



Ingrid SERRE  
Tél. : 03 20 43 66 06  
Email : [ingrid.serre@univ-lille1.fr](mailto:ingrid.serre@univ-lille1.fr)

le 26 Octobre 2006

DEMANDE DE SOUTIEN A GEDEPEON FORMULEE PAR LE CNRS-LMPGM  
EN COLLABORATION AVEC LE CNRS-LCSM POUR L'ANNEE 2007

Contexte

La protection des surfaces des composants, devant opérer en présence d'un métal liquide, s'avère indispensable pour réduire non seulement les risques d'endommagement par corrosion-dissolution mais aussi ceux liés aux sollicitations mécaniques, et en définitif, réduire l'endommagement résultant conjointement de l'environnement et des sollicitations mécaniques.

Dans le cas de l'acier T91, la formation d'un film d'oxyde, résultant d'une teneur en oxygène suffisamment élevée dans le bain de métal liquide (eutectique Pb-Bi), est une option qui peut sembler intéressante car ce « revêtement » protecteur se forme spontanément dans les conditions d'emploi. Cependant, pour des composants de grande dimension mettant en jeu des volumes de Pb-Bi importants, des variations de teneur en oxygène dans le bain peuvent exister et conduire à des surfaces plus ou moins oxydées. Pour cette raison, l'oxydation des surfaces n'apparaît pas suffisante pour assurer la fiabilité du matériau vis-à-vis de l'endommagement mécanique-corrosion.

Des revêtements d'aluminisation (Fe-Al), 40 à 120 µm d'épaisseur, ont été élaborés et analysés en conditions statique et hydrodynamique dans un bain Pb-Bi à teneur en oxygène contrôlée (Deloffre et al, JNM, 2004, CEA Saclay). Ces revêtements donnent satisfaction entre 350°C et 600°C sauf pour certaines conditions, notamment en



boucle. Un autre type de revêtement FeCrAlY, 15-25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, également en cours d'étude (Weisenburger et al, Eurocorr 2005, FZK), donne satisfaction vis-à-vis de la tenue à la corrosion en milieu Pb-Bi.

Bien que ces revêtements alliés à l'aluminium donnent en partie satisfaction, notre objectif de recherche lancé en 2006 est d'examiner la possibilité d'élaborer d'autres types de revêtements possédant au minimum les propriétés de résistance à la corrosion des revêtements Fe-Al et FeCrAlY mais également une résistance mécanique en présence de Pb-Bi liquide.

Le CNRS-LCSM maîtrise l'élaboration de revêtements à base de Chrome déposés sur l'acier XC65. Ces dépôts sont constitués de carbures de chrome résultant de l'opération de chromisation. Des essais exploratoires sur l'acier XC65 ainsi revêtu ont consisté en une immersion pendant une semaine dans l'eutectique Pb-Bi à 400°C et sous air. Les résultats obtenus sont à priori intéressants : le chrome permet de former une couche duplex et couvrante de carbure, l'eutectique Pb-Bi mouille l'acier non revêtu, mais ne mouille pas la surface carburée.

Au cours de l'année 2006, et dans le cadre d'une action Gedepeon, le CNRS-LCSM s'est intéressé aux conditions expérimentales de dépôt de ces revêtements sur l'acier T91. A priori, pour des raisons de composition chimique différente, rien n'autorise à penser que la chromisation réalisée sur un acier Fe-0,65%C (XC65) conduise au même revêtement sur un acier Fe9Cr1MoNbV (T91). L'acier T91 ayant subi ce traitement de surface thermo chimique, dans les conditions classiques dans un premier temps, a ensuite été testé mécaniquement en présence de Pb-Bi par le CNRS-LMPGM. Dans ce qui suit, nous allons commenter les contributions des deux laboratoires (CNRS-LCSM et CNRS-LMPGM) et les enseignements que l'on peut tirer.



### Principe du dépôt et résultats obtenus

Une chromisation par Pack a été effectuée sur l'acier T91. Un revêtement d'épaisseur environ 150  $\mu\text{m}$  a bien été déposé après quatre heures de dépôt sur un substrat mince en acier T91 ( $e = 0,5\text{mm}$ ). Des analyses de composition chimique montre que ce revêtement n'est pas constitué de carbure de chrome en surface, comme attendu, mais consiste en une solution solide de fer et de chrome habituellement observée sous la couche de carbure comme le montre la figure 1.

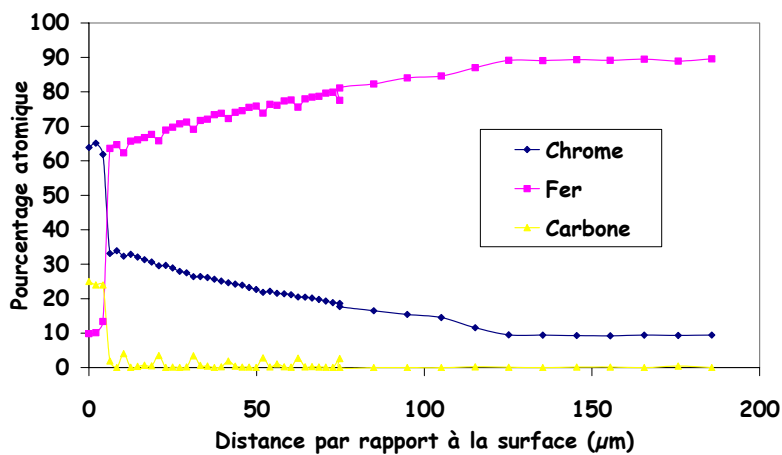


Figure 1 : Chromisation réalisée à 1100°C pendant 1h30' sur un substrat T91 de 0,5 mm d'épaisseur

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de l'acier T91, donné figure 2, montre que ce revêtement est mou, en accord avec l'absence de carbures.

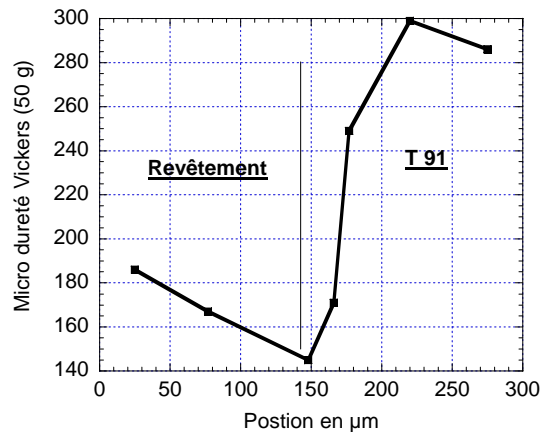


Figure 2 : Mesure de Micro-dureté dans le dépôt et dans l'acier T91

Ces premiers résultats montrent que dans les conditions habituelles de dépôt (temps et température donnés), les processus chimiques de croissance des couches superficielles sont limités par l'apport de carbone :

- les carbures superficiels se dissolvent libérant du carbone qui s'insère dans l'alliage  $Fe_{0,3}Cr_{0,7}$  pourvoyeur de Chrome,
- le substrat à l'interface revêtement/T91 se trouve légèrement décarburé et est donc moins dur.

Ces essais préliminaires ont fourni les premières éprouvettes revêtues et ont démontré que l'étape d'optimisation des revêtements était incontournable.

### Principe de l'essai Small Punch Test et résultats obtenus

La résistance mécanique de l'acier T91 ainsi revêtu a été étudiée par des essais de Small Punch Test à l'air et dans l'eutectique Pb-Bi à 300°C. A la suite des essais, une étude approfondie des faciès de rupture des éprouvettes est effectuée par Microscopie Electronique à Balayage.



L'essai Small Punch Test met en œuvre des échantillons de petites tailles : disque de diamètre 8,9 mm et d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ . De ce fait, il est très utilisé dans l'étude des matériaux irradiés. L'essai de Small Punch Test est un essai de micro emboutissage d'un disque (l'éprouvette testée) par une bille de 2,5 mm de diamètre. Lors d'une étude menée sur l'acier T91 ayant subi différents traitements thermiques conduisant à différentes duretés, nous avons montré que, par rapport à un essai de traction, l'essai de Small Punch Test est plus discriminatoire quant à la fragilisation par les métaux liquides (Serre, Nuclear Engineering and Design, 2006, LMPGM). C'est pourquoi, nous avons décidé, dans un premier temps, d'étudier le comportement de l'acier T91 revêtu en contact avec l'eutectique Pb-Bi, à l'aide de cet essai.

D'après les courbes force-déplacement, enregistrées lors des essais (figure 3), le T91 revêtu a un comportement ductile à l'air tant à température ambiante qu'à 300°C. Le caractère ductile de la rupture a été confirmé par une analyse fine des faciès de rupture au microscope électronique à balayage (figure 4).

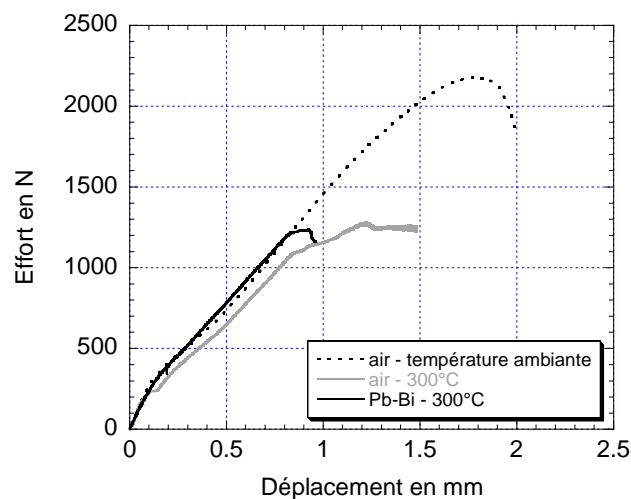


Figure 3 : Courbes d'essais de Small Punch Test du T91 revêtu

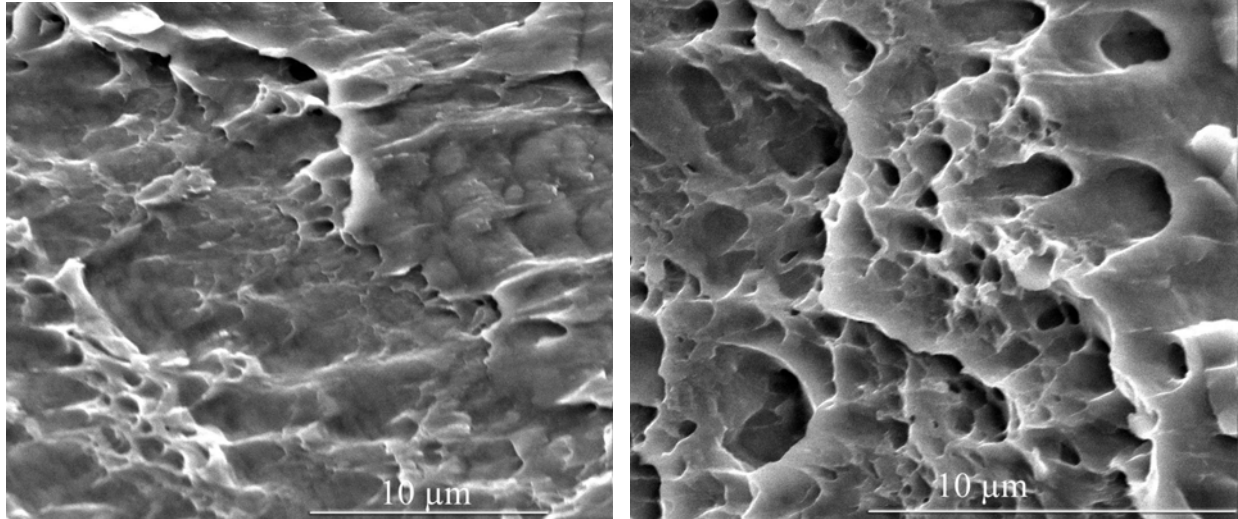


Figure 4 : Faciès de rupture à 300°C et à l'air à gauche au niveau de l'acier T91 et à droite au niveau du dépôt : rupture ductile

Cependant, l'essai mené en présence de l'alliage eutectique Pb-Bi conduit à un allongement à rupture dans la courbe force-déplacement fortement réduit. De plus l'observation des faciès de rupture (figure 5) montre une rupture fragile du dépôt mais également du T91. L'éprouvette est entièrement fragile.

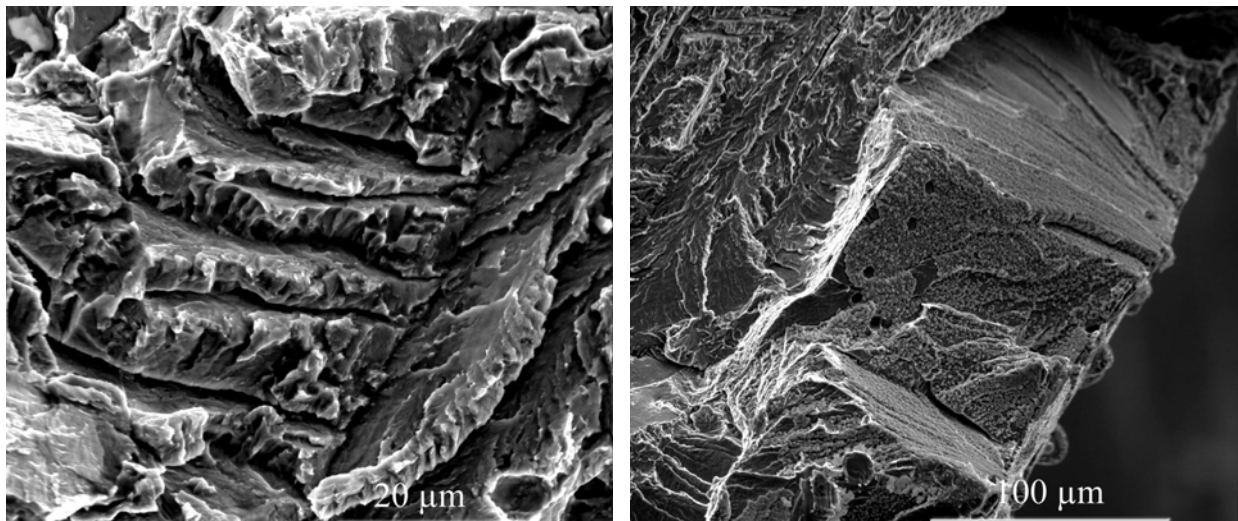


Figure 5 : Faciès de rupture à 300°C et dans l'eutectique Pb-Bi à gauche au niveau de l'acier T91 et à droite au niveau du dépôt : rupture fragile



Ces résultats non escomptés, et à priori peu encourageants pour la tenue des matériaux en service, sont cependant très utiles pour la compréhension des mécanismes de comportement et de rupture des matériaux métalliques en présence d'un métal liquide. Ces essais mettent également en évidence l'effet d'un revêtement sur la résistance mécanique d'un substrat.

Nous en tirons les conclusions et enseignements suivants :

- Il existe une transition ductile → fragile induite par l'alliage eutectique Pb-Bi de cet acier T91 revêtu d'une solution solide Fe-Cr
- Bien que ce revêtement, une solution solide Fe-Cr, soit déformable plastiquement à la vue de sa dureté (160 Hv environ), il peut devenir fragile en présence d'un métal liquide. L'idée que la fragilisation par métal liquide s'adresse avant tout aux matériaux durs, perd ici sa crédibilité
- Dès qu'une fissure traverse de manière fragile ce revêtement ductile, celle-ci se propage de manière fragile au delà de l'interface revêtement/substrat dans le substrat ductile
- L'idée qu'il faille favoriser des dépôts mous et ductiles, ou à tout le moins plus mous que le substrat, pour augmenter la fiabilité d'un substrat revêtu est défaillante.

### Etude et développement d'autres dépôts

Suite à ce travail, nous nous sommes orientés :

- d'une part, vers le dépôt PVD de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  par pulvérisation magnétron à basse température ; celui-ci a été réalisé et sa caractérisation par Small Punch Test est en cours.
- d'autre part, vers la définition du couple (temps, température) permettant de former des carbures de chrome superficiels.



Ceci s'est fait dans le cadre d'une étude plus vaste au cours de laquelle nous sommes intéressés aux caractérisations physico-chimiques de la chromisation de l'acier T91 mais également de l'aluminisation à partir de Al pur et de la siliciuration à partir de  $\text{CrSi}_2$ .

Les résultats relatifs à la chromisation sont regroupés dans le tableau suivant.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
<b>Conditions opératoires</b>	FeCr:3,7538g; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1,2573, $\text{CrCl}_3$ :17,4mg	FeCr :3,7520g; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,2554g; $\text{CrCl}_3$ :17,6mg	FeCr:3,7573g; $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1,2547g; $\text{CrCl}_3$ 17,7mg
<b>Temps (h)</b>	4	9	16
<b>Variation de masse (mg/cm<sup>2</sup>)</b> ( $\Delta m = \pm 0,1$ )	4,3625	6,243	7,8195
<b>Epaisseur couche <math>M_{23}C_6</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b> ( $\Delta e = \pm 0,1$ )	7,1	7,1	7,1
<b>Epaisseur couche diffusion du chrome (<math>\mu\text{m}</math>)</b> ( $\Delta e = \pm 0,1$ )	34,16	50,5	67

Des calculs thermodynamiques montrent que i) les chlorures peuvent activer le transport de chrome en phase vapeur, ii)  $\text{CrCl}_3$  peut être employé comme activateur à raison de 17,3 mg pour un réacteur fermé de  $10\text{cm}^3$ , iii) la température minimum permettant d'avoir des chlorures gazeux est égale à  $900^\circ\text{C}$ , supérieure à la température de revenu de l'acier T91 égale à  $750^\circ\text{C}$ .

La croissance du revêtement semble être limitée par la diffusion à l'état solide (voir figures 6 et 7) du chrome et du carbone, les flux de ces deux éléments étant de signe opposé.



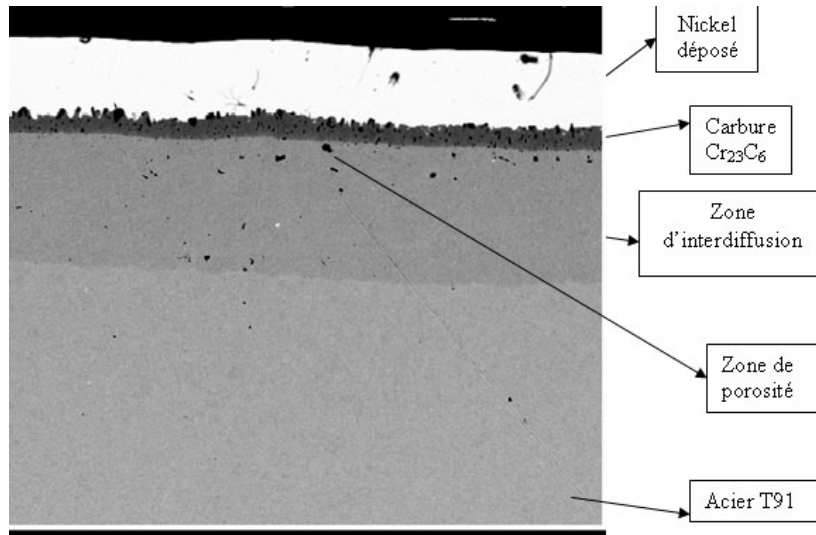


Figure 6 : Aspect métallographique de l'acier T91 revêtu à 980°C

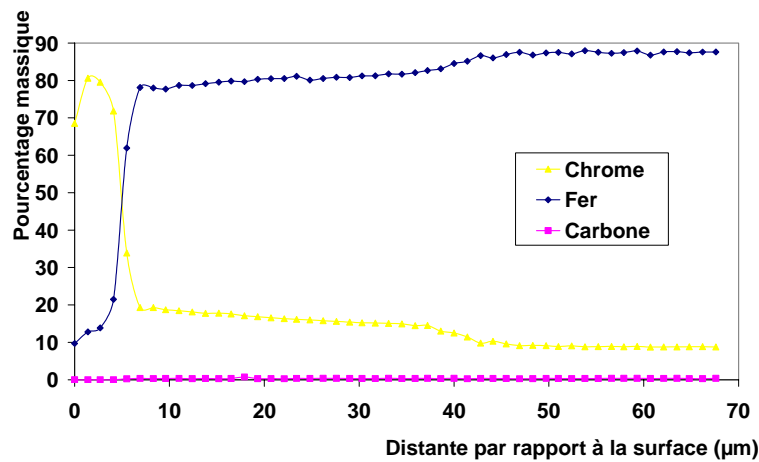


Figure 7 : Profil élémentaire après 9 heures de chromisation à 980°C

De plus, il existe une compétition entre formation et dissolution de  $Cr_{23}C_6$ . Ce processus est dépendant de la température et de l'activité du carbone dans le substrat T91. L'étude du traitement de dépôt à différentes températures (Figure 8) conduit à retenir la valeur de 980°C pour laquelle  $Cr_{23}C_6$  atteint une épaisseur constante de 7,3 μm durant au moins 16 heures.

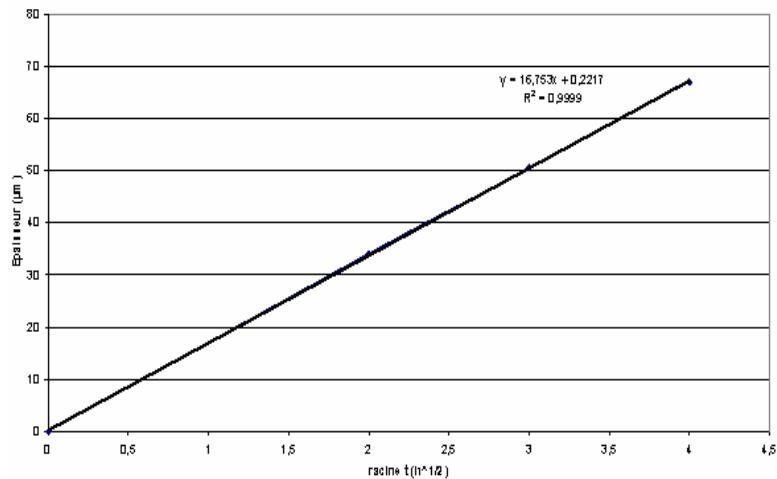


Figure 8 : Variation linéaire de l'épaisseur du revêtement en fonction de la racine carrée du temps : limitation cinétique par un processus diffusionnel

Ces résultats ont permis de fixer et d'utiliser le couple (t= 1 heures, T = 980°C) pour préparer une deuxième série d'échantillons qui sera testée mécaniquement prochainement par Small Punch Test au CNRS-LMPGM.

De plus, les résistances à la corrosion par l'eutectique Plomb-Bismuth à l'air et sous faible pression d'oxygène à 600°C ont été déterminées, de même que la résistance à l'oxydation à l'air à 815°C en conditions cyclique et isotherme. Nous étudions, par des essais de Small Punch Test, la tenue mécanique en Plomb-Bismuth les matériaux qui présentent les meilleurs comportements dans ces conditions de corrosion.

Par ailleurs, cette démarche d'étude et de caractérisation des dépôts a été appliquée aux revêtements d'aluminisation et de chromosiliciuration.



### Travail proposé en 2007

Nous proposons de poursuivre l'étude de la formulation d'autres types de revêtement obtenu par voies thermo-chimique et pulvérisation magnétron. Leurs caractérisations métallurgique et mécanique, la résistance à la corrosion vis-à-vis de l'eutectique Pb-Bi seront réalisées.

- La technique d'oxydation en atmosphère contrôlée (développée au CNRS-LCSM au cours de cette année) sera appliquée de façon étendue afin d'imposer d'autres conditions de milieu : choix de deux autres pressions d'oxygène à 300 et 600°C.
- L'élaboration des revêtements sera faite par les deux techniques pack et PVD successivement. 1<sup>ère</sup> étape : packcémentation pour faire des couches épaisses adhérentes car formées par diffusion et contenant un élément actif pour la protection, comme Cr, Al, Si, B. 2<sup>ème</sup> étape : recuit dans les cas de Cr et Si pour retrouver les propriétés mécaniques de l'acier T91. 3<sup>ème</sup> étape : dépôt PVD d'une couche de céramique fine et donc adhérente au substrat pré-revêtu par l'étape 1, de AlN et/ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et/ou CrN, de SiC et/ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, B<sub>4</sub>C et/ou BN sur des substrats respectivement aluminisés, chromisés, siliciurés et borurés.
- Les revêtements seront testés en conditions oxydantes en présence de PbBi dans l'état « as-coated » et pré-oxydé (800°C pendant 1h par exemple).

Au LMPGM, le comportement de l'acier T91 revêtu en contact avec l'eutectique Pb-Bi et sous sollicitation mécanique sera caractérisé à partir tout d'abord d'essais de Small Punch Test, puis pour les revêtements les plus prometteurs, sous sollicitations cycliques (essais de fatigue oligocyclique à déformation imposée à 300°C en métal liquide)



### Participants

Pour le CNRS-LMPGM : I. Serre (C.R. CNRS, porteur du projet), J.-B. Vogt (professeur)

Pour le CNRS-LCSM : N. David (Maître de conférences), M. Vilasi (professeur) -  
collaboration J.F. Pierson (CNRS-LSGS Maître de conférences)

### Financement demandé

Pour le CNRS-LMPGM : nous sollicitons un financement de 4000 € HT qui sera essentiellement utilisé d'une part pour l'usinage et la préparation des éprouvettes de Small Punch Test et de fatigue en T91 et d'autre part pour la réalisation des essais de fatigue et de Small Punch Test ainsi que pour les analyses métallographiques faisant suite aux essais mécaniques.

Pour le CNRS-LCSM : nous sollicitons un financement de 6000 € HT qui sera essentiellement utilisé d'une part pour l'approvisionnement en matières premières (poudres métalliques, tube de quartz, matériel de polissage) et fluides (argon, oxygène) et d'autre part pour les analyses de diffraction X, MEB et microsonde de castaing.