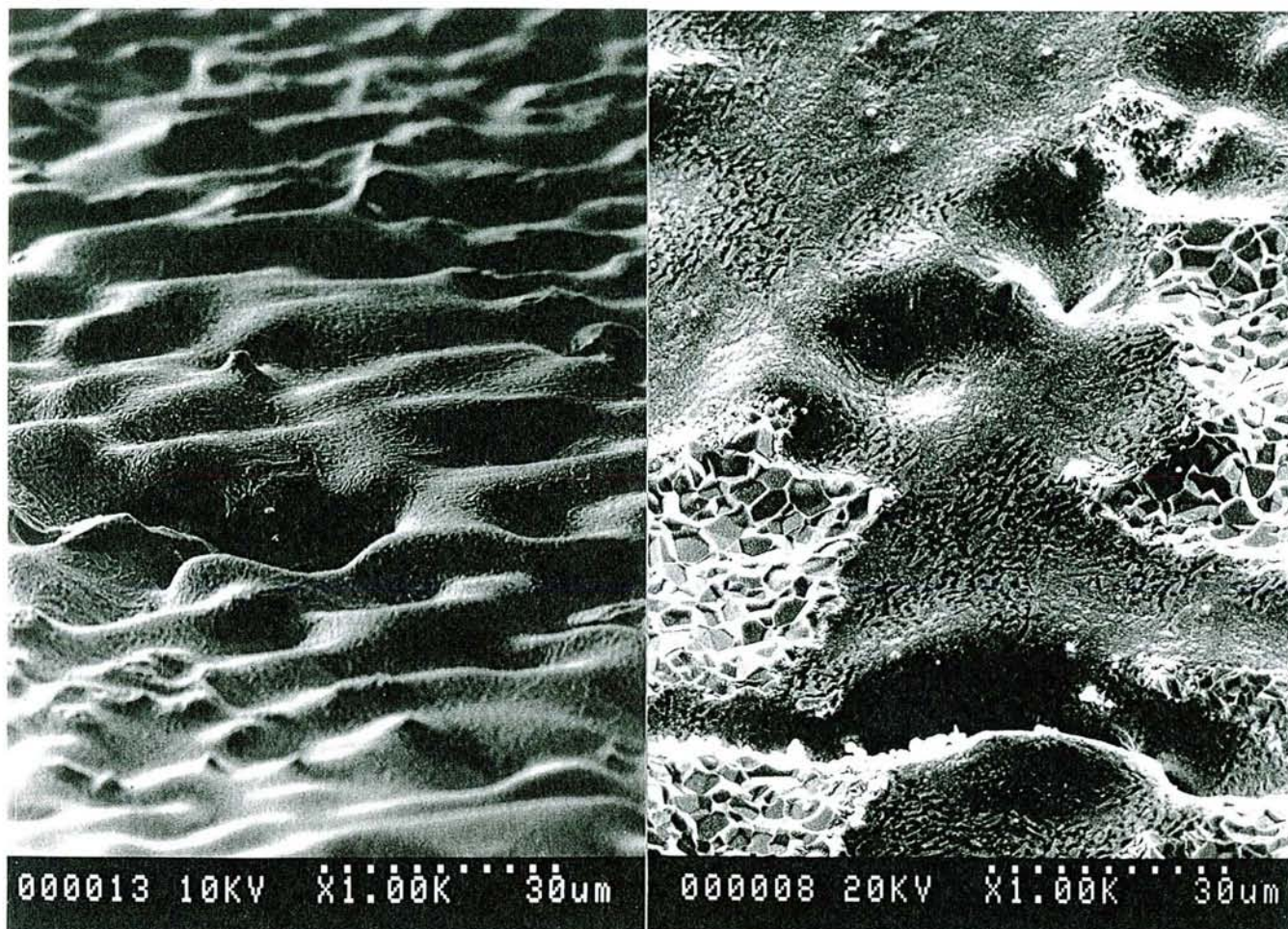


Figure V-16 :

Surface du substrat de NiAl
après décollement de la couche d'oxyde
Oxydation de 300 heures à 1200°C

Figure V-17 :

Surface du substrat de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$
après décollement de la couche d'oxyde
Oxydation de 300 heures à 1200°C

Dans le cas de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$, la couche d'alumine se retire également sans difficulté mais par petites plaques. La surface du substrat est beaucoup moins perturbée et, en de nombreux endroits, nous pouvons remarquer des zones à facettes correspondant à des points d'ancrage (Figure V-17) où les grains d'alumine étaient fixés à l'alliage (Figure V-18).

L'examen de la face interne de la couche d'oxyde nous permet d'estimer la taille moyenne des grains à environ $3\mu\text{m}$ (Figure V-19). De plus, on peut remarquer que les ondulations sont moins prononcées (Figure V-20) que celles observées sur la face externe (Figure V-14).

Figure V-18 : Ecaille d'alumine au-dessus d'un point d'ancrage.
(Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al oxydé 300h à 1200°C.

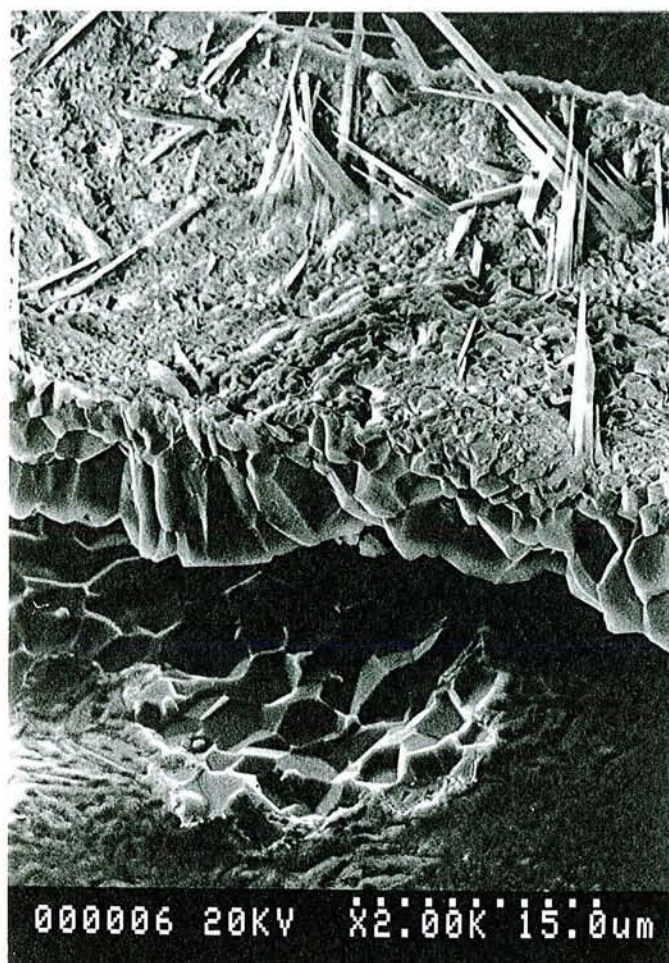
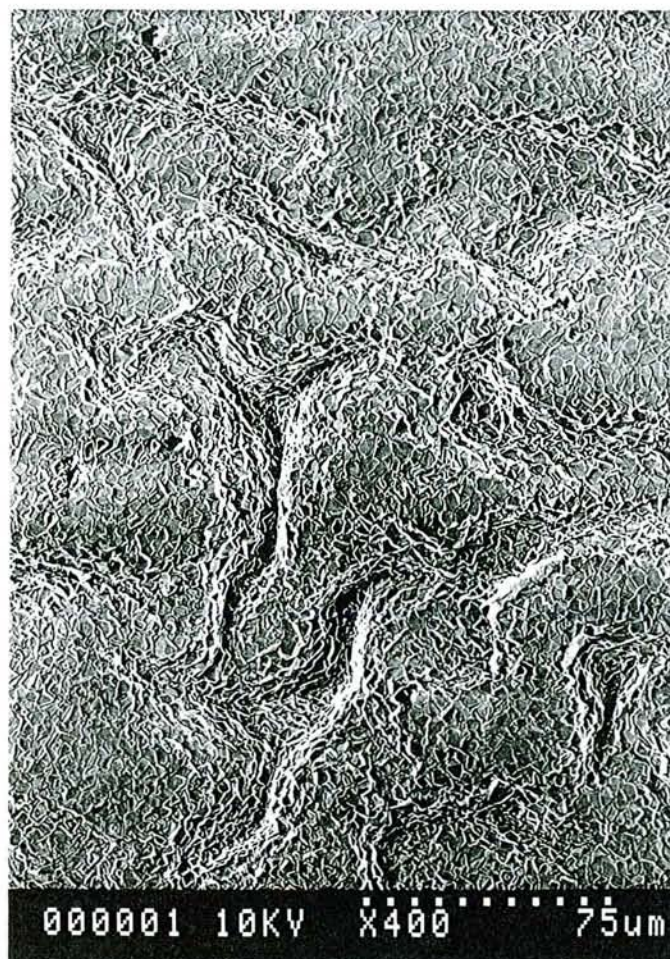


Figure V-19 : Face interne de la couche d'oxyde obtenue après 300 heures d'oxydation sur (Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al.



Figure V-20 : Face interne de la couche d'oxyde obtenue après 300 heures d'oxydation sur $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$.



V.3.3. Influence du chrome sur l'oxydation de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$.

L'analyse superficielle des revêtements d'aluminiures réalisés sur des alliages IN 738 recouverts préalablement de palladium ou de palladium/nickel révèle la présence de chrome à des teneurs de l'ordre de 2% atomique (Figure V-21). Il n'en va pas de même dans le cas des alliages IN 738 non recouverts de métal précieux et ayant subi le même traitement d'aluminisation. En effet, dans ce dernier cas et comme le montre la figure V-22, le chrome n'a pas diffusé dans la phase NiAl de surface.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de cet élément sur le comportement en oxydation de la phase $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$, d'autant plus que de nombreux auteurs [53, 58] ont montré qu'il améliore la résistance à l'oxydation de βNiAl .

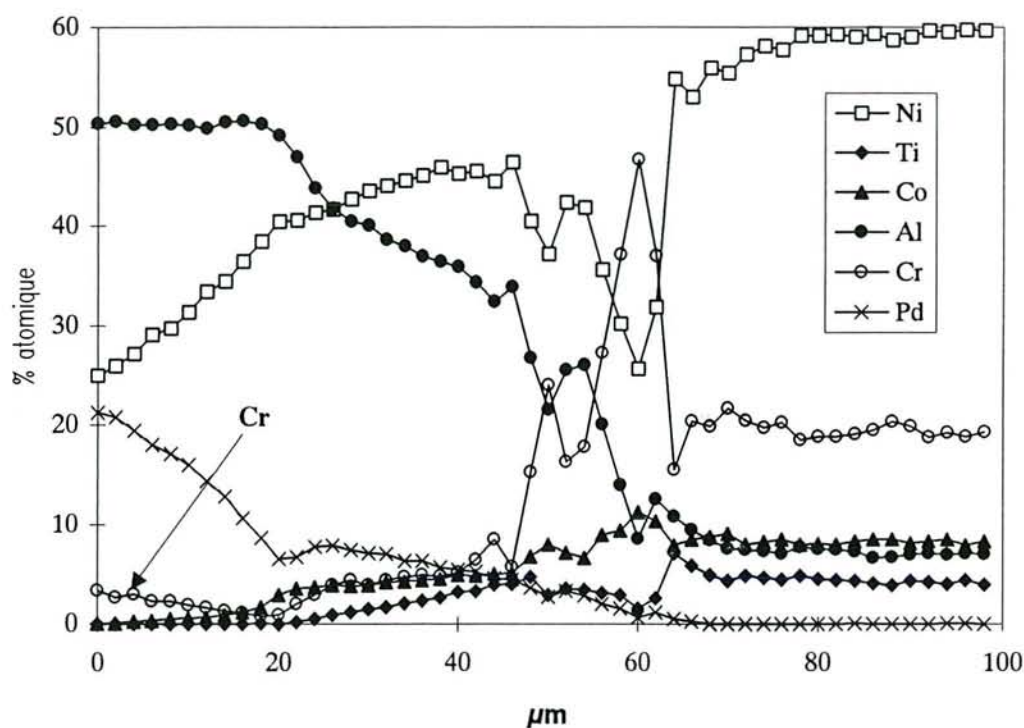


Figure V-21 : Revêtement obtenu sur un IN 738 cimenté en basse activité 16 heures à 1050°C après un prédépôt de palladium/nickel.

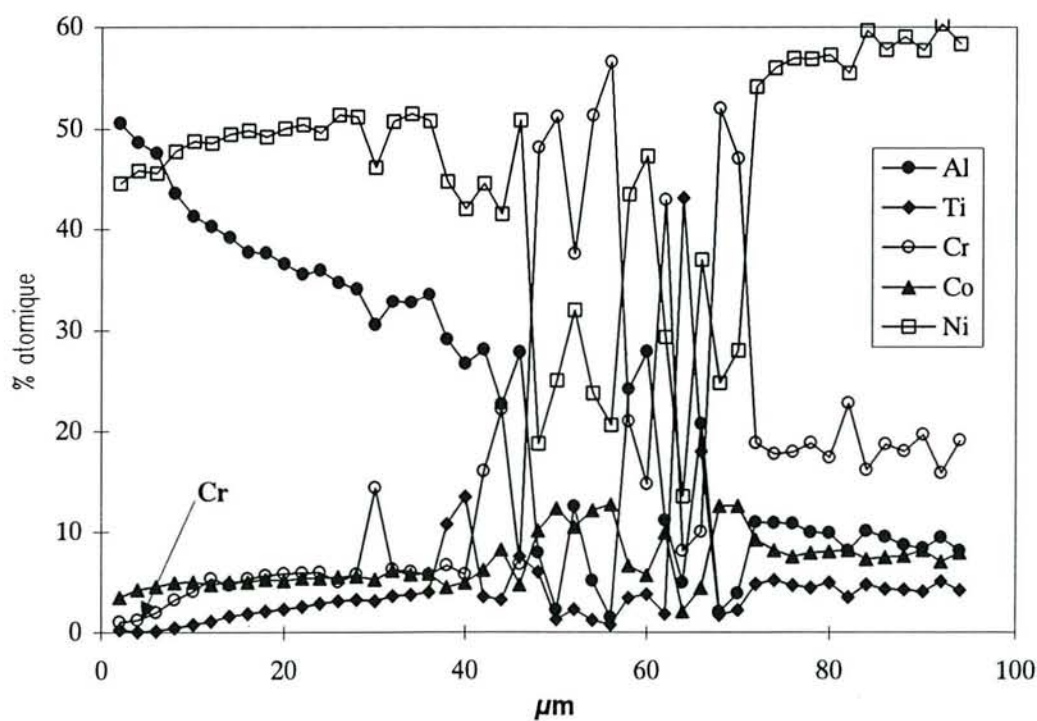


Figure V-22 : Revêtement obtenu sur un IN 738 cimenté en basse activité 16 heures à 1050°C sans prédépôt.

Un alliage préparé à partir de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ dans lequel nous avons ajouté 2% atomique de chrome a été testé en oxydation afin d'évaluer les modifications apportées sur les cinétiques d'oxydation de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ (Figure V-21).

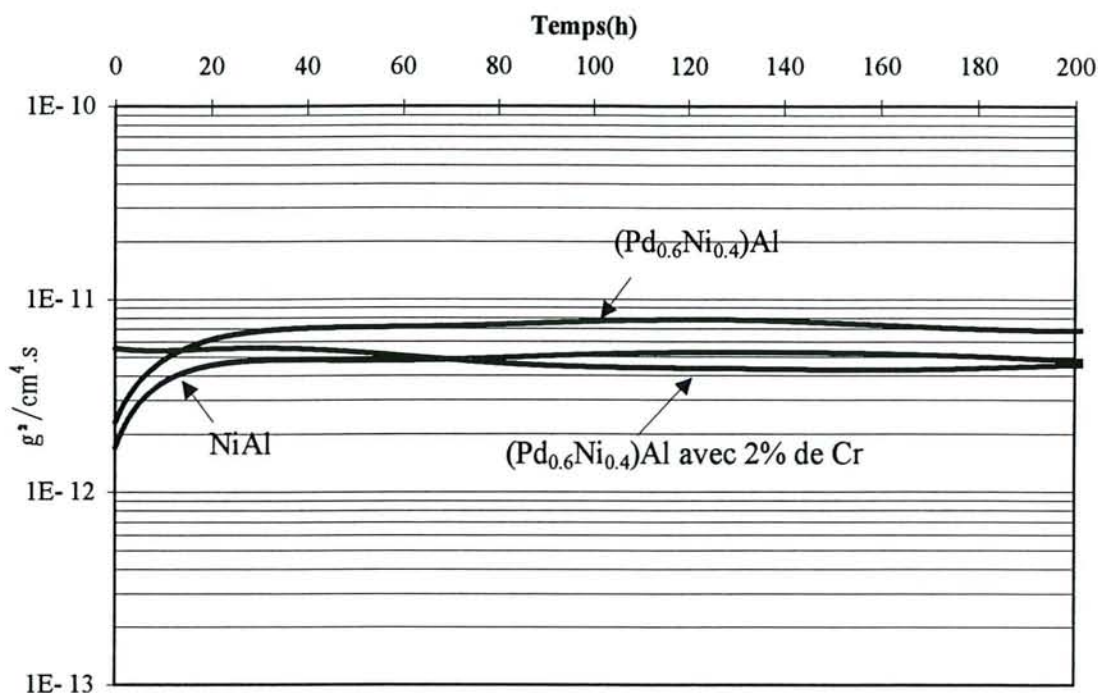


Figure V-23 : Influence du chrome sur l'évolution de la constante de vitesse parabolique instantanée à 1200°C.

L'effet le plus marquant est l'absence d'étape de transition qui, comme dans le cas de NiAl contenant du chrome, doit être attribué à la formation de nombreux sites de germination de l'alumine α . Celle-ci, aux longues durées d'oxydation, subit probablement une recristallisation entraînant une augmentation de la taille de grain. Il s'ensuit une légère diminution de la valeur de k_p , phénomène qui a déjà été observé par M.W. BRUMM et H.J. GRABKE [63] avec un alliage de type βNiAl contenant 34% atomique de chrome et par J. JEDLINSKY et col. [65] avec des revêtements de type NiAl modifiés par l'yttrium.

La morphologie de la couche d'oxyde formée en présence de chrome (Figure V-22) est très proche de celle de l'alumine obtenue sur la phase NiAl pure (Figure V-15). L'effet du palladium (présence de nombreuses circonvolutions) semble avoir disparu. Toutefois, après avoir retiré la couche d'oxyde, nous retrouvons en surface du substrat la présence de nombreuses zones d'ancrage (Figure V-23).

Figure V-24 : $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ avec 2% Cr oxydé 300h à 1200°C

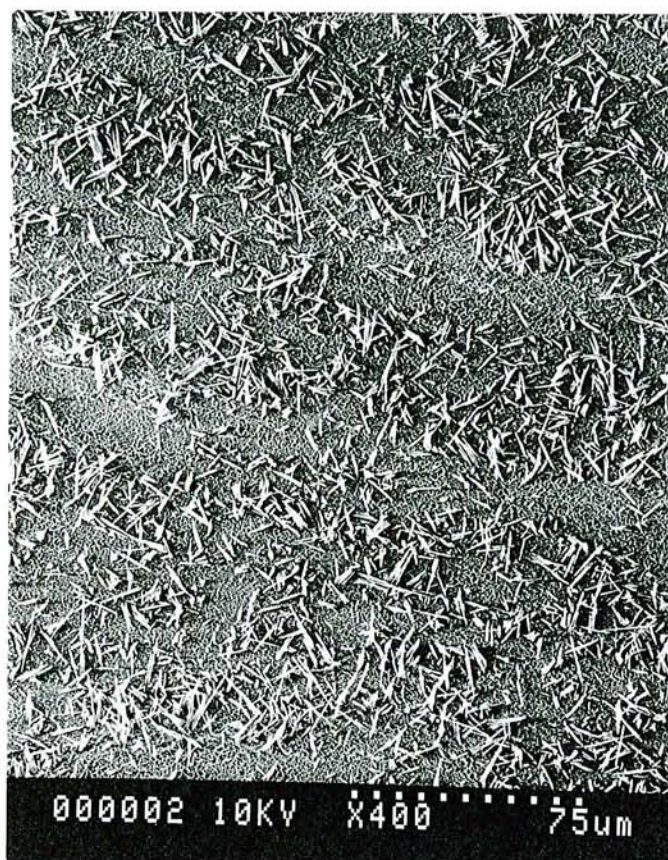


Figure V-25 : Surface du substrat $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ avec 2% Cr oxydé 300h à 1200°C après décollement de la couche d'oxyde.



V.4. ROLE JOUE PAR LE PALLADIUM DANS L'AMELIORATION DU COMPORTEMENT EN OXYDATION DES REVETEMENTS D'ALUMINIURES MODIFIES.

La formation d'une couche protectrice d' Al_2O_3 sur un alliage est le résultat non pas d'un seul mais d'une multitude de mécanismes qui se complètent et dans certains cas s'opposent. L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence du palladium sur certains de ces processus.

V.4.1. Modifications apportées sur la cinétique.

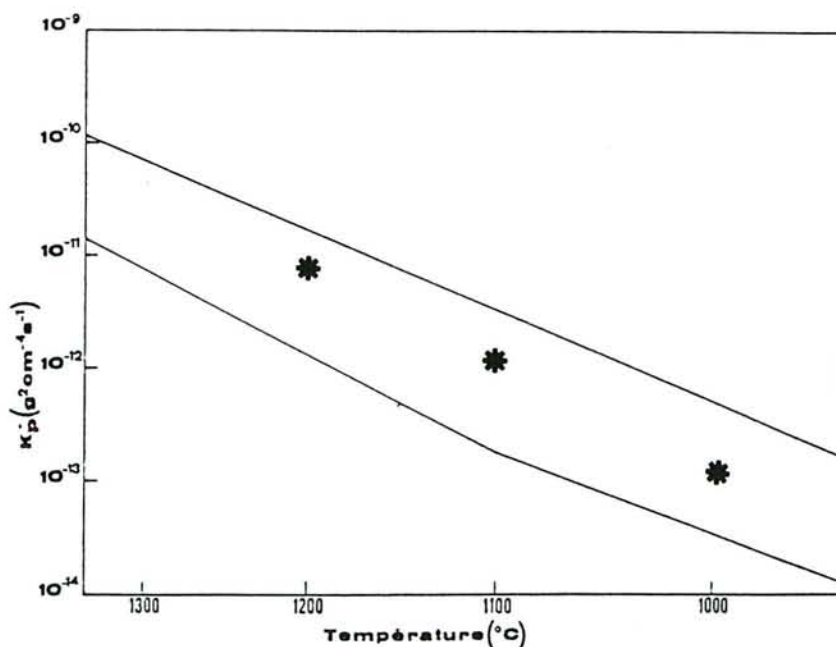
Bien que restant dans la fourchette des valeurs correspondant aux alliages alumine formeurs donnée par H.M. HINDAM et D.P. WHITTLE [66] (Figure V-26) les valeurs de constante parabolique mesurées montrent que le palladium accélère la cinétique de croissance de l'alumine α sur $\text{NiAl}\beta$. Cette modification doit être attribuée à la diminution de la taille des grains d'oxyde qui entraîne une multiplication du nombre de joints de grains et donc des chemins de diffusion. Il est en effet possible de relier la constante k_p à la taille des grains par la relation suivante [69,70]:

$$k_p = \frac{4\delta D_B}{r} \left(\frac{\Delta\mu_0}{RT} \right) \quad (\text{Eq. 6})$$

où δ correspond à la largeur des joints de grain, r au diamètre des grains, D_B au coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains et $\Delta\mu_0$ au potentiel chimique de l'oxygène.

Figure V-26 : Alliages Al_2O_3 formeurs [66]

* : présente étude



A. COSTANTINI [4] a déjà signalé cette évolution de taille en comparant ses mesures à celles de H.M. HINDAM et W.W. SMELTZER [56] réalisées sur NiAl pur (Figure V-27). Nous avons obtenu à 1200°C des résultats comparables. Cette modification n'est pas forcément néfaste puisque, comme l'ont écrit différents auteurs. [65, 71], la diminution de la taille de grain rend la couche d'oxyde plus plastique, donc moins fragile et en mesure de mieux se déformer et accommoder les contraintes notamment pendant les cyclages thermiques.

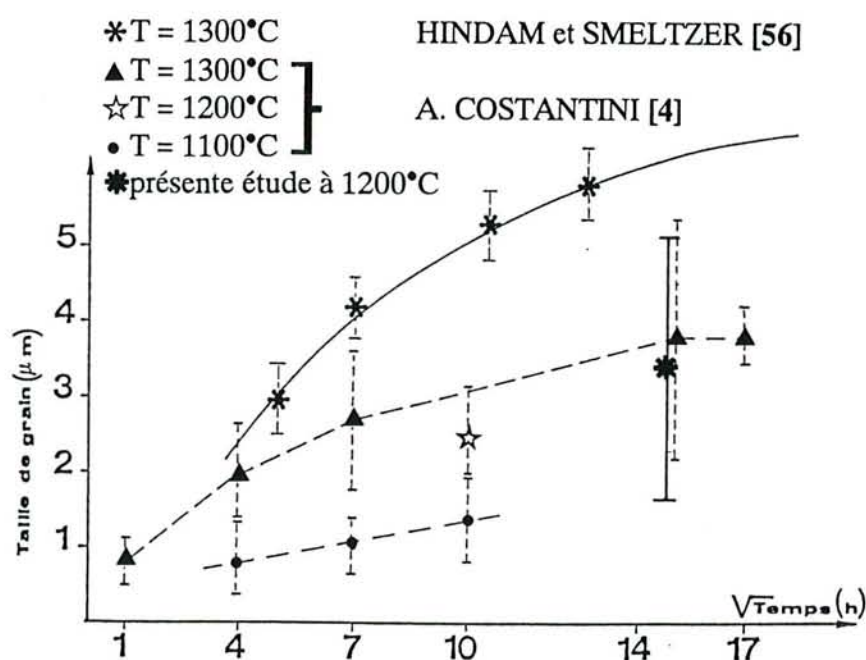


Figure V-27 : Oxydation isotherme de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$. Evolution de la taille de grain dans l'oxyde [56, 4].

Le changement le plus marquant apporté par le palladium sur la cinétique se situe toutefois lors des étapes initiales de formation de la couche d'alumine, principalement pour les températures inférieures à 1100°C. Ainsi à 1000°C, nous avons vu que k_p atteint une valeur d'équilibre correspondant à l'alumine α dix fois plus rapidement que dans le cas de NiAl pur. Comme seule cette forme cristalline de l'alumine protège de façon efficace contre l'oxydation, la limitation des étapes de transition durant lesquelles se forment les alumines γ et θ ne peut qu'améliorer le comportement en oxydation de ces alliages.

V.4.2. Croissance de la couche d'oxyde.

Dans le cas de NiAl, les résultats de E.W.A. YOUNG et J.H. DE WIT [67] indiquent qu'en dessous de 1100°C, la croissance de la couche d'oxyde est contrôlée par la diffusion prépondérante de l'aluminium en volume. Aux températures plus élevées, GOLIGHTLY et col. [72, 73] ont proposé dans le cas d'alliage FeCrAl un modèle faisant intervenir une diffusion

interne de l'oxygène aux joints de grains et externe de l'aluminium en volume. La croissance de l'oxyde résultant de ce dernier mécanisme, qui a par ailleurs été retenu par de nombreux auteurs [67, 74, 75] pour décrire l'oxydation de NiAl, se produit à la rencontre des deux flux de matière dans une zone interne de la couche protectrice. Celle-ci subit alors une extension latérale qui entraîne une augmentation des contraintes internes.

Leur relaxation peut alors s'effectuer par déformation de la couche d'oxyde et/ou par déformation de la surface métallique [76, 77, 78]. L'importance relative de ces deux mécanismes qui semblent se produire simultanément peut expliquer la différence de morphologie des alliages $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ et NiAl mis à nus après oxydation. Dans le cas de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$, le premier mode de relaxation paraît prépondérant puisque l'oxyde présente de nombreuses circonvolutions sur sa face externe, alors que sa face interne ainsi que la surface de l'alliage sont faiblement déformées.

Finalement, la plasticité de la couche d'oxyde, induite comme nous l'avons signalé précédemment par la diminution de sa taille de grain, lui permet d'accommoder au mieux les contraintes de croissance lui assurant ainsi une meilleure adhérence au substrat. Toutefois à 1200°C, même si le métal se déforme modérément, le nombre de points d'ancrage métal/oxyde reste insuffisant pour que l'adhérence de l'oxyde soit améliorée de manière sensible, comme c'est le cas aux plus basses températures (900°C) où elle est parfaite.

La croissance de la couche d'oxyde peut également être perturbée par la modification des processus de diffusion au sein de l'alliage. Nous avons vu au chapitre III que le palladium inverse le rapport des coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium à 1050°C pour des teneurs en aluminium légèrement inférieures à 50% atomique. Ceci nous permet de supposer, à condition que ce rapport soit conservé à toutes les températures, que la diffusion de l'aluminium vers la surface se fait plus rapidement en présence de palladium. Le mécanisme de formation de cavités décrit par M.W. BRUMM et H.J. GRABKE [63] serait donc moins actif dans ce cas. Les profils de concentration mesurés de la surface vers l'intérieur du substrat dans le cas de NiAl (Figure V-28) puis dans le cas de $(\text{Pd}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})\text{Al}$ (Figure V-29) confortent cette hypothèse. Il y a en effet, un appauvrissement en aluminium plus faible de la zone sous-jacente à l'oxyde en présence du platinoïde et l'activité en aluminium y reste donc plus élevée. En accord avec la loi de Hertz-Knudsen (Equation 5), la vitesse de vaporisation de l'aluminium qui est proportionnelle à son activité dans l'alliage, sera donc plus élevée et permettra ainsi un approvisionnement plus substantiel vers l'oxyde situé au-dessus des cavités.

Figure V-28 : Profil de concentration de la zone sous-jacente à l'oxyde dans NiAl oxydé 300 heures à 1200°C.

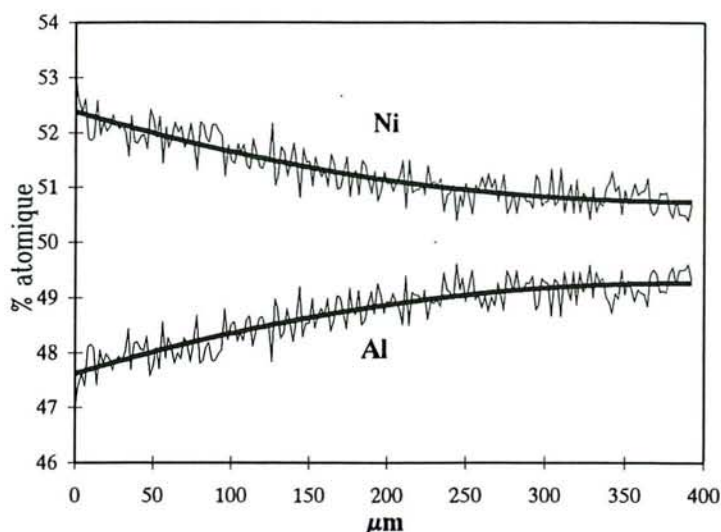
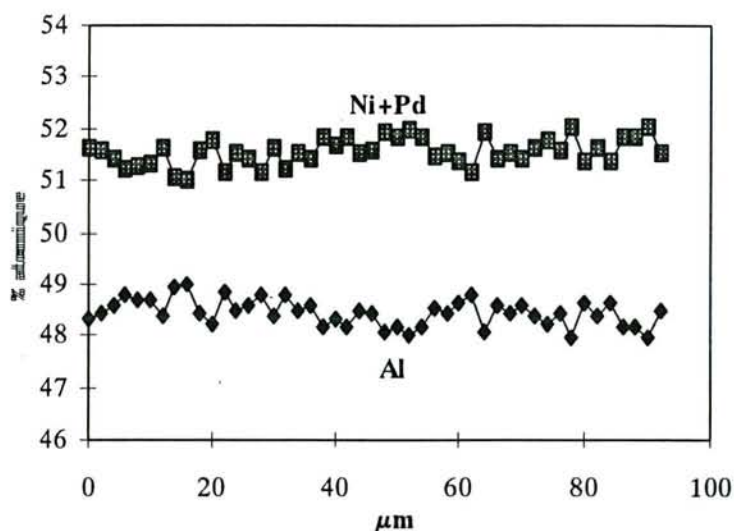


Figure V-29 : Profil de concentration de la zone sous-jacente à l'oxyde dans (Pd_{0.6}Ni_{0.4})Al oxydé 300 heures à 1200°C.



Cette dernière caractéristique est de première importance à basse température puisque M.W. BRUMM et H.J. GRABKE [63] ont calculé qu'à 900°C, la vitesse de vaporisation de l'aluminium était supérieure à sa vitesse de consommation pour un NiAl uniquement à partir d'une teneur en aluminium de 55% atomique. L'introduction de palladium dans la matrice β doit probablement diminuer cette concentration critique en aluminium en dessous de laquelle le transport en phase vapeur devient un phénomène limitant pour la formation de l'alumine. Ainsi, dans nos revêtements contenant moins de 55% atomique d'aluminium, cet effet bénéfique doit se manifester et contribuer à l'amélioration de leurs performances en oxydation à basses températures.

V.4.3. Amélioration du comportement en oxydation en présence de chrome.

Le chrome introduit dans l'alliage βNiAl , même en faible concentration, induit une modification de la germination de la couche d'oxyde. En augmentant le nombre de germes d'alumine α son action se traduit à 1200°C par une élimination des étapes de transitions ou tout au moins par une forte réduction de leur durée.

Les mécanismes d'oxydation associés aux étapes ultérieures sont probablement également modifiés comme l'atteste la morphologie de la couche d'oxyde qui perd son aspect plissé en surface. Malheureusement, dans l'état actuel de nos connaissances, nous n'avons pas pu déterminer le ou les mécanismes exacts de l'oxydation.

Quoiqu'il en soit, la présence du chrome dans les revêtements est incontestablement liée à celle du palladium, mais il subsiste un doute sur son origine. En effet, dans le système étudié, il existe deux sources possibles d'approvisionnement :

- le ciment qui, comme nous l'avons vu au cours du chapitre IV, en contient une quantité non négligeable,
- le substrat en superalliage base nickel.

S'il s'avérait que ce dernier soit le pourvoyeur principal de chrome, il pourrait alors être judicieux d'employer des alliages riches en cet élément.

**VI. ETUDE DE L'OXYDATION ET DE LA
CORROSION A HAUTE TEMPERATURE DE
REVÊTEMENTS D'ALUMINIURES
MODIFIES**

VI.1. INTRODUCTION.

Nous avons pu tester la résistance des revêtements d'aluminiures modifiés par le palladium, dans le cadre d'une étude portant sur les revêtements d'aluminiures modifiés, menée à l'initiative de la Communauté Européenne (programme COST 501 ¹, Work Package 7B). Le but de ce programme était de rechercher quels prédépôts appliqués avant aluminisation seraient susceptibles de concurrencer le platine, tout en étant si possible moins coûteux.

Les différents prédépôts faisant l'objet de ce travail étaient l'yttrium, le platine et le palladium. Les deux premiers étaient réalisés par PVD, associés au nickel, le second par nos soins.

Les deux alliages retenus pour cette étude étaient le René 80, alliage équiaxe à teneur élevée en chrome et le SRR 99 alliage monocristallin d'origine ROLLS ROYCE, à teneur faible en chrome. La composition de ces deux alliages est donnée au tableau I-3 du chapitre I.

Les essais de corrosion et d'oxydation ont été réalisés à l'aide du banc brûleur de la Sté TURBOMECA, dont la description figure au § I.3.2.

¹ COST : European Cooperation in The Field of Science and Technology

VI.2. REALISATION DES PREDEPÔTS D'ALLIAGES Pd-Ni

Le programme initialement proposé prévoyait la réalisation de prédépôts d'alliage palladium–nickel par voie chimique. Une première série d'essais a donc été entreprise dans ce sens, sur les deux alliages sélectionnés par le groupe WP 7B. Les résultats s'étant avérés décevants en terme d'adhérence du dépôt, il a été décidé de procéder à la réalisation de tous les prétraitements par voie électrolytique, tout en recherchant les causes des problèmes rencontrés avec le procédé de dépôt par voie chimique.

VI.2.1. Dépôts d'alliages palladium–nickel par voie électrochimique.

Comme indiqué précédemment (§ II.3.3), le dépôt d'alliage palladium–nickel est réalisable électrolytiquement en une seule étape, à partir d'une solution contenant les sels des deux métaux à déposer (bain CMP – ENGELHARD "Pallnic" aéronautique). Le bain utilisé pour ces prédépôts n'est pas additionné d'acide borique.

Son utilisation est facile, et l'observation des dépôts réalisés sur des pièces de forme complexe montre que la géométrie a peu d'influence sur l'épaisseur du revêtement et sur sa composition (80% Pd en masse, pour une densité de courant comprise entre 1 et 2 A/dm²). Le paramètre le plus délicat à maîtriser est toutefois l'accrochage du dépôt.

VI.2.2. Résultats.

Les échantillons d'alliages SRR 99 et RENE 80 traités dans les conditions qui viennent d'être décrites, puis aluminisés par les procédés de basse (APVS) et haute (HA) activité en aluminium, ont été contrôlés au microscope métallographique et à la microsonde, par nos soins et par ROLLS ROYCE².

Les micrographies réalisées par ROLLS ROYCE sont reproduites sur les figures VI–1 à VI–4. Elles montrent que les revêtements paraissent parfaitement couvrants, et présentent une différence de structure entre la zone superficielle et la zone de diffusion. La teneur élevée du palladium en zone externe, semble conférer à cette dernière une résistance particulière à l'attaque par le réactif de MARBLE³.

² ROLLS ROYCE PLC – Derby – UK

³ Réactif de MARBLE : CuSO₄

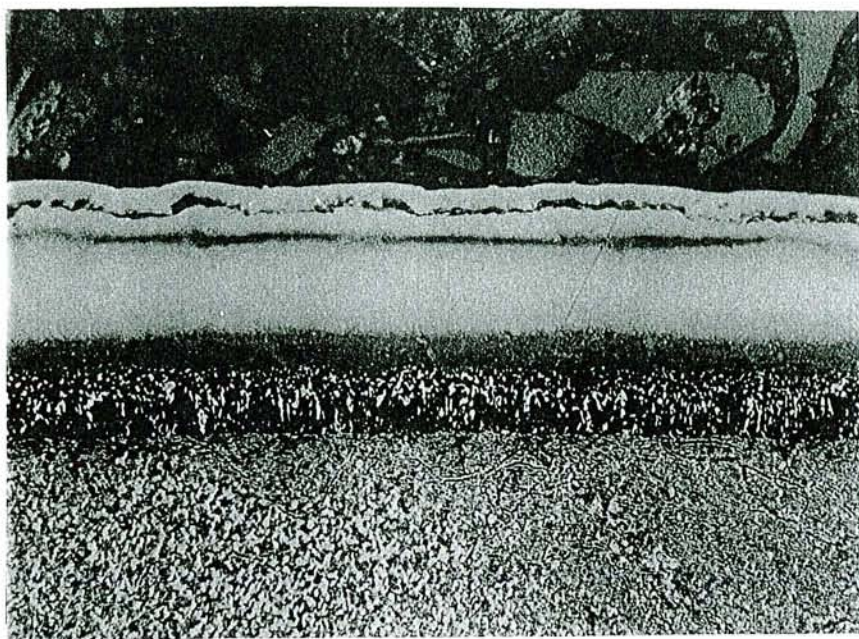


Figure VI-1 : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium sur SRR 99
x 500

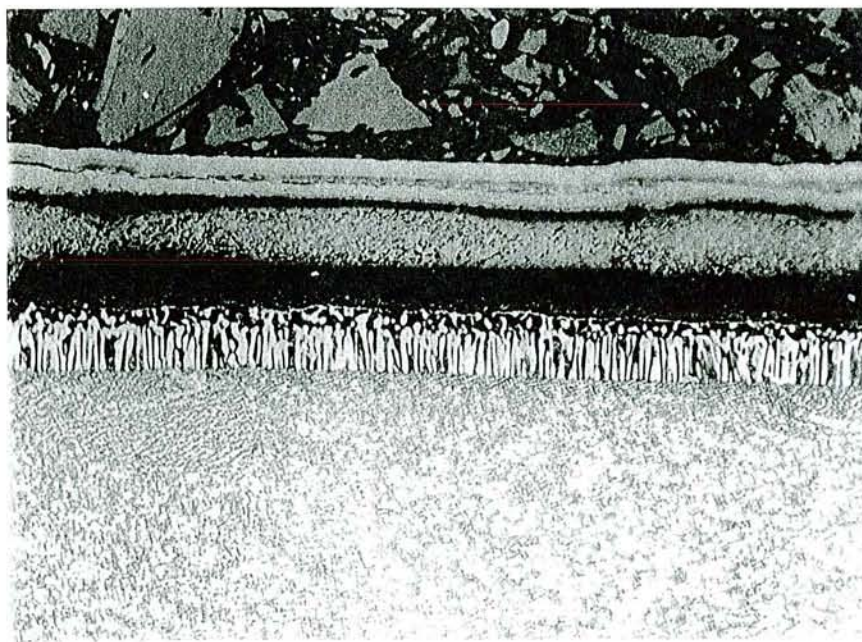


Figure VI-2 : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium sur René 80
x 500

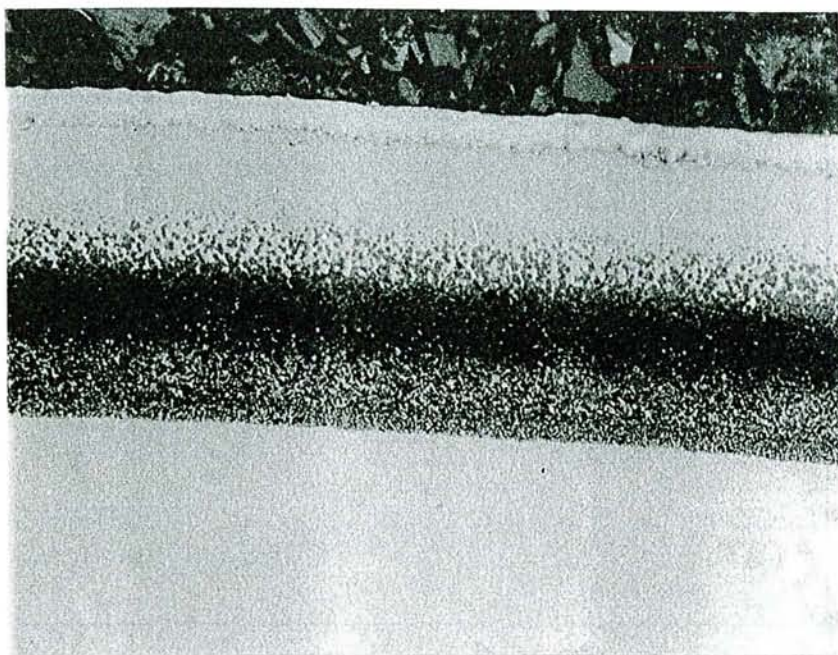


Figure VI-3 : Cémentation haute activité après prédépôt de palladium sur SRR 99
x 500

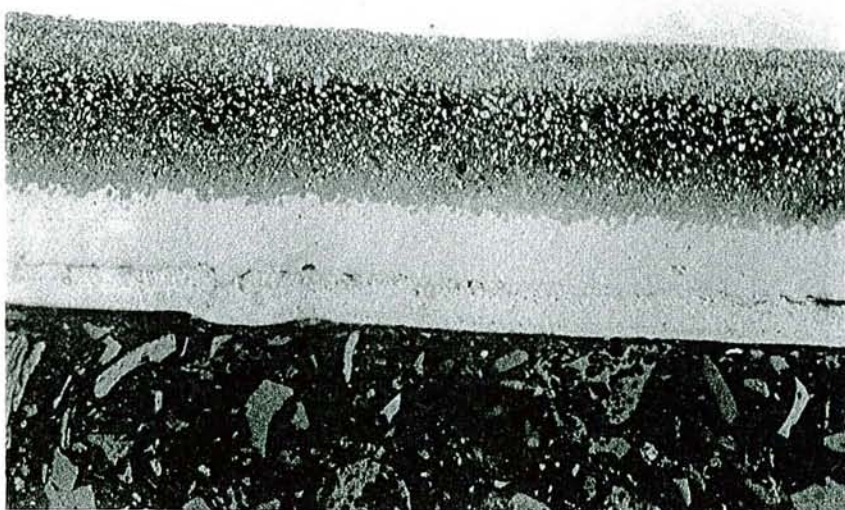


Figure VI-4 : Cémentation haute activité après prédépôt de palladium sur René 80
x 500

Les analyses microsonde de ces revêtements révèlent une distribution sensiblement normale des principaux éléments. Les figures 5 et 6 montrent les résultats obtenus dans le cas

Les analyses microsonde de ces revêtements révèlent une distribution sensiblement normale des principaux éléments. Les figures 5 et 6 montrent les résultats obtenus dans le cas des traitements APVS sur les deux alliages. Le titre massique maximal du palladium est de 20% en surface, soit un peu en dessous des valeurs qui sont admises pour les procédés de cémentation en phase vapeur. Cette faible teneur s'explique par la température de traitement élevée qui a été retenue par la SNECMA pour ces premiers essais (1100°C). La diffusion des éléments du substrat et en effet très rapide à cette température comme nous l'avons vu au § IV.3.1. Les séries destinées aux tests en banc de combustion ont été cémentées à plus basse température, ce qui a permis de retrouver des valeurs nominales.

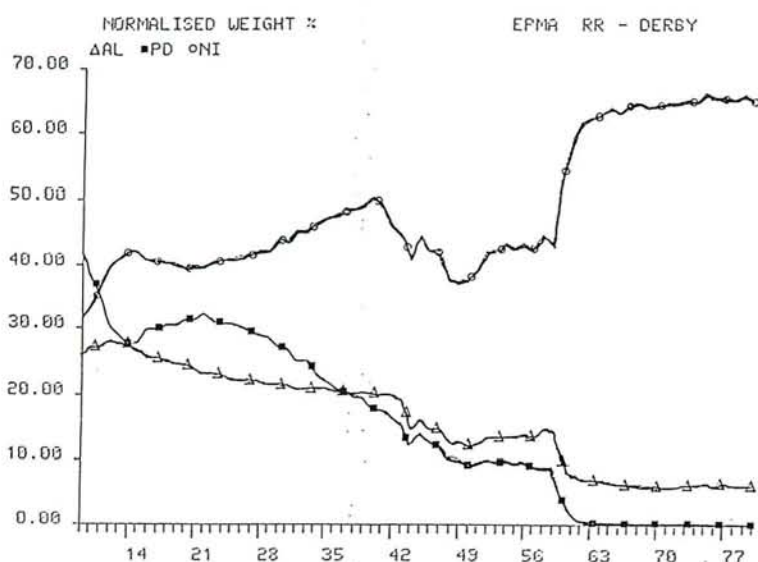


Figure VI-5 : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium sur SRR 99

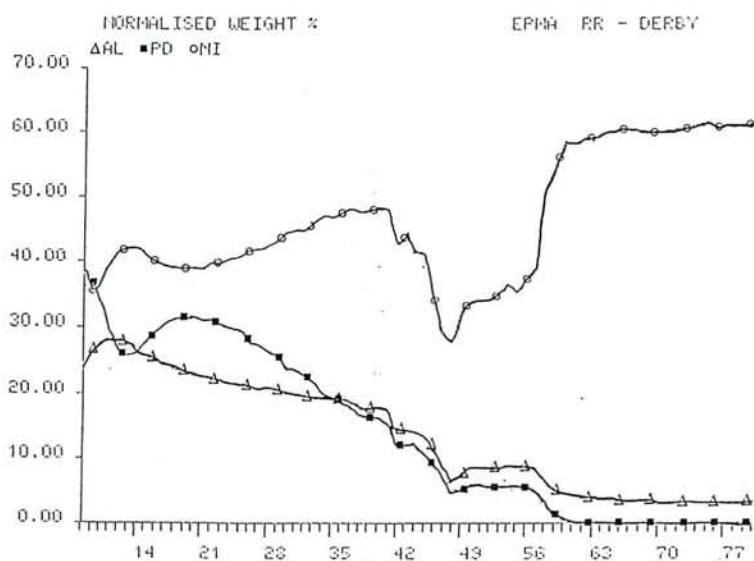


Figure VI-6 : Cémentation basse activité après prédépôt de palladium sur René 80

Les échantillons cimentés par le procédé de haute activité en aluminium ont une teneur superficielle en palladium identique dans le cas de l'alliage SRR 99, légèrement supérieure dans le cas du RENE 80 (50 %massique) (figures 7 et 8).

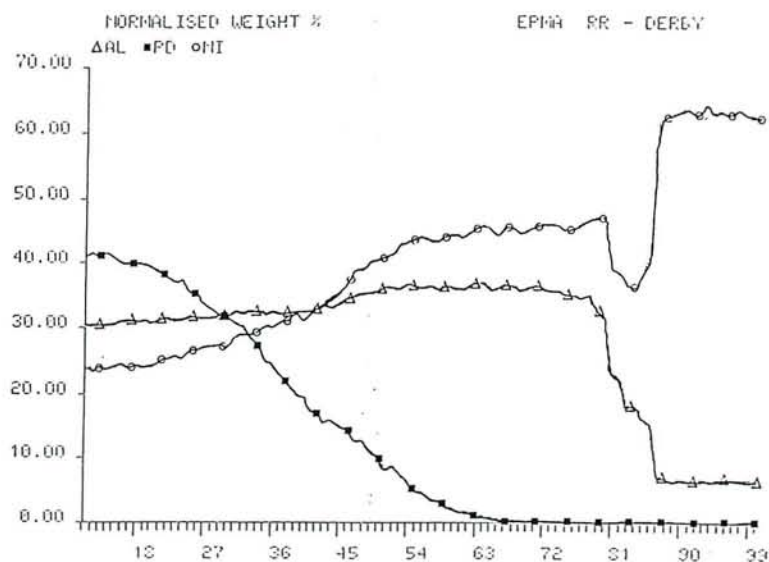


Figure VI-7 : Cémentation haute activité après prédépôt de palladium sur SRR 99

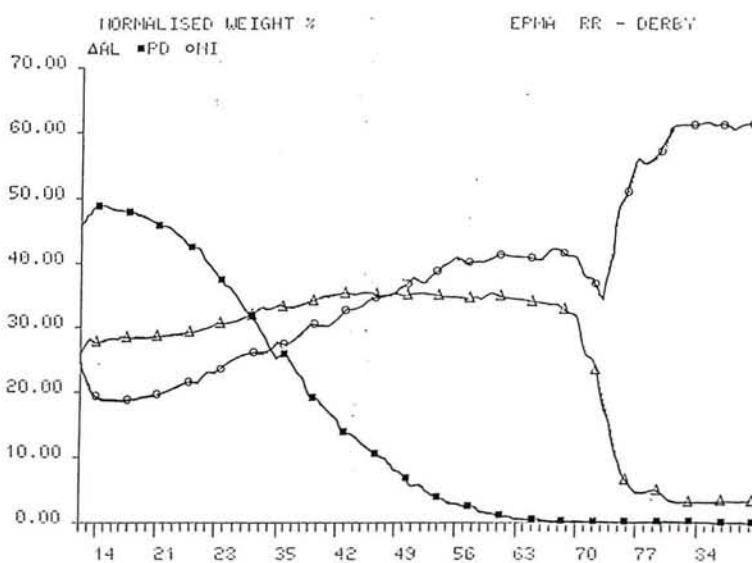


Figure VI-8 : Cémentation haute activité après prédépôt de palladium sur René 80

VI.3. OBSERVATION DES ECHANTILLONS TESTES EN BRÛLEUR

Les échantillons testés en brûleur par TURBOMECA ont été examinés en vue de déterminer l'évolution des revêtements consécutive à l'oxydation à 1100°C et à la corrosion à 900°C.

Ont ainsi été étudiés:

- les aluminures modifiés par le palladium, l'Yttrium, le platine,
- le revêtement RT 22 ainsi que des revêtements d'aluminures simples, à titre de références.

Les échantillons ont été retirés du banc au fur et à mesure de l'apparition d'une corrosion visible à l'oeil nu. Les durées correspondantes, ainsi que la diminution de section dans leur partie supérieure, sont indiquées au tableaux I et II.

En ce qui concerne les échantillons traités par prédépôt d'alliage PdNi avant aluminisation, une première série d'essais a été effectuée dans des conditions de préparation de surface qui n'ont pas donné toute satisfaction du point de vue de l'adhérence, comme mentionné ci-dessus. Tous les échantillons de l'alliage RENE 80 ont été traités de la sorte. Dans le cas de l'alliage SRR 99, seuls les échantillons répertoriés " Lot N° 1 " correspondent à cette première série d'essais. Les traitements correspondant au " Lot N° 2 " ont été réalisés dans les conditions définies en concertation avec TURBOMECA (cf § I.2.1.).

VI.3.1. Préparation des sections polies.

Toutes les éprouvettes ont été sectionnées dans une zone représentative de leur aspect général. Nous nous sommes ainsi efforcés de choisir des sections comportant une partie de revêtement saine et une autre affectée par la corrosion (Figure VI-9) .

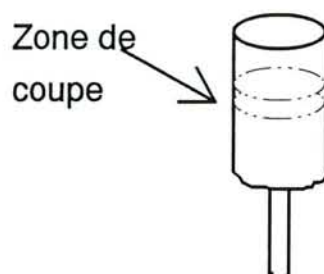


Figure VI-9 : Zone observée des éprouvettes.

Les sections polies ont été préparées selon le mode opératoire décrit dans le § I.4.2.

Alliage	Revêtement	Nombre de cycles	Variation de diamètre
RENE 80	Pd/Ni + APVS	100	–
		1005	+20
	Pd/Ni + HA	100	–
		868	+30
	Y + HA	255	–
		400	–580
	Pt + HA	1005	+30
		1123	–670
	RT 22	1005	+50
		1260	+50
SRR 99	Pd/Ni + APVS (lot 1)	100	–
		–	–
	Pd/Ni + APVS (lot 2)	400	–100
		700	–180
	Pd/Ni + HA (lot 1)	100	–
		–	–
	Pd/Ni + HA (lot 2)	400	–370
		1005	–140
	Y + HA	255	–
		400	–160
	Pt + HA	650	–130
		1005	–60
	RT 22	1005	0
		1110	0
	SRR 99 nu	285	–
	HA	285	–
	SJ	378	–
		400	–210
	Pd/Ni + SJ	400	–70
		700	–660

Tableau VI-1 : Alliages testés en oxydation à 1100°C

Alliage	Revêtement	Nombre de cycles	Initiation corrosion (nombre de cycles)
RENE 80	Pd/Ni + APVS	100	50
		997	>997
	Pd/Ni + HA	650	140
		660	392
	Y + HA	100	33
		400	140
	Pt + HA	145	50
		537	260
	RT 22	506	506
		1021	381
SRR 99	Pd/Ni + APVS (lot 1)	270	40
		348	230
	Pd/Ni + APVS (lot 2)	260	40
		530	350
	Pd/Ni + HA (lot 1)	100	33
		260	126
	Pd/Ni + HA (lot 2)	415	126
		530	290
	Y + HA	100	33
		400	132
	Pt + HA	285	263
		660	370
	RT 22	506	506
		1021	1000
	SRR 99 nu	175	130
	APVS	263	230
	HA	228	175
	SJ	545	228
	Pd/Ni + SJ	760	760
		1051	1000

Tableau VI-1 : Alliages testés en corrosion à 900°C

VI.3.2. TESTS EN OXYDATION (1100°C).

VI.3.2.1. Alliage RENE 80.

La figure 10 montre l'aspect des éprouvettes après qu'elles aient été retirées du banc. N'y figurent toutefois pas les clichés de deux échantillons revêtus d'aluminures modifiés par le palladium, oxydés pendant 100 heures à 1100°C, mais qui ont néanmoins fait l'objet d'examens métallographiques.

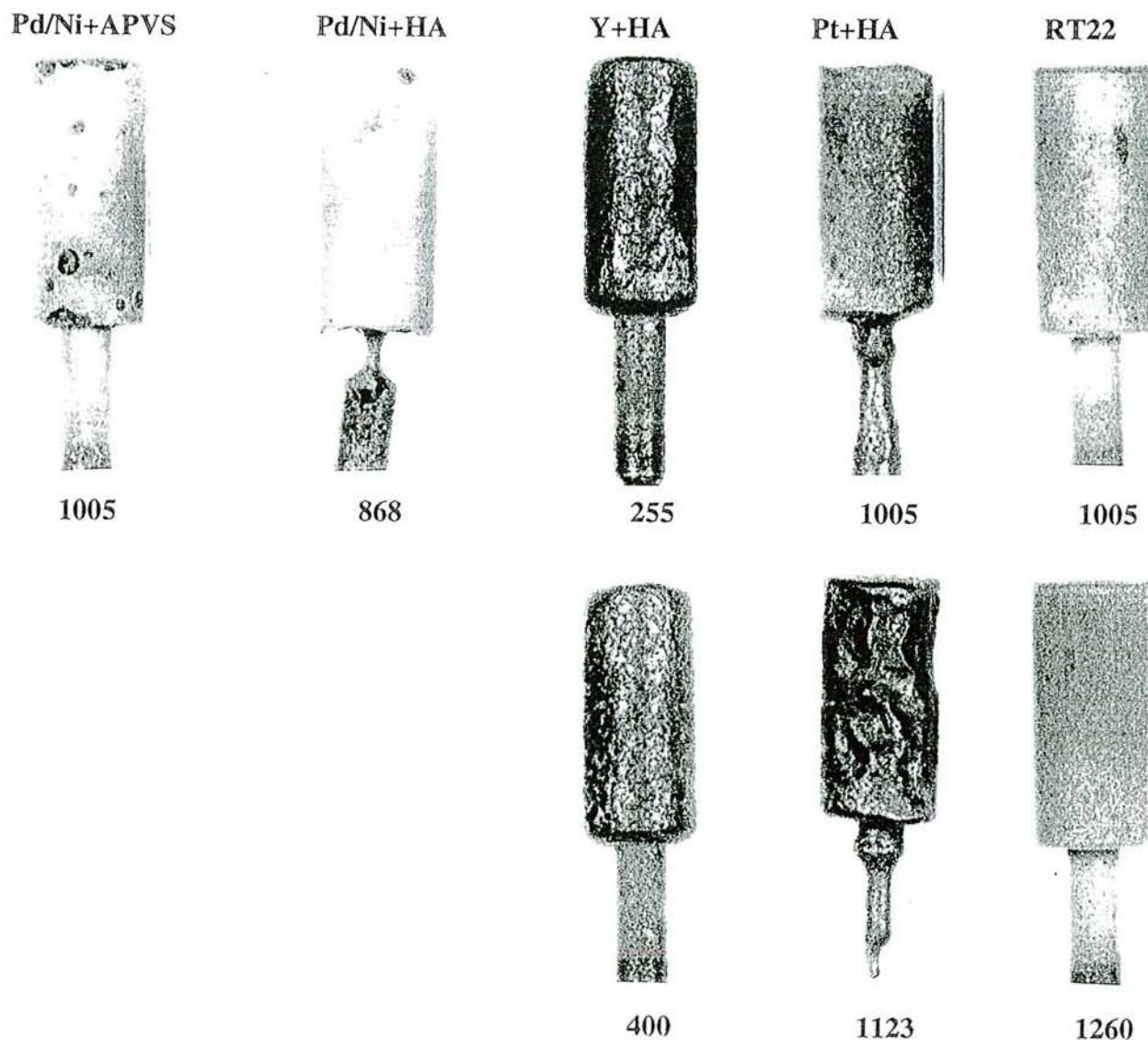


Figure VI-10 : Eprouvtes après test d'oxydation à 1100°C.
Revêtement et nombre de cycles

Revêtements d'aluminiures modifiés par l'Yttrium (YHA)

La destruction rapide des échantillons montre que le traitement préalable de dépôt d'yttrium n'apporte aucune amélioration du point de vue de la résistance à l'oxydation haute température. L'examen métallographique des coupes correspondantes montre une consommation rapide de l'aluminium, comme dans le cas des revêtements d'aluminiures simples. L'yttrium n'étant pas décelé par l'analyse microsonde, on peut émettre l'hypothèse que lors du traitement de cémentation de haute activité, la zone superficielle contenant cet élément s'est desquamée.

Revêtements d'aluminures modifiés par le palladium

Pd/Ni + APVS

Sur l'un des échantillons étudiés, la corrosion débute dès 50 cycles, mais dans des zones où le revêtement présentait des défauts. Cette durée très courte n'est donc pas représentative du comportement global des revêtements, dont l'examen a été poursuivi jusqu'à plus de 1000 cycles.

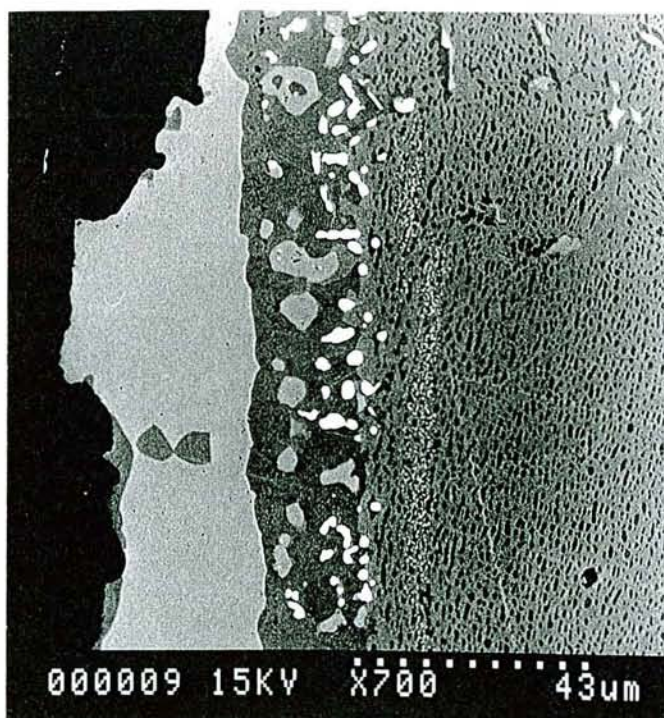


Figure VI-11 : RENE 80 – Pd/Ni APVS – Oxydation de 100 cycles.

L'examen de l'échantillon corrodé durant 100 cycles ne révèle pas d'attaque très importante, hormis au niveau de la zone où s'est développée une corrosion localisée. La figure 11 montre l'aspect du revêtement sur une zone représentative des observations faites sur une section complète de l'échantillon. On y remarque la présence de deux couches:

- la première, en surface, où sont présentes d'assez nombreuses piqûres, qui atteignent généralement la limite inférieure de la couche, est constituée principalement de β (Pd, Ni) Al, avec quelques précipités de la phase γ' ,
- la seconde, côté alliage, correspond à la zone de diffusion. Elle est constituée d'une matrice de phase γ' contenant de nombreux précipités de phases riches en tungstène, molybdène et chrome.

L'observation de l'échantillon qui a tenu 1005 cycles montre la présence de quelques piqûres en surface. La micrographie de la figure VI-12 et les spectres qui lui sont associés, indiquent que l'évolution du revêtement est bien évidemment plus importante que celle observée dans le cas d'essais de courte durée.

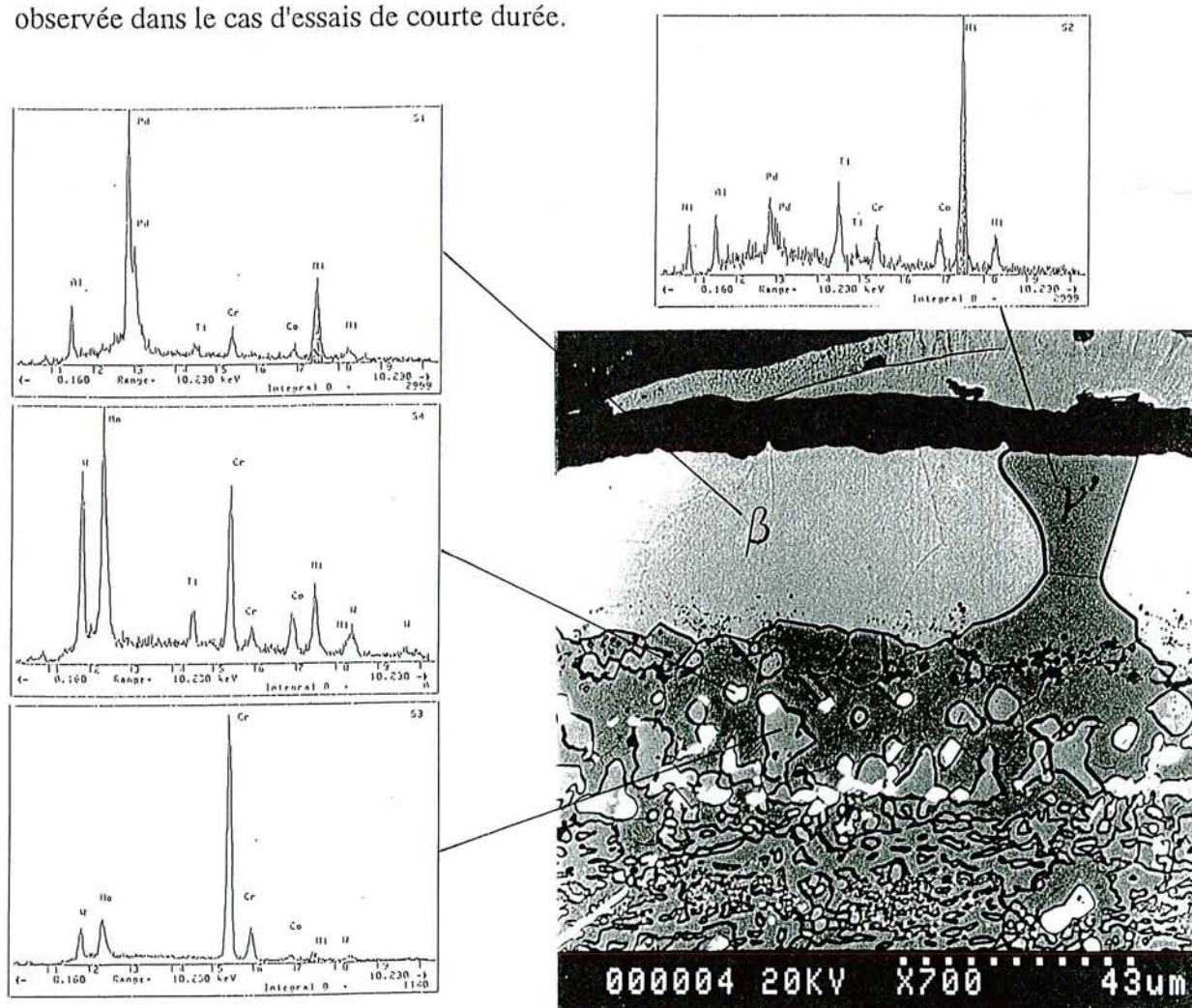


Figure VI-12 : RENE 80 – Pd/Ni APVS – Oxidation de 1005 cycles.

La couche superficielle, riche en palladium, est constituée d'aluminiure β sous-stoechiométrique avec de gros précipités de la phase γ' connectés à la couche de diffusion. Comme dans le cas des essais de plus courte durée, cette dernière est constituée de phase γ' contenant des précipités riches en W, Mo, et Cr. On note également la présence d'un liseré de phase γ' sous la couche d'oxyde.

La figure VI-13 montre un détail de la section métallographique précédente au niveau de la couche superficielle, constituée d'alumine. On remarque que l'accrochage de l'oxyde semble satisfaisant, mais que le joint de grains entre les phases β et γ' est marqué par une importante fissuration qui contribue sans doute à dégrader les performances en oxydation.

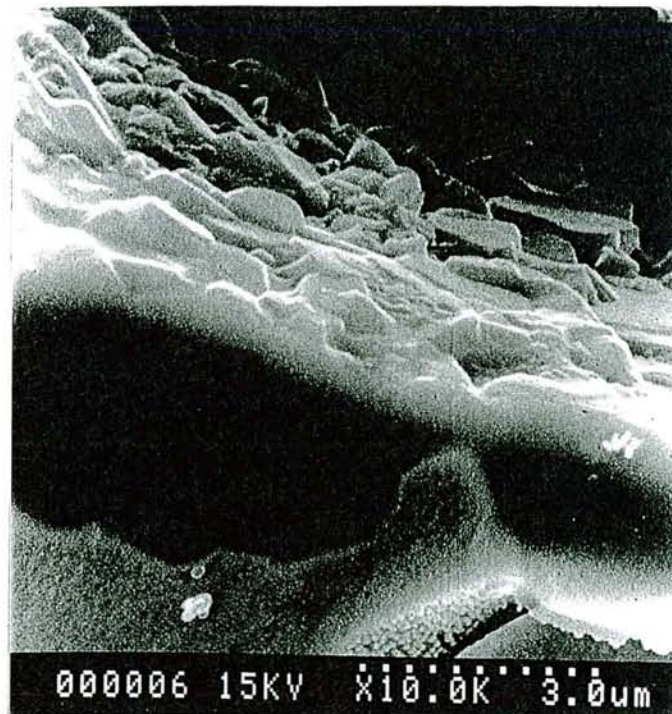


Figure VI-13 : Détail de la figure VI-12. Contact alumine-alliage.

D'une manière générale, on peut dire que l'évolution du revêtement est conforme au schéma classique de l'oxydation des aluminiures, avec une consommation progressive de l'aluminium qui entraîne une augmentation corrélative de la fraction volumique de la phase γ' au détriment de la phase β .

Pd/Ni HA

La figure VI-14 montre la vue d'ensemble de l'échantillon corrodé pendant 100 cycles, qui semble avoir été peu attaqué, tout comme l'échantillon Pd/Ni APVS ayant subi le même traitement 100 cycles. Les micrographies des figures VI-15 et VI-16 montrent encore une fois la présence de deux couches, celle située à l'extérieur étant cette fois-ci plus épaisse (comparativement à la couche de diffusion), que dans le cas du traitement APVS.

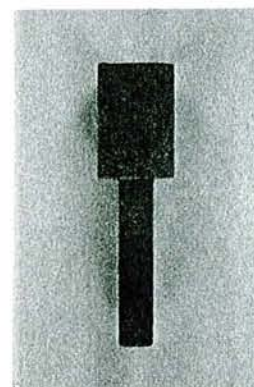


Figure VI-14

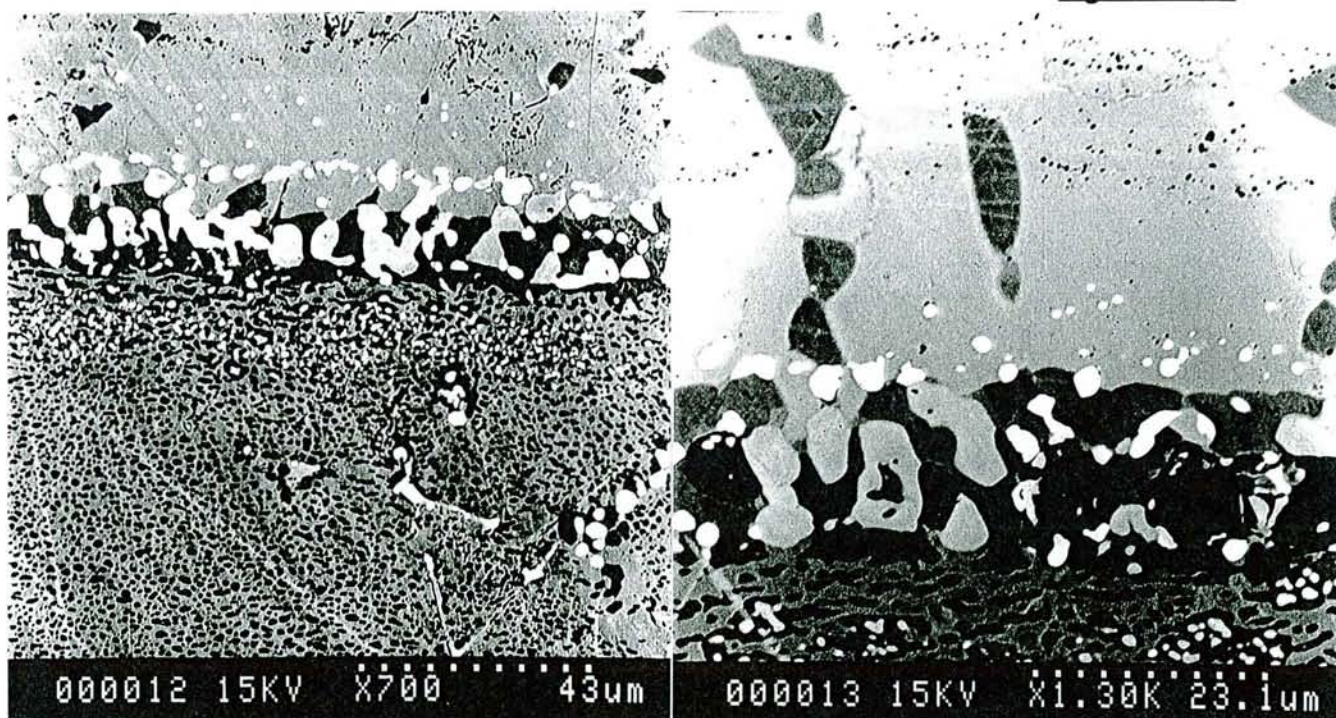


Figure VI-15 :

Figure VI-16 :

RENE 80 – Pd/Ni HA – Oxydation de 100 cycles

Le revêtement semble donc avoir été assez peu affecté par l'oxydation ce qui paraît normal, compte tenu de la faible durée d'oxydation. On observe toutefois la présence de quelques précipités d'aluminiure γ' dans la couche externe, comme dans le cas de l'échantillon APVS 100 h. La formation de ces précipités résulte vraisemblablement d'une consommation limitée d'aluminium, par suite de l'oxydation.

L'examen de l'échantillon qui a subi 868 cycles montre la présence de nombreuses piqûres, à côté de zones ayant subi peu d'altérations, comme celle représentée à la figure VI-17. Dans ces endroits, on remarque toutefois que la couche externe paraît beaucoup plus

affectée par l'oxydation que ne l'était celle de l'échantillon APVS de durée sensiblement équivalente, puisque la phase β n'est plus présente que sous forme d'îlots dispersés au sein d'une matrice γ' . Le palladium se répartit entre β et γ' avec des titres atomiques égaux respectivement à 30% et 5% environ (figure 18: gradients microsonde).

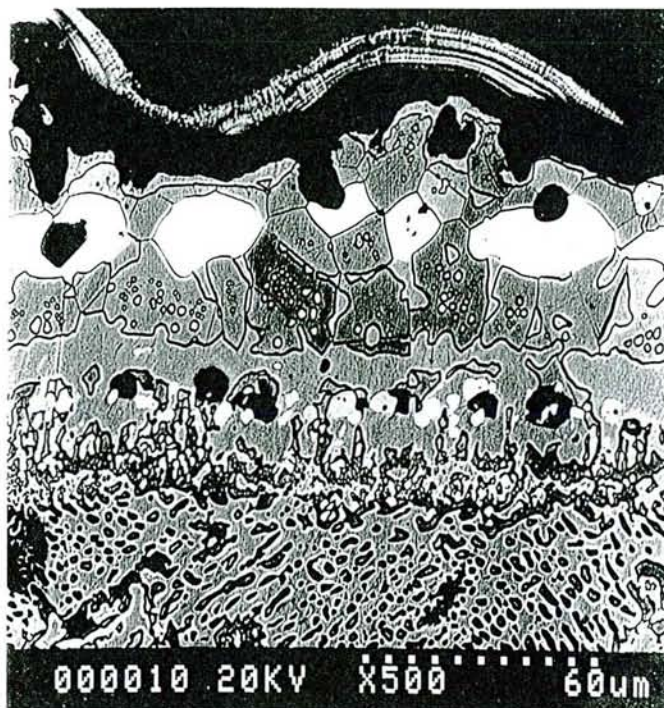


Figure VI-17 : Surface en coupe après une oxydation de 868 cycles.

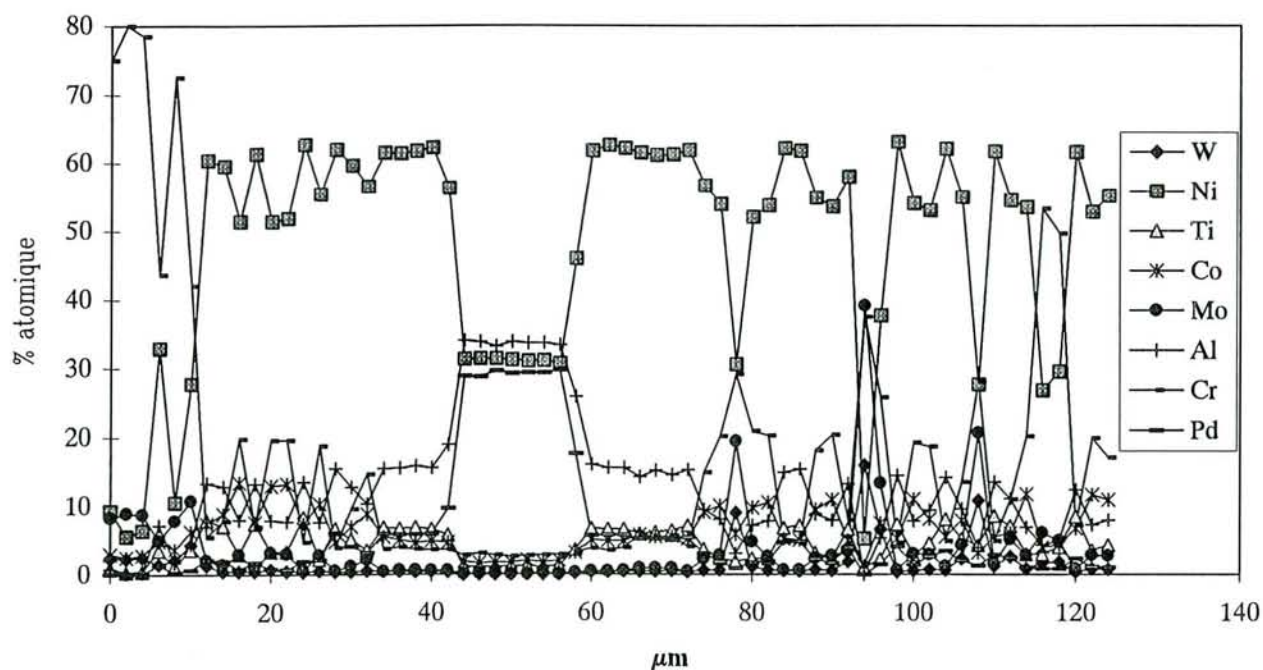


Figure VI-18 : RENE 80 - Pd/Ni HA - Oxydation de 868 cycles

La zone de diffusion est constituée d'une matrice gamma, contenant des précipités de composés réfractaires du même type que ceux mentionnés précédemment à propos des échantillons Pd/APVS.

Au vu de l'examen des zones saines des échantillons retirés après 100 heures d'essais, l'altération des revêtement d'aluminiures modifiés par le palladium est minime et aurait dû permettre une tenue nettement meilleure que celle observée. Les performances médiocres observées sont le fait d'attaques localisées, bien souvent visibles à l'oeil nu et correspondant à des défauts d'adhérence du prédépôt de palladium (échantillons du lot N°1).

Le fait que deux éprouvettes aient pu résister 1005 cycles (APVS) et 868 cycles (HA) montre toutefois que le prédépôt de palladium peut améliorer sensiblement la résistance à l'oxydation, lorsqu'il est suffisamment adhérent. Si l'on se réfère aux résultats des analyses à la microsonde, on peut par ailleurs remarquer que l'échantillon aluminisé HA a subi des altérations visiblement plus importantes que l'échantillon Pd/Ni APVS, qui a par ailleurs résisté plus longtemps (1005 cycles contre 868). La consommation de l'aluminium est en effet notablement plus importante dans le cas du traitement de haute activité, puisque la phase β a pratiquement disparu de la couche externe, et que la zone de diffusion est constituée majoritairement de la phase γ et non plus de γ' .

Revêtements d'aluminiures modifiés par le platine

D'une façon générale, le comportement des revêtements d'aluminiures modifiés par le platine est très satisfaisant, puisque tous les échantillons ont résisté au moins jusqu'à 1000 cycles. Seuls des échantillons ayant subi des tests de longue durée ont donc pu être examinés. Compte tenu des grandes similitudes de comportement entre les revêtements réalisés dans le cadre du programme COST et les protections de référence (RT22), seules ces dernières seront considérées ici.

Revêtement RT22 (référence)

La figure VI-10 montre l'aspect visuel des deux échantillons testés, qui ont résisté respectivement 1005 et 1260 cycles. Aucune dégradation n'est visible, ce que confirme l'examen des sections métallographiques. Les figures VI-19 et VI-20 donnent une idée de l'aspect général du revêtement, dont une partie de la couche externe a subi une oxydation sensiblement uniforme. Celle-ci a conduit à la disparition des précipités d'aluminiure de

platine, puisque la zone externe est constituée de phase γ contenant environ 20 % de platine et 6 % d'aluminium (figure VI-21).

Figure VI-19 : Revêtement RT22
Oxydation de 1005 cycles.
(x437)

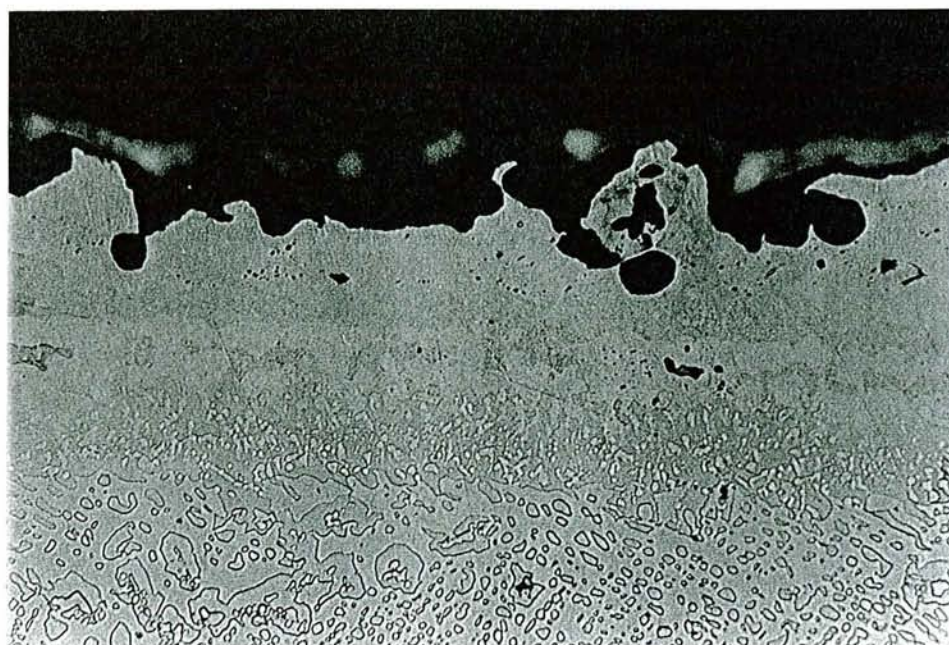
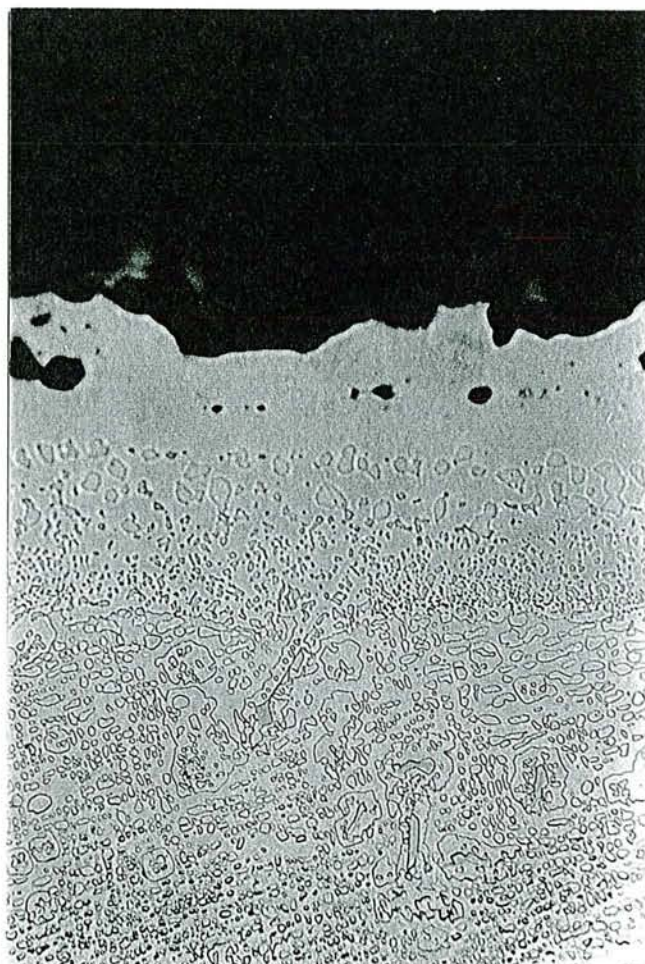


Figure VI-20 : Revêtement RT22 Oxydation de 1260 cycles (x437).

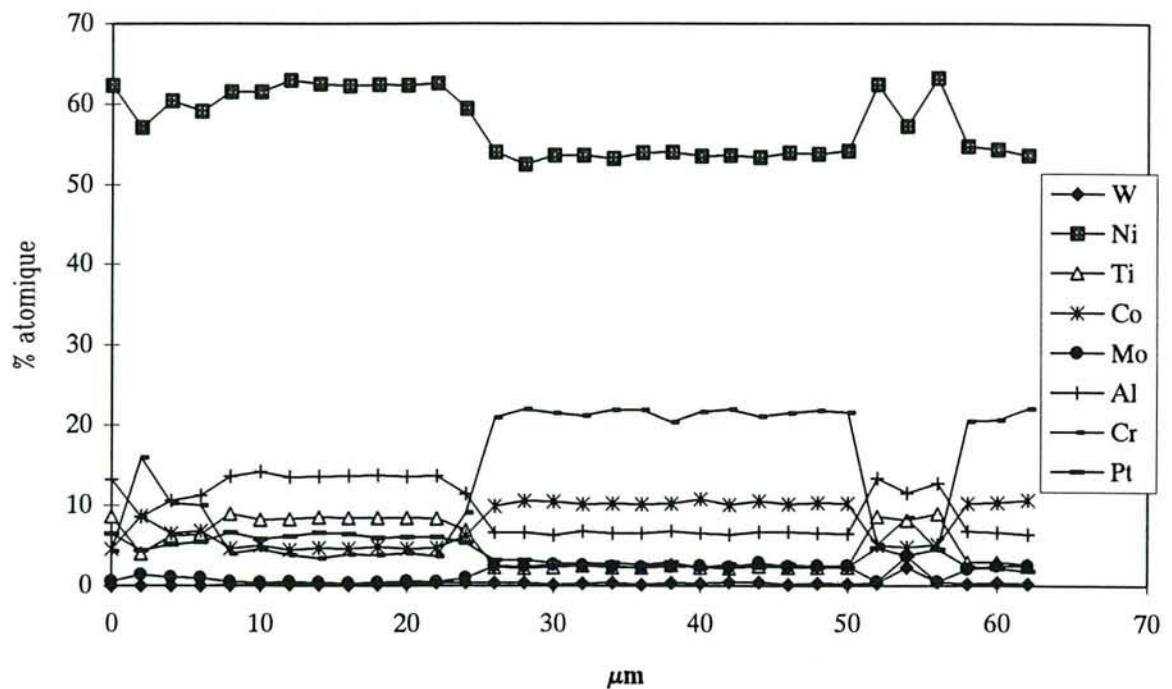


Figure VI-21 : RENE 80 – RT22 – Oxydation de 1260 cycles)

Contrairement au cas des aluminures modifiés par le palladium, la phase β s'est donc totalement transformée en un mélange γ/γ' riche en platine, dont la résistance à l'oxydation paraît néanmoins satisfaisante.

VI.3.2.2. Alliages SRR 99.

La figure VI-22 montre l'aspect des échantillons après essai au banc de combustion à 1100°C. N'y sont pas reproduits les clichés correspondant aux éprouvettes traitées avec un prédépôt de palladium nickel du lot N°1, qui ont toutefois fait l'objet d'un examen métallographique approfondi. D'autre part, contrairement au cas de l'alliage RENE 80, le lot étudié comportait des échantillons de référence d'alliage nu et traité en aluminisation classique ou Sermalloy J⁴.

⁴ Sermalloy J =

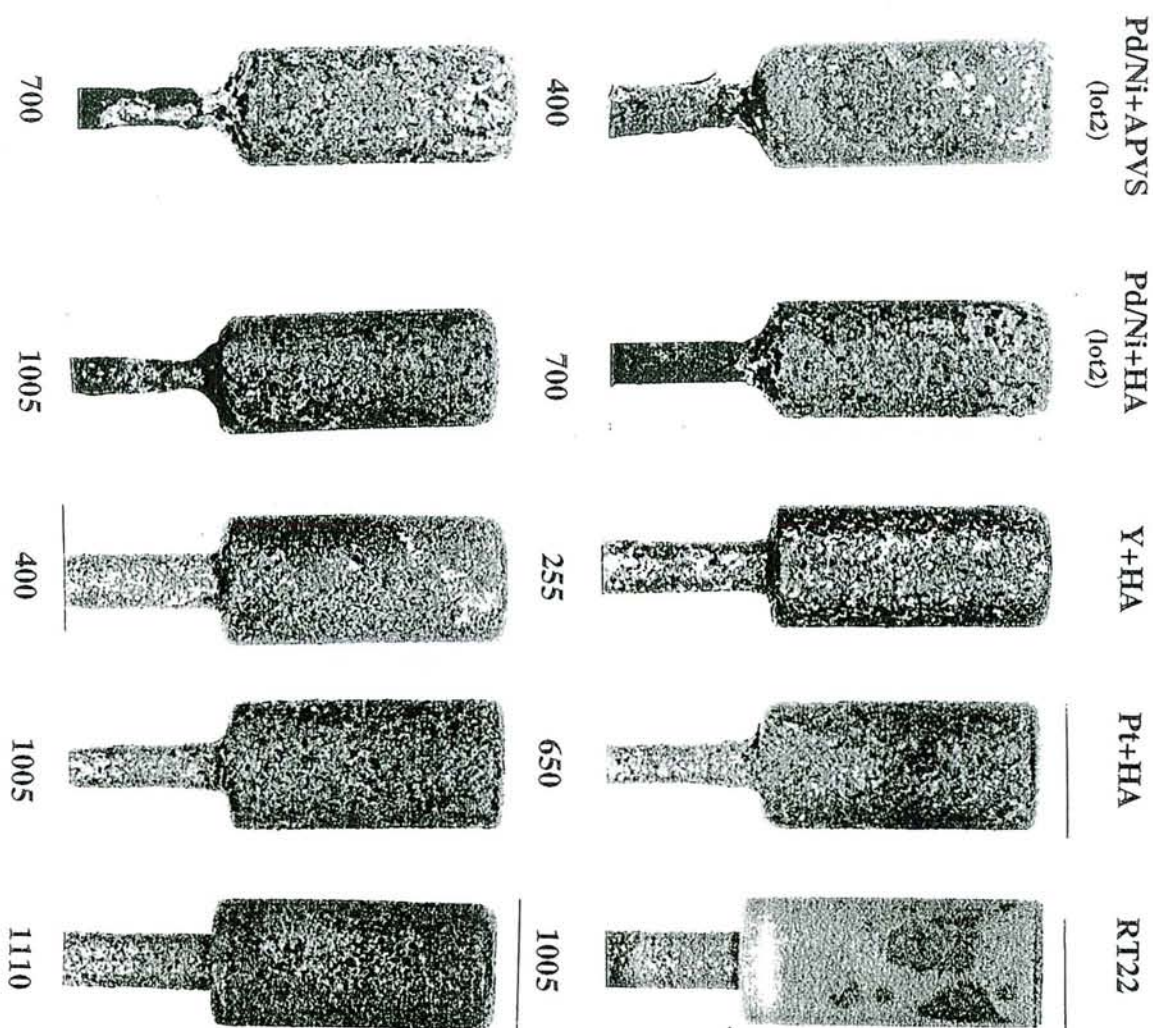


Figure VI.22 : Eprouvettes en SRR 99 après oxydation à 1100°C.
Revêtement et nombre de cycles

Revêtements d'aluminiures simples

La planche de la figure VI-23 montre l'aspect des échantillons témoins d'alliage SRR 99 nu et revêtu d'aluminiures de référence.

L'alliage nu subit une attaque qui conduit à la formation d'une couche de la phase γ , par suite de la consommation de l'aluminium consécutive à l'oxydation (Figure VI-24). Avec un revêtement d'aluminiure haute activité, la concentration superficielle en aluminium est encore de 18% en masse après 285 heures d'essai; cette valeur traduit toutefois une conversion de la totalité de la phase β du revêtement initial en γ' (Figure VI-25).

L'examen en coupe du revêtement Sermalloy J après 378 et 400 h montre la présence de plusieurs sites d'attaque localisée. Un essai de prédépôt de palladium avant aluminisation par

ce procédé n'a pas montré d'amélioration notable. Un échantillon a tout de même pu atteindre la barre des 700 cycles, mais son état général est assez peu satisfaisant.

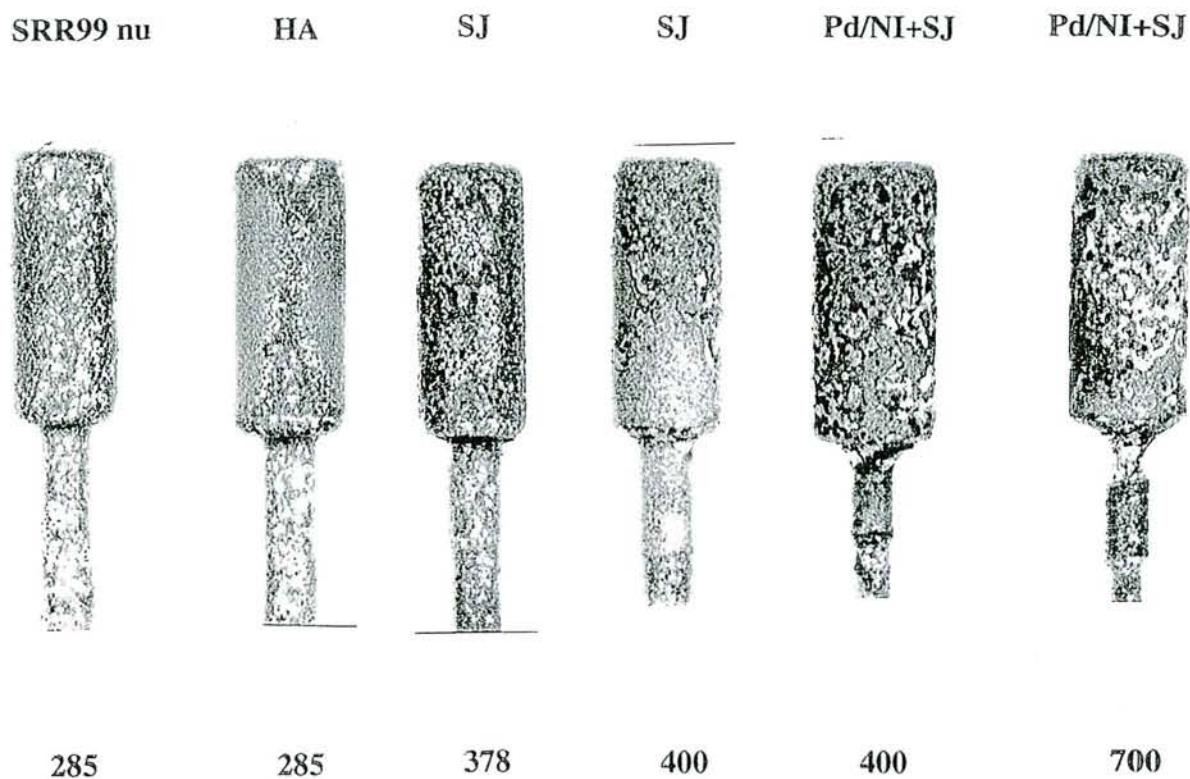


Figure VI-23 : Eprouvettes en SRR 99 avec aluminures simples après oxydation à 1100°C.
Revêtement et nombre de cycles

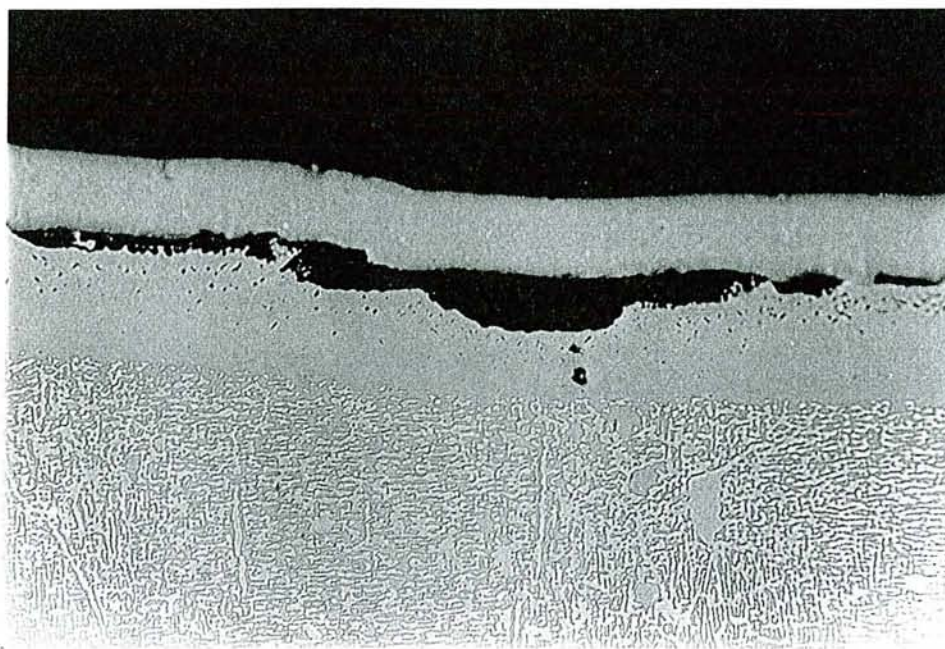


Figure VI-24 : SRR 99 -Nu - Oxydation de 285 cycles (x 437)

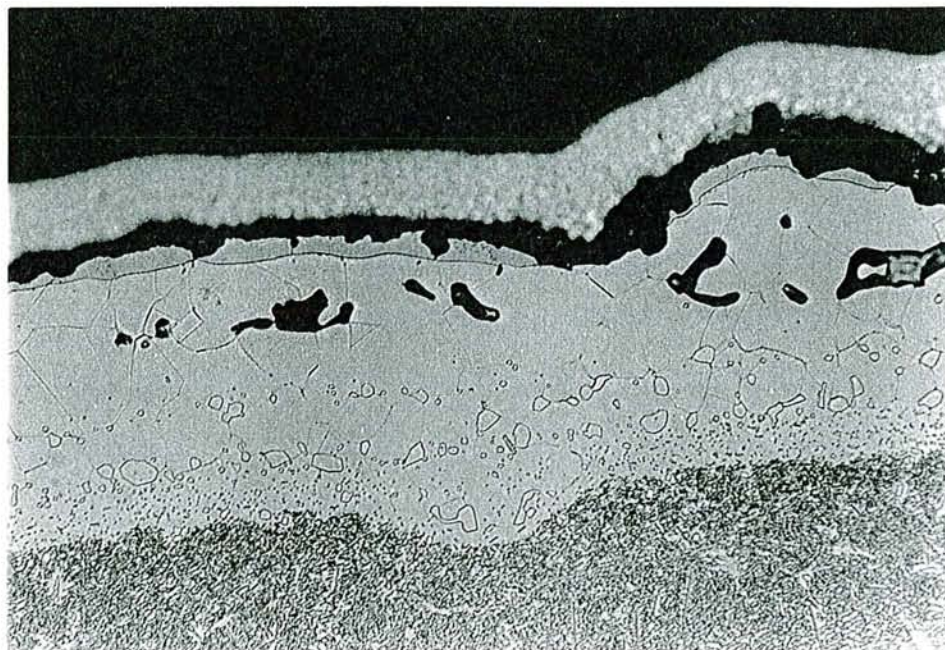


Figure VI-25: SRR 99 – HA – Oxydation de 285 cycles
(x 437)

Revêtements d'aluminiures modifiés par l'yttrium

Comme pour l'alliage RENE 80, les revêtements haute activité modifiés par l'yttrium donnent des résultats très médiocres, comparables à ceux des protections d'aluminiures simples. Tout se passe donc comme si l'yttrium n'avait pas été incorporé dans la couche d'aluminiure β lors du traitement d'aluminisation.

Revêtements d'aluminiures modifiés par le palladium

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, les échantillons du lot 1 se sont caractérisés par une mauvaise résistance dans ces conditions d'essai, essentiellement pour des raisons liées à des problèmes d'accrochage du prédépôt d'alliage palladium nickel. Seuls seront donc décrits les résultats concernant les échantillons du lot N°2.

Les meilleures performances sont observées avec les échantillons traités en aluminisation haute activité, pour lesquels la durée maximale de test a pu être de 1005 cycles. A ce stade de l'oxydation, le revêtement d'aluminium β est totalement transformé en solution solide γ , comme le montrent les micrographies (Figure VI-26) et surtout les analyses à la microsonde (Figure VI-27). On remarque également la présence au sein de cette phase de précipités de nitrure de titane localisés en avant du front d'oxydation (Figure VI-26).



Figure VI-26 : SRR 99 – Pd/Ni HA lot 2 – Oxydation de 1005 cycles (x 437).

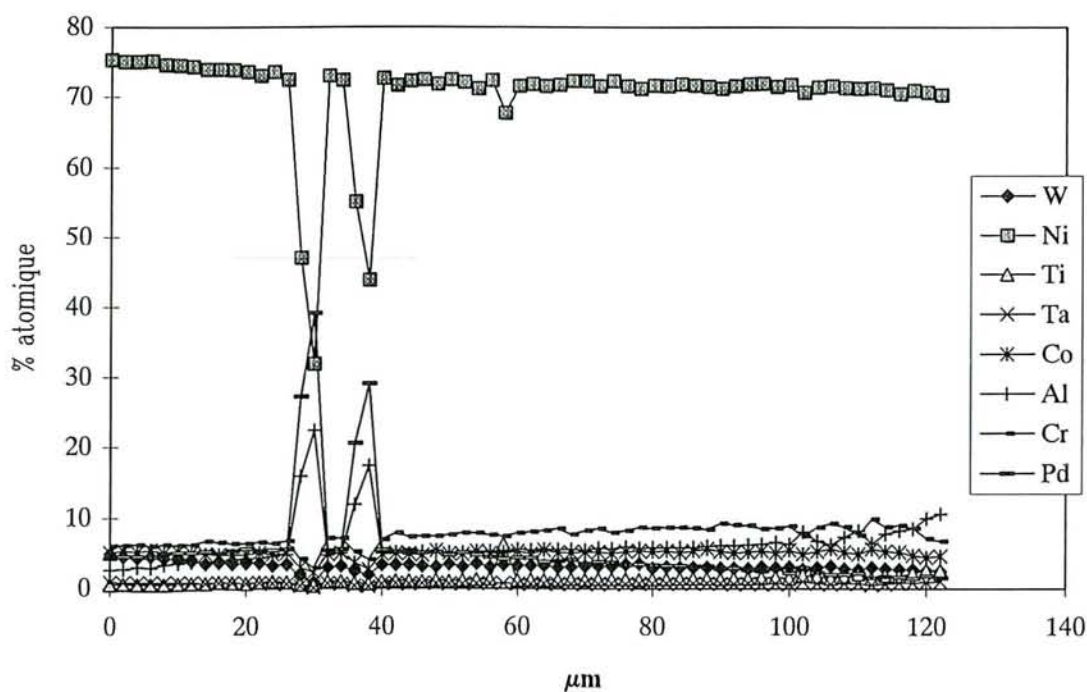


Figure VI-27 : SRR 99 – Pd/Ni HA lot 2 – Oxydation de 1005 cycles

Revêtements d'aluminiures modifiés par le platine

Comme dans le cas de l'alliage RENE 80, les revêtements d'aluminiures modifiés par le platine se sont caractérisés par une bonne résistance dans nos conditions d'essai, particulièrement les protections de référence RT 22. La figure VI-28 montre par exemple l'aspect en coupe de l'échantillon testé pendant 1110 cycles en conditions oxydantes. Comme dans le cas de l'alliage précédent, le revêtement est totalement transformé en solution solide riche en platine, mais avec une teneur en aluminium cette fois pratiquement nulle.



Figure VI-28 : SRR 99 – RT 22 – Oxydation de 1110 cycles.

VI.3.3. TESTS DE CORROSION

Comme dans le cas précédent, nous n'avons constaté aucune incidence favorable du prédépôt d'yttrium sur le comportement en corrosion des revêtements d'aluminiures. Quelque soit l'alliage étudié, la durée de vie des éprouvettes n'a pas dépassé 400 heures. Les morphologies observées, et l'absence d'yttrium dans les revêtements nous ont une fois de plus amené à la conclusion que le traitement d'aluminisation pouvait être en cause. Nous passerons donc sur ce problème particulier, pour nous intéresser uniquement aux échantillons comportant des revêtements *réellement* modifiés.

VI.3.3.1. Alliage RENE 80

La figure VI-29 montre l'aspect général des éprouvettes retirées du banc de combustion. Elles ont été sectionnées à la meule bakélite, sous lubrification par du kérosène, puis enrobées et polies avec le même fluide. Pour éviter la lixiviation de certains produits de corrosion, aucune attaque métallographique n'a été effectuée, ce qui se traduit par un contraste médiocre pour les micrographies.

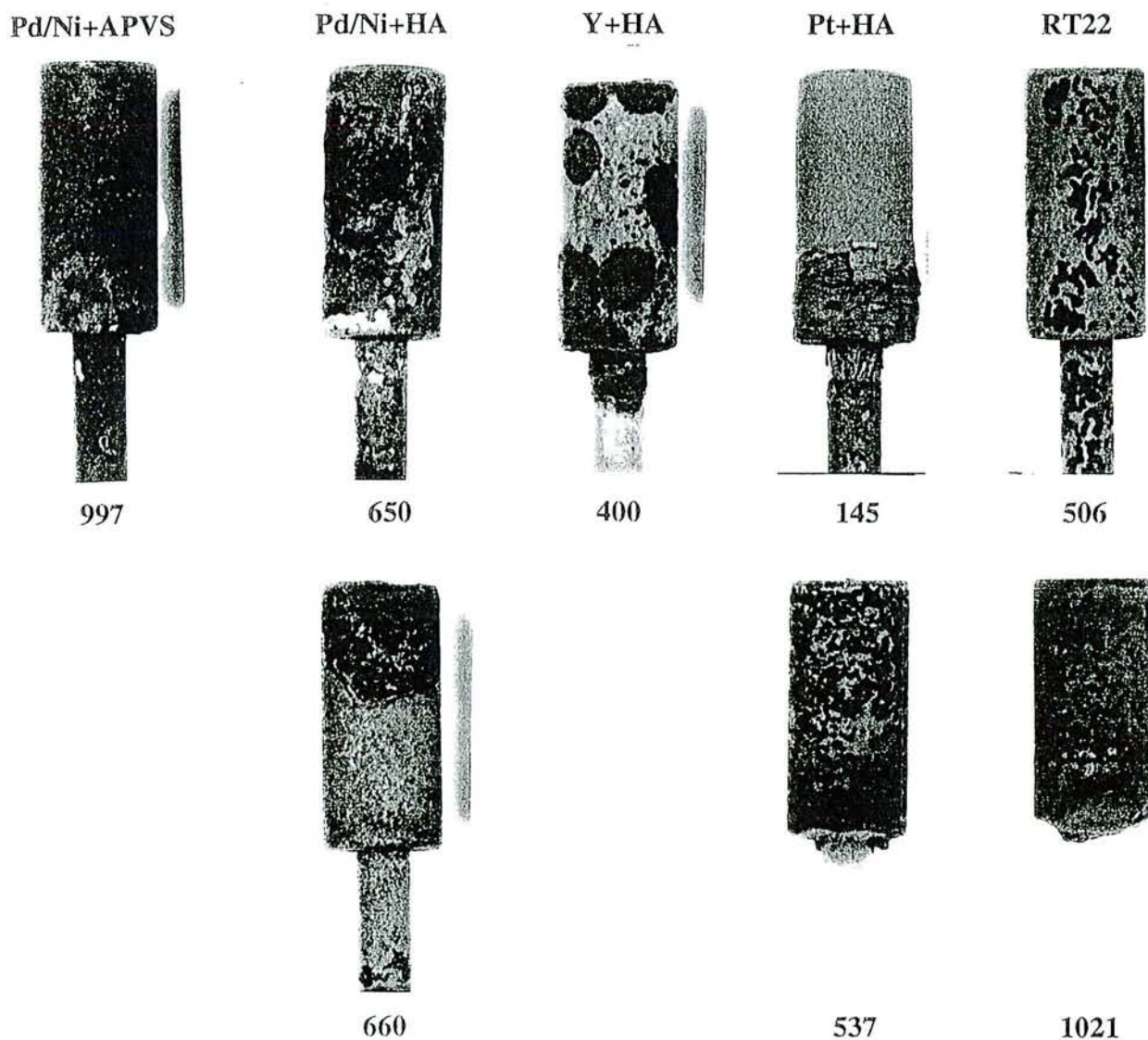


Figure VI-29 : Eprouvettes après tests de corrosion à 900°C.
Revêtement et nombre de cycles

Revêtements d'aluminiums modifiés par le palladium

PdNi + APVS

Des deux éprouvettes testées, l'une a dû être retirée après 100 cycles après avoir manifesté un début d'attaque à 50 cycles, tandis que l'autre a pu être menée jusqu'à 997 cycles.

La figure VI-30 montre l'évolution de la concentration des éléments constitutifs du revêtement, dans une zone intacte du premier échantillon. La teneur en palladium y semble avoir légèrement diminué par rapport à la valeur après cémentation, mais surtout la faible concentration de l'aluminium montre que la phase β NiAl présente dans la partie externe du revêtement, est sous-stoechiométrique.

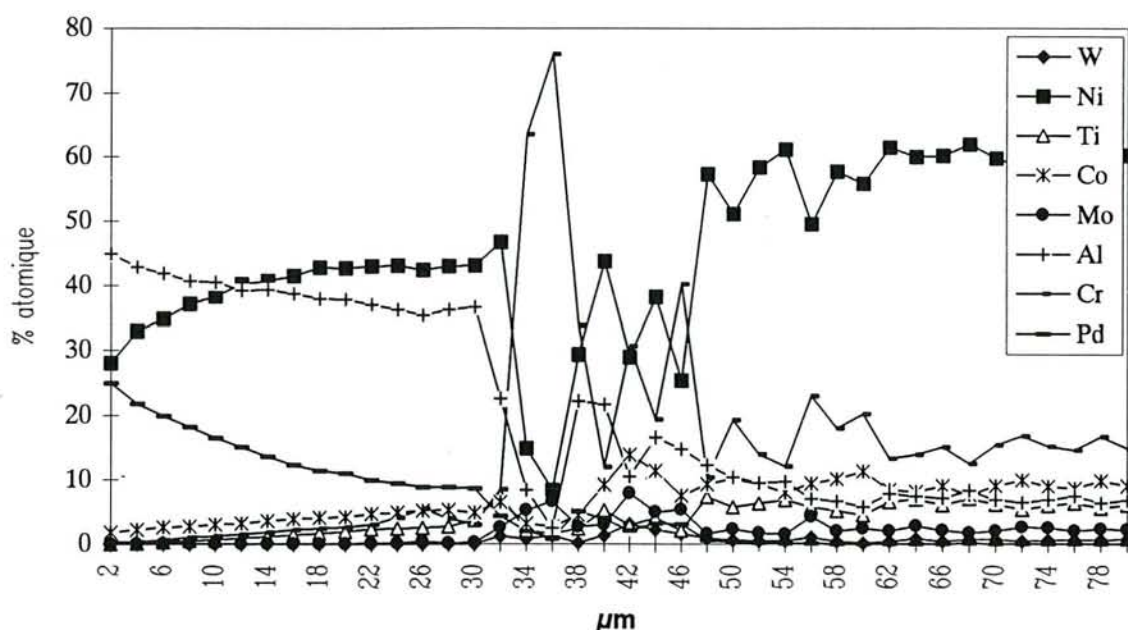


Figure VI-30 :RENE 80 – Pd/Ni APVS – Corrosion de 100 cycles.

Un tel profil traduit une consommation limitée de l'aluminium en zone externe, par oxydation et diffusion vers l'alliage, apparemment normale pour un échantillon exposé 100 heures en conditions de corrosion à 900°C. Le début d'attaque observé ne peut donc que provenir de défauts du revêtement résultant du mauvais accrochage des prédépôts d'alliage PdNi.

L'aspect des coupes métallographiques de l'échantillon ayant résisté plus de 997 cycles est conforme à ce que l'on peut attendre dans le cas d'un maintien d'aussi longue durée. On observe en effet une corrosion assez importante de la couche externe (Figure VI-31) et la

présence de quelques points d'attaque dont la progression, dans le pire des cas, s'est arrêtée au niveau du substrat (Figure VI-32).

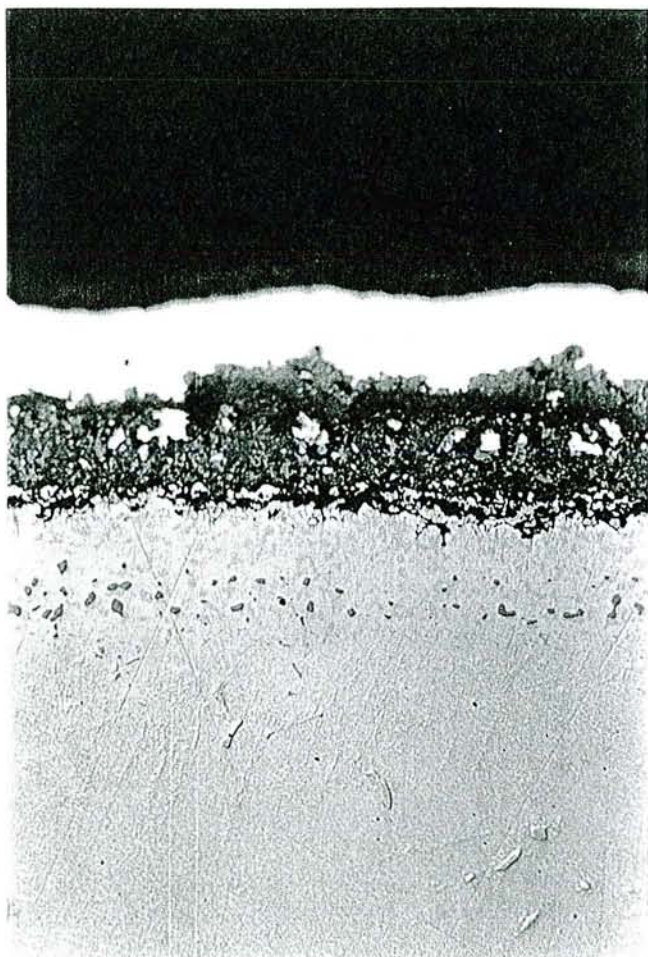


Figure VI-31 : (x 437)

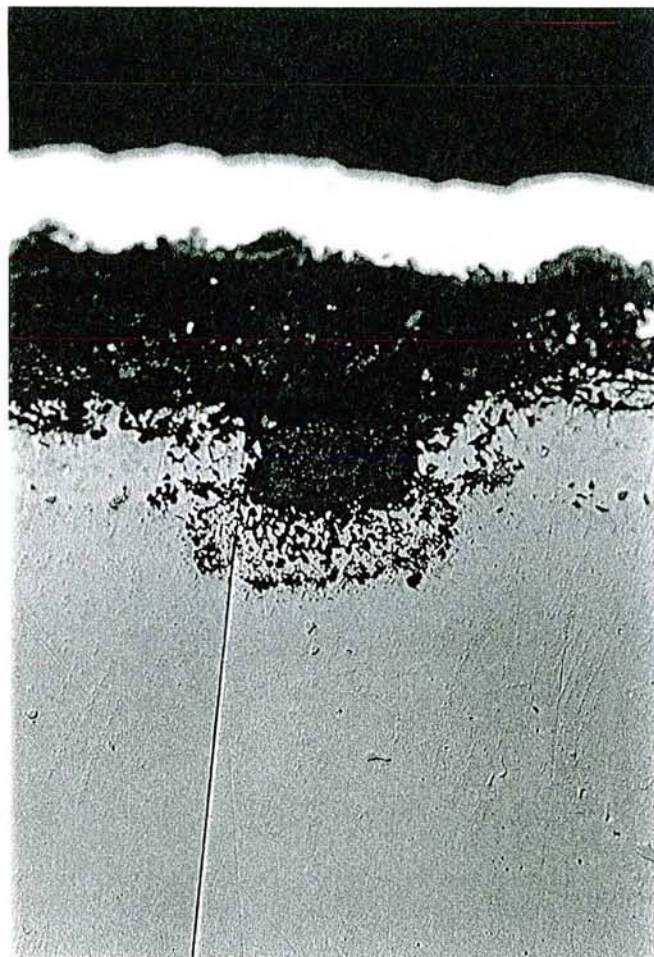


Figure VI-32 : (x 437)

RENE 80 – Pd/Ni APVS – Corrosion de 997 cycles

A ce stade de la corrosion, la transformation du revêtement est importante, comme en attestent les micrographies précédentes, sur lesquelles il n'est plus possible de distinguer la couche externe de la couche interne. Une seule couche est en effet visible, l'analyse à la microsonde montrant son caractère biphasé (Figure VI-33), avec des précipités de Pd_2Al dans une matrice γ assez fortement chargée en palladium, en chrome et en cobalt.

De nombreux précipités, probablement des sulfures, sont également visibles près de l'alliage, traduisant un niveau d'attaque assez avancée.

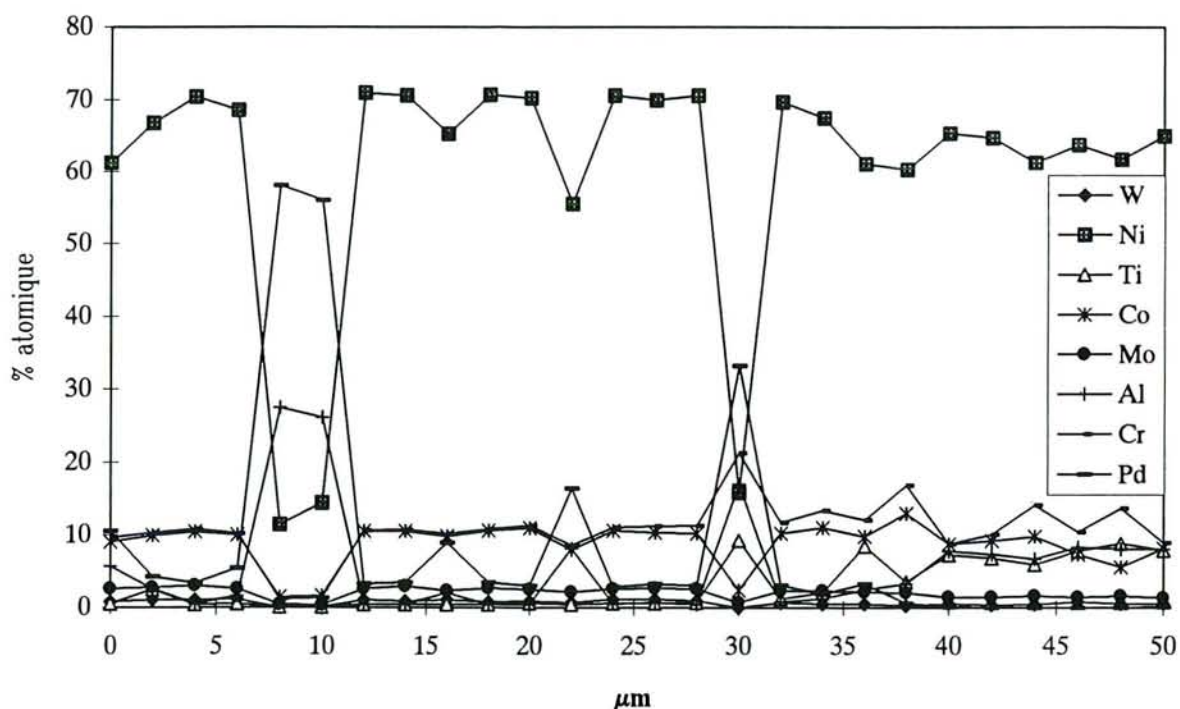


Figure VI-33 : RENE 80 – Pd/Ni APVS – Corrosion de 997 cycles

PdNi + HA

Les deux échantillons traités au banc ont montré des attaques locales à 140 et 392 cycles. Il a malgré tout été décidé de prolonger les tests, afin de suivre l'évolution des zones non affectées par la corrosion.

Après arrêt à 650 et 660 cycles respectivement, l'examen des coupes révèle que, si l'on fait abstraction des zones où la corrosion s'est initiée à 140 et 392 cycles, le reste du revêtement a subi une évolution limitée conduisant par endroits et dans le pire des cas, à la transformation du revêtement en structure biphasée γ -Pd₂Al (Figure VI-34).

Une grande partie du revêtement n'a toutefois subi que très peu d'altérations, puisque la couche externe de β PdNiAl et la zone de diffusion sont encore discernables, et que son analyse à la microsonde montre une composition sensiblement identique à celle du revêtement APVS ayant subi seulement 100 cycles (Figure VI-35).

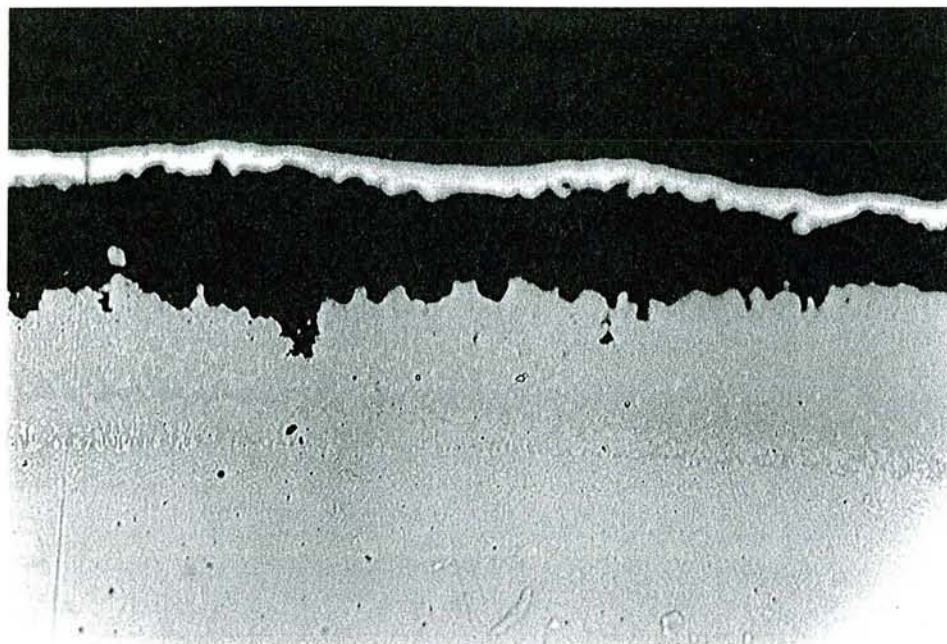


Figure VI-34 : RENE 80 - Pd/Ni HA - Corrosion de 650 cycles.

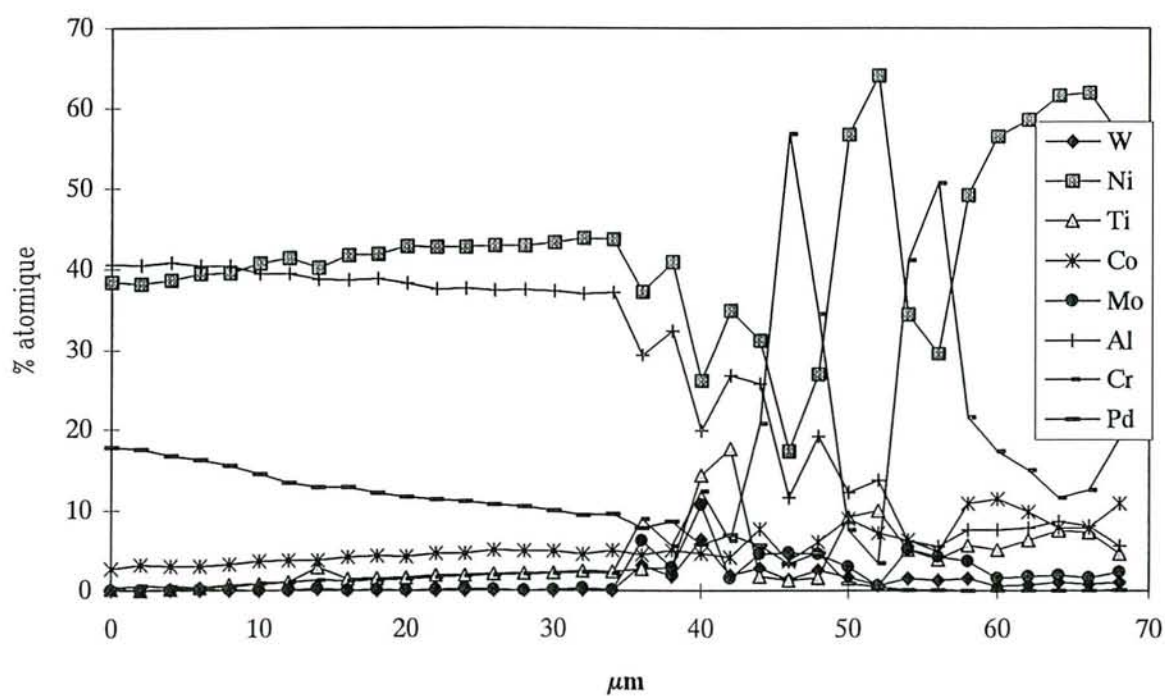


Figure VI-35 : RENE 80 - Pd/Ni HA - Corrosion de 650 cycles.

Revêtements d'aluminiures modifiés par le platine

Pt + HA

Les deux éprouvettes traitées par prédépôt de platine suivi d'une aluminisation haute activité, ont été retirées après 145 et 537 cycles, des amorces de corrosion au pied s'étant manifestées dès 50 et 260 cycles, respectivement.

Les observations métallographiques réalisées après 145 cycles sur une section effectuée au tiers supérieur du fût, montrent un revêtement parfaitement couvrant. Après 537 cycles, par contre, la zone externe du revêtement devient biphasée: elle est constituée d'un mélange de phases β NiAl et γ' contenant du platine, et non plus de la seule phase β .

RT 22

Les deux échantillons testés 506 et 1021 cycles, ont résisté sans qu'il apparaisse de corrosion importante au niveau du fût. Après 1021 cycles, le pied de l'éprouvette correspondante est toutefois détruit (Figure VI-29).

Après 506 cycles, la zone externe est peu attaquée, avec par endroits une diminution de la concentration en aluminium de la phase β conduisant à la précipitation de γ' (Figure VI-36).

Figure VI-36 : RENE 80 - RT 22 -
Corrosion de 506 cycles (x 437)



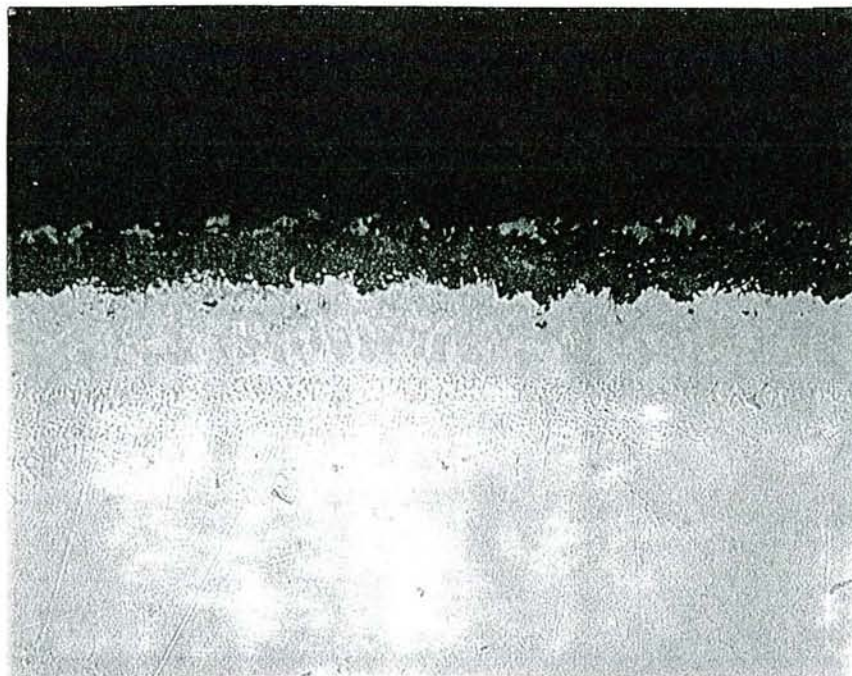


Figure VI-37 : RENE 80 – RT 22 – Corrosion de 1021 cycles.(x 350)

Après 1021 cycles, le phénomène est généralisé: la figure VI-37 montre la structure résultant de l'oxydation uniforme qui caractérise ces revêtements, avec une couche régulière et assez épaisse d'oxyde, surmontant une zone biphase $\beta+\gamma'$.

VI.3.3.2. Alliage SRR 99

Les figures VI-38 et VI-39 montrent l'aspect de l'ensemble des échantillons après essai. Hormis les échantillons traités par les procédés RT 22 et sermalloy J sur prédépôt de palladium-nickel, aucun n'a dépassé la barre des 500 cycles. La plupart ont subi des attaques très importantes, localisées assez souvent près du pied.

Alliages nus et revêtus d'aluminiures simples

Les clichés de la figure VI-39 parlent d'eux-mêmes: tous les échantillons testés ont un comportement très médiocre, montrant l'intérêt de l'apport d'un "plus" par la modification de l'aluminiure.

A titre d'exemple, la micrographie de la figure VI-40 illustre le mauvais comportement des revêtements de type Haute Activité, avec la formation rapide de piqûres de corrosion conduisant à une desquamation des produits superficiels, et une sulfuration importante qui affecte le substrat dès 200 heures.

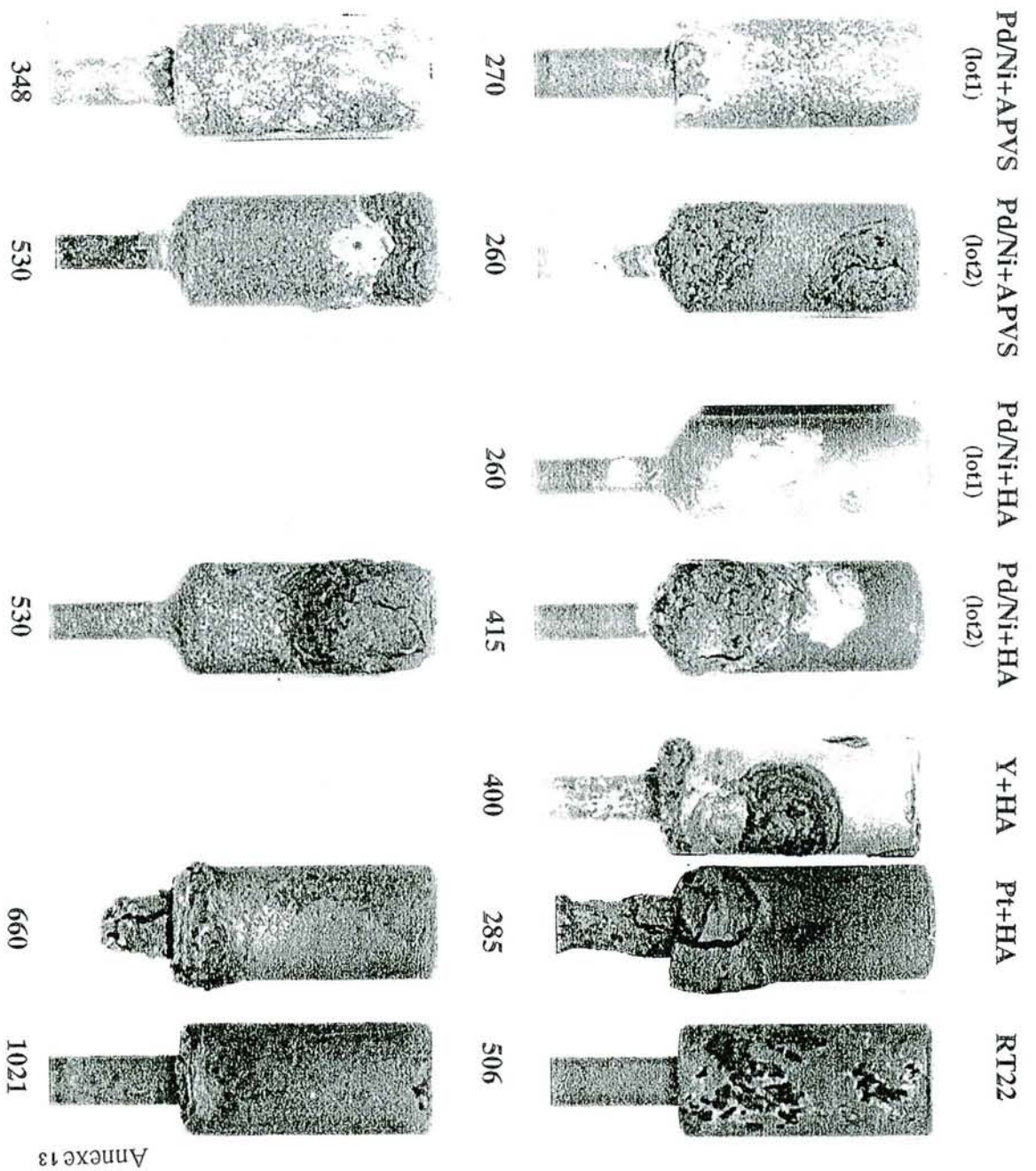


Figure VI-38 : Eprouvette SRR 99 après corrosion à 900°C.
Revêtement et nombre de cycles.

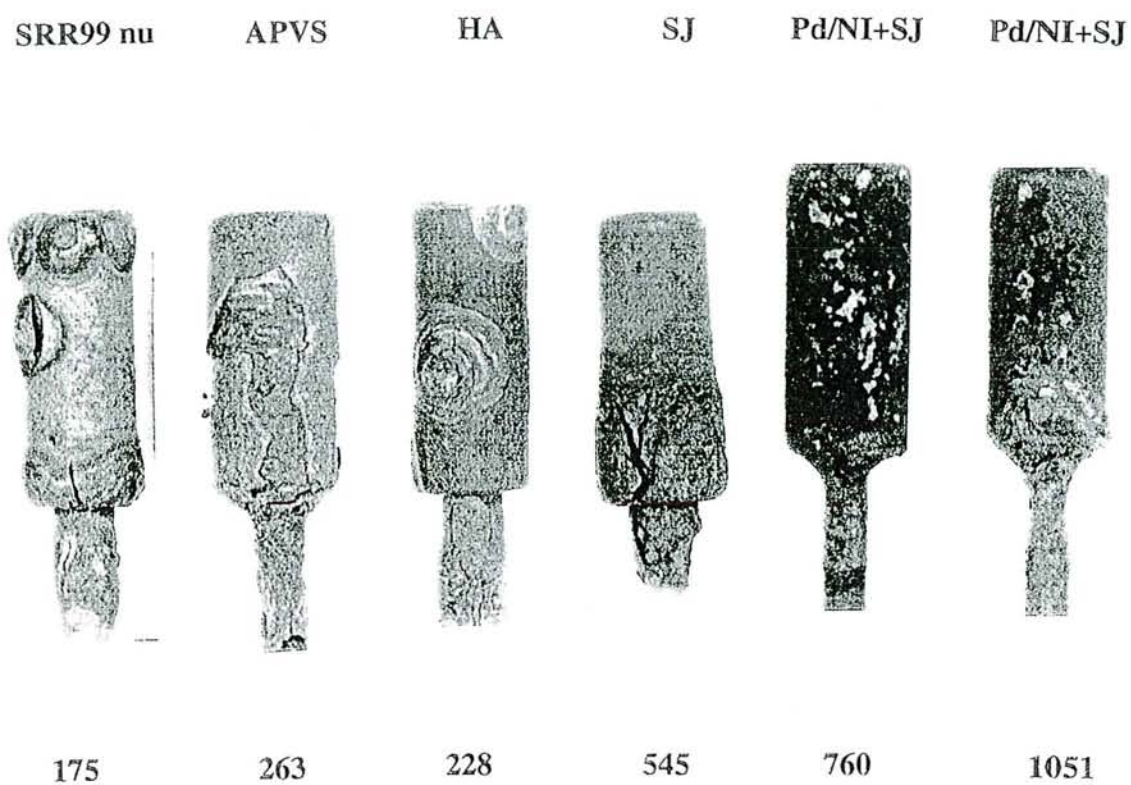


Figure VI-39 : Eprouvettes SRR 99 nue ou avec aluminures simples.
Revêtement et nombre de cycles.



Figure VI-40 : SRR 99 - HA - Corrosion de 228 cycles (x 38).

Revêtements d'aluminiums modifiés par le palladium

Les résultats obtenus en corrosion ne permettent pas de différencier les lots 1 et 2, qui montrent des attaques localisées, à côté de zones ayant parfaitement résisté à la corrosion. Quel que soit le procédé d'aluminisation, les zones saines ont un aspect tout à fait normal, avec une couche externe d'aluminium β PdNiAl, contenant parfois des précipités de γ' (Figure VI-41). Les zones attaquées, présentent quant à elles le faciès habituel, avec des piqûres peu profondes au début de l'attaque et de larges zones de corrosion aux endroits où la dégradation est relativement avancée (Figure VI-42). Dans ce dernier cas, on observe une transformation totale de la phase β en γ , ainsi qu'une importante sulfuration.

Figure VI-41 :

SRR 99 - Pd/Ni
APVS lot 2 -
Corrosion de 260
cycles (x 875)

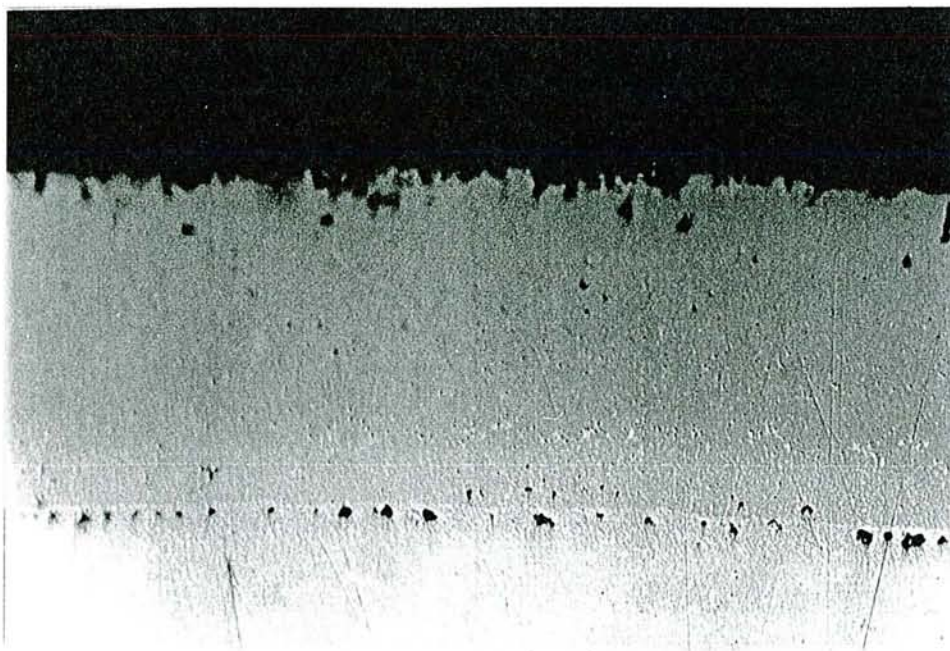
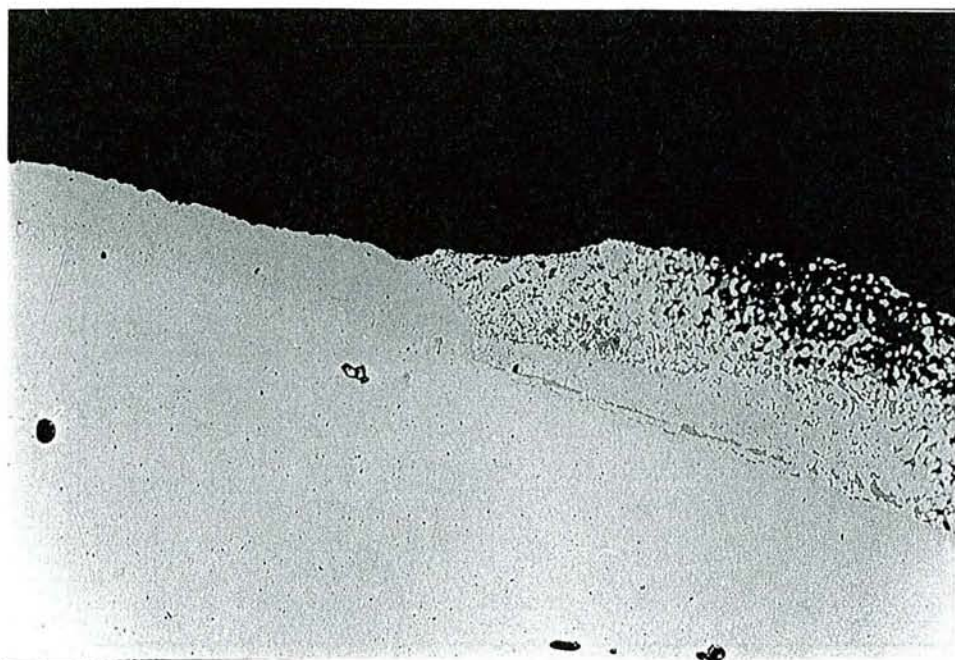


Figure VI-42 :

SRR 99 - Pd/Ni
APVS lot 1 -
Corrosion de 348
cycles (x 175)



L'analyse microsonde des parties saines des revêtements montre que dans tous les cas, la couche externe du revêtement est constituée de la phase β PdNiAl sous-stoechiométrique en aluminium. La plage de durée des essais effectuée est par ailleurs suffisamment importante pour qu'il soit possible de discerner quelques différences au niveau de la répartition des éléments les plus importants. C'est le cas en particulier du palladium pour lequel la teneur maximale en surface, passe de 30% atomique au début des tests (Figures VI-43 et VI-44), à 17% environ après un essai correspondant à 530 cycles (Figure VI-45). La teneur en nickel évolue logiquement en sens inverse, compte tenu du fait que nickel et palladium occupent les mêmes sites dans la structure β type CsCl.

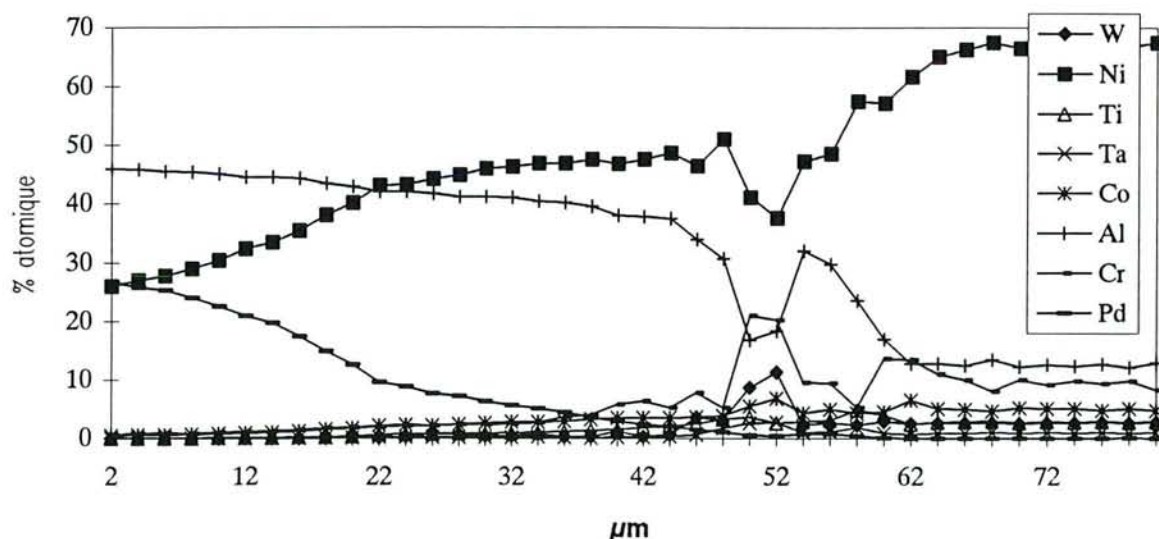


Figure VI-43 : SRR 99 - Pd/Ni HA - Corrosion de 100cycles.

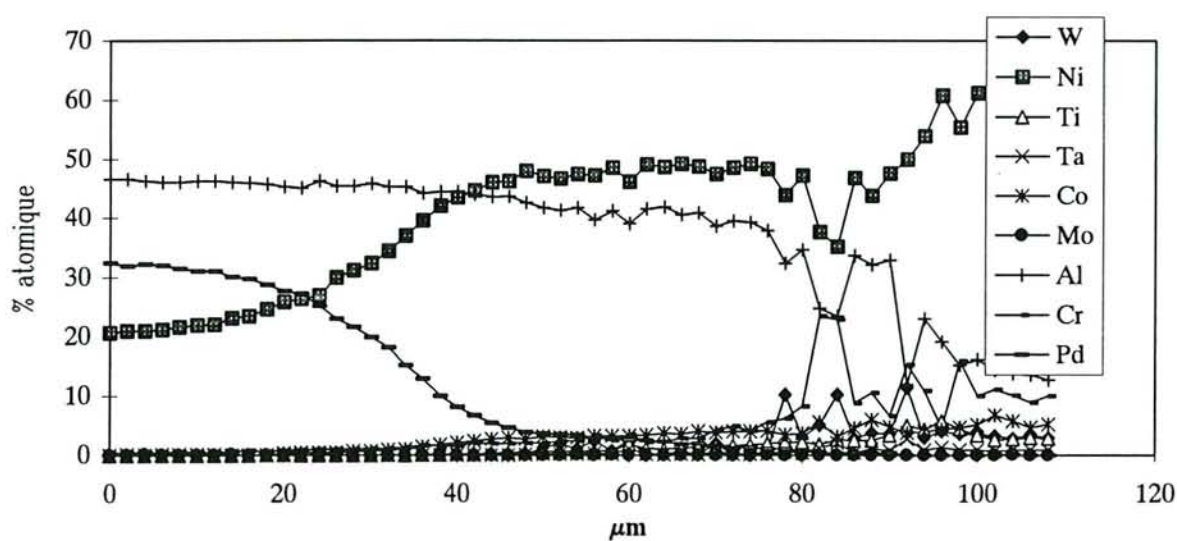


Figure VI-44 : SRR 99 - Pd/Ni HA - Corrosion de 260cycles.

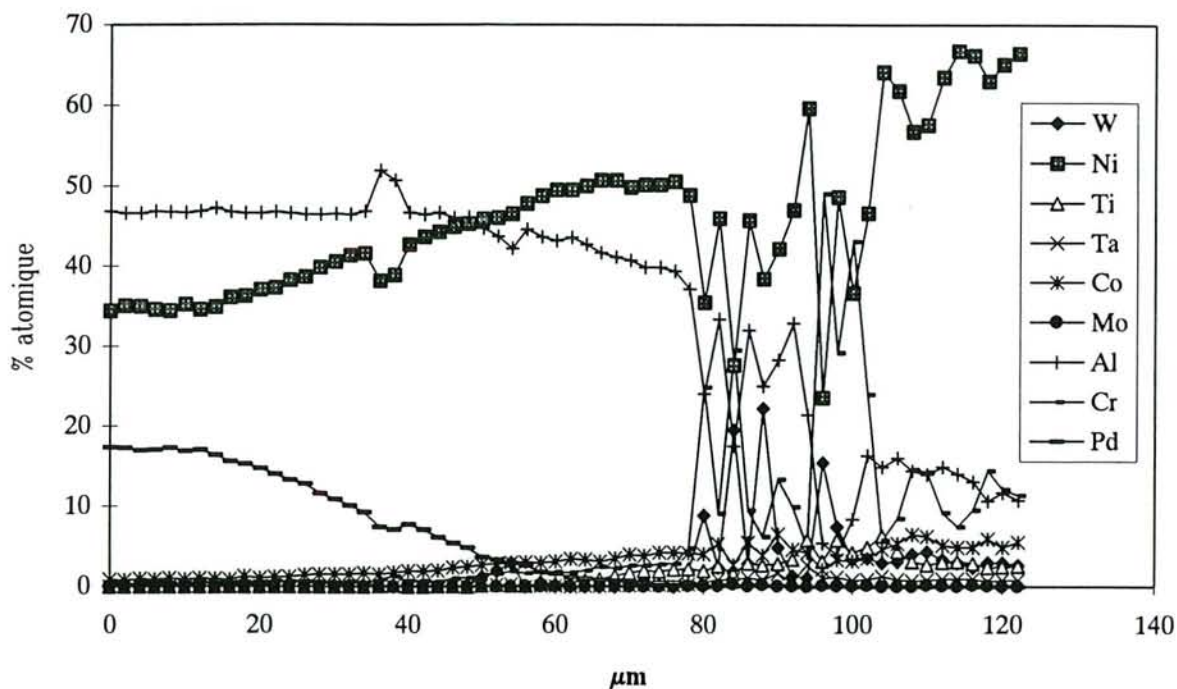


Figure VI-45 : SRR 99 – Pd/Ni APVS – Corrosion de 530 cycles.

Revêtements d'aluminiures modifiés par le platine.

Pt – HA

Les échantillons de cette série ont un comportement assez hétérogène, avec une structure anormale qui conduit à une attaque rapide, pour celui testé 285 cycles, et au contraire un aspect normal et une attaque limitée dans le cas de celui ayant résisté le plus longtemps (660 cycles). L'analyse microsonde montre par ailleurs que dans les zones normales, la zone externe du revêtement est restée de type β (Ni,Pt)Al, avec une teneur maximale du platine en surface qui est encore de plus de 20% en masse après 660 cycles de corrosion.

RT 22

A l'inverse des précédents, la qualité des échantillons traités par ce procédé est irréprochable. L'attaque est uniforme et conduit à la formation d'une couche apparemment compacte d'oxyde, ainsi qu'à une précipitation assez limitée de la phase γ' au sein du revêtement qui est resté de type β .

L'analyse microsonde après 1021 cycles, montre que la couche externe a une teneur en aluminium uniforme de l'ordre de 17 % en poids dans la matrice β (Figure VI-46). La phase β (NiPt)Al est donc encore une fois sous-stoechiométrique en aluminium, mais la teneur en

platine est y sensiblement plus élevée que dans la zone correspondante des revêtements de type Pt-HA. Le titre atomique du platine est en effet de l'ordre de 10% sur toute la couche externe, valeur sensiblement égale au double de celle qui caractérise les revêtements Pt-HA.

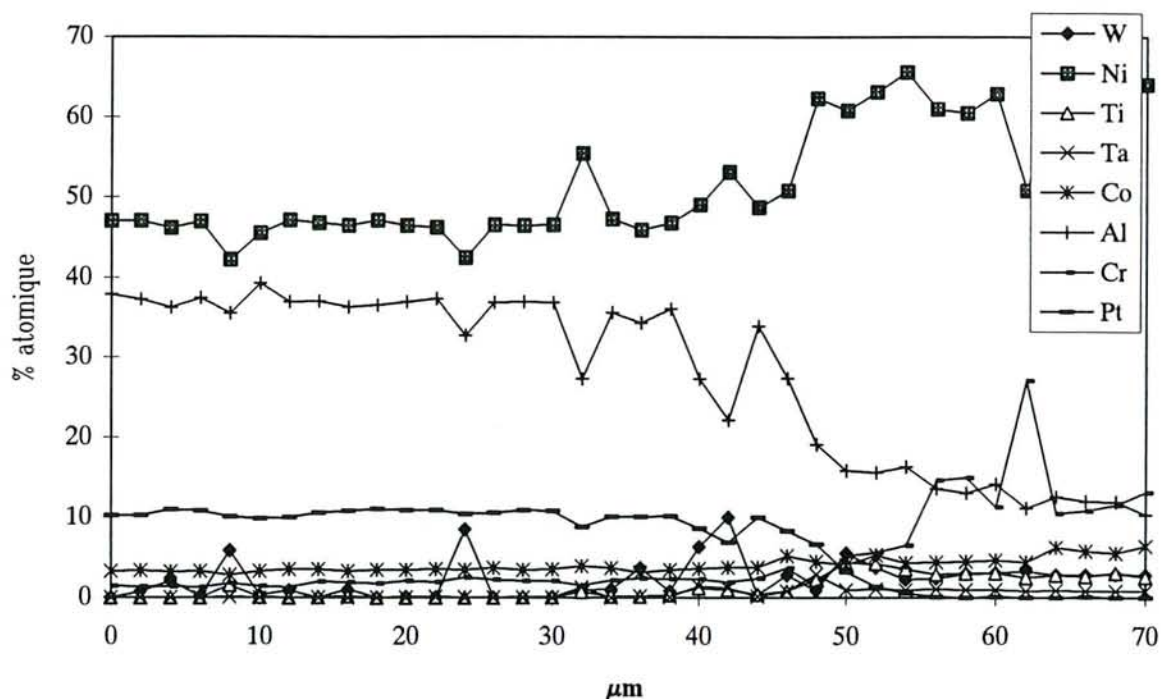


Figure VI-46 : SRR 99 – RT 22 – Corrosion de 1021 cycles.

VI.4. CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'à l'exception de l'yttrium dont les conditions d'incorporation au revêtement sont problématiques, l'apport d'un élément modificateur peut entraîner une amélioration sensible du comportement des revêtements d'aluminiures en oxydation et corrosion à chaud.

Concernant les prédépôts d'alliage **palladium-nickel**, au vu de la dispersion des résultats obtenus, il paraît évident que les problèmes d'accrochage rencontrés sur les deux substrats étudiés, et particulièrement sur l'alliage SRR 99, ont eu des conséquences très négatives.

Dans les cas où ces prédépôts présentaient des défauts, des corrosions localisées sont apparues, et se sont propagées rapidement. Compte tenu du fait que les revêtements présentaient des décollements au niveau de l'interface couche interne/couche externe ou

alliage/couche interne (suivant le procédé d'aluminisation utilisé), le sulfate de sodium a pu s'infiltrer dans les zones correspondantes, et conduire à une attaque rapide par sulfuration.

Les échantillons ne présentant aucun défaut se sont par contre très bien comportés et ont pu atteindre 1000 cycles sans dommages majeurs, ce qui montre l'intérêt du prédépôt par rapport à une aluminisation simple. Compte tenu des informations que nous avons acquises dans la partie plus fondamentale de notre travail de recherche, l'effet bénéfique du palladium est probablement dû aux modifications des conditions de diffusion dans la structure β . Le coefficient de diffusion de l'aluminium dans la phase NiAl augmente en effet de façon sensible en présence de palladium. Comme d'autre part la teneur en aluminium des revêtements modifiés est sensiblement supérieure à celle des aluminures simples, tout concourt à ce qu'en cas de défaillances locales les premiers aient une capacité d'autocicatrisation largement supérieure à celle des seconds.

Sur le plan technique, le problème essentiel reste la préparation des surfaces avant dépôt électrolytique, particulièrement dans le cas de l'alliage SRR 99. Compte tenu de nos observations, il semble que la phase critique soit l'attaque anodique dans l'acide chlorhydrique, pour laquelle les valeurs de densité de courant choisies dans notre étude étaient manifestement trop fortes.

En ce qui concerne les prédépôts de **platine**, le revêtement réalisé suivant le procédé RT 22 confirme une fois de plus sa très bonne tenue, y compris par rapport aux protections chargées en platine et réalisées dans le cadre du programme COST. Ces dernières ont en effet montré des défaillances analogues à celles observées dans le cas des aluminures modifiés par le palladium.

N'ayant disposé d'aucune information sur les éventuels problèmes rencontrés au cours de la réalisation des prédépôts, il ne nous a pas été possible de savoir si l'origine des attaques rapides observées au banc de combustion était à corrélérer à des problèmes d'accrochage. Par contre les analyses à la microsonde révèlent de façon quasi-systématique une différence sensible de concentration en platine entre les deux types de revêtements testés, en faveur du traitement RT 22.

Conclusion

Dans le travail que nous venons de présenter, les revêtements d'aluminiums modifiés ont été étudiés depuis leur élaboration jusqu'à leur résistance chimique dans des conditions oxydantes à haute température.

Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à un procédé de dépôt chimique de palladium. Les résultats obtenus en laboratoire avec des volumes de l'ordre du litre ont permis un transfert industriel rapide de ce mode de dépôt. Le grand nombre d'échantillons revêtus de palladium ou d'alliage palladium/nickel nécessaire pour la suite de notre étude nous a conduit, toutefois, à nous tourner vers un procédé électrochimique permettant d'obtenir des revêtements très épais beaucoup plus rapidement. Après avoir déterminé des compositions optimales, nous avons montré l'influence bénéfique de l'acide borique tant dans les bains de dépôt de palladium pur que dans ceux destinés à former un alliage palladium/nickel.

L'étape suivante de notre travail a permis de compléter et de préciser le diagramme ternaire Ni-Al-Pd en mettant en évidence l'existence de deux phases binaires de formule Pd_3Al et Pd_4Al et en confirmant la présence de $\text{Al}_3\text{Ni}_{15}\text{Pd}_2$ proposé par Y. MISHIMA et col. Les domaines d'existence des phases Pd_2Al_3 , Ni_2Al_3 , PdAl , βNiAl , Pd_5Al_3 , Pd_2Al , Ni_3Al ont été reprécisés ainsi que les différents équilibres existant entre elles. La phase βNiAl qui constitue la partie externe de nos revêtements présente un domaine plus étendu dans la partie sous-stoechiométrique riche en palladium que ne le laissaient supposer les précédentes études.

De plus, nous avons mis en évidence le rôle important joué par le palladium dans les processus de diffusion au sein de la phase βNiAl . Il influe à la fois sur la diffusion du nickel et de l'aluminium. Dans le cas du nickel, la diffusion est limitée par le gradient inverse du palladium qui augmente le coefficient de diffusion croisé $D_{\text{Ni,Pd}}^{\text{Al}}$ alors que dans le cas de l'aluminium, c'est la simple présence du platinoïde qui augmente le coefficient de diffusion direct. Cette influence se ressent lors de la formation des revêtements mais également au cours de leur oxydation.

Dans le cas de la cémentation haute activité, la formation du revêtement en absence de palladium résulte de la diffusion prépondérante de l'aluminium vers le substrat. Le fait d'ajouter un pré-dépôt de palladium ou de palladium/nickel ne change pas le mécanisme mais augmente simplement la diffusion de l'aluminium au sein du revêtement en formation. Il en résulte une prise de masse plus importante et donc, après recuit, un revêtement plus épais et plus riche en aluminium en surface.

En ce qui concerne la cémentation basse activité, l'augmentation du flux d'aluminium et la diminution de celui du nickel entraîne par contre une modification du mécanisme de croissance du revêtement. En effet, la rencontre des flux d'aluminium et de nickel n'a plus lieu en surface mais au sein du revêtement. Cette modification conduit à l'élaboration d'une couche de phase β stoechiométrique entre la surface et la zone de rencontre des flux.

Nous avons également montré le rôle que joue le palladium dans l'amélioration du comportement en oxydation des revêtements d'aluminiures modifiés. En effet, on constate une légère augmentation des cinétiques de croissance qui doit être attribuée à une diminution de la taille de grain. Ceci induit une plus grande plasticité de la couche d'oxyde qui est donc en mesure de mieux accommoder les contraintes mécaniques ou thermiques.

L'étude comparative de l'oxydation de la phase β avec et sans palladium a montré que l'adhérence de la couche d'oxyde est sensiblement améliorée pour des températures inférieures à 1200 °C.

L'effet du palladium que nous avons mis en évidence à travers les phénomènes de diffusion ainsi que dans les mécanismes de formation des revêtements apparaît globalement bénéfique. En effet, le revêtement est en mesure de fournir plus rapidement une plus grande quantité d'aluminium pour former une couche d'oxyde Al_2O_3 protectrice.

Enfin, les résultats obtenus sur banc brûleur, reconstituant les conditions réelles d'utilisation, ont montré que le palladium peut entraîner une amélioration sensible du comportement des revêtements d'aluminiures en oxydation et corrosion à chaud. Si les performances ne sont pas supérieures à celles des revêtements d'aluminiure de platine type RT22, le revêtement modifié par le palladium présente une résistance équivalente en corrosion à 900 °C mais légèrement inférieure en oxydation à 1100 °C. De plus, sur le plan économique, ce type de revêtement peut permettre un gain de l'ordre de 20 % par rapport au RT22 (estimation faite dans le cas d'un distributeur de turbine TURBOMECA).

Références bibliographiques

- [1] B. MATHIEU
"Un exemple de transition d'un processus de corrosion en phase gazeuse vers une corrosion en milieu aqueux : cas de l'acier inoxydable Z2CN18-10 par l'iode et l'eau en phase vapeur".
Thèse de l'Université de Bourgogne, (1990)
- [2] H. JEHN
"Platinum losses during high temperature oxidation".
Journal of the Less-Common Metals, 78, (1981), 33-41
- [3] M. VILASI
"Etude de l'oxydation et de la corrosion à haute température des phases constitutives d'un alliage NiCoCrAlYTa".
Thèse de l'Université de Nancy I, (1989)
- [4] A. COSTANTINI
"Etude des conditions du dépôt chimique du palladium à l'hydrazine. Influence du palladium sur l'oxydation et la corrosion à haute température de la phase β ".
Thèse de l'Université de Nancy I, (1990)
- [5] P. JOSSO, V. GOSSARD
Rapport technique ONERA n°3/3634, (1985)
- [6] G. CHARLOT
"Les réactions chimiques en solution", Masson (1969), 369
- [7] CHAO LIN AND ANDREW B. BOCARSLY
"Catalytic electrooxidation of hydrazine at the nickel ferricyanide modified electrode : can an array of surface bound one-electron redox centers act in concert?"
Journal Electroanal. Chem., 300 (1991), 325-345
- [8] J. E. A. VAN DEN MEERAKKER
"On the mechanism of electroless plating II. One mechanism for different reductants".
Journal of Applied Electrochem., 11, (1981), 395-400
- [9] I. OHNO, O. WAKABAYASHI, S. HARUYAMA
"Anodic oxidation of reductants in electroless plating".
Journal of the Electrochem. Soc., 132, 10, (1985), 2323-2330
- [10] J. HEITBAUM UND W. VIELSTICH
"Untersuchungen zur anodischen oxidation des hydrazins im alkalischen elektrolyten - I. Der reaktionsmechanismus an platinelektroden".
Electrochimica Acta, 18, (1973), 501-507
- [11] C.D. IACOVANGELO ET K.P. ZARNOCH
"Substrate-catalyzed electroless gold plating".
Journal of the Electrochem. Soc., 138, 4, (1991), 983-988

- [12] J. SHU, B.P.A. GRANDJEAN, E. GHALI ET S. KALIAGUINE
 "Autocatalytic effects in electroless deposition of palladium".
 Journal of the Electrochem. Soc., 140, 11, (1993), 3175–3180

- [13] C.H.J. SHU, B.P.A. GRANDJEAN, E. GHALI ET S. KALIAGUINE
 "Simultaneous deposition of Pd and Ag on porous stainless steel by electroless plating".
 Journal of Membrane Science, 77 (1993) 181–195

- [14] S. ALPERINE, P. STEINMETZ, A. FRIANT–COSTANTINI ET P. JOSSO
 "Structure et performances à haute température de revêtements d'aluminiures modifiés par le palladium :
 une alternative bon marché aux aluminiures de platine".
 17th Int. Conf. on Material Coating, San Diego, April 2–6, 1990

- [15] Y. FUKUMOTO, Y. KAWASHIMA, K. HANDA ET Y. HAYASHI
 "La déposition électrolytique de palladium en courant pulsé".
 Surface, 24, 171, (1985), 25–27

- [16] CH. J. RAUB
 "Electroplating of palladium for electrical contacts".
 Platinum Metals Rev., 26, (1982), 158–166

- [17] S. JAYAKRISHNAN ET S.R. NATARAJAN
 "Electrodeposition of palladium from ammine complexes".
 Metal Finishing, 86, 2, (1988), 81–82

- [18] R. LE PEVEN, W. LEVASON ET D. PLETCHER
 "Studies of the electrodeposition of palladium from baths based on $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$ salts".
 Part I : $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ baths.
 Journal of Applied Electrochemistry, 20, (1990), 399–404

- [19] R. LE PEVEN, W. LEVASON ET D. PLETCHER
 "Studies of palladium electrodeposition from baths based on $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$. Part II : $\text{X}=\text{Br}$ and $\text{X}=\text{NO}_2$ ".
 Journal of Applied Electrochemistry, 22, (1992), 421–424

- [20] S. JAYAKRISHNAN ET S.R. NATARAJAN
 "Hydrogen codeposition in palladium plating".
 Metal Finishing, 89, 1, (1991), 23–25.

- [21] RONALD J. MORRISSEY
 "Palladium and palladium–nickel plating".
 Metal Finishing –61st Guidebook and Directory Issue, vol. 91, 1A, (1993), 248–250

- [22] R.A.F. HAMMOND
 "Le nickelage au bain de sulfamate".
 Documents Techniques – INCO EUROPE LIMITED – London, (1975)

- [23] J.P. HOARE
"On the role of boric acid in the Watts bath".
Journal of the Electrochem. Soc, 133, 12, (1986), 2491–2494
- [24] J.P. HOARE
"Boric acid as a catalyst in nickel plating solutions".
Journal of the Electrochem. Soc, 134, 12, (1987), 3102–3103
- [25] J. HORKANS
"On the role of buffers and anions in NiFe Electrodeposition".
Journal of the Electrochem. Soc, 126(1979), 1861–1867
- [26] M.L.CHOU ET HAYDEN CHEN
"The influence of boric acid and dissolved oxygen on the morphology electroless palladium films".
Thin Solid Films, 208, (1992), 210–216
- [27] P. JOSSO, C. ROSSIGNOL, P. STEINMETZ
"Aluminiures de nickel modifiés par le palladium : industrialisation des procédés (voie chimique et électrochimique)".
Rapport Technique ONERA n°52/2019 M, novembre 1992
- [28] L.A. PANTELEYMONOV, D.N. GUBIYEVA
"Investigation of PdAl–Fe and PdAl–Ni alloys".
Russian Metallurgy, translated from Izvestiya Akademi Nauk SSSR, Metally, 5, (1979), 186–187
- [29] Y. MISHIMA, S. OCHIAI, T. SUZUKI
"Lattice parameter of Ni, Ni₃Al and Ni₃Ga solid solutions with additions of transition and B-subgroup elements".
Acta metallurgica, 33 (6), (1985), 1161–1169
- [30] M. HANSEN
"Constitution of binary alloys", (1958), 118–121
Mac Graw–Hill book Company, Inc.
- [31] R.P. ELLIOTT
"Constitution of binary alloys" – First supplement, (1965), 48–49
Mac Graw–Hill book Company, Inc.
- [32] F. SHUNK
"Constitution of binary alloys" – Second supplement, (1969), 31–35
Mac Graw–Hill book Company, Inc.
- [33] I. ANSARA, B. SUNDMAN, P. WILLEMIN
"Thermodynamic modeling of ordered phases in the NiAl system".
Acta metal, 36, (1988), 977–982

- [34] N'GANDU MUAMBA
 "Contribution à l'étude de l'oxydation des revêtements d'aluminures du type NiAl, simples ou modifiés, déposés sur le nickel et des superalliages à base nickel – 1^{ère} Partie : Etude de la formation des revêtements d'aluminures".
 Thèse de l'Université de Provence (1993).
- [35] S. SHANKAR, L. L. SEIGLE
 "Interdiffusion and intrinsic diffusion in the NiAl phase of the Al–Ni System".
 Metallurgical transactions A, 9A, (1978), 1467–1475
- [36] P. VILLARS, L.D. CALVERT
 "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases" – Second edition
 ASM International (1991)
- [37] M. ELLNER, U. KATTNER, B. PREDE
 "Konstitutionelle und strukturelle untersuchungen im system Pd–Al".
 Journal of the less-Common Metals, 87, (1982), 117–133
- [38] T. MATKOVIC, K. SCHUBERT
 "Kristallstruktur von PdAl".
 Journal of the less-Common Metals, 55, (1977), 45–52
- [39] N. N. KISELEVA
 "Predicting ABD_2 (D = Co, Ni, Cu, Pd) Heusler phases".
 Izv. Akad. SSSR, Met., 2, (1987), 213–215
- [40] J.S. KIRKALDY
 "Isothermal diffusion in multicomponent system".
 in Advances in Materials Research, 4, (1970), 55–100
 Ed H. Herman, Wiley, New york
- [41] D.P. WHITTLE, A. GREEN
 Scripta metall., 8, (1974), 883–884
- [42] J.A. NESBITT, R.W. HECKEL
 "Interdiffusion in Ni-rich, Ni–Cr–Al alloys at 1100 and 1200°C : Part I. Diffusion paths and microstructures".
 Metallurgical transactions A, 18A, (1987), 2061–2073
- [43] J.A. NESBITT, R.W. HECKEL
 "Interdiffusion in Ni-rich, Ni–Cr–Al alloys at 1100 and 1200°C : Part II. Diffusion coefficients and predicted concentration profiles"
 Metallurgical transactions A, 18A, (1987), 2075–2086

- [44] A.G. GUY, V. LEROY, T.B. LINDEMER
"Diffusion calculations in three-component solid solution".
Engineering progress at the University of Florida, XX.9, (1966),2-19
- [45] M.A. DAYANANDA, C.W. KIM
"Zero-flux plane and flux reversals in Cu-Ni-Zn diffusion couples".
Metallurgical transactions A, 10A, (1979), 1333-1339
- [46] J. PHILIBERT
"Diffusion et transport de matière dans les solides"
Les éditions de physique, (1985)
- [47] R. MEVREL, C.DURET, R. PICHOIR
Materials Science Engineering A.
- [48] M.R. JACKSON, J.R. RAIRDEN
Metallurgical transactions A, 8A, (1977), 1697-1707
- [49] G. LEHNERT, H.W. MEINHARDT
Electro-deposition Surface Treatment 1, (1972/73),189
- [50] R.P. SEELING, R.J. STUBER
High temperature, High pressures, 10, (1978), 207
- [51] R.G.WING, I.R. Mc GILL
Platinum metal revue, 25, (1981), 94
- [52] S. ALPERINE, P. STEINMETZ, A.COSTANTINI, P. JOSSO
"Structure and high temperature performances of various palladium modified aluminide coatings : a low cost alternative to platinum aluminides."
17th International Conference on Material Coating ICMC/ICTF 90, San Diego, Avril 1990.
- [53] M.W.BRUMM, H.J. GRABKE
"The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys."
Corrosion science, 33, 11, (1992), 1677-1690
- [54] F.S. GALLASSO
"Structure and properties of inorganic solids."
International series in solid state physics 1970
- [55] S. LARTIGUE, L. PRIESTER
"Etude des joints de grains dans l'Al₂O₃ polycristalline."
Matériaux et techniques, avril-mai, (1985), 163-169

- [56] H.M. HINDAM, W.W. SMELTZER
 "Growth and microstructure of Al_2O_3 on NiAl."
 Journal of the Electrochem. Soc., 127, 7, (1980), 1630–1635
- [57] B. PIERAGGI
 "Calculations of parabolic reaction rate constants."
 Oxidation of metals, 27, 3/4, (1987), 177–185
- [58] H.J. GRABKE, M. BRUMM, M. STEINHORST
 "Development of oxidation resistant high temperature intermetallics."
 Materials science and technology, 8, (1992), 339–344
- [59] R. HUTCHINGS, M.H. LORETTO
 "Compositional dependence of oxidation rates of NiAl and CoAl."
 Metal science, 11, (1978), 503–510
- [60] N'GANDU MUAMBA
 "Contribution à l'étude de l'oxydation des revêtements d'aluminures du type NiAl, simples ou modifiés, déposés sur le nickel et des superalliages à base nickel – 2^{ème} Partie : Etude de l'oxydation des revêtements d'aluminures NiAl".
 Thèse de l'Université de Provence (1993).
- [61] J. CASTAING
 "Plasticité des céramiques."
 Corrosion des matériaux haute température, Ecole d'hiver CNRS, Piau-Englay du 25/1 au 1/2 1985
- [62] A. KUMAR, M. NASRALLAH, D.L. DOUGLASS
 "The effect of Y and Th on the oxidation behaviour of NiCrAl alloys."
 Oxid. metals, 8 (4), 1974, 227–263
- [63] M.W. BRUMM, H.J. GRABKE
 "Oxidation behaviour of NiAl-II. cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometries."
 Corrosion science, 34, (1993), 547–561
- [64] O. KUBASCHEWSKY, C.B. ALCOCK
 "Metallurgical thermochemistry" – 5th edition – p 358
 Pergamon international library – Oxford, New York – (1979)
- [65] J. JEDLINSKY, S. LAZARSKY, S. MROWEC, K. PRZYPYLSKY
 "The influence of implanted yttrium on the growth of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ scale on βNiAl ."
 Bulletin of the polish academy of sciences chemistry, 33, 3/4, (1985), 139–145
- [66] H.M. HINDAM, D.P. WHITTLE
 "Microstructure adhesion on growth kinetics of protective scales on metals and alloys."
 Oxid. of metals, 18, 5/6, (1982), 245–284

- [67] E.W.A. YOUNG, J.H. DE WIT
 "The use of tracer and RBS to study the oxidation mechanism of NiAl."
 Solid states ionics, 16, (1985), 39–46
- [68] J.L. SMIALEK
 "Microstructure of Al₂O₃ scales formed on Ni–Cr–Al alloys."
 NASA TM 6 81676, (1981)
- [69] S.M. BASU, J.W. HALLORAN
 Oxidation of metals, 32, (1989), 67
- [70] W.J. QUADAKKERS
 "Growth mechanisms of oxide scales on ODS alloys in temperature range 1000–1100°C."
 Werkstoffe und korrosion, 41, (1990), 659–668
- [71] T.A. RAMARAYANAN, M. RAGHAVAN, R. PETROVIC–LUTON
 "The characteristics of alumine scales formed on Fe–based yttria–dispersed alloys."
 Journal of the Electrochem. Soc., 131, 4, (1980), 923–931
- [72] F.A. GOLIGHTLY, F.H. STOTT, G.C. WOOD
 "The influence of yttrium additions on the oxide–scale adhesion to an iron–chromium–aluminium alloy."
 Oxidation of metal, 10, 3, (1976), 163–187
- [73] F.A. GOLIGHTLY, F.H. STOTT, G.C. WOOD
 The relationship between oxide grain morphology and growth mechanisms for Fe–Cr–Al and Fe–Cr–Al–Y alloys.
 Journal of the Electrochem. Soc., 126, 6, (1979), 1035–1042
- [74] J. JEDLINSKY, G. BORCHARDT
 "On the oxidation mechanism of alumina formers."
 Oxidation of metal, 36, 3/4, (1991), 317–337
- [75] J. JEDLINSKY
 "High temperature oxidation of alumina forming materials."
 dans "Diffusion in solids and high temperature oxidation of metals"
 J. Nowotny Editor
 Trans Tech Publications Ltd, Zürich, Switzerland
- [76] P. CHOQUET
 "Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliage Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence des éléments d'addition Y, Hf, et Zr."
 Thèse d'état de l'université de Paris–Sud, centre d'Orsay (1987)

- [77] G. BERANGER, A.M. HUNTZ, B. PIERAGGI
"Rôle des contraintes en corrosion à haute température
- contraintes internes,
- contraintes appliquées."
Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly, du 25 janvier au 1 février 1985
- [78] G. BERTRAND, J.P. LARPIN, J. DESMAISON
"Morphologie et structure des produits de corrosion."
Ecole d'hiver du CNRS, Piau-Engaly, du 25 janvier au 1 février 1985

Nom : LAMESLE

Prénom : Pascal

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I
en SCIENCES & GÉNIE DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 12 OCT. 1995 n° 348

Le Président de l'Université



J.P. FINANCE



RESUME :

L'intérêt du palladium comme élément modificateur des aluminures de nickel est maintenant clairement établi. Les revêtements ainsi obtenus, tout en conservant leur simplicité de mise en oeuvre, montrent un très bon comportement en environnement agressif.

La présente étude a permis de préciser les conditions des dépôts de palladium chimiques et électrolytiques.

Le diagramme ternaire Ni-Al-Pd a été complété. Parallèlement, l'influence du platinoïde dans les processus de diffusion au sein de la phase β NiAl a été mise en évidence. Le rôle du palladium a ainsi pu être explicité tant au niveau de l'élaboration que de celui de la dégradation des aluminures modifiés.

Dans le cas des compositions déficitaires en aluminium, la comparaison des coefficients directs du nickel et de l'aluminium dans la phase NiAl binaire et dans l'alminure (Ni,Pd)Al ternaire, montre que la présence du platinoïde se traduit par une inversion des rapports des coefficients directs du nickel et de l'aluminium, $\tilde{D}_{Ni,Ni}^{Pd} / \tilde{D}_{Al,Al}^{Pd}$. Globalement, la diffusion de l'aluminium est donc plus rapide dans la phase ternaire.

De plus, la présence du platinoïde a une influence particulièrement importante sur la mobilité du nickel. L'expression du rapport du coefficient de diffusion croisé sur le coefficient direct, montre en effet qu'un gradient de palladium inverse de celui du nickel s'oppose à la diffusion de ce dernier élément.

Ces modifications permettent l'obtention de revêtements plus épais et plus riches en aluminium et en mesure de former une couche d'oxyde Al_2O_3 protectrice plus rapidement. L'étude comparative de l'oxydation de la phase β avec et sans palladium a montré par ailleurs que l'adhérence de la couche d'oxyde est sensiblement améliorée pour des températures inférieures à 1200°C.

MOTS CLES :

Dépôts chimiques de palladium - Dépôts électrolytiques de palladium - Palladium - Phase $\beta(Ni_{1-x}Pd_x)Al$ - Alliages Ni-Pd-Al - Diffusion ternaire - Revêtements d'aluminures modifiés - Oxydation et corrosion à chaud.