



# Revêtements métalliques élaborés par voie électrolytique et pack-cémentation

**Younès Bouizi**

Surface et Interface : Réactivité Chimique des Matériaux

Equipe 206 – CP2S

Réunion Commission Corrosion à Haute Température du CEFACOR

Jeudi 24 octobre 2013, Maison de la chimie, Paris



Institut Jean Lamour - UMR 7198

**Matériaux-Métallurgie-  
Nanosciences-Plasmas-Surfaces**

# Plan



- ❑ Mes activités
  
- ❑ Le procédé pack cémentation
  - Mécanisme
  - Exemple : Aluminisation d'un alliage base Ni-Fe-Cr
  
- ❑ Modification de surface par voie électrolytique
  
- ❑ Exemple de revêtement :
  - Substrat base Ni-Fe-Cr
    - Aluminisation avec dépôt électrolytique de Ni
  - Substrat base Fe
    - Siliciuration avec dépôt électrolytique de Cr
  
- ❑ Conclusions & Perspectives

# Activités



## Actuellement :

(IJL - UMR 7198 CNRS)

**Equipe 206 : Surface et Interface, réactivité chimique des matériaux**

« *Revêtements protecteurs contre la Corrosion* »

- Evaluer la faisabilité de **nouveaux revêtements** à l'aide des techniques **électrolytique** et de **pack-cémentation**.
- Obtenir ces revêtements de manière homogène et continue sur des pièces de géométrie complexe en utilisant des équipements proches des installations industrielles de cémentation.

AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE  
**ANR** Projet SCAPAC

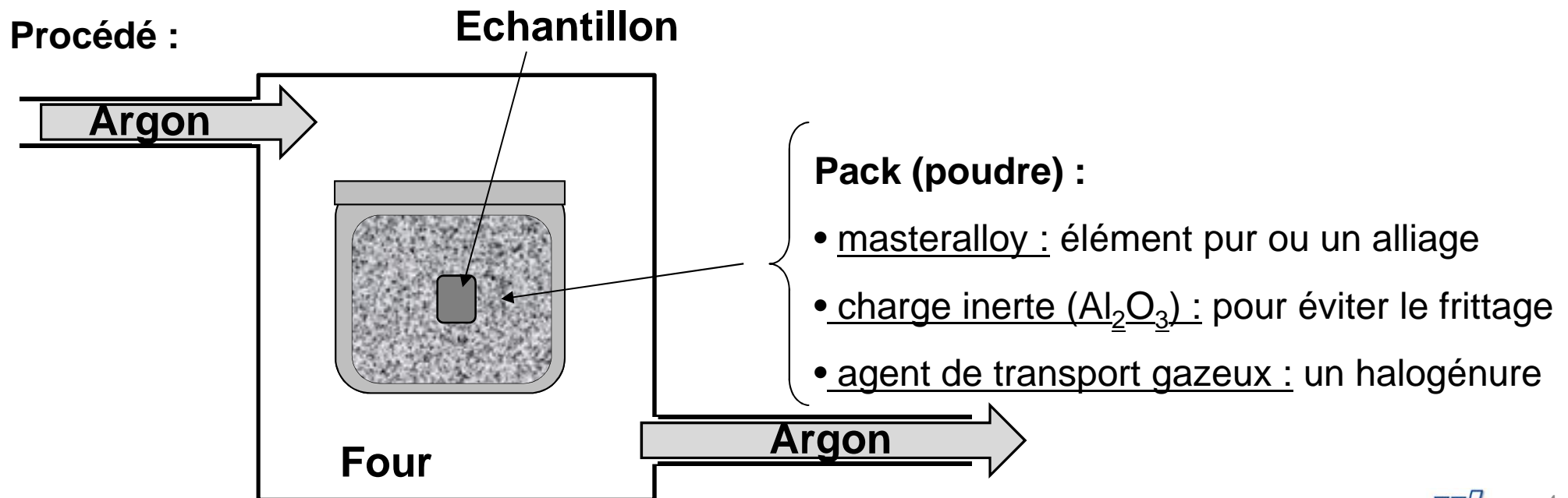
# La pack cémentation (technique CVD)

• **Objectif:** déposer à température élevée un ou plusieurs éléments métalliques à la surface d'un substrat de façon à former un revêtement qui:

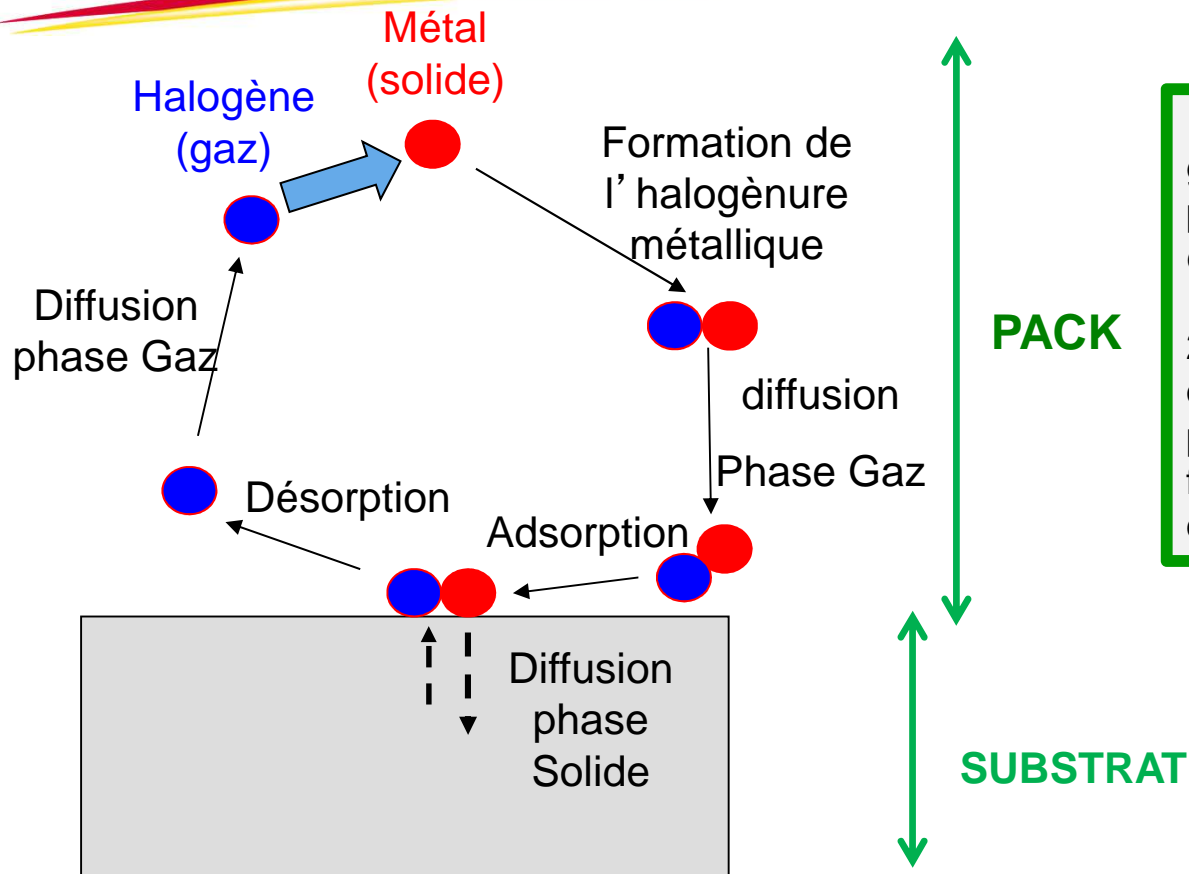
- est un réservoir d'un élément capable d'apporter la protection à haute température (ex: chrome, aluminium, silicium)

et / ou

- développe un oxyde plus performant que celui formé naturellement par le substrat (ex: aluminium)



# Mécanisme



## Etude thermodynamique du système

- 1- calcul de la composition de la phase gazeuse générée par l'équilibre entre les molécules précurseurs de gaz (*activant halogéné*) et les éléments constitutifs de l'alliage donneur
- 2 - calcul de l'équilibre entre le mélange gazeux obtenu et le substrat métallique → déterminer les phases constitutives du dépôt susceptibles de se former → déterminer la nature des réactions de dépôt

**Force motrice:**

**Gradient d'activité  
entre le pack et le  
substrat**

=> Processus de croissance limité par la diffusion à l'état solide

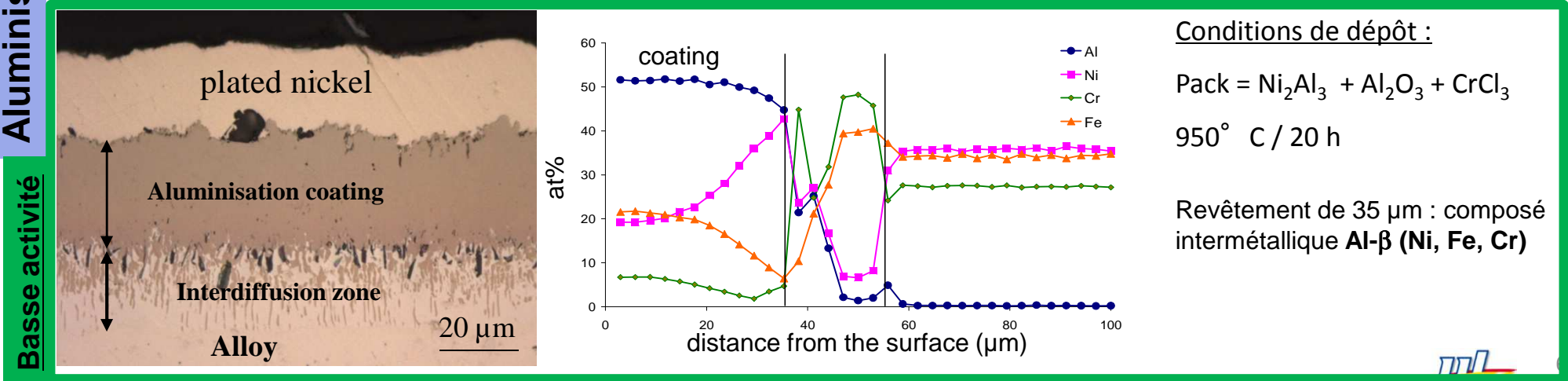
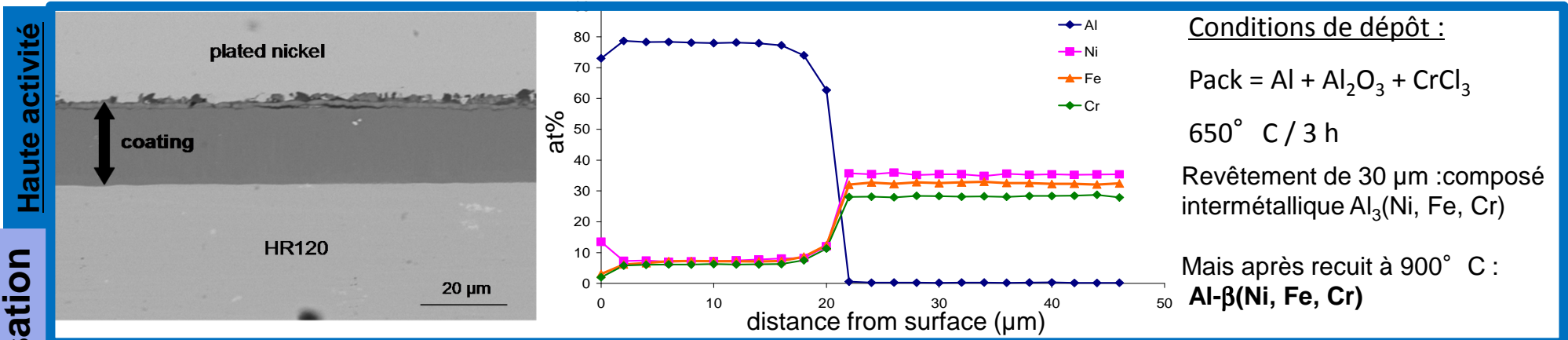
- A la surface, les conditions pseudo-stationnaires sont atteintes (Équilibres entre constituants de la phase gazeuse et la phase superficielle du substrat)
- Activités des espèces en phase gazeuse reflètent les activités dans les solides (masteralloy)

# Exemple d'alliage base Ni-Fe-Cr

HR120 : Composition chimique, % en poids

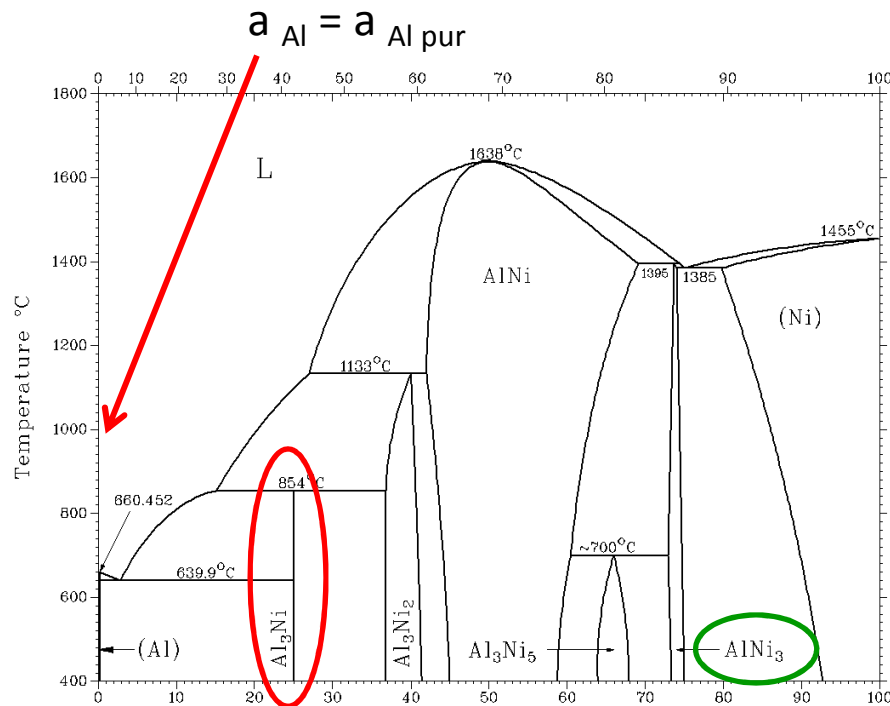
Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Cb	Mn	Si	N	Al	C	B
33 <sup>a</sup>	37	3*	25	2,5*	2,5*	0,7	0,7	0,6	0,20	0,1	0,05	0,004

\*Maximum, <sup>a</sup> balance



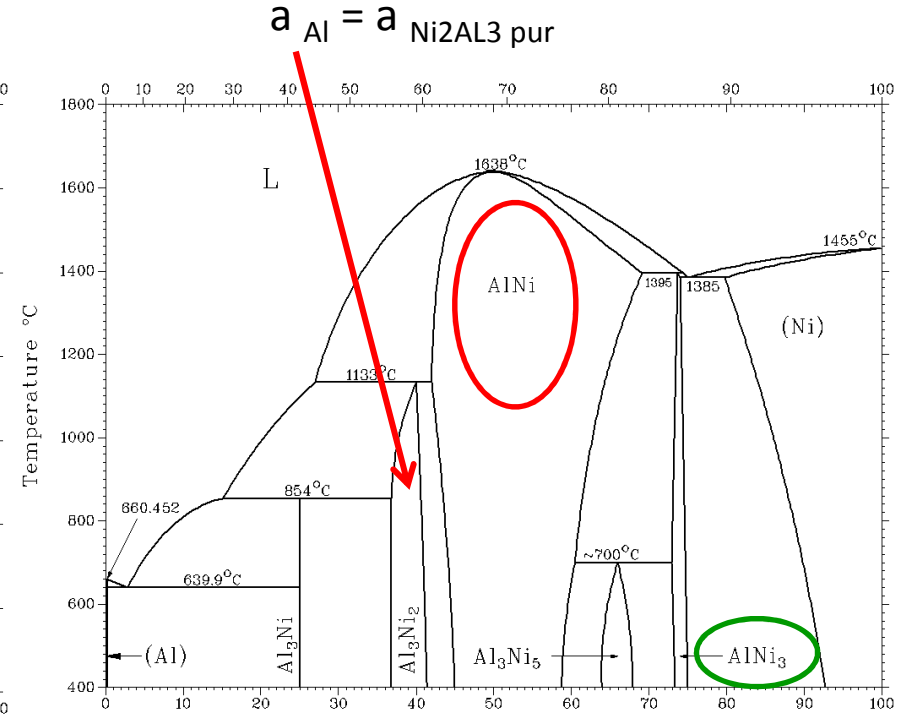
# Exemple d'alliage base Ni-Fe-Cr

Substrat à base d'alliage de Ni-Fe-Cr



$$a_{Al} = a_{Al_3Ni}$$

première couche du revêtement =  $Al_3Ni$



$$a_{Al} = a_{NiAl}$$

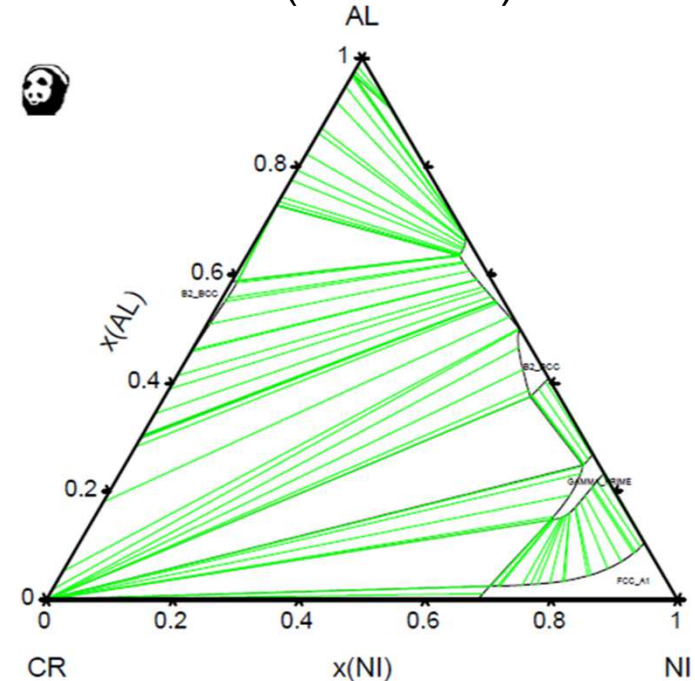
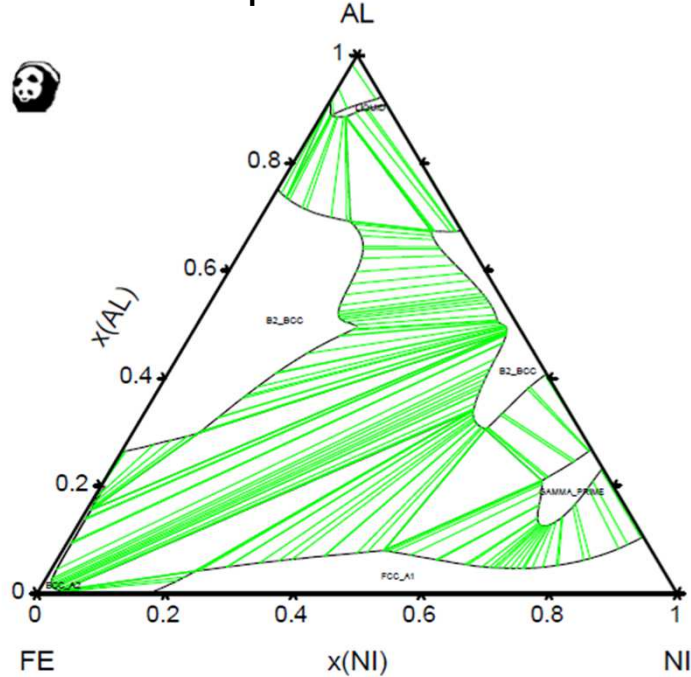
première couche du revêtement = NiAl

**Peut-on réaliser un revêtement de type  $Ni_3Al$  ?**

- Choix du ciment
- Compatible avec la composition du substrat ?

# Calculs prévisionnels (ThermoCalc)

Coupes isothermes des systèmes Ni-Cr-Al et Ni-Fe-Al (à 600° C)



## 17Al-10Cr-10Fe-63Ni :

Mélange  $Ni_{ss}/Ni_3Al/Cr_{ss}$  (phase sigma selon les éléments d'alliage).

- $Ni_3Al \rightarrow 18,7\%Al, 8,4\%Fe$  et  $6,2\%Cr$
- $Ni_{ss} \rightarrow 4,3\%Al, 31,6\%Fe$  et  $17,1\%Cr$

## 17Al-15Cr-15Fe-53Ni :

Mélange quaternaire  $Ni_{ss}/Ni_3Al/NiAl/Cr_{ss}$ .  
% Al dans  $Ni_3Al = 19,5\%$  pour  $9\%Fe$  et  $5,6\%Cr$ .

A  $850^\circ C$ ,  $Ni_3Al$  disparaît au profit uniquement d'un mélange  $NiAl+Ni_{ss}$

## $Ni_3Al$ monophasé :

$3,47\%Cr$  et  $1,73\%Fe$  (soit **5,2%**  $Cr+Fe$ ), on peut introduire jusqu'à  $23,4\%Al$   
Avec  $4,2\%Cr$  et  $3,8\%Fe$  (soit **8%**  $Cr+Fe$ ), on introduira  $22\%Al$ .



# Exemple d'alliage base Ni-Fe-Cr

HR120 : Composition chimique, % en poids

Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Cb	Mn	Si	N	Al	C	B
33 <sup>a</sup>	37	3*	25	2,5*	2,5*	0,7	0,7	0,6	0,20	0,1	0,05	0,004

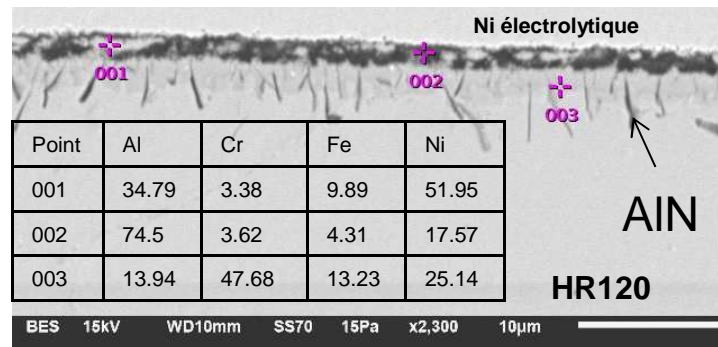
\*Maximum, <sup>a</sup> balance

Conditions de dépôt :

Pack = NiAl + CrCl<sub>3</sub>

980° C / 4 h

agitation



- Intermetallique Al-β(Ni, Fe, Cr)

**Si substrat riche en Fe et Cr (Fe + Cr >10%) → Ni<sub>3</sub>Al impossible**

# Limitation due à la nature du substrat

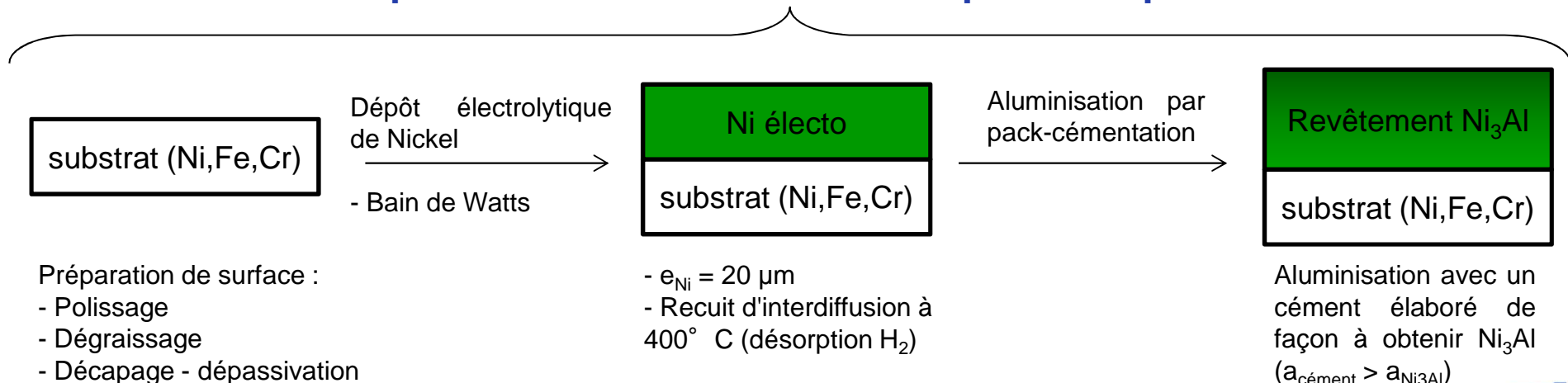
Lorsque la composition de l'alliage ne permet pas d'obtenir la phase désirée

Enrichir la surface du substrat en élément favorable à la formation du revêtement

## Voie électrolytique

- Dépôt d'élément pur → Ni, Cr, Au, Ag, Cu, Co, Ru,...
- Co-déposition → Ni-Cr, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Co, Ni-Fe...

**Réaliser un revêtement de type  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sur un substrat Ni, Fe, Cr (HR120)**  
→ Limiter la quantité de Fe et Cr avec un dépôt de Ni pur



# Exemple d'alliage base Ni-Fe-Cr

## Avec dépôt de Nickel par voie électrolytique

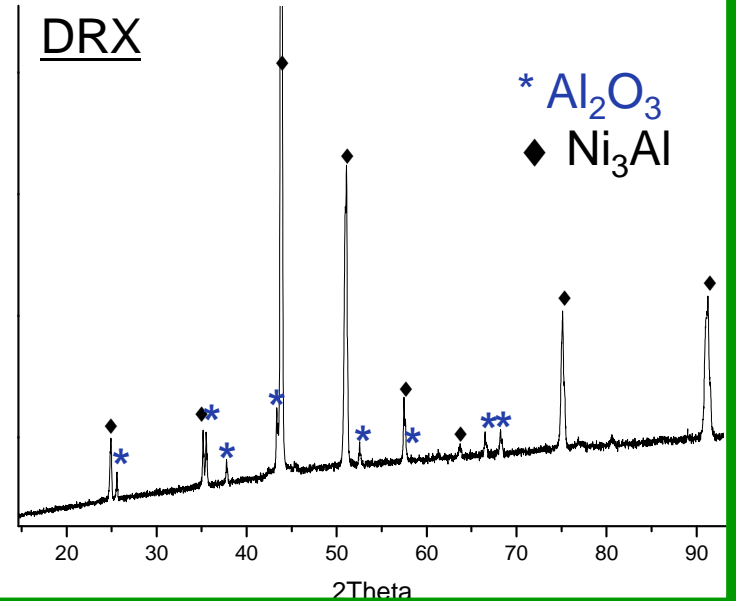
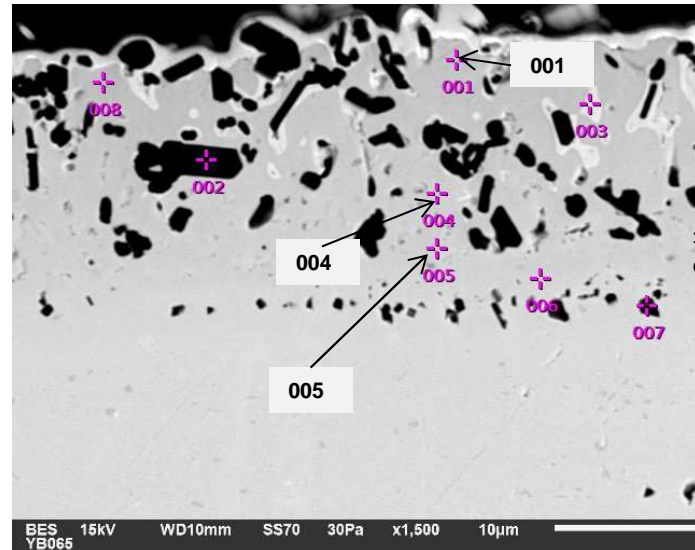
Conditions de dépôt :

Pack = NiAl + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CrCl<sub>3</sub>

980° C / 16 h

Statique

Revêtement de 30 µm : composé Ni<sub>3</sub>Al



Point	Al	Cr	Fe	Ni
001	21.21	2.80	4.78	71.21
002	82.88	2.96	3.97	10.19
003	3.50	2.90	3.98	89.62
004	19.75	3.42	6.78	70.05
005	18.45	3.83	7.82	69.90
006	16.79	6.44	9.75	67.02
007	58.96	7.78	9.87	23.39
008	22.00	2.79	4.69	70.52

La basse activité en aluminium conduit à la diffusion majoritairement du nickel électrolytique vers la surface de la pièce de sorte que **le revêtement englobe de nombreuses particules de diluant (alumine).**

# Exemple d'alliage base Ni-Fe-Cr

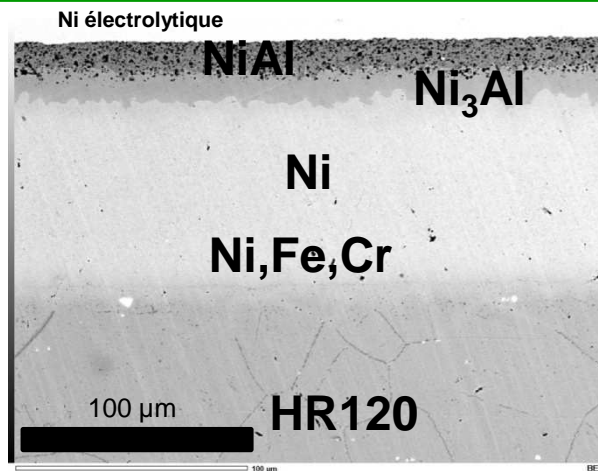
Avec dépôt de Nickel par voie électrolytique

Conditions de dépôt :

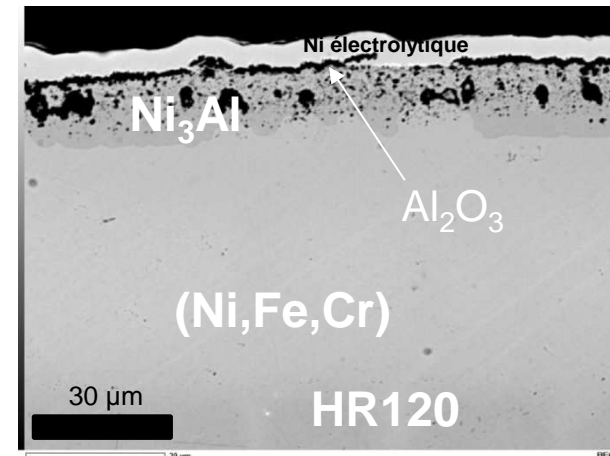
Pack = NiAl + CrCl<sub>3</sub>

980° C / 4 h

agitation

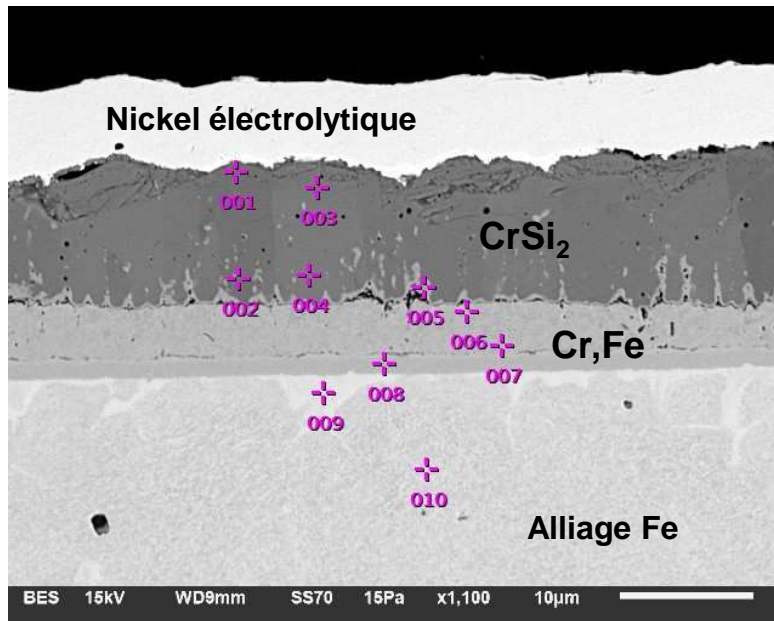
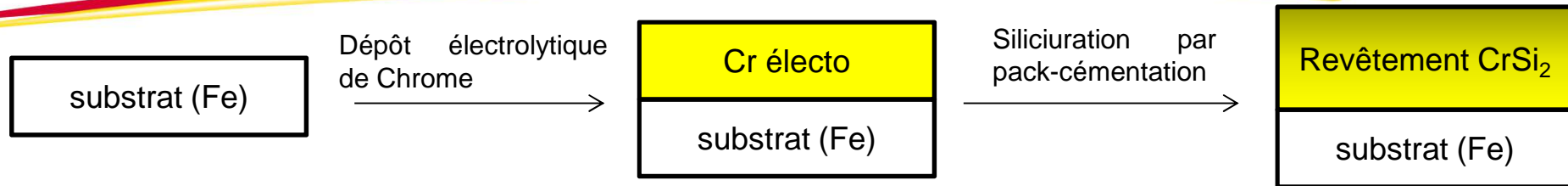


Oxydation  
900° C 50h / Air



La diffusion du Ni électrolytique vers la surface de la pièce fait que **le revêtement englobe de nombreuses particules de ciment**. On retrouve en subsurface un revêtement dense (**Ni<sub>3</sub>Al**) dû à la diffusion de l'aluminium vers le cœur du substrat.

# Exemple d'alliage base Fe



Point	Si	Cr	Fe
001	63.63	33.9	2.46
002	62.23	34.86	2.91
003	63.27	34.57	2.15
004	62.82	34.7	2.48
005	56.35	40.62	3.04
006	1.57	94.25	4.17
007	1.25	93.96	4.79
008	1.01	87.9	11.09
009	1.57	3.46	94.96
010	1.07	1.4	97.53

- **CrSi<sub>2</sub> peut être obtenu** comme phase superficielle du revêtement avec le ciment :  $\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaF}$
- Bonne adhésion du revêtement.
- Diffusion rapide du Si → limiter la durée du traitement

# Conclusions & Perspectives

## Conclusions :

- Les composés **Ni<sub>3</sub>Al** et **CrSi<sub>2</sub>** peuvent être obtenus comme phase superficielle du revêtement.
- Le nickel joue alors le rôle de **barrière de diffusion vis-à-vis des éléments du substrat** et évite de forte teneur en fer et chrome.
- Les **calculs prévisionnels** à l'aide de ThermoCalc sont en **bon accord** avec les résultats obtenus : En analyse EDS (semi-quantitative), les teneurs en fer et chrome sont de l'ordre de 2 à 5 at.% dans l'épaisseur du revêtement. Plus les teneurs en **Fe+Cr sont grandes et moins il y a d'aluminium dans la phase Ni<sub>3</sub>Al**. En surface avec des concentrations en fer de 6 à 7%, le revêtement ne contient qu'une vingtaine de pourcent d'aluminium.

## Perspectives :

- Couplage dépôt électro + pack permet de s'approcher de compositions de revêtement ou d'alliages connues pour être protectrices de l'oxydation à haute température.
- L'étape de pack permet de retrouver les conditions d'équilibre aux interfaces et assure une certaine stabilité à l'alliage revêtu.