



HAL
open science

Étude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminiure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques

Sarah Hamadi

► **To cite this version:**

Sarah Hamadi. Étude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminiure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques. Chemical Sciences. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. English. NNT: . pastel-00006150

HAL Id: pastel-00006150

<https://pastel.hal.science/pastel-00006150>

Submitted on 16 Jun 2010

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Sarah HAMADI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminium de nickel dopé au zirconium.
Application aux barrières thermiques.**

soutenue le 16 octobre 2009

devant le jury composé de :

M. Philippe Barboix	Professeur à ChimieParistech	Président
Mme. Sylvie Bourgeois	Directeur de Recherche à l'Institut Carnot de Bourgogne	Rapporteur
M. Alain Galerie	Professeur au SIMaP	Rapporteur
Mme. Justine Menuey	Ingénieur Snecma	Examinateur
M. Philippe Marcus	Directeur de Recherche à ChimieParistech	Directeur de thèse
Mme. Martine Poulain	Ingénieur Onera	Encadrant
M. Vincent Maurice	Directeur de Recherche à ChimieParistech	Encadrant
Mme. Marie-Pierre Bacos	Ingénieur Onera	Invité
M. Pascal Chéreau	Ingénieur DGA	Invité

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

Sarah HAMADI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminium de nickel dopé au zirconium.
Application aux barrières thermiques.**

soutenue le 16 octobre 2009

devant le jury composé de :

M. Philippe Barboix	Professeur à ChimieParistech	Président
Mme. Sylvie Bourgeois	Directeur de Recherche à l'Institut Carnot de Bourgogne	Rapporteur
M. Alain Galerie	Professeur au SIMaP	Rapporteur
Mme. Justine Menuey	Ingénieur Snecma	Examinateur
M. Philippe Marcus	Directeur de Recherche à ChimieParistech	Directeur de thèse
Mme. Martine Poulain	Ingénieur Onera	Encadrant
M. Vincent Maurice	Directeur de Recherche à ChimieParistech	Encadrant
Mme. Marie-Pierre Bacos	Ingénieur Onera	Invité
M. Pascal Chéreau	Ingénieur DGA	Invité

Remerciements

Les quelques lignes qui suivent ont pour ambition de remercier toutes les personnes sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. La liste est longue et je présente par avance toutes mes excuses à ceux qui ne seront pas cités.

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont déroulés au Département Matériaux et Structures Métalliques de l'Onera et au Laboratoire de PhysicoChimie des Surfaces de ChimieParisTech. Je souhaite remercier leurs directeurs respectifs Shigehisa Naka et Philippe Marcus pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires. Ayant bénéficié d'un financement de la direction générale de l'armement, je souhaite remercier mon correspondant DGA, Philippe Masclet.

Mes très sincères remerciements vont à celles et ceux qui ont accepté de faire partie de mon jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci à Sylvie Bourgeois et Alain Galerie d'avoir accepté la tâche de rapporteur. Merci à Philippe Barbox d'avoir présidé ce jury. Je souhaite également remercier Justine Menuey, pour sa participation au jury et pour son enthousiasme durable vis-à-vis du NiAl(Zr). Merci enfin à Pascal Chéreau d'avoir représenté la DGA au sein de ce jury.

Je voudrais ensuite remercier mes encadrants : Martine Poulain, Marie-Pierre Bacos, Vincent Maurice et Philippe Marcus, qui a assuré la direction scientifique de cette thèse. Merci de m'avoir confié ce sujet, merci pour votre aide et les réunions toujours productives que nous avons eues tout au long de ma thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des personnes travaillant au LPCS et au DMSM, où j'ai beaucoup apprécié de travailler pendant ces années.

Je souhaite remercier Sandrine Zanna pour sa sympathie, sa disponibilité dans la formation à l'XPS et pour son aide. Un grand merci à Antoine Seyeux pour la réalisation des expériences de ToF-SIMS. Voir le zirconium n'est pas si facile et prend du temps ! Un grand merci à Denis Boivin pour son aide précieuse à chaque fois que les expériences le nécessitaient (merci pour la lame FIB !). Merci également à Sophie Garabedian, Claire Sanchez, Marie-Hélène Vidal-Sétif, Sylvie Gandziarski, Serge Navéos, Stéphane Landais, Jean-Marc Dorvaux, Pierre Josso, Thierry Ochin, Didier Régen, Aurélien Ballot et Patrick Pradines pour leur aide et leur disponibilité.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Odile Lavigne et Rémy Mévrel pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, leurs remarques, conseils, réponses à mes questions, et surtout pour les questions qu'ils m'ont posées et qui m'ont permis d'avancer dans mes réflexions.

Mes très chaleureux remerciements vont à Catherine Rio et Yves Renollet. Merci pour votre soutien (MEBistique, informatique,...) bien sûr, mais surtout pour votre gentillesse, sympathie et bonne humeur.

Un grand merci également à Cécile Davoine et Sébastien Mercier pour les discussions, parfois scientifiques, mais toujours autour d'un café !

De nombreuses personnes ont également rendu possible ce travail en mettant à ma disposition des installations ou en réalisant différentes analyses. Je remercie Eric Dubois (Snecma) pour l'utilisation de la thermobalance. Mes sincères remerciements vont également à Emrick Briand (INSP) pour l'expérience de RBS, Benoît Lefez (Université de Rouen) pour des essais Raman, Claude Gageant, Patrick Flinoise et Olivier Ducloux (ONERA/DMPH), pour l'utilisation de sableuse, rugosimètre, profilomètre. Au DMSC, je remercie particulièrement Françoise Passilly, Nicolas Terrien et François Lepoutre pour la réalisation des expériences de piezospectroscopie et le temps qu'ils m'ont accordé pour l'exploitation des résultats, un grand merci aussi à Monique Raffestin pour son soutien. Au LEM, merci aux différentes personnes qui m'ont apporté leur aide avec une mention spéciale à Loïc Patout pour son extrême patience dans la recherche du zirconium (toujours avec optimisme et enthousiasme), le temps qu'il a consacré à ce fameux échantillon, et plus généralement l'intérêt porté à mon sujet de thèse.

Mais que serait un thésard sans les autres doctorants, stagiaires et apprentis ? Je veux ici remercier très sincèrement les doctorants de Chimie Paris pour leur accueil à chacune de mes venues et leur sympathie. Merci notamment à Meriem, Asmae, Inès, Ning, Vincent, François, Toni, Pierre-Alain, Charles, ...

A l'Onera, merci d'abord à ceux qui ont fini avant moi : Anne-Gaëlle, Marie-Anne, Karine, Pierre-Yvan, Jérôme, Nicolas, et particulièrement Aurélie pour son soutien même après la thèse, et Arnaud pour cette colocation de bureau bien sympathique. Merci à vous deux pour votre bonne humeur. Merci ensuite à Eric pour savoir garder son célèbre flegme et son humour en toutes circonstances. Merci à Anna, Nezha, Kevin, sans oublier Serge ; je vous souhaite un très bon début, suite, ou fin de thèse. Je termine ce paragraphe en remerciant chaleureusement Anaïs, François, Pascal et Raphaël pour leur précieux soutien en troisième année.

Le hasard faisant très bien les choses, merci à Rosa, Livia, Olivier, Alexis, Pierre, Van Du, Laurent, Sam, Matthias et Quentin d'avoir placé, dès son début, cette année sous le signe de l'amitié et de la bonne humeur.

Les derniers mots sont pour celles et ceux qui me supportent, aux deux sens du terme, en dehors du cadre de la thèse. Merci infiniment.

Merci à tous et bonne lecture !

Table des matières

Liste des abréviations

Introduction	1
Chapitre 1 : Contexte de l'étude et revue bibliographique	3
1.1. Problématique et objectifs de cette étude	4
1.1.1. Les aubes de turbine	4
1.1.2. Le système barrière thermique	5
1.1.3. Recherche d'une alternative au système industriel actuel	7
1.1.4. Objectifs de l'étude	7
1.2. Revue bibliographique	8
1.2.1. Le superalliage AM1	8
1.2.2. Elaboration et composition du revêtement protecteur	9
1.2.3. La couche d'oxyde formée par oxydation	13
1.2.4. Facteurs et mécanismes responsables de l'écaillage de la couche d'oxyde	16
1.2.5. Modifications de l'aluminiure de nickel par un ajout de platine	21
1.2.6. Effets du dopage de NiAl par des éléments réactifs, notamment le zirconium	21
Chapitre 2 : Caractérisation du système superalliage AM1 / revêtement NiAl(Zr)	27
2.1. Elaboration des systèmes étudiés	28
2.2. Caractéristiques chimiques et structurales du revêtement en aluminiure de nickel	29
2.3. Etude de la mobilité de Zr dans le revêtement NiAl	34
2.3.1. Etude par XPS de la ségrégation superficielle du zirconium	34
2.3.2. Etude de la diffusion de Zr dans le système AM1/NiAl(Zr)	42
2.3.3. Etude de la solubilité et de la diffusion de Zr dans un NiAl massif modèle	45
2.4. Synthèse sur la caractérisation du système superalliage AM1 / revêtement NiAl(Zr)	47
Chapitre 3 : Etude du système AM1/NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C	51
3.1. Résistance en cyclage thermique à 1100°C	52
3.2. Evolution microstructurale des systèmes en oxydation cyclique	54
3.2.1. Evolution de la couche d'oxyde	54
3.2.2. Evolution du revêtement	57
3.3. Modification de la localisation de Zr au cours d'oxydations	63
3.3.1. Mise en évidence d'une ségrégation interfaciale après une oxydation de courte durée, à température modérée, et à basse pression	64
3.3.2. Observation de la répartition de Zr dans le couple métal/oxyde après une oxydation de 50 cycles	65
3.4. Synthèse sur les effets liés à la présence de zirconium observés en oxydation cyclique	67

Chapitre 4 : Détermination des mécanismes d'action du zirconium sur l'oxydation à 1100°C du système superalliage/revêtement	71
4.1. Influence de Zr sur les prises de masse au cours d'oxydations isothermes à 1100°C	72
4.2. Influence de Zr sur les cinétiques d'oxydation à 1100°C	73
4.3. Influence de Zr sur la transition $\theta \rightarrow \alpha$ Al ₂ O ₃	78
4.4. Etude microstructurale des systèmes oxydés de manière isotherme	80
4.5. Observation des systèmes oxydés dans le régime de formation d'alumine transitoire	84
4.6. Synthèse sur les effets liés à la présence de zirconium observés en oxydation isotherme	85
Chapitre 5 : Application de l'aluminiure de nickel dopé au zirconium comme couche de liaison du système barrière thermique pour aubes de turbine	87
5.1. Influence d'un pré-traitement sur la localisation du zirconium et sur les cinétiques d'oxydation	88
5.1.1. Localisation du zirconium après une phase de pré-oxydation	88
5.1.2. Influence de la préparation de surface et de la pré-oxydation sur les types d'oxyde formés	96
5.2. Oxydations cycliques du système barrière thermique	99
5.2.1. Rappels des résultats de travaux antérieurs : comparaison des systèmes avec couche de liaison (Ni,Pt)Al et NiAl(Zr)	99
5.2.2. Résultats de cette étude : comparaison des systèmes avec couche de liaison NiAl et NiAl(Zr)	100
5.3. Synthèse des résultats obtenus en utilisant NiAl(Zr) en tant que couche de liaison de barrière thermique	103
Chapitre 6 : Synthèse des effets du zirconium sur le comportement en oxydation d'un système superalliage à base de nickel revêtu d'aluminiure de nickel dopé au zirconium	105
6.1. Synthèse de l'étude du NiAl(Zr) en tant que revêtement	106
6.2. Synthèse de l'étude du NiAl(Zr) en tant que couche de liaison de barrière thermique	111
Conclusion et perspectives	113
Annexes	117
Références	155
Communications	165

Liste des abréviations

APV : Aluminisation en Phase Vapeur

BSE : Back Scattered Electrons (Electrons rétrodiffusés)

CVD : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase vapeur)

DRX : Diffraction de Rayons X

EB-PVD : Electron Beam - Physical Vapor Deposition (Dépôt physique en phase vapeur par évaporation sous faisceau d'électrons)

EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy (Spectroscopie de rayons X dispersive en énergie)

FIB : Focused Ion Beam (Faisceau d'ions focalisés)

GDMS : Glow Discharge Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse à décharge luminescente)

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en Transmission

NRA : Nuclear Reaction Analysis (Analyse de réaction nucléaire)

RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy (Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford)

RPB : Rapport de Pilling-Bedworth

SE : Secondary Electrons (électrons secondaires)

ToF-SIMS : Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol)

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X)

YPSZ : Ytria Partially Stabilized Zirconia (Zircone partiellement stabilisée à l'yttrine)

ZID : Zone d'InterDiffusion

Introduction

Les matériaux aéronautiques, notamment ceux situés dans les parties les plus chaudes des moteurs, sont soumis en service à des conditions extrêmes. C'est le cas en particulier de ceux constituant les aubes de turbine, qui sont exposés en sortie de la chambre de combustion à des gaz oxydants à très haute température (pouvant atteindre plus de 1500°C en entrée de turbine), et qui sont soumis à des cycles thermiques de forte amplitude. Constituées de superalliage à base de nickel, les aubes peuvent être protégées de l'oxydation soit par un simple revêtement aluminiformeur (qui forme de l'alumine par oxydation sélective), à base d'aluminium de nickel, soit par un système barrière thermique complet, qui en plus de les protéger contre l'oxydation, maintient la surface du métal à une température de l'ordre de 1100°C. Le système barrière thermique complet est utilisé notamment pour les aubes mobiles du moteur Snecma M88 équipant l'avion de combat Rafale ; il est constitué du superalliage monocristallin à base de nickel AM1, d'une couche de liaison aluminiformeuse en aluminium de nickel modifié par du platine, et d'une barrière thermique en zirconium partiellement stabilisée à l'yttrium déposée par évaporation sous faisceau d'électrons. Néanmoins, les conditions fortement oxydantes qui règnent au sein de ces turbines et le cumul des cycles thermiques qui leur sont imposés provoquent toujours, à plus ou moins long terme, des détériorations de l'interface entre le métal (revêtement ou couche de liaison) et l'oxyde, qui croît en service. Les décohésions de la couche d'oxyde protectrice, qui dans un premier temps n'affaiblissent que localement l'interface métal/céramique, provoquent *in fine* son écaillage sur des zones centimétriques, ce qui altère la résistance en oxydation cyclique de la pièce. L'adhérence de la couche d'oxyde développée sur l'aluminium de nickel est donc un point clé de la durée de vie des aubes de turbine.

Par ailleurs, dans un souci de réduction des coûts de matière première et d'élaboration, des recherches sont effectuées pour s'affranchir de l'utilisation du platine. Les travaux que nous avons menés, qui s'inscrivent dans une thématique visant à optimiser les systèmes barrière thermique pour aubes de turbine, ont porté sur la résistance en oxydation cyclique d'un revêtement en aluminium de nickel dopé au zirconium récemment développé par l'Onera et Snecma. L'objectif principal de cette étude est de comprendre comment la présence de zirconium influence la tenue en oxydation de ce revêtement protecteur. Dans un second temps, une première approche de son application en tant que couche de liaison d'un système barrière thermique a été entreprise.

Après avoir exposé dans un premier chapitre le contexte et les motivations de cette étude ainsi qu'une revue bibliographique, nous présentons dans le deuxième chapitre la caractérisation chimique et structurale du revêtement NiAl(Zr) déposé sur le superalliage AM1, qui a été réalisée en couplant différentes méthodes d'analyses. En particulier, la mobilité du dopant zirconium dans le système a pu être mise en évidence, grâce à l'utilisation de techniques de surface.

Une fois ces caractéristiques connues, nous avons cherché à valider le système AM1/NiAl(Zr) en comparant sa durée de vie en cyclage thermique à 1100°C à celle du système industriel AM1/(Ni,Pt)Al. Les investigations effectuées pour comprendre le rôle du zirconium sur le comportement en oxydation cyclique de l'aluminiure de nickel font l'objet du chapitre 3. Elles portent sur le développement de la couche d'oxyde, sur le vieillissement du revêtement, et sur la dégradation de l'interface métal/céramique.

L'étude du comportement en oxydation isotherme des systèmes avec revêtement dopé ou non au zirconium a ensuite été entreprise afin de mieux cerner l'influence du zirconium, notamment sur une modification éventuelle des cinétiques d'oxydation de l'aluminiure de nickel. Les résultats obtenus et l'analyse que nous en avons faite sont décrits dans le quatrième chapitre.

Enfin, une première approche de l'application de l'aluminiure de nickel dopé au zirconium en tant que couche de liaison d'un système barrière thermique pour aubes de turbine est exposée dans le cinquième chapitre. Nous avons en particulier cherché à savoir si les mécanismes d'action du zirconium sur l'adhérence de l'alumine formée sur le métal, mis en évidence dans le cas d'un revêtement simple, pouvaient être transposés dans le cas d'un système barrière thermique complet.

Une synthèse de l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans le cadre de cette étude est présentée dans le sixième chapitre, qui précède la conclusion générale et les perspectives de ces travaux.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et revue bibliographique

Dans ce chapitre, nous situerons tout d'abord notre étude dans son contexte, les systèmes barrière thermique pour aubes de turbine aéronautique, avant de préciser l'objectif de ces travaux, qui est d'étudier les propriétés d'un système alternatif au système industriel actuel, et de comprendre en particulier l'action d'un dopant introduit à moindre coût. Dans une seconde partie, une revue bibliographique sera exposée. Elle portera sur les différents composants du système actuel et ses modes de dégradation en fonctionnement ; nous y présenterons également les bases de l'alternative proposée, par ajout du dopant zirconium au revêtement protecteur.

1.1. Problématique et objectifs de cette étude

1.1.1. Les aubes de turbine

Dans un moteur d'avion, la turbine, placée à la sortie de la chambre de combustion (Figure 1.1), est constituée de roues alternativement fixes et mobiles recevant les gaz chauds sortant de cette chambre de combustion. Par détente partielle des gaz de combustion, la turbine transforme la puissance thermique des gaz traversant ses aubes mobiles en puissance mécanique, afin d'entraîner en rotation le compresseur auquel elle est attelée. Les aubes sont des obstacles profilés plongés dans l'écoulement des fluides, servant à les guider.

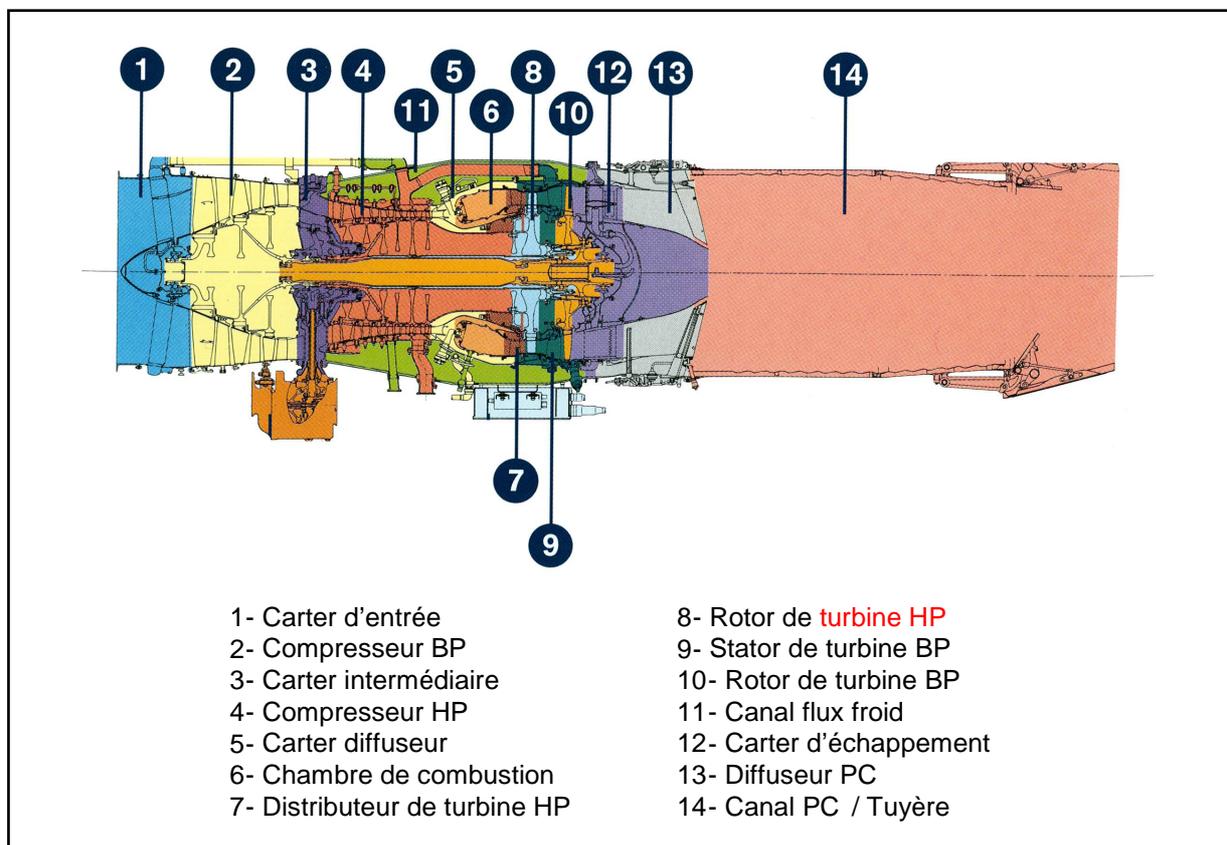
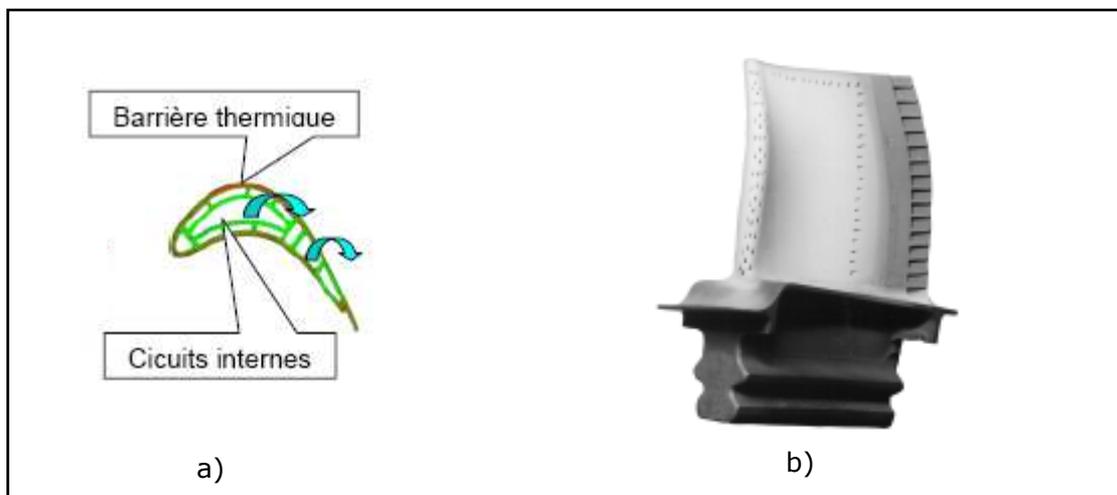


Figure 1.1 : Schéma du moteur M88 de Snecma

Les aubes de turbine haute pression sont situées dans la partie la plus chaude du moteur et fonctionnent sous une atmosphère oxydante et corrosive, dont la température peut atteindre près de 1600°C. De plus, elles subissent des contraintes mécaniques fortes (elles tournent à plusieurs milliers de tours par minute). Dans cet environnement particulièrement sévère, des superalliages à base de nickel sont utilisés. Ils possèdent en effet de bonnes propriétés mécaniques à haute température, qui ont été optimisées en

modifiant leur composition et leur microstructure. En particulier, les superalliages monocristallins présentent une excellente résistance au fluage à chaud. Néanmoins, leur utilisation reste limitée à des températures de surface de l'ordre de 1100°C environ¹. Pour rester dans ce domaine de température, des aubes refroidies ont été conçues. La circulation d'air « froid » (prélevé au niveau du compresseur haute pression, à 600°C environ) à l'intérieur de l'aube, permet de refroidir le métal (Figure 1.2a). Mais les circuits de refroidissement internes, qui sont réalisés selon des schémas de plus en plus sophistiqués, sont très coûteux, et les gains attendus en terme de température sont désormais limités. Pour maintenir la température du métal à 1100°C, des systèmes barrière thermique ont donc été développés. La Figure 1.2b montre l'aspect extérieur d'une aube mobile revêtue d'une barrière thermique, à l'état neuf.



**Figure 1.2 : a) Schéma de circuits de refroidissement interne [Thevenin, 2004],
b) Aube de turbine revêtue de barrière thermique**

1.1.2. Le système barrière thermique

Le système barrière thermique (Figure 1.3) est un système multicouche qui assure la protection thermique du métal ainsi qu'une protection contre son oxydation.

¹ Température de fusion des superalliages à base de nickel : entre 1300°C et 1400°C.

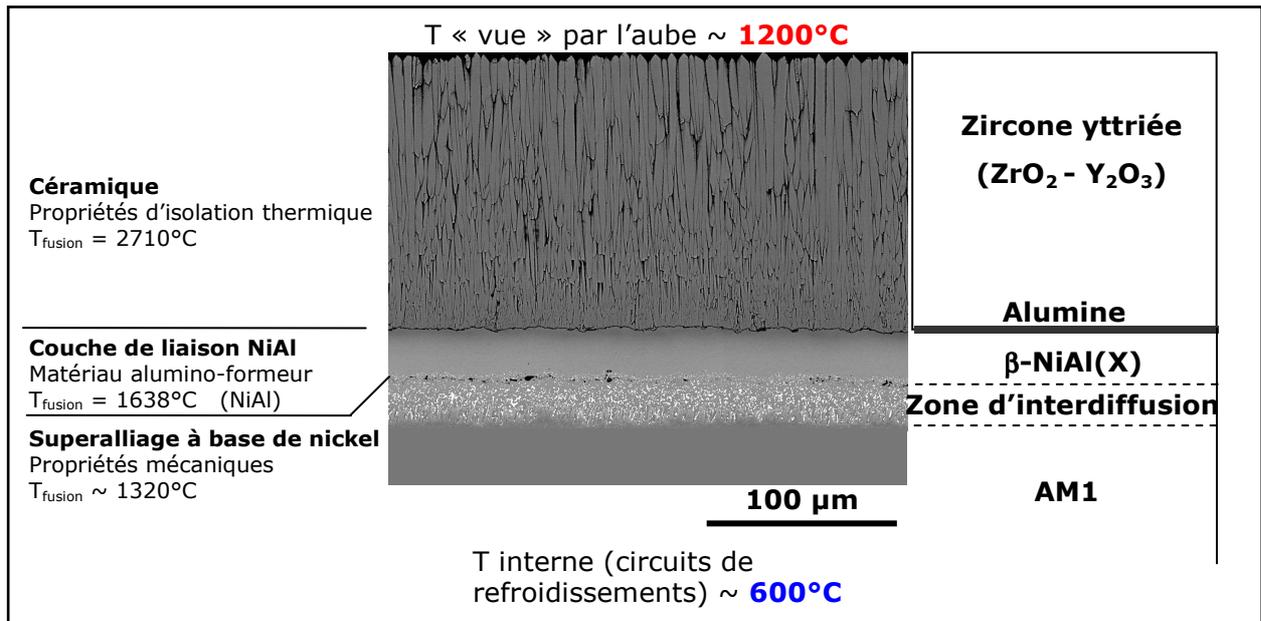


Figure 1.3 : Schéma d'un système barrière thermique

Il est constitué de trois parties :

- un superalliage à base de nickel caractérisé par sa bonne tenue mécanique à haute température, qui constitue les aubages,
- une couche de liaison aluminiformeuse qui protège le superalliage contre l'oxydation. Les plus courantes en industrie sont en MCrAlY (M = Fe, Ni, Co, Ni/Co) ou en aluminure de nickel. Ces deux types de matériaux, à forte teneur en aluminium, développent à leur surface une fine couche d'alumine (Al_2O_3) qui fait barrière à l'oxygène, évitant ainsi la progression des phénomènes d'oxydation qui pourraient atteindre le métal en profondeur,
- une barrière thermique qui isole thermiquement le métal des gaz chauds. En régime stationnaire, les barrières actuelles en zircone yttrée déposées sur aubes par EB-PVD, d'épaisseur typique $150 \mu\text{m}$, diminuent la température du métal de 150°C environ, en établissant un gradient thermique entre les gaz au contact de la barrière et le métal refroidi. En régime transitoire, la présence de la barrière thermique limite l'effet de surchauffe locale.

Un écaillage de la zircone yttrée ou de la couche d'alumine entraîne une perte de la protection thermique. Le métal est alors brutalement exposé à une très haute température. De plus, lorsque la décohésion a lieu à l'interface entre le métal et la couche d'alumine, le métal qui est mis à nu se réoxyde. Il va donc être consommé plus rapidement, ce qui conduit à la ruine du système.

Actuellement, les systèmes barrière thermique ne sont pas encore assez fiables (modèles de prévision de durée de vie à l'écaillage toujours en cours d'étude) pour que la

température des gaz puisse être augmentée, ce qui permettrait d'améliorer les performances des moteurs d'avion. Les barrières thermiques sont donc utilisées à titre conservatif. Elles permettent d'augmenter la durée de vie des pièces, ce qui réduit les coûts de maintenance.

1.1.3. Recherche d'une alternative au système industriel actuel

Le système utilisé par le motoriste Snecma pour les aubes mobiles du moteur M88 (équipant l'avion de combat Rafale) est constitué du superalliage à base de nickel AM1, d'une couche de liaison en aluminiure de nickel modifié au platine ((Ni,Pt)Al), et d'une barrière thermique en zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (YPSZ = $ZrO_2 - 7 \text{ \% mass. } Y_2O_3$).

Ce système est performant mais entraîne des coûts de fabrication élevés liés à la matière première (introduction du platine dans la couche de liaison à hauteur de 10 % at.) et au procédé d'élaboration ; le dépôt électrochimique de platine est en effet une étape délicate à maîtriser et le procédé d'obtention du (Ni,Pt)Al est toujours protégé par un brevet Pratt & Whitney en tant que couche de liaison de barrière thermique. Cet état de fait motive la recherche de solutions alternatives. L'une d'entre elles consiste à explorer les capacités d'un aluminiure de nickel dopé par des éléments réactifs (éléments ayant une forte affinité vis-à-vis de l'oxygène). Ce type de matériau a déjà été étudié en tant que matériau massif, et a alors révélé une très bonne résistance à l'oxydation (cf. § 1.2.6). Il apparaît donc intéressant de l'étudier en tant que revêtement de superalliage.

1.1.4. Objectifs de l'étude

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'oxydation d'un système dépourvu de barrière thermique mais impliquant un revêtement dont l'élaboration a fait l'objet de développements récents, et dont l'industrialisation est actuellement à l'étude. Il s'agit d'un revêtement en aluminiure de nickel dopé par l'élément réactif zirconium. L'application à terme de ce revêtement comme couche de liaison de système barrière thermique est aussi envisagée. Sachant que l'oxygène diffuse à travers la couche céramique en zircone yttrée dans les conditions d'utilisation, les performances en terme de protection contre l'oxydation que nous aurons déterminées dans le cas du revêtement simple, pourraient *a priori* être extrapolées au système barrière thermique complet. Toutefois, il faudra tenir compte des différences existant entre les états de surface initiaux (surface externe du revêtement simple, ou interface métal/céramique du système complet) susceptibles d'influencer les phénomènes d'oxydation.

Dans ce contexte, les travaux que nous avons entrepris ont pour but de comprendre le rôle du zirconium dans l'oxydation du système AM1 revêtu, non pas d'aluminium modifié par le platine (Ni,Pt)Al, mais d'aluminium de nickel dopé au zirconium NiAl(Zr)¹. Les oxydations étant effectuées à 1100°C, les phénomènes d'interdiffusion, qui font migrer les éléments chimiques entre les différentes parties du système, prennent une part importante dans son évolution. Il est donc indispensable de s'intéresser au système dans son ensemble. Tout particulièrement, la formation de la couche d'oxyde est indissociable des transformations affectant le métal sous-jacent. L'effet du zirconium sur les propriétés de l'oxyde et sur sa résistance à l'écaillage sera donc étudié parallèlement à son influence, d'une part sur le vieillissement du revêtement en aluminium de nickel, et d'autre part sur l'évolution de l'interface entre le métal et l'oxyde. Pour caractériser et étudier l'évolution du revêtement métallique, nous avons utilisé notamment la microscopie électronique (MEB/EDX) et la spectroscopie GDMS. Les spectroscopies XPS et ToF-SIMS nous ont, quant à elles, permis d'obtenir des informations chimiques sur l'interface métal/oxyde. Les caractérisations de l'oxyde, dont le développement a été étudié grâce à des analyses thermogravimétriques (cycliques et isothermes), ont été effectuées par microscopies MEB et MET, spectroscopie ToF-SIMS et piezospectroscopie.

1.2. Revue bibliographique

1.2.1. Le superalliage AM1

Les aubes de turbine doivent avoir de bonnes propriétés mécaniques à haute température. C'est pourquoi on les fabrique en superalliage à base de nickel, constitué d'une matrice γ -Ni et de précipités γ' -Ni₃Al représentant environ 70 % du volume total à température ambiante [Brien, 2001], et qui sont distribués de façon homogène dans la matrice. Le superalliage présente ainsi une bonne tenue et une bonne stabilité à haute température. Celui que nous avons utilisé est le monocristal de première génération AM1 développé par l'Onera, Snecma, ARMINES et TECPHY [Davidson, 1983]. Un avantage important des superalliages monocristallins comparés aux superalliages antérieurs (équiaxes ou à solidification dirigée, avec des grains colonnaires) est la possibilité

¹ Précisons que le système barrière thermique du moteur M88 sera aussi impliqué dans les futurs moteurs Snecma TP400-D6 (pour l'avion de transport militaire A400M d'Airbus Military Company) et SAM146 (avions régionaux tels que le Superjet 100 produit par l'avionneur russe Sukhoi Civil Aircraft), avec la nécessité d'accroître sa durée de vie. Par ailleurs, le revêtement NiAl(Zr) simple pourrait être appliqué en réparation sur certains moteurs civils.

d'obtenir une microstructure homogène en appliquant une seule haute température de traitement, qui permet l'élimination de nodules interdendritiques d'eutectiques et la mise en solution de tous les précipités γ' secondaires. La composition du superalliage AM1 est donnée dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Composition nominale du superalliage AM1 bas soufre

Élément	Ni	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Ta	C	S
% mass.	(base)	6,5	7,5	5,5	2,0	5,3	1,2	8,0	<0,01	<0,4ppm

Les éléments Cr, Co et Mo se répartissent préférentiellement dans la phase austénitique cubique à faces centrées de la matrice γ -Ni, et agissent en tant qu'éléments durcissants en solution solide. Le chrome joue également un rôle essentiel dans la résistance à la corrosion à haute température. Les éléments Ti et Ta renforcent les précipités γ' en se substituant à l'aluminium dans Ni_3Al . Enfin, l'aluminium améliore la résistance à l'oxydation du superalliage, même si sa teneur ne permet pas la formation en service d'une couche d'alumine continue. Ce superalliage présente ainsi une très bonne résistance au fluage et à la fatigue thermique à haute température [Caron, 2003].

1.2.2. Elaboration et composition du revêtement protecteur

Pour protéger le superalliage des aubes de turbine contre l'oxydation, et donc contre la consommation du métal qui l'accompagne et qui est susceptible de porter préjudice *in fine* à l'intégrité de la pièce, on utilise généralement un revêtement aluminiformeur. Dans notre cas, le revêtement est en aluminure de nickel β -NiAl (Figure 1.4).

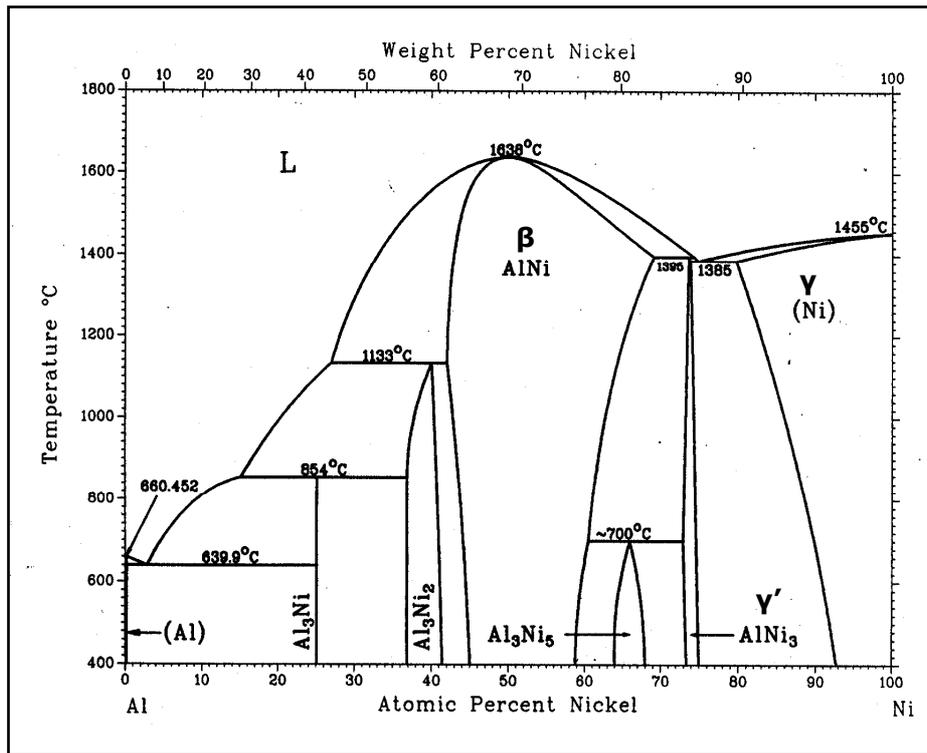


Figure 1.4 : Diagramme binaire Ni-Al [Massalski, 1990]

L'aluminium de nickel β-NiAl

C'est un composé intermétallique de structure B2 (Pm3m) avec un paramètre de maille de 0,288 nm pour la composition stœchiométrique. Dans le diagramme binaire Ni-Al, la largeur du domaine de stabilité de la phase β correspondant à ce composé montre (Figure 1.4) qu'un écart à la stœchiométrie important est possible : à 1100°C la composition peut varier entre Ni₄₂Al₅₈ et Ni₆₀Al₄₀. Dans cette étude, le revêtement étudié est obtenu par aluminisation du superalliage en phase vapeur. Durant le dépôt thermochimique (Chapitre 2), qui s'effectue en 5 heures dans un réacteur porté à 1100°C, ce sont les flux croisés d'aluminium (apporté par le procédé) et de nickel (provenant du superalliage) qui aboutissent à la formation de la phase β-NiAl. Les phénomènes de diffusion en phase solide mis en jeu impliquent, outre Al et Ni, des éléments du superalliage, qui entrent donc également dans la composition de l'aluminium de nickel formé en surface du substrat. La présence de ces éléments d'addition peut entraîner une modification des limites du domaine d'existence de la phase β-NiAl indiquées dans le diagramme d'équilibre binaire Ni-Al. Par ailleurs, nous veillons à obtenir avec notre procédé d'élaboration un revêtement NiAl sous-stœchiométrique en aluminium (les atomes de nickel se placent en antisite sur le réseau de l'aluminium). Le composé sur-stœchiométrique en aluminium doit en effet être évité car, plus fragile, il est susceptible de se fissurer, auquel cas l'oxygène pénétrerait dans le revêtement.

Enfin, les coefficients de diffusion de l'aluminium et du nickel dans NiAl sont d'autant plus grands que l'on s'écarte de la stœchiométrie, et à partir de 1000°C, le nickel diffuse plus rapidement que l'aluminium (Figure 1.5).

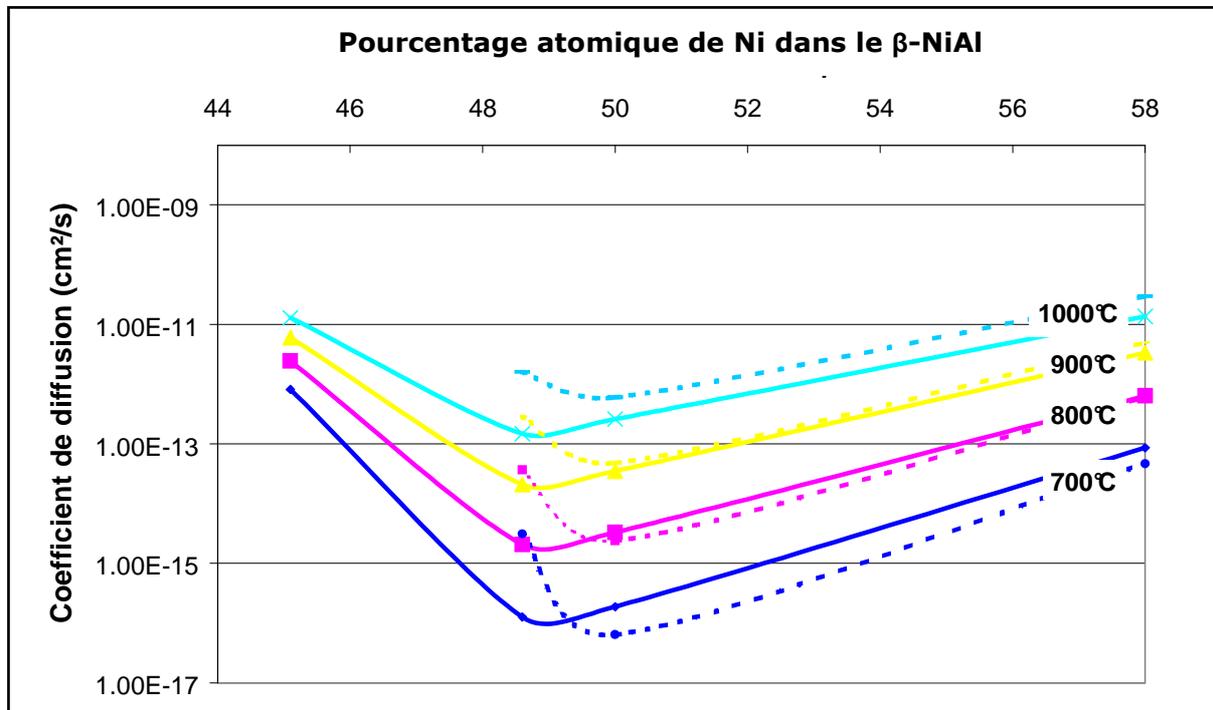


Figure 1.5 : Coefficients de diffusion du nickel (en pointillés) et de l'indium (en traits pleins) dans le NiAl pour différentes stœchiométries et à différentes températures. L'indium est utilisé à la place de l'aluminium pour les expériences utilisant des traceurs radioactifs. [Hancock, 1971], [Lutze-Birk, 1975]

Vieillessement du revêtement

Le revêtement sert de réservoir d'aluminium pour assurer la formation continue d'une couche d'alumine protectrice. En service, une partie de l'aluminium du revêtement est consommée par l'oxydation qui affecte sa surface, et une autre partie diffuse, sous l'effet des hautes températures, vers le superalliage plus pauvre en aluminium que le revêtement. L'oxydation et la diffusion liée à l'existence de gradients de concentration entraînent alors un abaissement de la teneur en aluminium du revêtement NiAl, qui évoluera (d'après le diagramme binaire) vers un revêtement biphasé β -NiAl / γ' -Ni₃Al, puis γ' -Ni₃Al / γ -Ni et enfin monophasé γ -Ni (Figure 1.6).

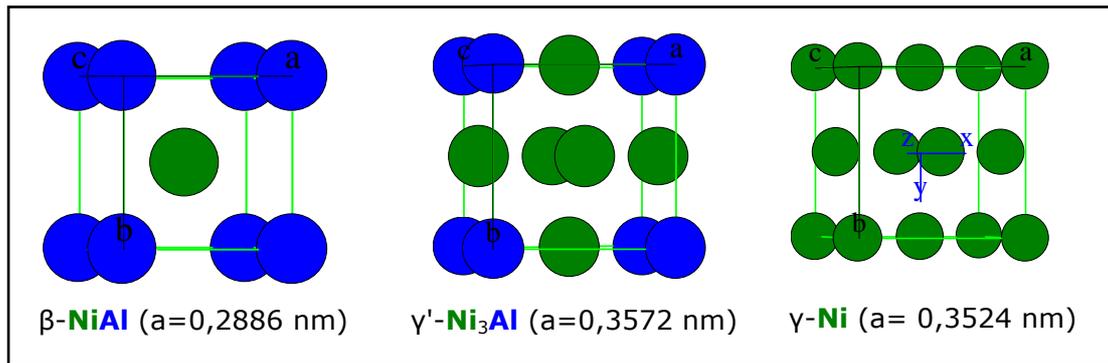


Figure 1.6 : Représentation des mailles des composés β -NiAl, γ' -Ni₃Al et γ -Ni

Une autre transformation de la phase β peut survenir dans le revêtement : la transformation martensitique, qui génère une phase de structure L1₀. C'est une transformation displacive qui se produit sans diffusion - donc réalisable à basse température - et qui conduit à une phase de même composition que la phase mère β . Elle met en jeu des déplacements atomiques corrélés sur un volume important, et la distorsion de la phase mère est à l'origine d'une variation de volume suffisamment importante pour générer des contraintes internes qui peuvent être préjudiciables. La température à laquelle la martensite apparaît (si le refroidissement est suffisamment rapide), et celle à laquelle la transformation est complète, dépendent de la teneur en aluminium du revêtement. La transformation martensitique a lieu lorsque le revêtement en aluminium de nickel devient très nettement sous-stœchiométrique en aluminium (Al < 40 % at.) et la variation de volume associée est de l'ordre de 2 % [Zhang, 2003]. La température de transformation varie (sur échantillons massifs binaires) d'environ - 270°C pour Ni₆₀Al₄₀, à 900°C pour Ni₆₉Al₃₁ [Smialek, 1973]. De la même façon, selon le superalliage considéré (*i.e* selon ses éléments d'addition) et le dopage éventuel du revêtement, la formation de martensite lors du vieillissement peut être favorisée ou ne pas se produire. La température de transformation martensitique est en effet très sensible aux éléments supplémentaires, qui peuvent augmenter cette température (tel Co et Pt) ou au contraire l'abaisser (tels Ti, Cr, Mo, Ta, W et Zr) [Kainuma, 1996], [Sordelet, 2007].

Notons que la structure martensitique se repère sur les coupes métallographiques par la présence de plaquettes (Figure 1.7).

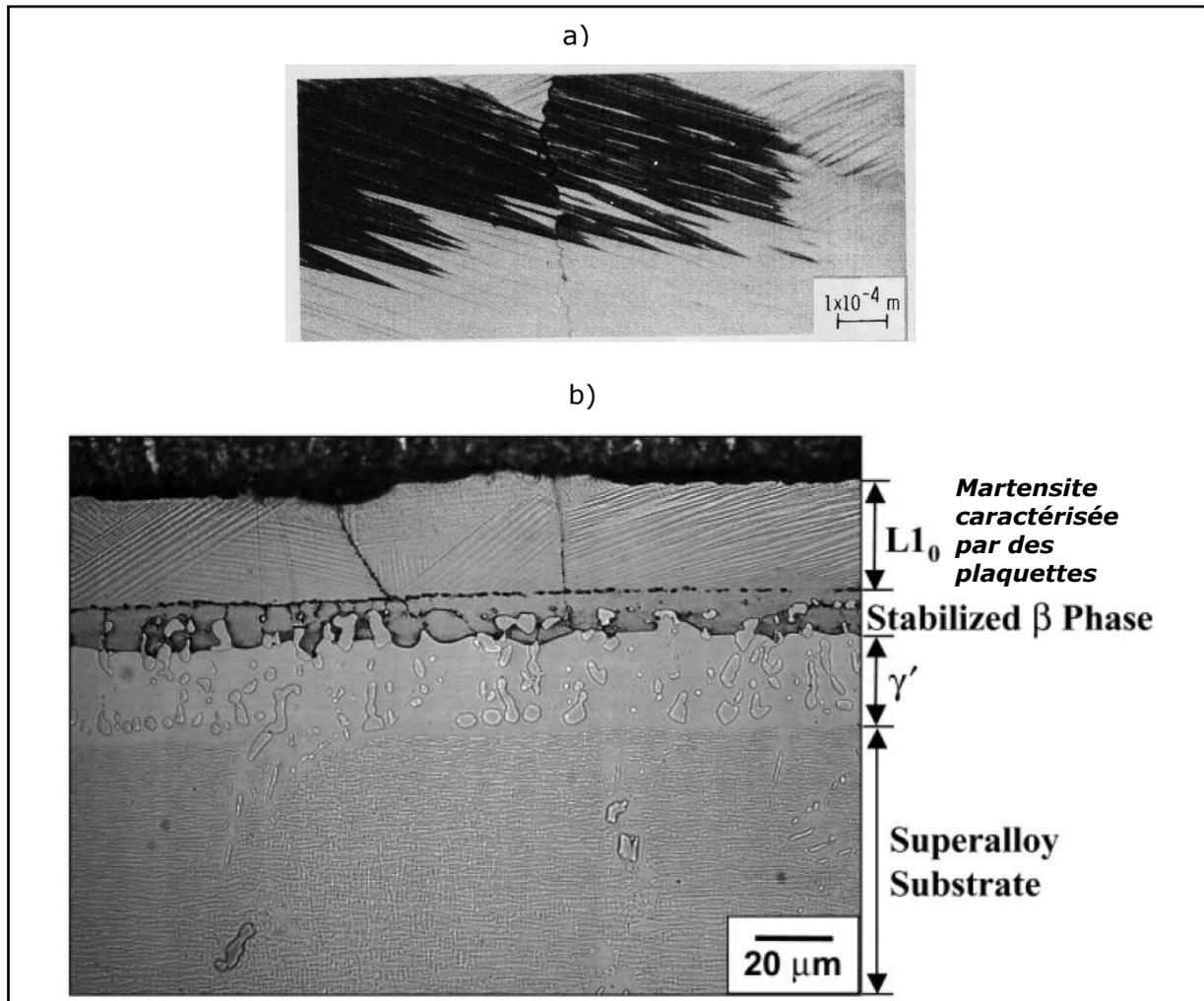


Figure 1.7 : a) Relief de surface dû à la présence de martensite dans un NiAl à 62,7 % at. en Ni [Smialek, 1973], b) Coupe transverse d'un revêtement NiAl déposé par CVD sur le superalliage à base de nickel René N5, oxydé 100 h à 1150°C sous air sec [Zhang, 2003]

1.2.3. La couche d'oxyde formée par oxydation

En service, les aubes sont exposées aux gaz chauds directement en sortie de chambre de combustion, de sorte que la température de surface de l'aube peut atteindre 1200 à 1250°C. Grâce à l'utilisation d'une barrière thermique, la température maximale du métal est maintenue à 1100°C environ. A cette température, les enthalpies de formation de Al_2O_3 et de NiO sont respectivement de -1689 et -468 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il y a donc une oxydation sélective de l'aluminium dans le cas du composé NiAl.

Pour préserver le superalliage de l'oxydation à cette température, la couche d'alumine qui se développe sur l'aluminium de nickel doit être adhérente, avoir une croissance lente, et être susceptible de se reformer rapidement en cas d'écaillage local. La seule forme d'alumine thermodynamiquement stable à haute température est l'alumine alpha (Figure 1.8), mais des alumines métastables se forment généralement de

façon transitoire lors de la première montée en température. Ces formes métastables, qui évoluent toujours vers la forme stable alpha, persistent d'autant plus longtemps qu'une température basse est maintenue (Figure 1.9).

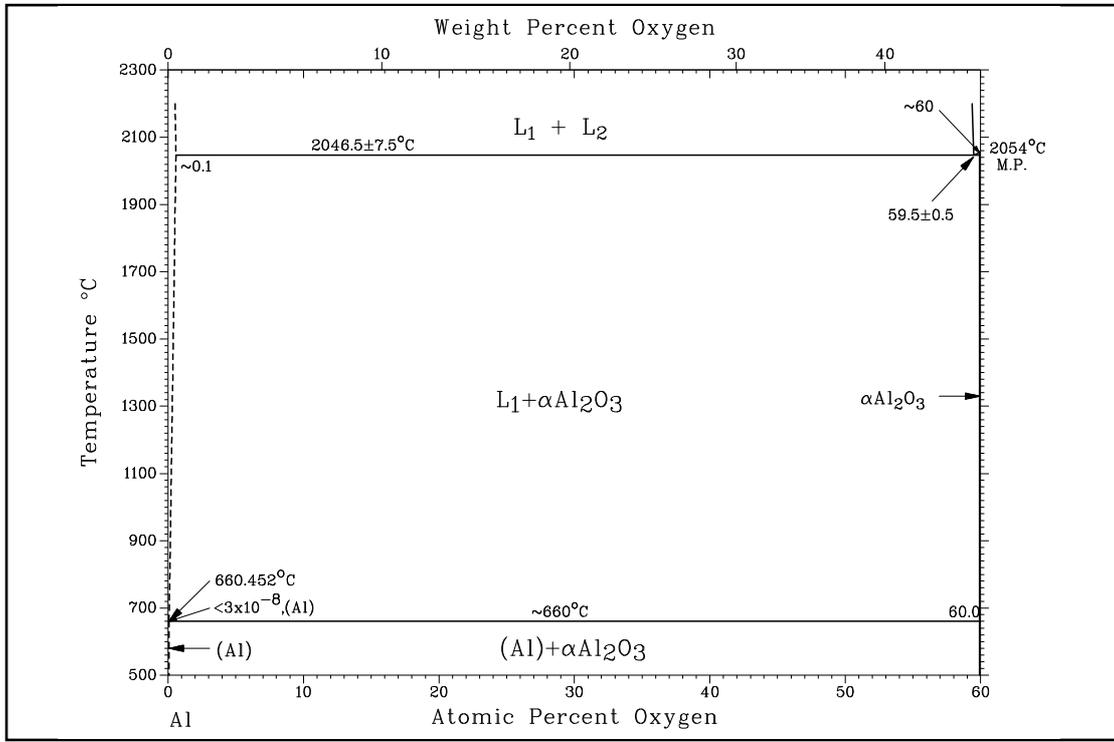


Figure 1.8 : Diagramme binaire Al-O [Massalski, 1990]

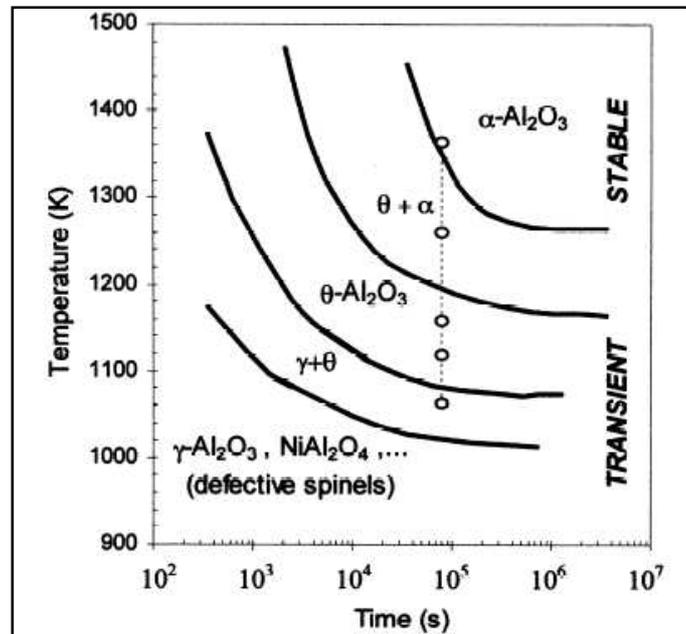


Figure 1.9 : Diagramme schématique température-temps-transformation pour l'oxydation haute température de β -NiAl [Garriga-Majo, 1999]

A 1100°C, la forme stable (α -Al₂O₃) est obtenue, après transformation des alumines transitoires, principalement θ -Al₂O₃. On notera que la formation préférentielle de l'une ou l'autre de ces formes d'alumine, ainsi que la vitesse de transformation θ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃ dépendent de plusieurs paramètres tels que la préparation de surface ou la pression d'oxygène [Monceau, 2000]. De plus, la contraction de volume associée à la transformation de θ -Al₂O₃ en α -Al₂O₃ (de l'ordre de 5 %) conduit à des contraintes qui décroissent au fur et à mesure de la transformation [Hou, 2005].

L'alumine thêta a une croissance rapide ($k_p = 7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1100°C [Brumm, 1992]) et principalement cationique [Young, 1985], [Pint, 1995]. L'aluminium diffuse vers l'extérieur de la couche d'oxyde qui se développe dans ce cas vers le milieu extérieur. L'alumine alpha, quant à elle, croît selon un mécanisme mixte anionique/cationique [Tolpygo, 2003] mais majoritairement anionique [Hindam, 1980]. Il s'établit une contre-diffusion de O²⁻ et Al³⁺ aux joints de grains de l'alumine. L'oxygène diffuse vers l'intérieur de la couche d'oxyde, et l'aluminium est oxydé principalement à l'interface métal/oxyde. Le front d'oxydation progresse vers l'intérieur du métal. La croissance de l'alumine alpha est lente ($k_p = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1100°C [Brumm, 1992]).

La couche d'oxyde peut aussi croître latéralement. Les cations et anions diffusant en sens opposés dans les joints de grains, de l'oxyde peut se former au niveau de ces joints ; de plus, les cations et anions qui diffusent peuvent être piégés par des dislocations, les faisant monter à travers l'épaisseur d'oxyde (Figure 1.10). La montée de dislocations coins, de vecteur de Burgers parallèle à l'interface métal/oxyde, à travers l'épaisseur de l'oxyde correspond à l'insertion de plans d'atomes supplémentaires. Ce phénomène est d'autant plus important que les grains d'oxyde sont petits, la diffusion des ions se faisant principalement aux joints de grains [Clarke, 2003].

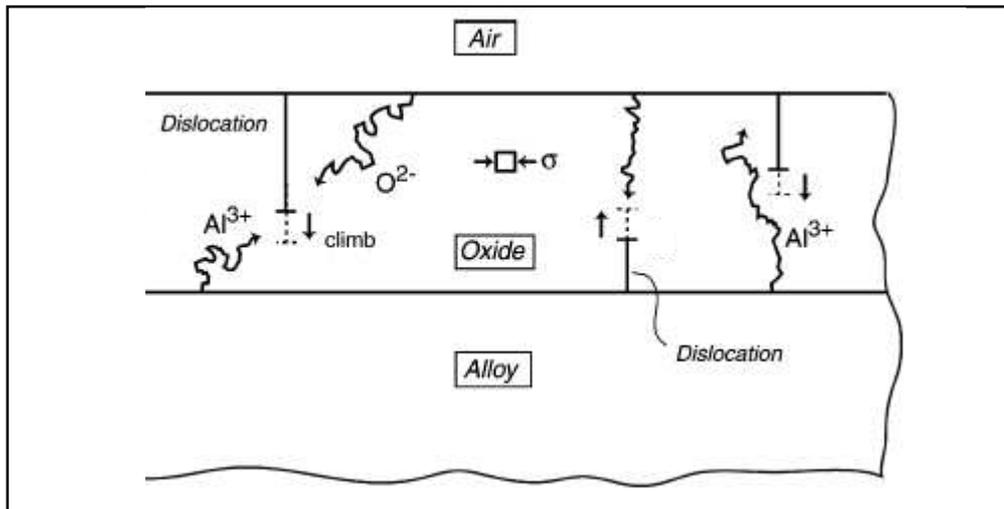


Figure 1.10 : Schéma de montée (climb) d'une dislocation coin due au piégeage des ions Al^{3+} et O^{2-} au cœur de dislocations [Clarke, 2003]

1.2.4. Facteurs et mécanismes responsables de l'écaillage de la couche d'oxyde

L'écaillage de la couche d'alumine détermine la durabilité du système. L'adhérence de cet oxyde, qui croît thermiquement, dépend en partie des contraintes développées en son sein, et de la présence de défauts à l'interface métal/oxyde. Ces deux points sont influencés à la fois par l'évolution de la chimie du système global (diffusion des éléments entre les différentes couches) et par les propriétés mécaniques du métal et de l'oxyde (qui dépendent elles-mêmes de leurs compositions chimiques).

Existence de contraintes dans la couche d'oxyde

Les contraintes présentes dans la couche d'oxyde ont deux origines : il existe des contraintes de croissance et des contraintes thermiques.

Les contraintes de croissance sont dues essentiellement à la variation de volume induite par la formation d'un oxyde sur un métal, variation de volume qui est caractérisée par le rapport de Pilling-Bedworth (RPB).

$$RPB = \frac{V_{M_zO_b}}{zV_M} \text{ avec } V : \text{ volume molaire des deux solides (métal et oxyde)}$$

Ce rapport est de 1,65 pour de l'alumine alpha résultant de l'oxydation de NiAl, ce qui indique (le RPB étant supérieur à 1) que la couche d'oxyde recouvre *a priori* toute la surface du métal, et qu'elle peut donc jouer un rôle protecteur. Cependant, la forte

augmentation de volume liée à l'oxydation fait apparaître des contraintes de compression dans cette couche d'alumine, qui peuvent contribuer à sa dégradation [Antoni, 2003].

Le développement d'alumine, surtout lorsqu'il s'effectue en direction du métal ou latéralement, génère donc des contraintes de croissance. Par ailleurs, les transformations allotropiques de l'alumine, qui s'accompagnent d'un changement de volume, font apparaître d'autres types de contraintes, susceptibles elles aussi de nuire à l'intégrité de la couche d'oxyde protectrice.

Les contraintes d'origine thermique sont, elles, dues à la différence de coefficient de dilatation thermique qui existe entre le substrat métallique ($14 \text{ à } 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et la couche d'oxyde ($8 \text{ à } 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Ainsi, l'oxyde qui se développe à haute température est soumis à des contraintes de compression lors du refroidissement.

Il faut noter que les contraintes thermiques (de l'ordre de quelques GPa [Lipkin, 1997]) sont très supérieures aux contraintes de croissance (de l'ordre de centaines de MPa [Hou, 2005]).

Une partie des contraintes peut être relaxée par fluage, à haute température, et c'est lors du refroidissement que surviennent généralement des phénomènes de fissuration au niveau de l'interface métal/oxyde, qui entraînent à terme l'écaillage de la couche d'oxyde.

Approche énergétique de l'écaillage

Le niveau de contraintes dans la couche d'oxyde n'est pas le seul facteur qui détermine son écaillage. Selon une approche énergétique, proposée aussi bien pour des films minces [Klokholm, 1987] que pour des couches d'oxyde développées thermiquement [Lipkin, 1997] et qui a également été étudiée dans le cas de systèmes barrière thermique pour aubes de turbine [Théry, 2007] (elle permet de prévoir leur durée de vie), la force motrice qui provoque la propagation des fissures interfaciales conduisant *in fine* à l'écaillage, est l'énergie emmagasinée dans la couche d'alumine. Cette énergie augmente à la fois avec l'élévation de son niveau de contrainte, et avec son épaissement au fil du temps.

La rupture de l'interface peut survenir spontanément lorsque l'énergie emmagasinée dans le système, croissante au cours des cycles d'oxydation, atteint l'énergie d'adhérence de l'interface, qui, elle, diminue au fil du temps (Figure 1.11). En effet, l'énergie d'adhérence de l'interface métal/oxyde diminue progressivement du fait de l'apparition de cavités, de décohésions locales liées aux ondulations de surface du

métal qui génèrent des contraintes hors plan, ou encore par l'action d'un élément chimique néfaste, tel que le soufre.

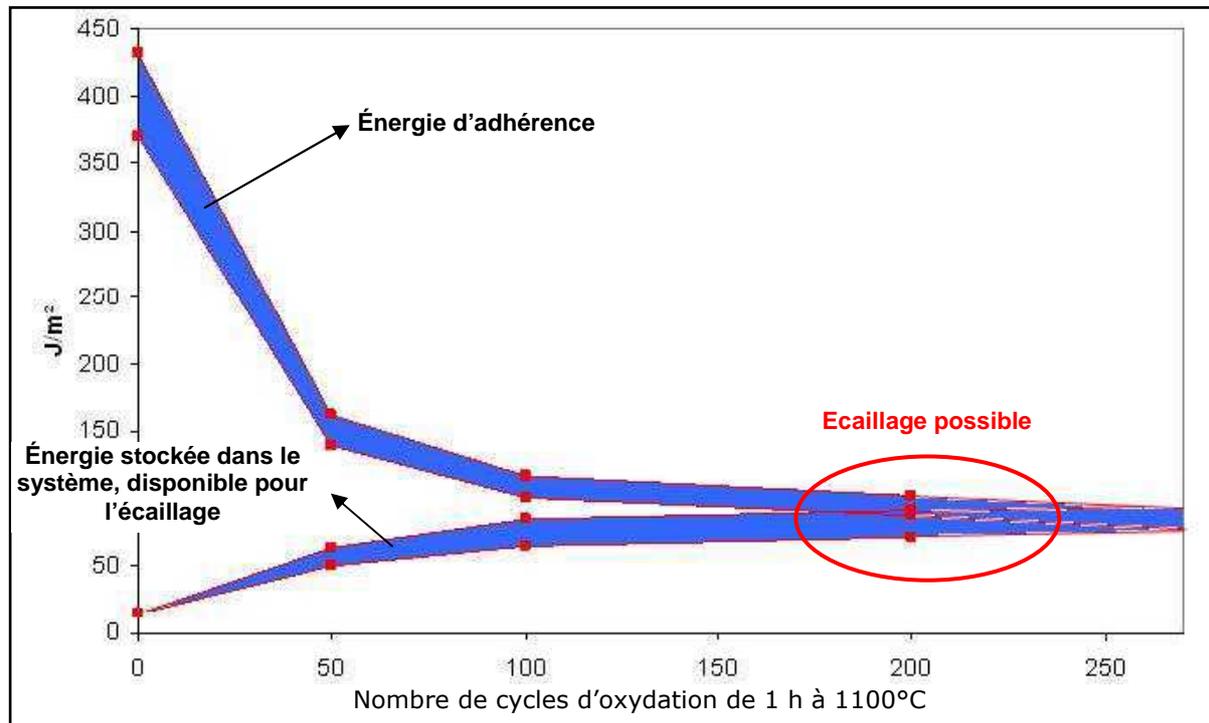


Figure 1.11 : Evolution en oxydation cyclique de l'énergie d'adhérence et de l'énergie disponible pour l'écaillage dans un système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ [Théry, 2007]

Dégradation de l'interface métal/oxyde

L'apparition de cavités interfaciales contribue à la diminution de l'énergie d'adhérence de l'interface. Ces cavités sont des espaces vides qui naissent et peuvent croître en surface du revêtement métallique, sous l'oxyde développé thermiquement. Certaines de ces cavités se forment au début de l'oxydation du métal, c'est-à-dire lors de la première montée en température, ou ultérieurement, par oxydation d'une partie métallique mise à nu après écaillage de la couche d'oxyde protectrice. Deux mécanismes majeurs sont proposés pour expliquer l'apparition de telles cavités. D'une part, la croissance cationique de l'alumine transitoire $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ injecterait des lacunes d'aluminium qui coalescent à l'interface [Smialek, 1978]. Ces cavités seraient ultérieurement remplies par la formation d'alumine alpha, à croissance anionique prédominante. D'autre part, l'effet Kirkendall est également évoqué [Brumm, 1993]. La présence d'une zone externe du revêtement appauvrie en aluminium par les phénomènes d'oxydation conduit à une diffusion du nickel de cette zone externe vers le superalliage qui s'avère plus rapide que celle d'aluminium provenant du superalliage en direction de cette zone externe. En effet, le rapport des coefficients de diffusion D_{Ni}/D_{Al} est d'environ 2,5 à 1000°C [Paul, 2005] et

de 4,4 à 1200°C [Lutze-Birk, 1975] pour des alliages massifs Ni₅₈Al₄₂. Il y aurait ainsi un flux de lacunes de nickel vers l'interface métal/oxyde. La condensation de ces lacunes entraînerait la formation de cavités à l'interface métal/oxyde. L'apparition de telles cavités interfaciales, qui sont aussi liées à l'appauvrissement du métal en aluminium, sont favorisées dans le cas d'une oxydation cationique, notamment pendant le régime de formation d'alumine thêta.

Lors d'oxydations prolongées, d'autres mécanismes de dégradation de l'interface métal/oxyde entrent en jeu. En cyclage thermique particulièrement, la surface du métal se déforme et la rugosité de l'interface métal/oxyde augmente, à cause de la différence de coefficient de dilatation thermique [Tolpygo, 2009]. Ce phénomène génère des contraintes perpendiculaires à l'interface au sommet des zones convexes, qui provoquent des décollements de la couche d'oxyde (sans forcément entraîner immédiatement son écaillage). Ces décollements « localisés » de l'oxyde peuvent être à l'origine de nouvelles cavités (Figure 1.12). Dans ce cas, de l'aluminium s'évapore à partir des parois de la cavité et son oxydation s'effectue à la base de la couche d'oxyde décollée précédemment. L'évaporation d'aluminium est associée à des cavités facettées (Figure 1.13).

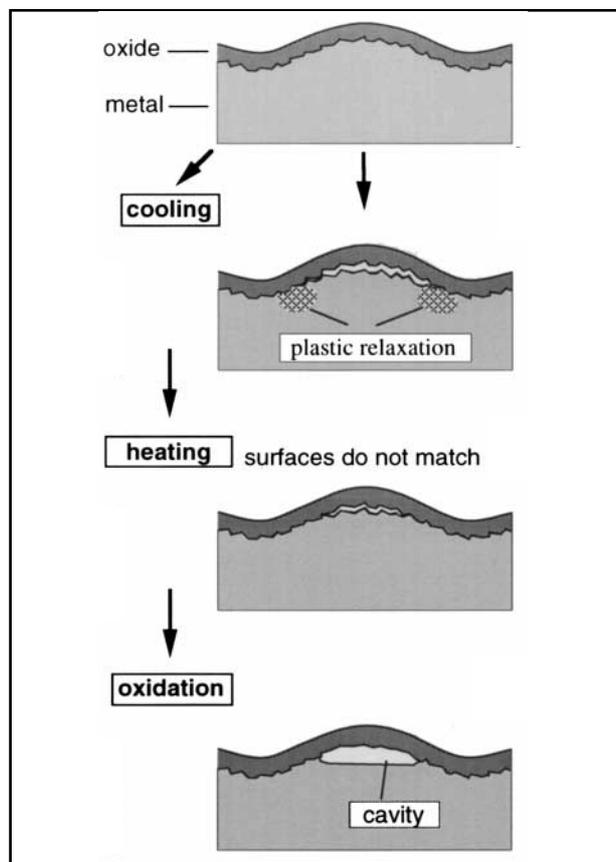


Figure 1.12 : Formation de cavité au cours de l'oxydation cyclique [Tolpygo, 1998]

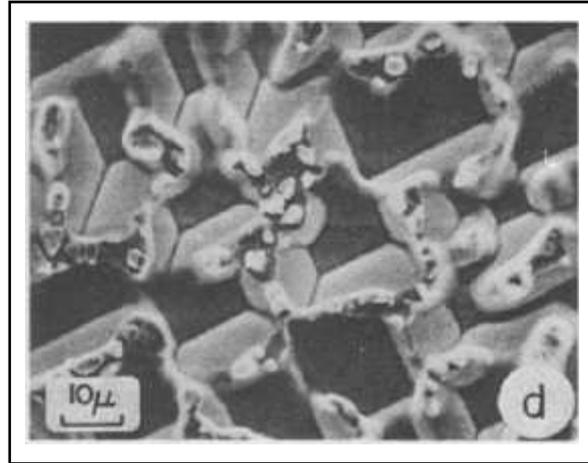


Figure 1.13 : Interface $\text{Ni}_{49,4}\text{Al}_{50,6}$ /oxyde révélée par écaillage de la couche d'oxyde (oxydation 15 jours à 1200°C) [Hindam, 1980]

Les cavités, quelle que soit leur origine, diminuent les zones de contact entre le métal et l'oxyde, fragilisant ainsi l'interface.

Par ailleurs, l'interface métal/oxyde peut être polluée par la présence de soufre. Il a ainsi été mis en évidence que lorsque cet élément est présent dans l'alliage, il va ségréger à l'interface métal/oxyde et entraîner une perte significative d'adhérence [Smialek, 1991]. Précisons qu'une distinction doit être faite entre la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde et sa ségrégation en surface des cavités interfaciales. Dans les zones où la couche d'oxyde est en contact avec le métal, le soufre commencerait à ségréger à cette interface seulement après formation d'une couche continue d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, et ce, uniquement pour un NiAl non stœchiométrique [Hou, 2008]. La ségrégation en surface des cavités semble, elle, s'effectuer quelque soit le type d'alumine développée, et quelle que soit la stœchiométrie du NiAl ; elle est toutefois plus importante lorsque la surface des cavités est enrichie en nickel [Rivoaland, 2003].

Facteurs d'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde

Une manière d'améliorer l'adhérence de l'oxyde formé sur NiAl consiste à y ajouter des éléments spécifiques. En l'occurrence, le revêtement actuellement utilisé par Snecma dans le moteur M88 est en aluminiure de nickel modifié par le platine. Le coût d'élaboration de ce type de revêtement a motivé la recherche d'une solution alternative. A ce titre, le rôle des éléments réactifs sur l'oxydation de métaux ou d'intermétalliques a été étudié depuis plusieurs années (avec de nombreux travaux conduits dans les années 80) essentiellement sur des matériaux massifs, et plus récemment sur des revêtements protecteurs de superalliage à base de nickel [Priest, 2009].

1.2.5. Modifications de l'aluminiure de nickel par un ajout de platine

Le platine (~ 10 % at.) permet d'améliorer significativement l'adhérence de la couche d'alumine formée sur le NiAl par oxydation, en diminuant la taille des cavités interfaciales [Cadoret, 2005]. En effet, le platine augmente la diffusion de l'aluminium dans le NiAl [Niu, 1993], réduisant ainsi l'effet Kirkendall. Il permet également de limiter l'effet néfaste du soufre sur l'adhérence de l'oxyde en réduisant sa ségrégation à l'interface métal/oxyde [Cadoret, 2004] [Cadoret, 2005A]. D'autre part, le platine est connu pour ralentir la transition de l'alumine thêta en alumine alpha [Vialas, 2006], ce qui favoriserait la relaxation des contraintes dans la couche d'alumine. Par contre, d'après cet auteur, le platine augmente la vitesse de croissance de la couche d'oxyde; ce qui peut être préjudiciable en terme d'énergie emmagasinée dans l'oxyde, disponible pour l'écaillage. Enfin, comme le platine augmente la diffusion de l'aluminium, il accélère l'appauvrissement du revêtement en cet élément. Ceci, combiné à une augmentation de la température de transformation martensitique [Kainuma, 1996], fait que la formation de martensite est favorisée [Zhang, 2003].

1.2.6. Effets du dopage de NiAl par des éléments réactifs, notamment le zirconium

Les éléments réactifs tels que Hf, Y, Zr, ont une très grande affinité vis-à-vis de l'oxygène, et, introduits en très faible quantité dans les aluminiures de nickel, ils modifient considérablement les propriétés de l'alumine formée thermiquement, la rendant plus protectrice. Ainsi, l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde par le dopage de NiAl avec des éléments réactifs (Y, Hf ou Zr) a été mise en évidence depuis de nombreuses années dans le cas de **matériaux massifs** [Smialek, 1987], [Barrett, 1988]. Les mécanismes avancés par différentes études pour expliquer ce phénomène sont : un renforcement des liaisons chimiques mises en jeu à l'interface, une diminution de l'influence du soufre, une inhibition de la formation des cavités interfaciales, une réduction de la cinétique de croissance de l'oxyde, et un ralentissement de la transition de l'alumine thêta en alumine alpha¹.

Dopage du β -NiAl par Zr

La première étape consiste à doper l'aluminiure de nickel par l'élément réactif choisi. En l'occurrence, la solubilité de Zr dans β -NiAl n'est pas clairement établie.

¹ Les éléments réactifs améliorent donc à la fois l'adhésion (physico-chimie de l'interface) et l'adhérence (résistance mécanique à la décohésion) de l'oxyde sur le métal.

D'après une section isotherme à 1100°C du diagramme ternaire Ni-Al-Zr (Figure 1.14), la solubilité de Zr dans Ni₆₀Al₄₀ à cette température peut être estimée à 0,6 % at. Mais plusieurs études avancent une solubilité bien plus faible. Par exemple, dans un alliage NiAl stœchiométrique, comprenant 0,7 % at. de Mo et 0,4 % at. de Zr, traité à 1000°C, Jayaram *et al.* trouvent une concentration en zirconium dans la matrice NiAl comprise entre 70 et 100 ppm at. [Jayaram, 1994]. Ainsi, la plus grande part du zirconium a été trouvée localisée le long des joints de grains de l'alliage, et épinglant les dislocations [Jayaram, 1995], [Larson, 2000]. Il augmente alors la résistance au fluage du NiAl [Liu, 1995] ainsi que sa limite d'élasticité [Lee, 1997]. Concernant l'introduction de Zr en solution solide dans NiAl, plusieurs travaux ont montré que dans le composé stœchiométrique, les atomes de zirconium se substituent aux atomes d'aluminium [Bozzolo, 2000], [Song, 2001], [Hao, 2004].

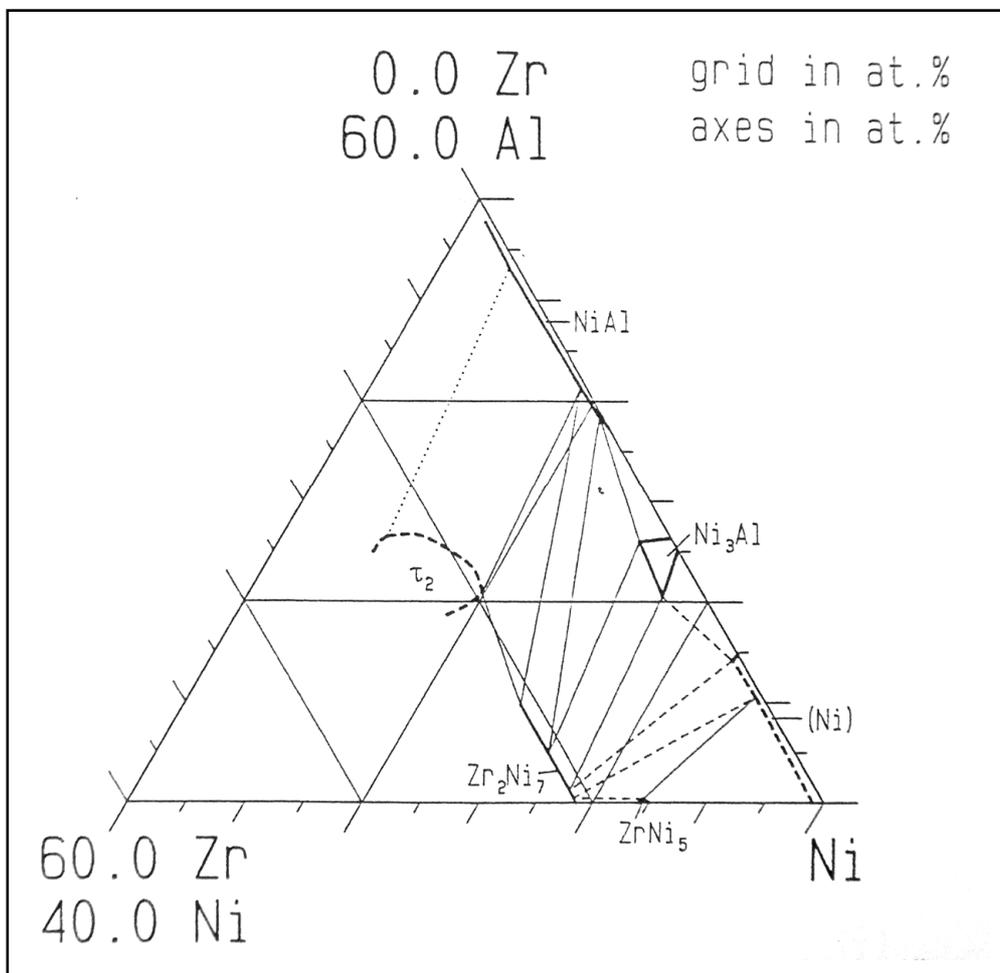


Figure 1.14 : Section isotherme partielle du diagramme ternaire Ni Al Zr à 1100°C [Ghosh, 1993]

Un des avantages des éléments réactifs est la faible teneur nécessaire pour obtenir une importante amélioration de la tenue en oxydation. Il est d'ailleurs contre-

productif de vouloir introduire ces éléments en trop forte quantité dans l'aluminium de nickel, car on s'expose alors à un risque de « surdopage » qui entraîne une oxydation interne néfaste du revêtement [Choquet, 1987].

Mobilité de Zr dans le système NiAl oxydé

Afin d'expliquer l'influence du zirconium sur l'adhérence de la couche d'oxyde, sa mobilité a été étudiée lors de l'oxydation du NiAl. En particulier, B. A. Pint a proposé en 1996 une théorie de ségrégation dynamique des éléments réactifs [Pint, 1996]. D'après cet auteur, les éléments réactifs ségrégent sous forme ionique à l'interface NiAl/ Al_2O_3 , puis migrent à travers la couche d'oxyde par les joints de grains. Arrivés à la surface de l'oxyde, ils forment des particules d'oxyde d'éléments réactifs (Figure 1.15). Cette théorie est en accord avec des résultats d'analyses réalisées par SIMS sur un β -NiAl massif dopé au zirconium (0,1 % at.) [Prescott, 1995]. Ces travaux ont en effet montré que Zr, dans sa forme oxydée, était présent dans toute l'épaisseur de la couche d'oxyde, avec un enrichissement au niveau de l'interface β -NiAl/oxyde, et au niveau de la surface libre.

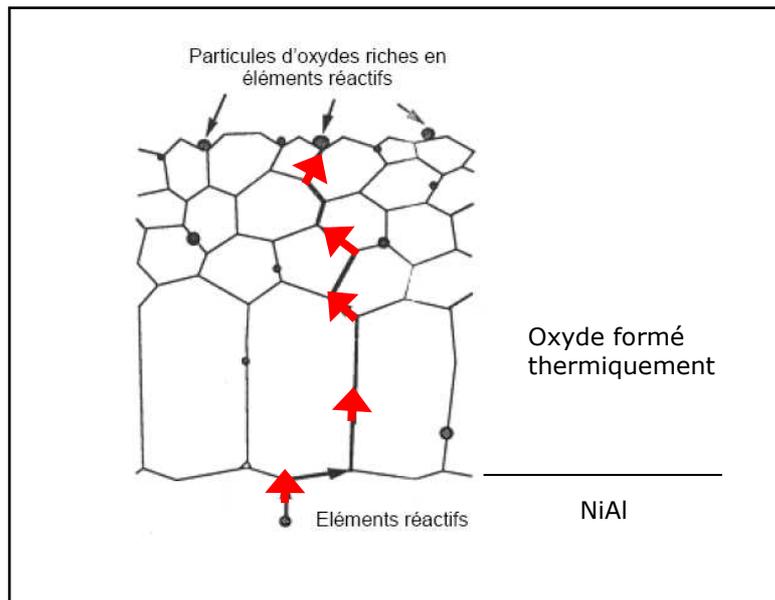


Figure 1.15 : Schéma de la diffusion vers l'extérieur des ions d'éléments réactifs au cours d'une oxydation haute température de NiAl [Pint, 1996]

Cette migration des éléments réactifs en direction de la surface étant établie, on peut penser qu'ils sont à même de jouer un rôle, à la fois sur la ténacité de l'interface métal/oxyde, et sur les propriétés de cet oxyde, ces deux aspects étant susceptibles de modifier sa résistance à l'écaillage.

Influence des éléments réactifs sur l'interface métal/oxyde

Les éléments réactifs modifieraient la nature des liaisons chimiques créées à l'interface métal/oxyde. Dans le cas d'un alliage Ni-Al-Y recouvert de α -Al₂O₃, Anderson *et al.* ont trouvé (par calcul) que l'alumine se liait très fortement à l'yttrium présent en surface du NiAl [Anderson, 1985]. Des calculs plus récents effectués par Carling *et al.* indiquent, dans le cas d'hafnium ségrégué à l'interface NiAl/alumine alpha, que de nouvelles liaisons métal-dopant et dopant-oxyde se forment [Carling, 2007]. Les fortes liaisons Hf-O, alors créées, renforcent l'adhésion de l'oxyde sur le métal d'un facteur 3.

Par ailleurs, les éléments réactifs piègeraient le soufre au sein de l'aluminiure de nickel [Smialek, 1987] [Bennett, 2006], probablement sous forme de sulfures stables, l'empêchant de ségréger à l'interface entre le métal et l'oxyde, et améliorant ainsi l'adhérence. L'effet bénéfique du zirconium vis à vis du soufre dépend toutefois des concentrations respectives en ces deux éléments [Smialek, 1987].

Enfin, selon plusieurs auteurs, les éléments réactifs entraînent une diminution de la formation des cavités à l'interface métal/oxyde [Pint, 1998], [Choux, 2008]. Ils ne semblent pas empêcher leur nucléation mais réduisent leur croissance, ce qui accroît l'adhérence de la couche d'oxyde.

Influence des éléments réactifs sur les propriétés de l'oxyde

Les éléments réactifs peuvent aussi modifier les propriétés de l'oxyde qui se forme à haute température. Leur solubilité dans l'alumine alpha étant très faible (elle est évaluée à 10 ppm at. pour Y [McCune, 1986]), les éléments réactifs sont localisés dans les joints de grains de cet oxyde [Pint, 1996] (alumine formée thermiquement), [Wang, 1999] (alumine massive), [Lartigue-Korinek, 2002] (alumine massive) ; ce qui augmente sa résistance au fluage [Wakai, 1997], [Cho, 1999], [Veal, 2007]. De plus, les éléments réactifs, dont le zirconium, diminuent la vitesse de croissance de l'alumine alpha formée par oxydation sur NiAl [Pint, 1996]. L'alumine étant plus fine, il y aura moins d'énergie stockée en son sein, disponible pour l'écaillage (sous réserve de contraintes résiduelles semblables dans cette couche). Une hypothèse proposée pour expliquer ce phénomène est que le transport cationique de l'aluminium via les joints de grains de l'alumine α serait amoindri du fait de la ségrégation des ions d'éléments réactifs qui s'effectue à ces joints de grains. Cette réduction de la diffusion cationique modifierait également la microstructure de l'oxyde [Pint, 1996]. L'alumine obtenue après dopage par des éléments réactifs est en effet constituée de grains équiaxes près de l'interface avec le gaz, et de grains colonnaires du côté du substrat métallique, caractéristiques d'une diffusion anionique [Tolpygo, 1999].

Enfin, les éléments réactifs auraient une influence sur les formes d'alumine développées par oxydation. D'une part, ils favoriseraient la germination de l'alumine alpha [Grabke, 1999]. D'autre part, ils ralentiraient la transformation de l'alumine thêta en alumine alpha par stabilisation de la phase thêta [Pint, 1993]. D'une manière générale, un ralentissement de cette transformation allotropique diminue les contraintes qui y sont associées [Cadoret, 2005A].

Comparaison des systèmes barrière thermique pour aubes de turbine AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en terme d'adhérence

P.-Y. Théry [Théry, 2007] a comparé dans sa thèse les deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en terme d'adhérence, celle-ci diminuant au cours du cyclage thermique. Les aluminures de nickel modifiés étudiés n'étaient donc pas des matériaux massifs, mais des couches de liaison.

Il s'avère que le système dopé au zirconium se différencie, après oxydation cyclique, du système modifié au platine par l'absence de cavités à l'interface métal/alumine, une rugosité interfaciale plus faible, mais un niveau de contraintes de compression plus élevé dans la couche d'alumine (~ 4 GPa pour NiAl(Zr) contre ~ 3 GPa pour (Ni,Pt)Al). Malgré cela, la ruine des deux systèmes survient au même moment, après environ 250 cycles d'oxydation d'une heure à 1100°C^1 .

Ces résultats confortent le revêtement NiAl(Zr) comme alternative possible au (Ni,Pt)Al, mais les mécanismes d'action du zirconium restent à identifier. En effet, si des matériaux massifs ont bien été étudiés, afin de tester les nombreuses hypothèses proposées, l'étude des revêtements - qui diffèrent des massifs par leur microstructure, leur composition chimique (éléments additionnels provenant du superalliage) - est beaucoup moins avancée.

¹ Précisons que le critère d'écaillage fondé sur une approche énergétique, retenu par Théry dans le cadre de sa thèse, lui a permis de prédire une durée de vie minimale équivalente pour ces deux systèmes, comprise entre 180 et 270 cycles, ce qui est cohérent avec la valeur déterminée expérimentalement.

Chapitre 2 : Caractérisation du système superalliage AM1 / revêtement NiAl(Zr)

Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode d'élaboration du système superalliage à base de nickel revêtu d'aluminium de nickel dopé au zirconium, que nous caractériserons (microstructure, composition chimique). Puis nous étudierons la mobilité du zirconium dans l'ensemble du système (revêtement et superalliage) et sa solubilité dans le revêtement, par les techniques XPS, GDMS et microsonde électronique.

2.1. Elaboration des systèmes étudiés

Les systèmes étudiés sont obtenus à partir d'un superalliage à base de nickel, sur lequel on dépose de l'aluminium. La formation du composé NiAl s'effectue par interdiffusion de Ni et Al au cours du procédé d'élaboration, à haute température.

Les substrats utilisés sont des disques de superalliage à base de nickel AM1 (Tableau 1-1, § 1.2.1) d'épaisseur millimétrique, dont les faces sont polies au papier SiC grade 600 (26 μm). Le procédé d'obtention du revêtement – l'aluminisation en phase vapeur (Annexe 1) - est un dépôt thermochimique d'aluminium qui s'effectue en 5 heures à 1100°C sous atmosphère d'hydrogène (atmosphère réductrice). L'aluminium est fourni par le ciment, alliage de chrome et d'aluminium¹, sous forme d'halogénure qui se dismute à la surface du superalliage ; l'aluminium diffuse ensuite en phase solide. La différence dans les procédés de formation des revêtements NiAl et NiAl(Zr) obtenus par diffusion, réside dans le type d'activateur utilisé. L'activateur est le composé chimique qui va réagir avec le ciment pour former des halogénures d'aluminium gazeux. Dans le cas du revêtement non dopé, on utilise du NH_4F , HF alors que l'activateur utilisé pour le revêtement dopé au zirconium est du ZrOCl_2 hydraté. Ce dernier fournit en plus de l'halogénure d'aluminium gazeux, du chlorure de zirconium gazeux qui va se dismuter en zirconium sur le superalliage. On réalise alors un co-dépôt thermochimique d'aluminium et de zirconium. Dans les deux cas, le procédé d'élaboration conduit à la formation du revêtement constitué de la phase β -NiAl, par interdiffusion de l'aluminium vers l'intérieur du substrat et du nickel vers la surface externe. Cette aluminisation est suivie d'un traitement thermique de 1 heure à 1100°C sous vide ($\sim 3.10^{-4}$ Pa) qui vise à homogénéiser le revêtement en atténuant les gradients de concentration en nickel et aluminium. Il permet ainsi d'éviter la présence d'une zone externe sur-stœchiométrique en aluminium (plus fragile que les composés sous-stœchiométriques). Par la suite, le système sera dit « brut d'aluminisation » avant ce traitement d'homogénéisation et « brut d'élaboration » après celui-ci.

¹ Appellation CA30 : Al 30 % mass., cailloux de 1 cm³ environ.

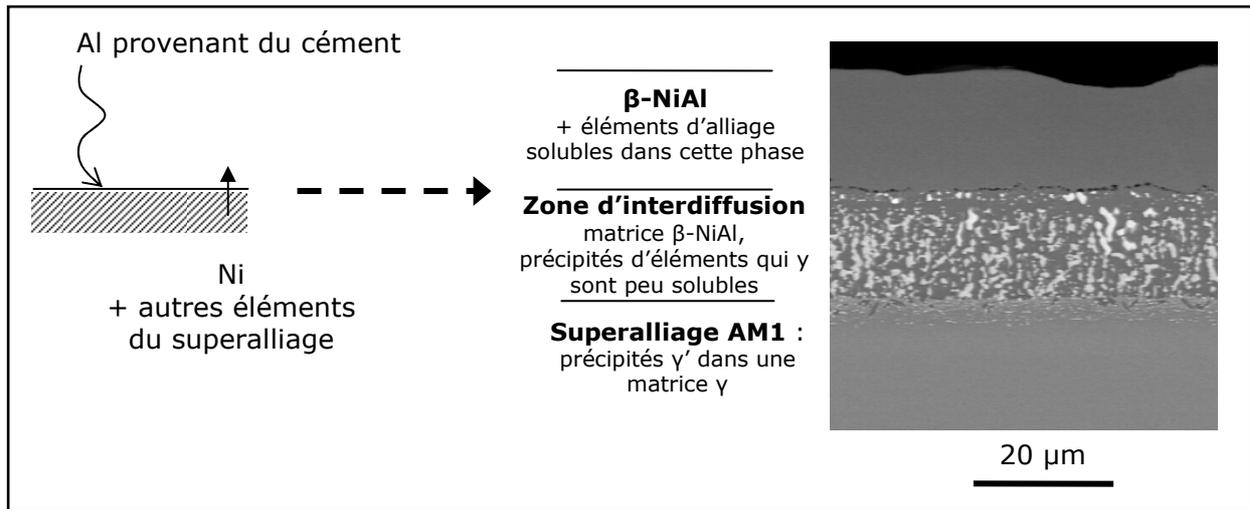


Figure 2.1 : Vue en coupe (MEB-BSE) d'un système AM1/NiAl brut d'élaboration

La Figure 2.1 qui présente une vue en coupe de notre système met en évidence trois parties : le superalliage AM1, une zone d'interdiffusion et le revêtement β -NiAl. La surface initiale du superalliage est située à l'interface entre la zone d'interdiffusion et le revêtement. La zone d'interdiffusion correspond à une matrice β -NiAl (induite par l'apport d'aluminium) contenant des précipités riches en éléments du superalliage faiblement ou non solubles dans cette phase (Co, Cr, Ta, W, ...). Le revêtement β -NiAl, qui recouvre cette zone d'interdiffusion, se forme suite à la diffusion de Al et de Ni, selon des flux croisés. Précisons que c'est parfois l'ensemble des deux zones de matrice β -NiAl qui est décrit comme revêtement, la zone d'interdiffusion étant alors appelée partie interne du revêtement, et la couche additionnelle de NiAl étant appelée partie externe du revêtement. Pour plus de clarté, dans ce manuscrit, nous désignerons par « revêtement » uniquement la partie externe, constituée à l'état brut d'élaboration de β -NiAl, dopé ou non au zirconium.

Les épaisseurs des revêtements ($\sim 20 \mu\text{m}$) sont équivalentes, que ceux-ci soient dopés ou non en zirconium. Elles correspondent à des prises de masse de $4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ environ. Le réservoir d'aluminium est donc identique dans les systèmes dopé et non dopé au zirconium.

2.2. Caractéristiques chimiques et structurales du revêtement en aluminure de nickel

Le revêtement est polycristallin, avec une taille de grains d'environ $30 \mu\text{m}$ (Figure 2.2). On note la présence de bourrelets au niveau des joints de grains, la différence d'altitude entre le sommet du joint de grains et le centre du grain étant de 5

μm environ (Figure 2.3). Le revêtement est de phase $\beta\text{-NiAl}$ (déterminée par DRX, Annexe 2, A2-1) et la teneur moyenne en aluminium est de 36 % at. (Figure 2.4).

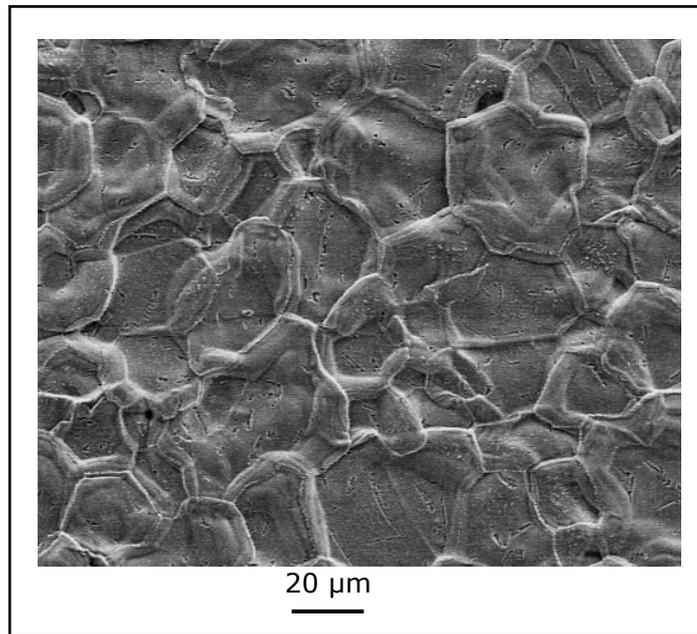


Figure 2.2 : Observation (MESB-SE) des grains de l'aluminiure en surface d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration

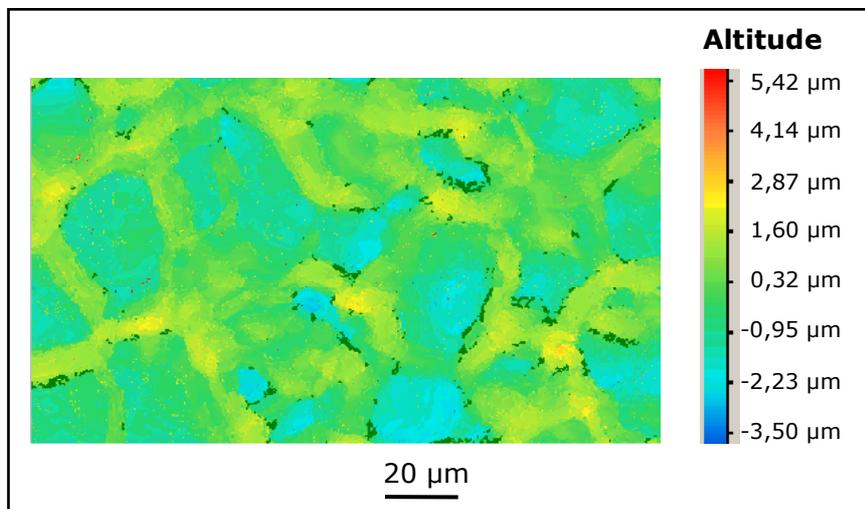


Figure 2.3 : Cartographie de la surface d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration obtenue par profilométrie optique

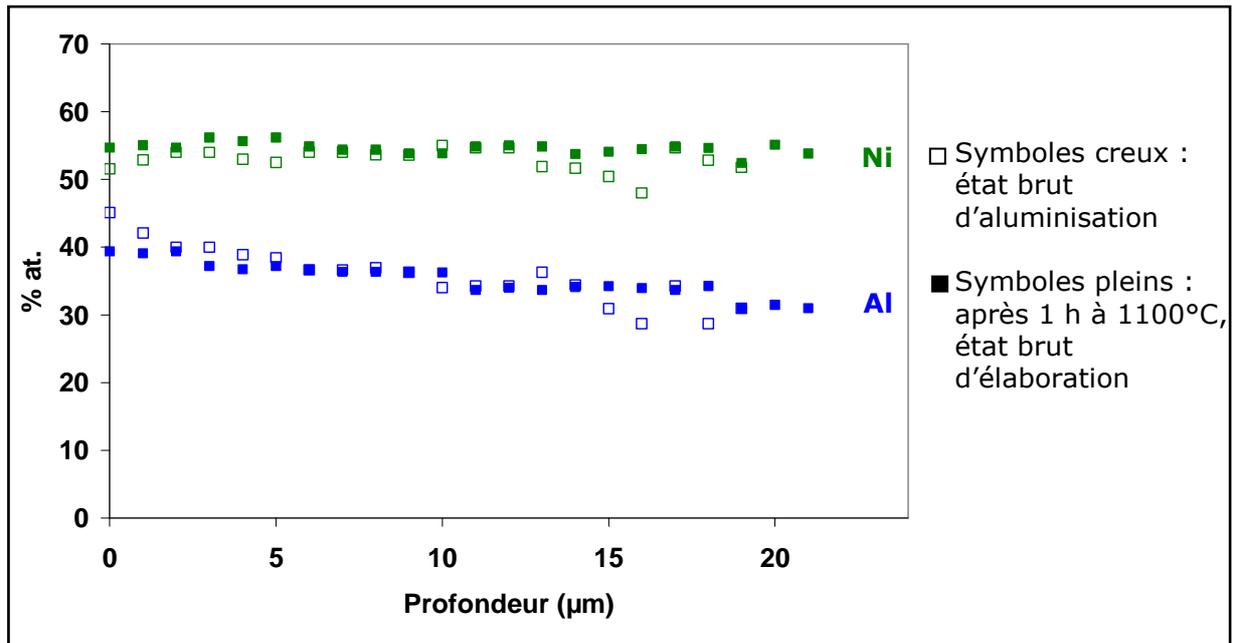


Figure 2.4 : Profils des compositions atomiques en Ni et Al (éléments majoritaires) obtenus par microsonde électronique sur des systèmes brut d'aluminisation et traité 1 h à 1100°C sous vide

Les caractéristiques décrites précédemment concernent aussi bien le revêtement en aluminure de nickel non dopé que celui dopé au zirconium (exceptée la hauteur des bourrelets aux joints de grains, qui est plus faible dans le système non dopé - environ 4 µm au maximum). Le zirconium étant introduit en très faible quantité, il n'est pas aisément détectable par EDX. En revanche, la spectroscopie GDMS (Annexe 3), adaptée à la détection des éléments à l'état de trace nous permet de localiser le zirconium dans notre système et d'en connaître la teneur (avec une incertitude de ± 20 % mass.). En l'occurrence, la profilométrie GDMS montre que le zirconium est situé, à l'état brut d'élaboration, en profondeur dans le revêtement, au niveau de l'interface entre la zone d'interdiffusion et le revêtement (ce qui correspond à la surface initiale du superalliage) (Figure 2.5). La concentration équivalente de Zr, intégrée sur toute l'épaisseur de la zone modifiée, c'est-à-dire le revêtement et la zone d'interdiffusion, est d'environ 300 ppm at.

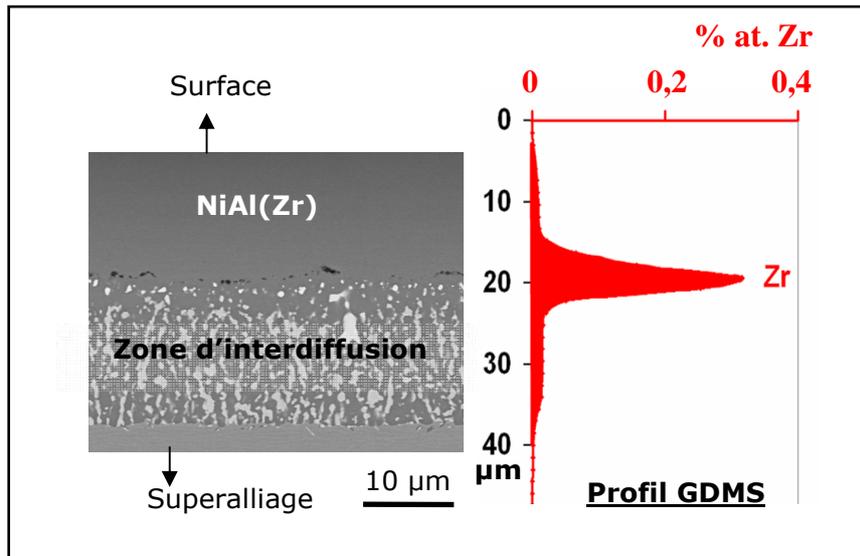


Figure 2.5 : Localisation de Zr dans le système AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration : vue en coupe MEB-BSE et profil GDMS

L'étude de la répartition du zirconium dans le revêtement a été poursuivie par la réalisation de cartographies spectrales (MEB/EDX, Annexe 4). La Figure 2.6 présente les cartographies obtenues à partir des raies $K\alpha$ de l'aluminium et $L\alpha$ du zirconium. Nous avons constaté que des précipités d'oxyde d'aluminium, correspondant au liseré pointillé noir visible sur les images MEB en électrons rétrodiffusés, sont situés dans le revêtement, juste en limite de la zone d'interdiffusion. L'oxydation de l'aluminium est attribuée à l'oxygène apporté par la dissociation du $ZrOCl_2$ hydraté (huit molécules d'eau de constitution) en début d'aluminisation. Dans cette même zone, des particules enrichies en zirconium, distinctes de celles associant l'aluminium et l'oxygène sont également visibles, ce qui est cohérent avec la position en profondeur d'un pic de zirconium détecté par GDMS. Les cartographies spectrales n'ont pas permis d'identifier les phases contenant ce zirconium (la faible quantité est en limite de détection EDX et la taille des phases est trop petite par rapport à la poire d'analyse, de l'ordre de $1 \mu m^3$).

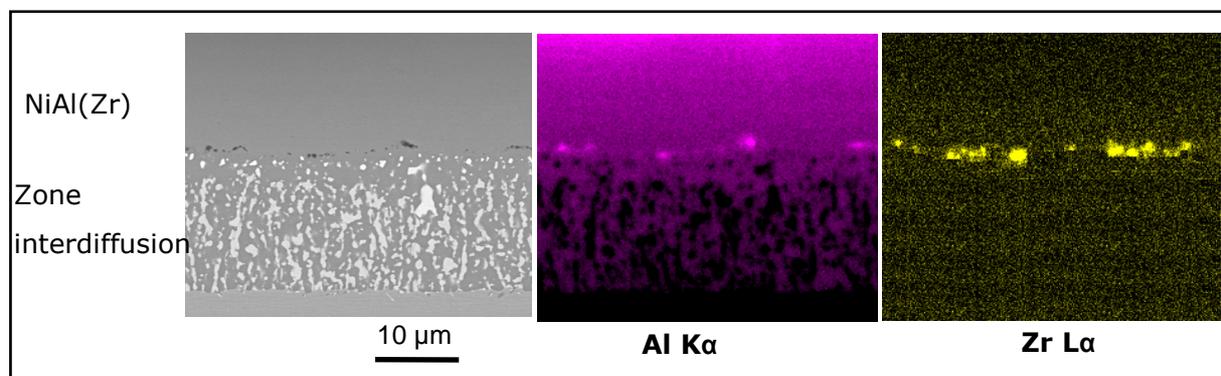


Figure 2.6 : Cartographies spectrales MEB/EDX obtenues à partir des raies $Al K\alpha$ et $Zr L\alpha$ dans le système AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration

En complément, nous avons observé que les éléments Co, Cr et Ta sont présents à de faibles teneurs dans le revêtement (environ 3 % at. pour Co et Cr et moins de 1 % at. pour Ta). Ces éléments, tout comme W, Ti et Mo, sont également détectés dans les précipités formés dans la zone d'interdiffusion, du fait de leur faible solubilité dans la phase β -NiAl.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la présence de soufre contaminant l'interface entre le métal et l'oxyde formé thermiquement peut s'avérer très néfaste sur l'adhérence de ce dernier. Il était donc nécessaire de déterminer la teneur en soufre des revêtements, obtenus par aluminisation d'AM1 bas soufre¹. Les analyses GDMS (Figure 2.7) ont permis d'établir une concentration moyenne en soufre dans la zone modifiée (revêtement et zone d'interdiffusion) inférieure à 5 ppm at., et de voir que cet élément est localisé à proximité de l'interface entre la zone d'interdiffusion et le revêtement, avec un enrichissement à la surface du revêtement. Cet enrichissement superficiel perdure au cours de traitements thermiques sous vide à 1100°C (Figure 2.8).

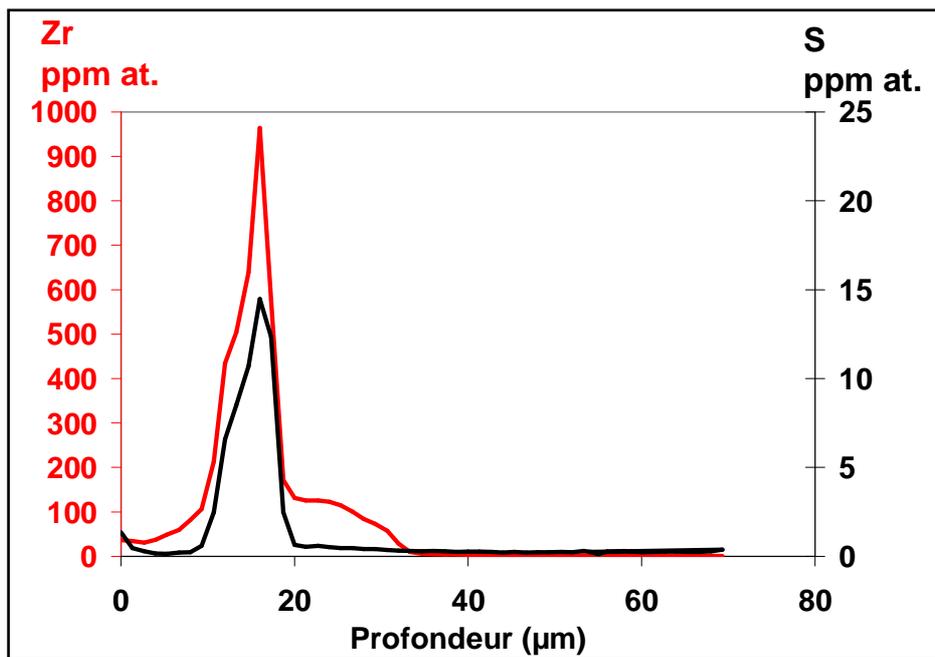


Figure 2.7 : Localisation des éléments Zr et S dans le système AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration déterminée par GDMS

¹ Teneur en soufre du barreau d'AM1 dédié à cette étude, déterminée par GDMS : 0,14 ppm mass. (inférieure à la limite industrielle de 0,4 ppm mass.).

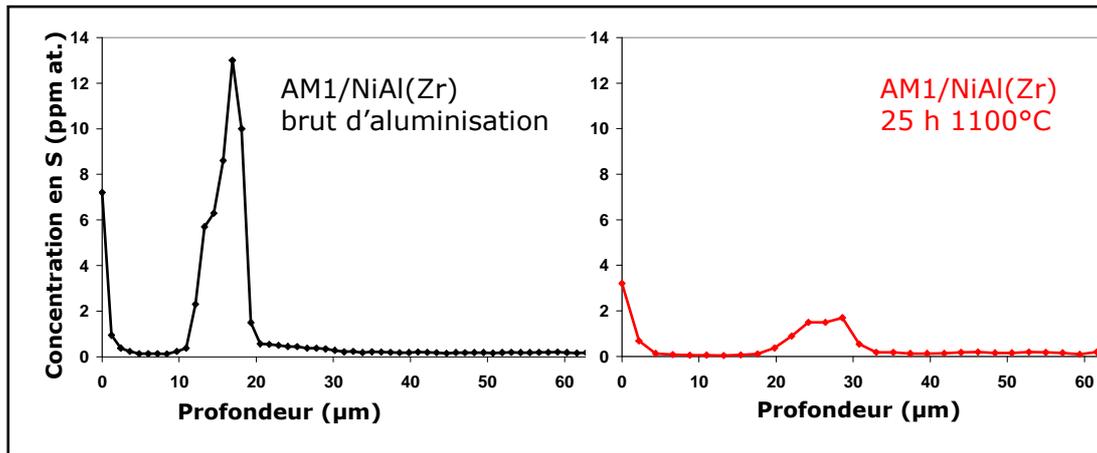


Figure 2.8 : Evolution de la répartition du soufre dans le système AM1/NiAl(Zr) entre l'état brut d'aluminisation et un état traité 25 h à 1100°C sous vide secondaire, déterminée par GDMS

La présence de soufre en surface est *a priori* néfaste en terme d'adhérence, mais sa teneur reste très faible dans notre cas d'étude. Bien que les pics de zirconium et de soufre se situent à la même profondeur sur les profils GDMS, nous n'avons pas pu déterminer si le soufre était allié ou non à une partie du zirconium, nos moyens d'analyse (MEB/EDX) n'étant pas adaptés à de si faibles quantités.

2.3. Etude de la mobilité de Zr dans le revêtement NiAl

2.3.1. Etude par XPS de la ségrégation superficielle du zirconium

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, Zr est localisé, à l'issue de l'aluminisation, en profondeur dans le revêtement. Or, pour jouer un rôle dans les mécanismes d'oxydation du NiAl, le zirconium doit être là où a lieu l'oxydation, c'est-à-dire en surface du revêtement. Nous avons donc cherché à savoir si une ségrégation superficielle du zirconium pouvait se produire dans notre système AM1/NiAl(Zr). Nous avons pour cela soumis ce système à des traitements thermiques sous ultravide ($<10^{-6}$ Pa), *in situ* dans un bâti XPS, et suivi l'évolution de la composition chimique de sa surface. Cette technique (Annexe 5) permet en effet d'identifier les éléments présents en extrême surface (~ 10 nm) d'un matériau, et de déterminer leurs degrés d'oxydation et leurs concentrations.

L'échantillon utilisé pour cette expérience est un disque d'AM1 de 8 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, revêtu de NiAl(Zr) par le procédé décrit précédemment. L'objectif est ici d'étudier la migration du zirconium dès lors que le système brut d'aluminisation est exposé à des traitements thermiques. Pour cette expérience, nous

avons donc utilisé un échantillon n'ayant pas subi, après aluminisation, le traitement thermique d'homogénéisation de 1 heure à 1100°C. Celui-ci aurait provoqué une migration du Zr sans analyse de surface couplée. Par ailleurs, cet échantillon a été poli miroir (pâte diamant 0,25 µm), cette contrainte étant imposée par la technique d'analyse de surface.

L'appareil XPS utilisé pour ces travaux est un Escalab Mark II (VG Scientific). La source de rayons X utilisée dans cette étude est l'aluminium Al K α qui émet à 1486,6 eV. Divers traitements (chauffage, décapage ionique) sont imposés à l'échantillon dans la chambre de préparation de l'appareil, avant son transfert dans la chambre d'analyse (où règne une pression de l'ordre de 10⁻⁸ Pa) pour acquisition des spectres XPS.

L'échantillon est fixé au porte-échantillon par des fils en W insérés dans son épaisseur. Ce dispositif permet de maintenir l'échantillon, et de le chauffer par effet Joule. Avant d'effectuer les traitements thermiques, il est nécessaire de dégazer le montage (et plus particulièrement les fils chauffants) pour que la vapeur d'eau soit évacuée. Cette opération est réalisée dans la chambre de préparation, par augmentation progressive de la température jusqu'à 800°C, en une demi-heure environ, de manière à ne pas dépasser une pression de 10⁻⁵ Pa dans la chambre de préparation¹. Puis la surface de l'échantillon est décapée par bombardement d'ions argon² afin d'éliminer autant que possible la couche d'oxyde native présente sur tout aluminoforeur exposé à l'air ambiant, et susceptible de se développer également pendant la phase de dégazage. Des traitements thermiques sont ensuite effectués successivement dans la chambre de préparation de l'XPS : la séquence réalisée comportait un premier traitement de 6 min à 750°C³, suivi d'un traitement de 30 min à 800°C, de cinq traitements de 1 heure à 800°C, puis deux traitements de 1 et 2 heures à 850°C, et enfin un traitement de 1 heure à 900°C. Cette séquence a été définie au fur et à mesure de l'exploitation des résultats, et en tenant compte de contraintes de durée d'expérience et de puissance de chauffe des fils. Une analyse XPS a été effectuée après chaque traitement.

Pour chaque analyse, un spectre général est acquis sur une gamme d'énergies de liaison comprises entre 0 et 1300 eV, puis des analyses haute résolution sont enregistrées sur des bandes spectrales limitées, de 20 à 30 eV de large. Les spectres généraux de l'échantillon acquis avant (Figure 2.9) et après (Figure 2.10) les traitements thermiques permettent de détecter les différents éléments chimiques [Handbook XPS].

¹ Limite que l'on s'impose pour préserver le bâti sous ultravide.

² P : 10⁻⁴ Pa ; 2 x 15 min ; 1,6 kV ; 38 µA.

³ Les températures ont été mesurées avec un pyromètre optique placé sur le hublot de la chambre de préparation.

L'axe des ordonnées donne l'intensité du signal en coups par seconde (CPS). Notons qu'avant les traitements thermiques, une faible quantité d'oxyde est toujours présente sur l'échantillon, malgré le décapage ionique.

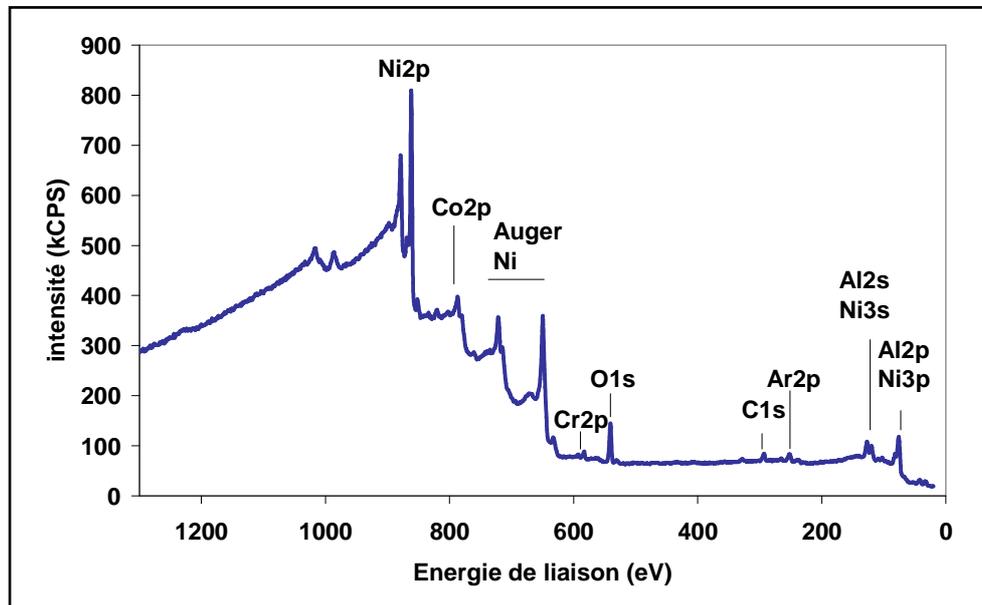


Figure 2.9 : Spectre XPS général de l'échantillon AM1/NiAl(Zr) après dégazage et décapage sous ultraviolette

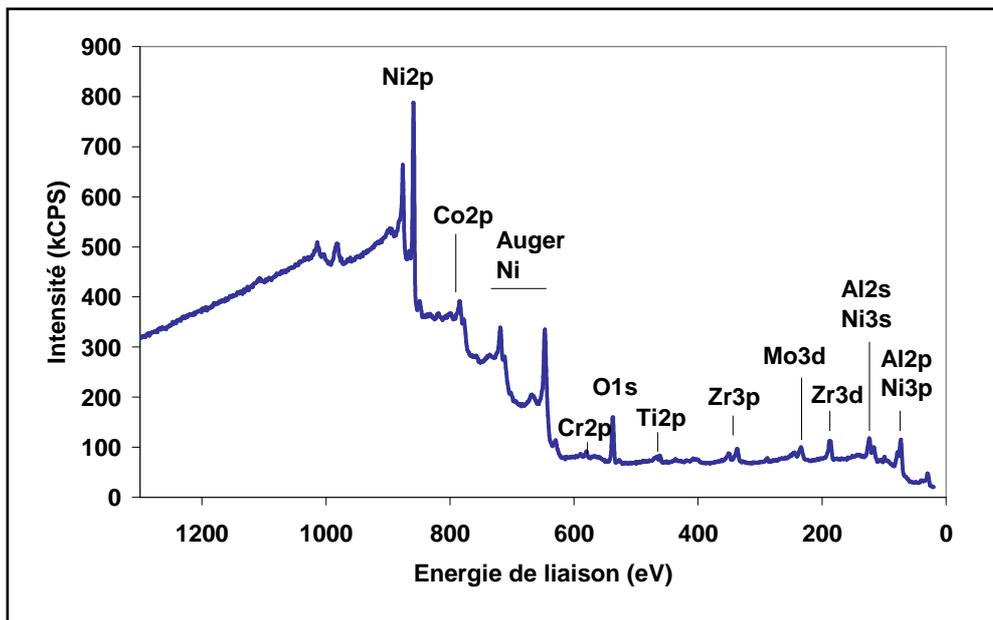


Figure 2.10 : Spectre XPS général de l'échantillon AM1/NiAl(Zr) traité thermiquement 6 min à 750°C + 5 h 30 à 800°C + 3 h à 850°C + 1 h à 900°C, sous ultraviolette

Dans cette analyse de l'extrême surface, focalisée sur l'apparition du zirconium et l'évolution du signal attribué à cet élément, le comportement des éléments additionnels provenant du superalliage (Cr, Co, Ti, Mo, Ta, W) – présents dans le système, qu'il soit

dopé ou non au zirconium - n'a pas été étudié en détail. Toutefois sur les spectres haute résolution qui ont été enregistrés, nous avons remarqué que les éléments additionnels Cr, Co, Mo, Ta et W sont présents aussi bien sur la surface décapée que sur la surface de l'échantillon après un ou plusieurs traitements thermiques, sans évolution très marquée. Par contre, Ti et Zr ne sont détectés en extrême surface de l'échantillon qu'après le début du chauffage. Précisons que la présence de soufre n'a, elle, jamais été mise en évidence après traitement thermique.

Pour l'exploitation des données, nous nous sommes exclusivement intéressés aux niveaux de cœur Al2p et Ni3p (60-80 eV), Zr3d (170-190 eV) et O1s (525-540 eV). La Figure 2.11 présente l'évolution du signal du niveau de cœur 3d du zirconium au cours des traitements thermiques successifs.

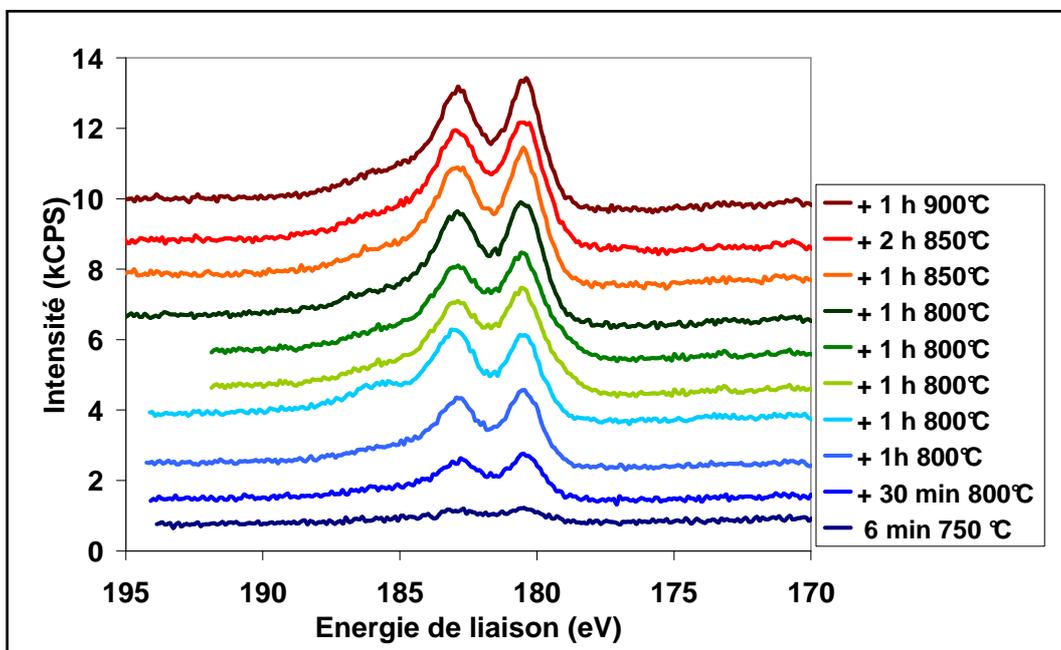


Figure 2.11 : Evolution de l'intensité du signal du niveau de cœur Zr3d au cours des traitements thermiques sous ultravide

On constate que dès le premier traitement de 6 min à 750°C, du zirconium est détecté en extrême surface de l'échantillon. Par la suite, l'intensité de son signal augmente progressivement, lorsque la durée du traitement et sa température croissent.

Nous avons alors cherché à déterminer l'état, oxydé ou métallique, du zirconium, et à préciser sa répartition en surface du revêtement. Nous avons pour cela décomposé les signaux des niveaux de cœur Al2p-Ni3p et Zr3d, afin de séparer les composantes métal et oxyde des différents éléments. La Figure 2.12 présente les décompositions des signaux Al2p métallique (0) et oxydé (3+) et Ni3p_{3/2} et Ni3p_{1/2}, uniquement sous forme

métallique. La Figure 2.13 présente la décomposition du signal du niveau de cœur 3d du zirconium, avec les composantes métalliques $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ et les composantes oxydées ($4+$) $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$. Les énergies de liaison reportées sont calibrées par rapport au pic C1s du carbone de contamination, positionné à 285,0 eV. L'attribution des pics est en accord avec les énergies de liaison observées sur des composés de référence [Nishino, 1996], [Frémy, 2002 et 2004].

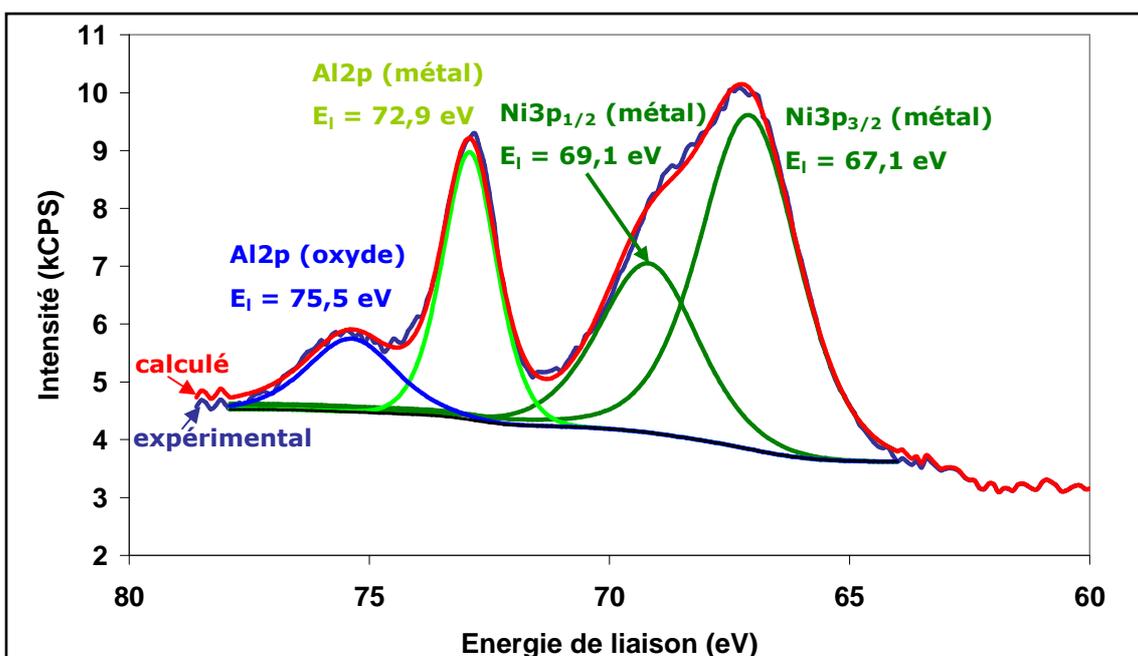


Figure 2.12 : Décomposition type d'un spectre XPS des niveaux de cœur Al2p et Ni3p (6 min à 750°C)

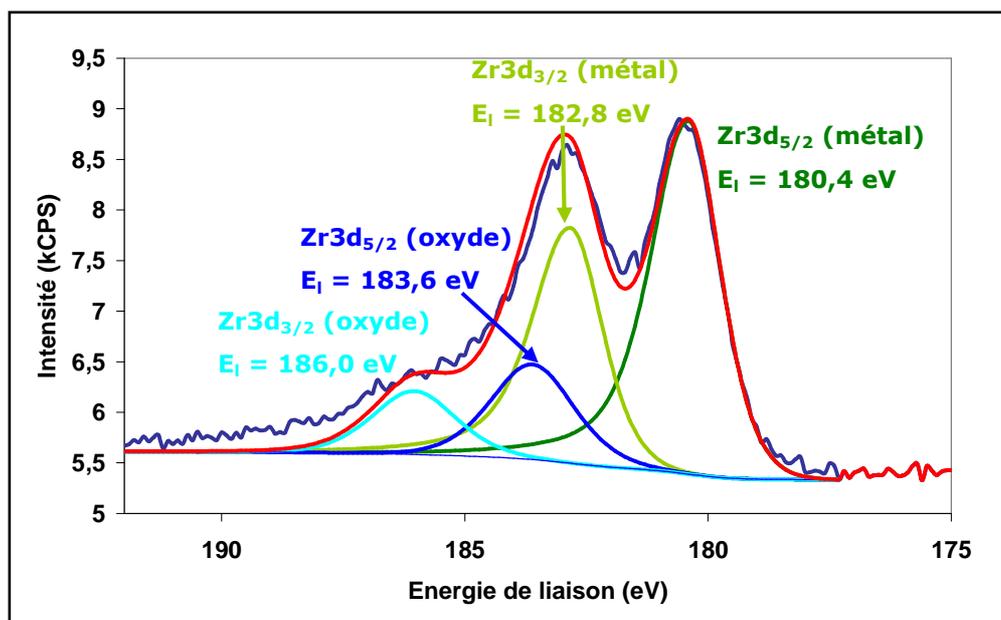


Figure 2.13 : Décomposition type d'un spectre XPS du niveau de cœur Zr3d (6 min à 750°C + 5 h 30 à 800°C)

Pour pouvoir exploiter l'ensemble de ces résultats, il faut supposer un modèle représentant le matériau comme un système multicouche, et exprimer les intensités des signaux provenant des éléments de chacune de ces couches. Le modèle retenu (Annexe 5, A5-1) considère un revêtement $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x$ recouvert d'une couche d'oxyde contenant de l'aluminium (Al^{3+}), du zirconium (Zr^{4+}) et de l'oxygène ; avec, entre ces deux couches, une ségrégation de Zr métallique sous forme d'îlots.

A l'aide de ce modèle, on peut, à partir des intensités des composantes métal et oxyde des différents éléments, déduire la composition et l'épaisseur équivalente de l'oxyde, la composition du métal sous-jacent, et la fraction surfacique de l'interface métal/oxyde occupée par les îlots, en considérant que ceux-ci sont constitués d'une monocouche de zirconium métallique. La procédure utilisée est décrite en Annexe 5.

Les calculs effectués¹ indiquent que l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde, estimée à 0,3 nm, reste constante au cours du temps. L'épaisseur calculée est de l'ordre de grandeur d'une monocouche atomique. La représentation de l'oxyde par une couche continue est donc abusive (une situation plus probable est que la surface de l'alliage est partiellement couverte par des îlots d'oxyde d'une épaisseur supérieure à celle d'une couche atomique), mais constitue néanmoins une approche satisfaisante. L'absence d'évolution au cours du temps indique que les îlots d'oxyde peuvent être assimilés à la contamination résiduelle initiale de la surface en oxygène. La composition de l'oxyde correspond à de l'alumine (sous-stœchiométrique en aluminium, Al/O = 0,55) contenant du Zr oxydé, à une concentration variant de 2 (après 6 min à 750°C) à 12 % at. (à la fin de la série de traitements thermiques).

L'exploitation des données nous a également permis d'étudier l'évolution de la composition chimique du revêtement sur la profondeur analysée par XPS (~ 10 nm). L'échantillon est initialement (état poli après aluminisation) sous-stœchiométrique en aluminium (~ 40 % at.), ce qui est cohérent avec les profils réalisés par microsonde électronique sur l'échantillon brut d'aluminisation (Figure 2.4). Après le dégazage (montée en température), le composé intermétallique se rapproche de la stœchiométrie NiAl (~ 52 % at. en Al). Puis, le décapage ionique étant sélectif vis-à-vis des éléments légers, il abaisse la teneur en Al à 40 % at. Par la suite, quelles que soient la durée et la température du traitement thermique imposé, le métal analysé présente une composition proche de la stœchiométrie (Al compris entre 48 et 52 % at.).

L'évolution de la fraction surfacique du revêtement occupée par une monocouche de Zr métallique est présentée sur la Figure 2.14.

¹ L'incertitude relative sur les concentrations est estimée à 20 %.

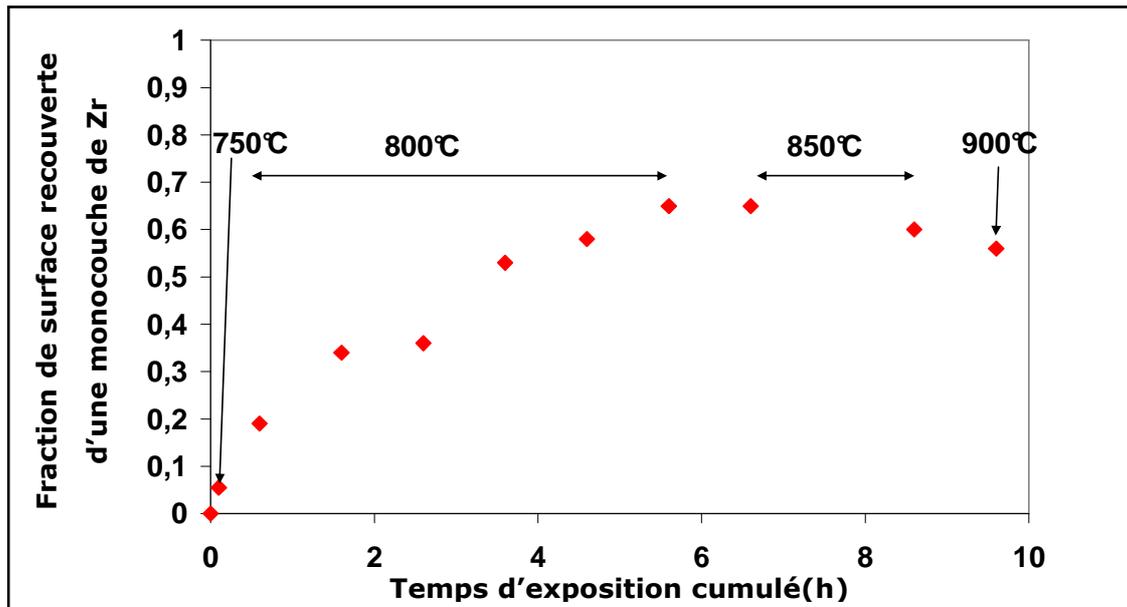


Figure 2.14 : Evolution de la fraction surfacique du revêtement recouverte par une monocouche de Zr métallique

On observe que le zirconium ségrège en surface du revêtement dès les premières minutes d'exposition à 750°C. La fraction surfacique de Zr métallique augmente ensuite, puis sa croissance s'infléchit après 5 h 30 de chauffage (essentiellement à 800°C). On remarque que le chauffage poursuivi à 850°C n'accroît pas la ségrégation de Zr, et que la fraction surfacique de Zr diminue même, lorsque l'on prolonge de deux heures le traitement à cette température. Cette tendance est confirmée à l'issue du chauffage réalisé à 900°C. La ségrégation de Zr, phénomène exothermique, semble donc limitée par la cinétique pour des températures inférieures à 850°C (le taux de recouvrement de la surface augmente), et par la thermodynamique pour des températures plus élevées (arrêt de la ségrégation de Zr alors que la température est plus haute). On remarque que la fraction surfacique maximale de Zr métallique est de 65 %, ce qui suggère que le Zr dans cet état ségrège à la surface de l'aluminiure de nickel non recouverte par des îlots d'alumine, et qu'il s'oxyde au contact de l'air résiduel. Le modèle physique de la surface du revêtement après traitements thermiques est représenté sur la Figure 2.15.

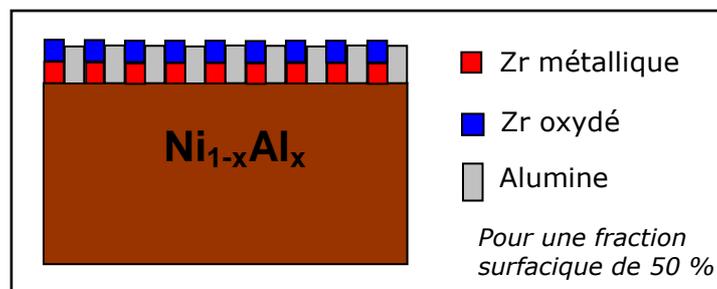


Figure 2.15 : Modèle physique de la surface du revêtement après traitements thermiques

A partir de cette étude de la ségrégation du Zr en surface de l'aluminium de nickel, nous avons cherché à estimer son coefficient de diffusion dans le revêtement obtenu par aluminisation, à 800°C (température pour laquelle nous disposons du plus d'informations), sous ultravide. Précisons qu'il s'agit ici d'évaluer un coefficient apparent de diffusion de Zr dans le revêtement NiAl(Zr), de structure polycristalline.

Le calcul a été effectué en utilisant l'expression (1) [Christien, 2000] (solution simplifiée de l'équation de Fick) :

$$C_{Zr} = \frac{2C_b}{a} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0,5} \quad (1)$$

C_{Zr} : concentration superficielle en Zr (en % at., assimilée à la fraction surfacique),
 C_b : concentration à cœur en Zr (établie à 0,0025 % at. en considérant la concentration atomique moyenne en Zr calculée sur les cinq premiers micromètres du spectre GDMS),
 a : épaisseur de la couche ségrégée (0,31 nm),
 D : coefficient de diffusion de Zr dans le revêtement ($m^2.s^{-1}$),
 t : temps (s).

L'expression (1) suppose une concentration initiale en zirconium homogène en volume, ce qui n'est pas le cas dans notre système. Nous avons donc considéré une concentration moyennée sur les 5 premiers micromètres pour estimer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion.

La pente de la courbe $C_{Zr} = f(t^{0,5})$ présentée sur la Figure 2.16 permet de calculer D selon l'expression (2).

$$D = \frac{\pi a^2}{4C_b^2} \times pente^2 \quad (2)$$

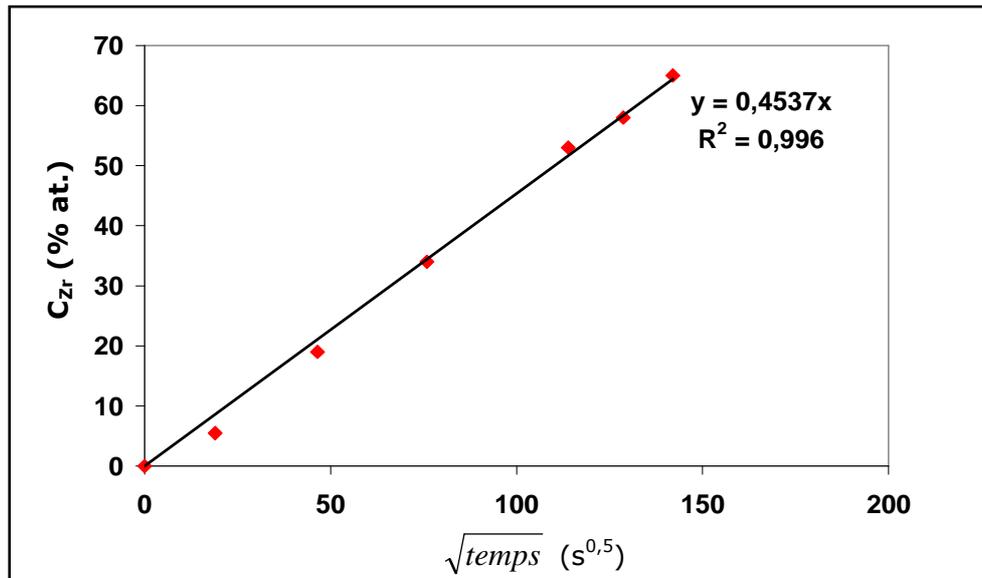


Figure 2.16 : Courbe $C_{Zr} = f(t^{0,5})$ - Le premier point correspond à la surface décapée, le deuxième au traitement à 750°C, les autres points correspondent aux traitements à 800°C

On obtient ainsi un coefficient de diffusion de $2.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (800°C).

Nous avons grâce à ces analyses mis en évidence le fait que le zirconium migre très rapidement dans le revêtement en aluminium de nickel, et qu'il ségrège en surface.

2.3.2. Etude de la diffusion de Zr dans le système AM1/NiAl(Zr)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.3.1., le zirconium ségrège en extrême surface du revêtement ; bien que peu soluble dans l'aluminium de nickel NiAl, il est très mobile dans le système AM1 revêtu de NiAl dopé au Zr. Nous avons donc cherché à préciser comment le zirconium migre dans ce système.

En premier lieu, des analyses GDMS ont été réalisées sur des échantillons brut d'aluminisation, traité 1 heure à 1100°C (traitement d'homogénéisation sous $\sim 3.10^{-4} \text{ Pa}$) et traité 25 heures à 1100°C ($\sim 3.10^{-4} \text{ Pa}$) (Figure 2.17).

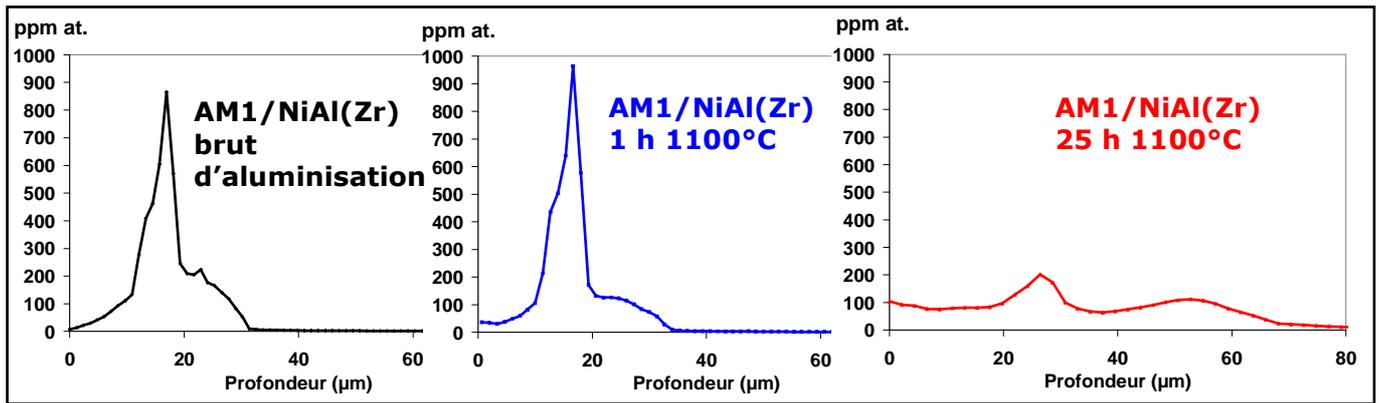


Figure 2.17 : Evolution du profil GDMS de répartition du zirconium avant et après traitement à 1100°C (1 h et 25 h)

On constate que le zirconium migre à la fois vers la surface du revêtement et vers le superalliage. Après 25 heures à 1100°C, le zirconium est réparti de façon homogène dans l'épaisseur du revêtement, avec un léger enrichissement en surface. Une partie du dopant reste localisée à la limite entre la zone d'interdiffusion et le revêtement, alors qu'une autre partie s'est accumulée à la limite entre le superalliage et la zone d'interdiffusion. A partir de l'évolution du profil expérimental de zirconium, et en prenant comme critère pour résoudre l'équation de diffusion l'atténuation du pic de concentration de Zr initial, on peut estimer le coefficient de diffusion de Zr dans le revêtement à $8.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 1100°C.

Une simulation numérique 2D a été mise en place pour visualiser cette migration du zirconium et pour vérifier que le coefficient de diffusion déterminé précédemment rend bien compte de la réalité (travaux de J.-M. Dorvaux). Le modèle utilisé considère une couche de 20 μm d'épaisseur avec des grains de 30 μm représentant le revêtement, une couche de 20 μm d'épaisseur (avec des grains de 30 μm également) pour la zone d'interdiffusion (ZID), et une épaisseur de 60 μm de superalliage (monocristal supposé homogène). Initialement, la quantité totale de zirconium a été placée uniquement à l'interface entre la zone d'interdiffusion (ZID) et le revêtement, sous la forme de particules circulaires, pour reproduire ce qui a été observé sur les cartographies spectrales. La limite de solubilité de Zr dans β-NiAl considérée pour ces simulations est de 80 ppm at., sur la base de résultats expérimentaux rapportés dans la littérature [Jayaram, 1994] (cf. § 1.2.6). Les valeurs de coefficients de diffusion choisies sont les suivantes (à 1100°C) :

$$D_{Zr}^{NiAl \text{ grains du revêtement}} = 10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \text{ (d'après les analyses GDMS présentées précédemment),}$$

$$D_{Zr}^{NiAl \text{ ZID}} = 0,5 \times D_{Zr}^{NiAl \text{ grains du revêtement}} \text{ (évalué en sachant que la zone d'interdiffusion est de matrice } \beta\text{-NiAl avec des précipités d'éléments additionnels dans lesquels la diffusion du zirconium est négligée),}$$

$$D_{Zr}^{\text{superaliage}} = 0,8 \times D_{Zr}^{\text{NiAl revêtement}} \text{ (choix arbitraire),}$$

$D_{Zr}^{\text{joint de grains}} = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (choix arbitraire estimé à partir du coefficient de diffusion dans les grains),

Épaisseur d'un joint de grains considérée = 1 nm.

La Figure 2.18 illustre l'évolution de la répartition du Zr dans le modèle multicouche décrit ci-dessus, prévue par simulation avec les valeurs de coefficients de diffusion retenues.

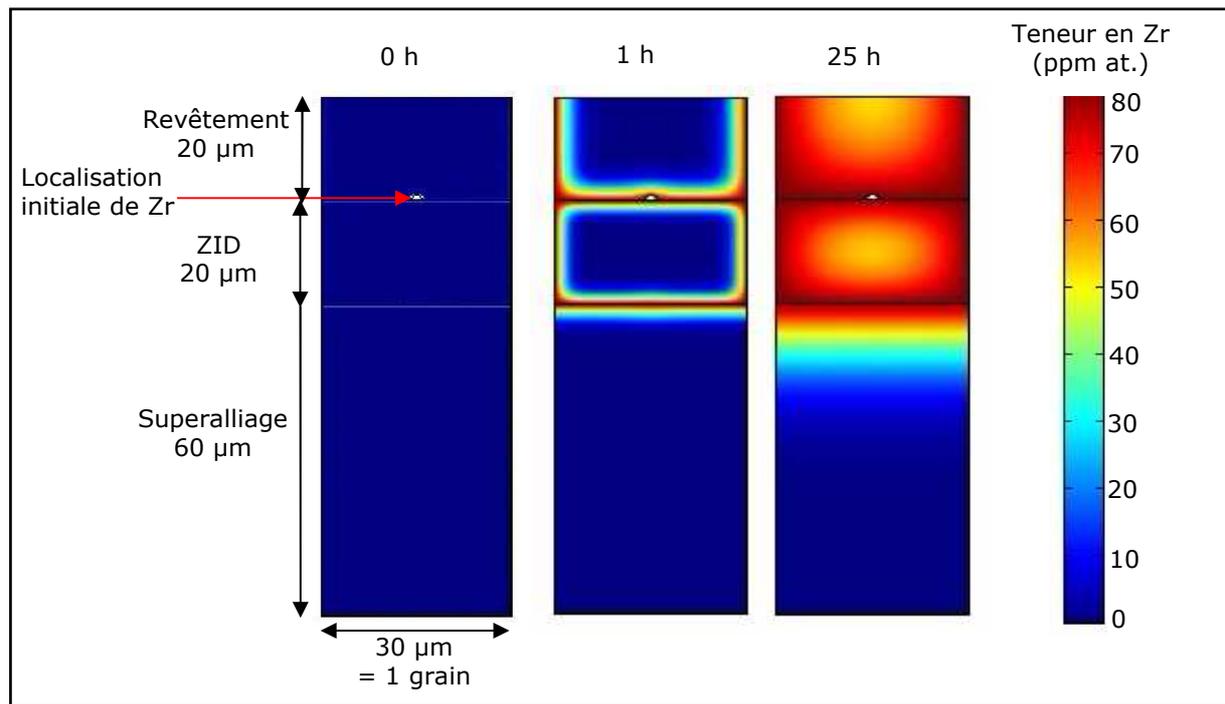


Figure 2.18 : Simulation de l'évolution du système multicouche modèle exposé 0, 1 h et 25 h à 1100°C

On observe que les simulations effectuées reflètent qualitativement l'évolution mise en évidence expérimentalement, c'est-à-dire une répartition relativement homogène du zirconium dans l'épaisseur du revêtement β -NiAl, et une concentration plus importante de cet élément aux interfaces revêtement/zone d'interdiffusion et zone d'interdiffusion/ superalliage, ainsi qu'une diffusion progressive de Zr dans l'AM1. Ce modèle permet donc de comprendre l'accumulation de Zr à l'interface zone d'interdiffusion/superalliage remarquée sur les profils GDMS.

2.3.3. Etude de la solubilité et de la diffusion de Zr dans un NiAl massif modèle

Pour affiner notre compréhension de la migration du zirconium dans le revêtement, nous avons cherché à connaître sa solubilité dans l'aluminiure de nickel β -NiAl, ainsi que son coefficient de diffusion dans cette matrice. Pour simplifier cette étude, nous nous sommes intéressés au système ternaire NiAlZr, et plus particulièrement à la solubilité de Zr dans la phase β -NiAl sous-stœchiométrique en Al, ceci afin de représenter au mieux le revêtement qui fait l'objet de nos travaux. Un couple de diffusion NiAl/Zr a donc été réalisé, en revêtant un substrat **monocristallin** poli miroir (0,25 μm) de composition $\text{Ni}_{57}\text{Al}_{43}$ ¹, d'un dépôt de Zr d'une vingtaine de micromètres, par pulvérisation cathodique triode. Nous avons ensuite effectué un traitement thermique de 100 heures à 1100°C sous vide (10^{-4} - 10^{-5} Pa)² afin de faire diffuser les différents éléments, en s'affranchissant au maximum des phénomènes d'oxydation.

La Figure 2.19 présente, à gauche, une vue en coupe de ce couple de diffusion. Nous observons que le nickel et l'aluminium ont diffusé dans le dépôt de zirconium, que le zirconium a diffusé dans le substrat NiAl, et que l'interface est devenue rugueuse. La partie supérieure, gris clair, qui correspond au dépôt initial de zirconium dans lequel nickel et aluminium ont diffusé, est composée des phases Ni_2AlZr et $\text{Al}_{1,5}\text{Ni}_8\text{Zr}_6$ (microsonde électronique). La partie gris foncé correspond au substrat initial de $\text{Ni}_{57}\text{Al}_{43}$ dans lequel le zirconium a diffusé. A droite de la figure, est présenté le profil de concentration du zirconium dans la phase NiAl obtenu par microsonde électronique. Les « sauts » dans ce profil de diffusion du zirconium sont attribués à la présence des particules riches en Zr apparaissant en blanc sur la micrographie.

¹ Cette composition a été choisie pour rester assurément dans les limites de la phase β -NiAl et a été vérifiée par microsonde électronique.

² Refroidissement en 2h30.

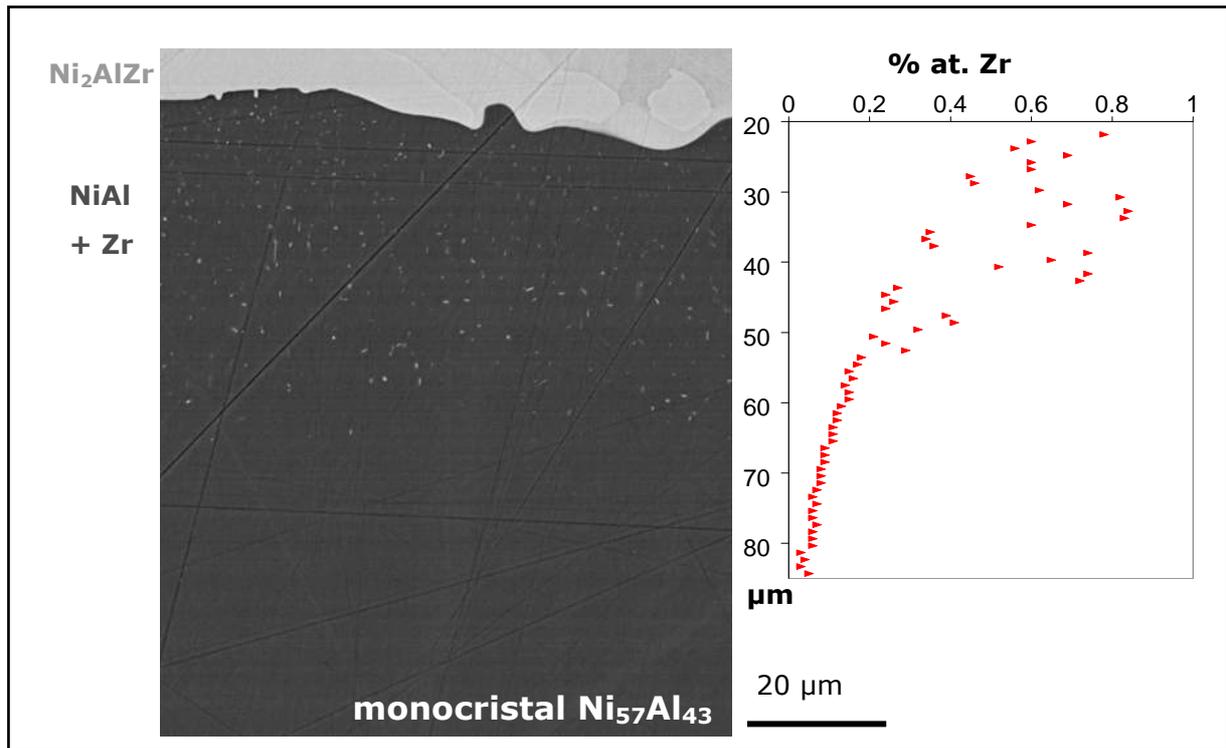


Figure 2.19 : Couple de diffusion NiAl/Zr 100 h à 1100°C, analysé par microsonde électronique

Dans le cas d'un dépôt de film mince avec une concentration superficielle constante, la solution de l'équation de diffusion de Fick est la suivante :

$$\frac{C(x) - C_s}{C_0 - C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3), \quad \text{avec} \quad \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z du \exp(-u^2) \quad (4)$$

Les conditions aux limites sont : $t = 0, x > 0, C = C_0$

$T > 0, x = 0, C = C_s$ concentration de surface

Dans notre cas, la concentration initiale C_0 en Zr dans le NiAl est nulle et la concentration de surface C_s correspond à la limite de solubilité de Zr dans NiAl.

On déduit alors de (3) les relations suivantes :

$$\frac{C(x)}{C_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5), \quad \text{soit} \quad C_{Zr} = C_s \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6)$$

Avec

C_{Zr} : concentration de Zr à la profondeur x et au temps t

C_s : limite de solubilité de Zr dans NiAl

D : coefficient de diffusion de Zr dans NiAl.

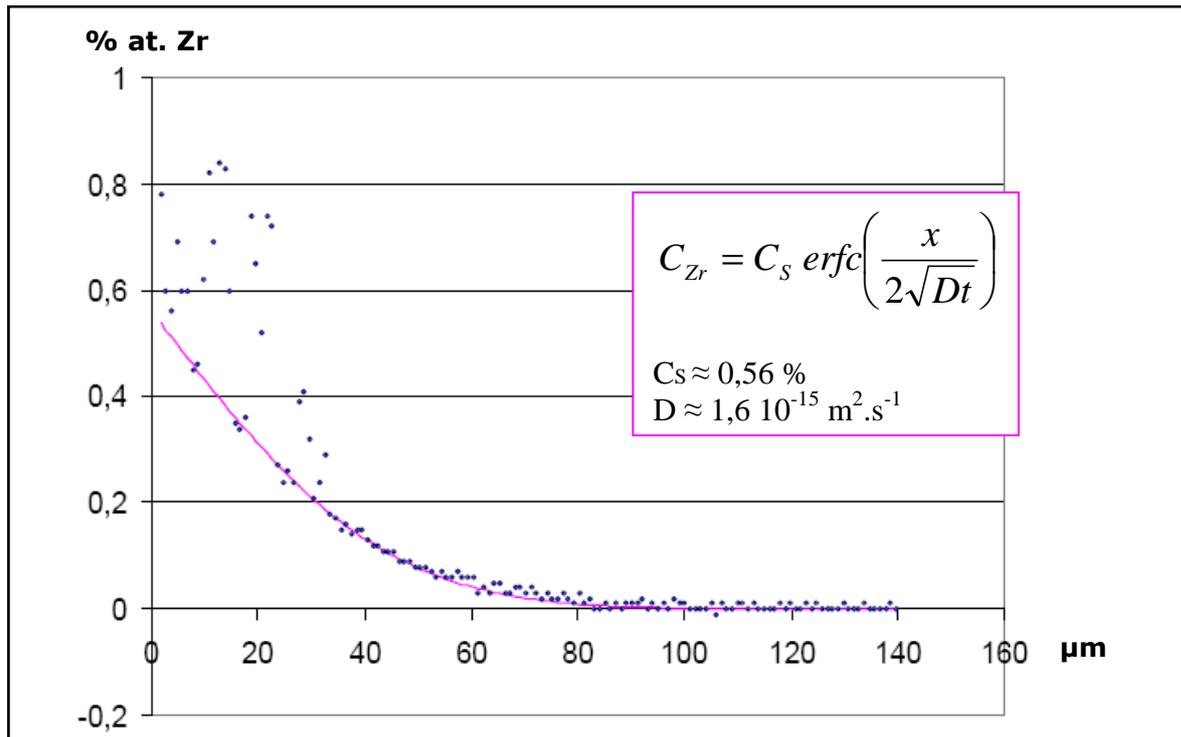


Figure 2.20 : Profil de diffusion de Zr dans le couple NiAl/Zr traité 100 h à 1100°C

L'ajustement de l'équation (6) au profil de diffusion (Figure 2.20), en excluant les « sauts », nous a permis d'évaluer le coefficient de diffusion de Zr dans NiAl - plus précisément dans $\text{Ni}_{57}\text{Al}_{43}$ monocristallin à 1100°C - à $1,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et d'établir sa limite de solubilité à 0,6 % at. Par ailleurs, des analyses EDX ont été faites sur des bandes de 1,5 μm d'épaisseur et de 55 μm de large pour moyenniser le zirconium présent dans la matrice et dans les précipités. Cette concentration moyenne de Zr varie peu dans les 10 premiers micromètres et elle est de 0,7 % at. La limite de solubilité de Zr dans $\text{Ni}_{57}\text{Al}_{43}$ monocristallin à 1100°C est donc estimée à 0,6 - 0,7 % at.

2.4. Synthèse sur la caractérisation du système superalliage AM1 / revêtement NiAl(Zr)

L'objectif de ce chapitre était de préciser les caractéristiques chimiques et microstructurales de notre système d'étude, et de donner les informations obtenues expérimentalement et par simulation sur la mobilité du zirconium dans ce système, ainsi que sur sa solubilité dans NiAl.

Il a été établi que l'aluminisation/zirconisation en phase vapeur du superalliage AM1 génère un système substrat/revêtement dans lequel le zirconium est localisé principalement à l'interface entre la zone d'interdiffusion et le revêtement (ce qui

correspond à la surface initiale du superalliage). Il y est présent notamment sous forme de précipités submicroniques observables sur des cartographies spectrales EDX. Cependant, une partie du zirconium est mobile dans ce système, comme en témoigne la ségrégation en extrême surface du revêtement, mise en évidence par analyses XPS dès que le système est porté en température (750-900°C) sous ultravide. Le zirconium ségrège à l'état métallique en surface du NiAl sous forme d'îlots (jusqu'à recouvrir 65 % de la surface) où il s'oxyde au contact de l'atmosphère contenant de l'air résiduel. Ces expériences de ségrégation ont permis d'évaluer un coefficient de diffusion de Zr dans le revêtement NiAl(Zr) (dans une zone écrouie au voisinage de la surface) de $2.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 800°C.

La réalisation de profils GDMS dans l'épaisseur du système AM1/NiAl(Zr) traité thermiquement à 1100°C sous vide secondaire, nous a permis de visualiser l'évolution de la répartition du zirconium dans ce système, à la température d'utilisation. Dans un premier temps, nous avons estimé le coefficient de diffusion de Zr dans le système réel à $8.10^{-16} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Puis, nous avons effectué des simulations numériques décrivant l'évolution de la répartition du zirconium, en considérant un système simplifié. Elles permettent de rendre compte qualitativement de l'évolution mise en évidence par les analyses GDMS sur le système réel.

Ce système réel est complexe, avec la présence dans le revêtement d'éléments additionnels provenant du superalliage, et du fait que la diffusion de zirconium s'effectue dans un polycristal, par les grains, et par les joints de grains. Aussi, nous avons choisi d'établir la solubilité de Zr dans un matériau massif NiAl modèle, mais néanmoins chimiquement proche du revêtement. En exploitant un profil de concentration réalisé par microsonde électronique sur un couple de diffusion NiAl/Zr (élaboré en revêtant de zirconium un NiAl monocristallin sous-stœchiométrique en aluminium), nous avons déterminé une solubilité de Zr dans $\text{Ni}_{57}\text{Al}_{43}$ à 1100°C de l'ordre de 0,6 % at., ce qui est très élevé par rapport aux valeurs évoquées dans la littérature (de l'ordre de la centaine de ppm atomique à 1000°C [Jayaram, 1994], [Larson, 2000]), mais cohérent avec le diagramme ternaire Ni-Al-Zr (0,6 % at. pour $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$ à 1100°C) [Ghosh, 1993] (§ 1.2.6.). Cependant, l'utilisation de cette valeur de solubilité dans les simulations numériques décrites au § 2.3.2 ne nous a pas permis de retrouver l'allure des profils en Zr obtenus par GDMS. La solubilité de Zr dans NiAl massif est donc peut-être surestimée, par rapport à celle dans le revêtement réel.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion de Zr dans $\text{Ni}_{57}\text{Al}_{43}$ monocristallin à 1100°C a été évalué à $1,6.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est comparable au coefficient de diffusion de Ni dans NiAl (Ni : 57 % at.) à cette même température, qui est de $1,9.10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

[Frank, 2001]. Ce coefficient de diffusion de zirconium est cohérent avec la valeur obtenue sur le système réel à partir d'analyses GDMS. La diffusion du zirconium dans le système réel ne semble donc pas être gouvernée par la diffusion aux joints de grains (en principe plus rapide que celle dans le volume). Par contre, la valeur du coefficient de diffusion à 1100°C que nous avons établie est la même que celle déterminée à partir des expériences conduites par XPS sous ultravide, à 800°C, ce qui est inattendu puisque la diffusion est un phénomène thermiquement activé. Cela peut s'expliquer en partie par le fait que dans le cas des expériences réalisées par XPS, la surface du revêtement avait été polie mécaniquement, avant les traitements thermiques, entraînant un écrouissage qui accélérerait les phénomènes de diffusion.

Chapitre 3 : Etude du système AM1/NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de valider et caractériser le système AM1/NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C. Il s'agit de vérifier si ce système alternatif a une durée de vie équivalente au système industriel existant, et de déterminer les mécanismes d'action du zirconium lors d'oxydations de ce type. Les résistances en cyclage thermique de trois systèmes (avec revêtement en aluminiure de nickel dopé ou non au zirconium, et industriel, modifié par le platine) ont donc été comparées, et les évolutions microstructurales des systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) ont été caractérisées en parallèle. Enfin, la manière dont la répartition du dopant Zr se modifie durant ces oxydations a été étudiée.

3.1. Résistance en cyclage thermique à 1100°C

Les tests d'oxydation cyclique sont couramment utilisés pour déterminer la durée de vie des superalliages protégés ou non contre l'oxydation. Les cycles thermiques imposés aux éprouvettes de laboratoire rendent compte de manière très simplifiée des chargements thermiques complexes subis en service par les aubes de turbines. L'application de ces tests aux systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) nous permettra de déterminer, par comparaison, l'influence du zirconium sur la résistance du système à l'écaillage de l'oxyde, la référence industrielle en terme de durée de vie étant donnée par le système AM1/(Ni,Pt)Al. Les essais d'oxydation cyclique sont menés dans un four tubulaire horizontal dans lequel circule l'air du laboratoire, équipé d'un système d'introduction des échantillons robotisé. Chaque cycle thermique consiste à maintenir les échantillons durant une heure dans le four à 1100°C (montée en température en 10 min), puis à les sortir et les refroidir au moyen d'un ventilateur jusqu'à moins de 120°C en une dizaine de minutes (Annexe 6). Cette phase de refroidissement très rapide est imposée pour tester la résistance à l'écaillage de l'oxyde, qui survient généralement à basse température. Les prises de masse sont mesurées périodiquement à l'aide d'une balance de précision ($\pm 0,03$ mg). Les échantillons utilisés sont des disques de 23 mm de diamètre, 2 mm d'épaisseur, avec des chanfreins réalisés sur le pourtour des faces pour limiter les effets de bord, et percés d'un trou de 2 mm en bordure de l'échantillon pour la fixation.

La Figure 3.1 présente la variation de masse surfacique des trois systèmes en fonction du nombre de cycles d'oxydation effectués. Une variation de masse positive implique la capture d'oxygène liée à l'oxydation du métal. Quand la variation de masse diminue et *a fortiori* lorsqu'elle devient négative, cela traduit une perte de matière qui correspond à des écaillages d'oxyde, qui entraînent une consommation du métal, néfaste à terme pour l'intégrité des pièces. Le critère industriel de ruine du système est de -20 mg.cm^{-2} .

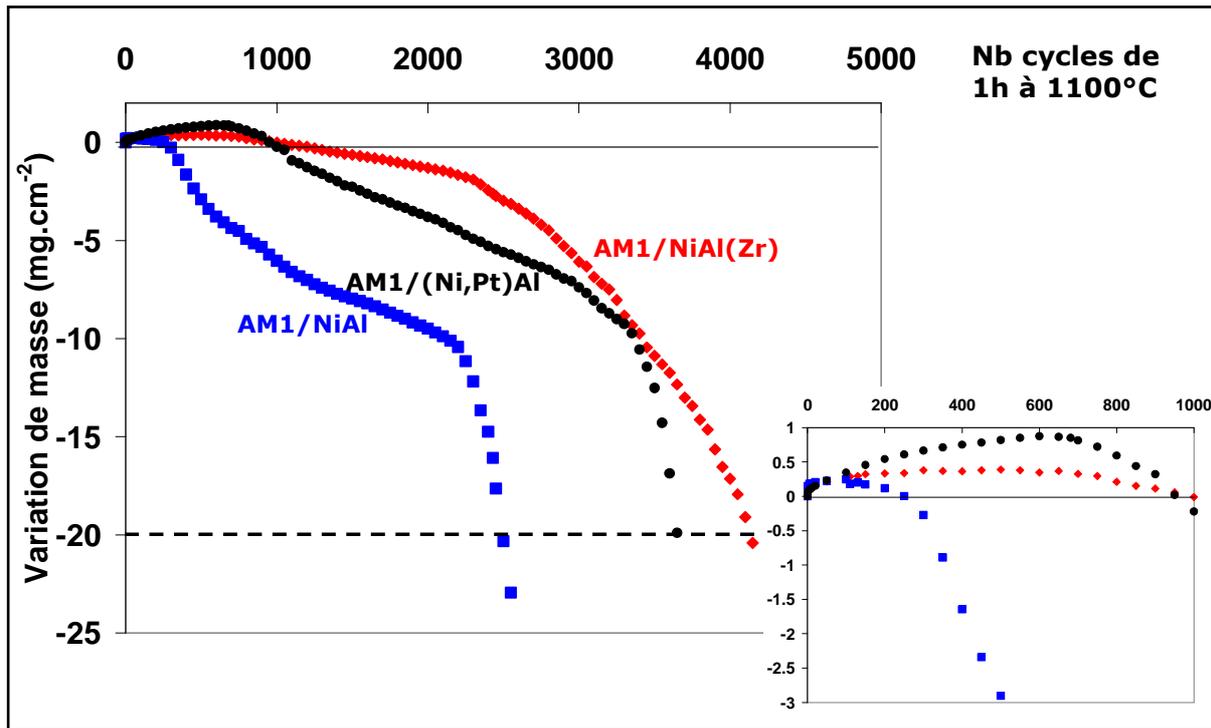


Figure 3.1 : Variation de masse de AM1+NiAlX au cours du cyclage thermique à 1100°C sous air du laboratoire

Pour le système AM1/NiAl, la variation de masse décroît dès 100 cycles, et devient négative à partir de 250 cycles. L'alumine est dans ce cas peu adhérente ; elle s'écaille rapidement et le métal est ainsi consommé prématurément. En comparaison, pour le système dopé au zirconium, la variation de masse ne commence à diminuer qu'à partir de 500 cycles et on n'observe la perte de masse globale qu'au-delà de 1000 cycles. Ces résultats montrent que l'ajout de quelques centaines de ppm atomiques de l'élément réactif Zr, même inégalement répartis dans l'épaisseur du revêtement, améliore de manière considérable l'adhérence de la couche d'oxyde formée à sa surface.

L'avantage apporté en oxydation cyclique par le dopage en Zr ayant été mis en évidence, nous avons cherché à confronter les performances du revêtement dopé avec celui utilisé industriellement, modifié par du platine. On constate que le système AM1/(Ni,Pt)Al exposé aux mêmes oxydations cycliques présente un gain de masse croissant jusqu'à 600 cycles, puis une décroissance qui aboutit à une perte de masse globale du système après 1000 cycles, comme observé dans le cas du revêtement dopé. On peut donc conclure que le système alternatif AM1/NiAl(Zr ~ 300 ppm at.) est compétitif, vis-à-vis de l'oxydation cyclique, par rapport au système industriel AM1/(Ni,Pt)Al. L'annexe 7 donne quelques informations sur la variabilité de la résistance en cyclage thermique du système AM1/NiAl(Zr) en fonction du dopage en zirconium.

Pour préciser les mécanismes d'action du zirconium au cours de l'oxydation cyclique, des caractérisations comparées d'échantillons dopés et non dopés au zirconium ont été effectuées à des temps critiques de l'évolution des systèmes, déterminés à partir des courbes montrées sur la Figure 3.1 : elles sont présentées dans le paragraphe suivant.

3.2. Evolution microstructurale des systèmes en oxydation cyclique

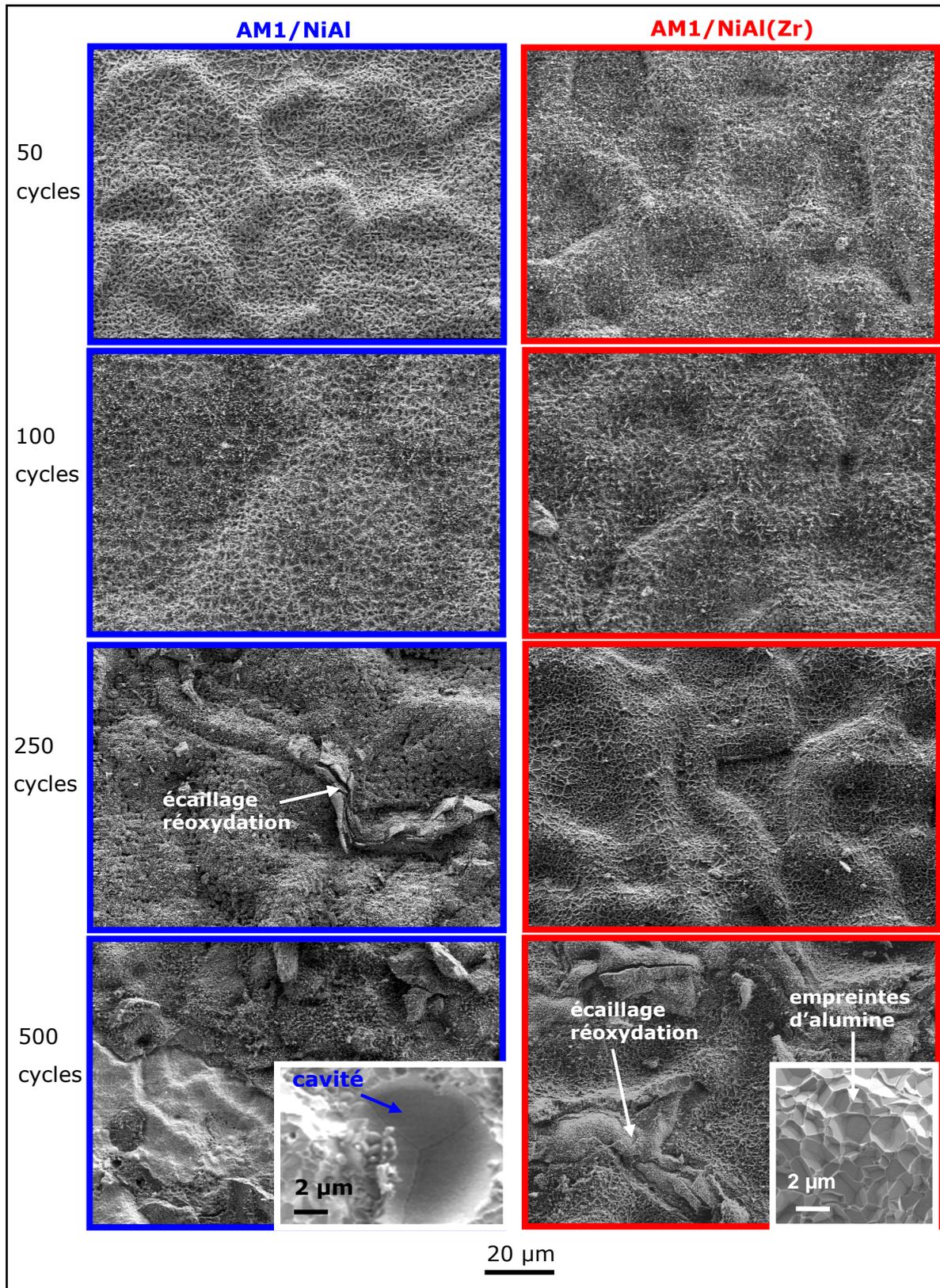
Afin de révéler l'influence du dopage en zirconium sur le comportement en oxydation cyclique, nous avons cherché à comprendre les mécanismes qui conduisent à la ruine des systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr). Pour cela, nous nous sommes attachés à décrire l'évolution de la couche d'oxyde et les transformations du revêtement affecté par l'oxydation.

Les temps choisis pour cette étude comparée des systèmes sont les suivants :

- 50 cycles : pendant la phase de gain de masse pour les deux systèmes
- 100 cycles : début de la décroissance de masse du revêtement NiAl
- 250 cycles : marquant une perte de masse globale pour le système revêtu NiAl
- 500 cycles : début de la décroissance de masse du revêtement NiAl(Zr)
- 1000 cycles : marquant une perte de masse globale pour le système revêtu NiAl(Zr)
- 1500 cycles : temps au bout duquel les deux systèmes ont globalement perdu de la matière

3.2.1. Evolution de la couche d'oxyde

Les observations de surface effectuées au MEB (Figure 3.2) à ces différents temps permettent de suivre l'évolution morphologique de l'oxyde formé sur les systèmes dopé et non dopé au zirconium.



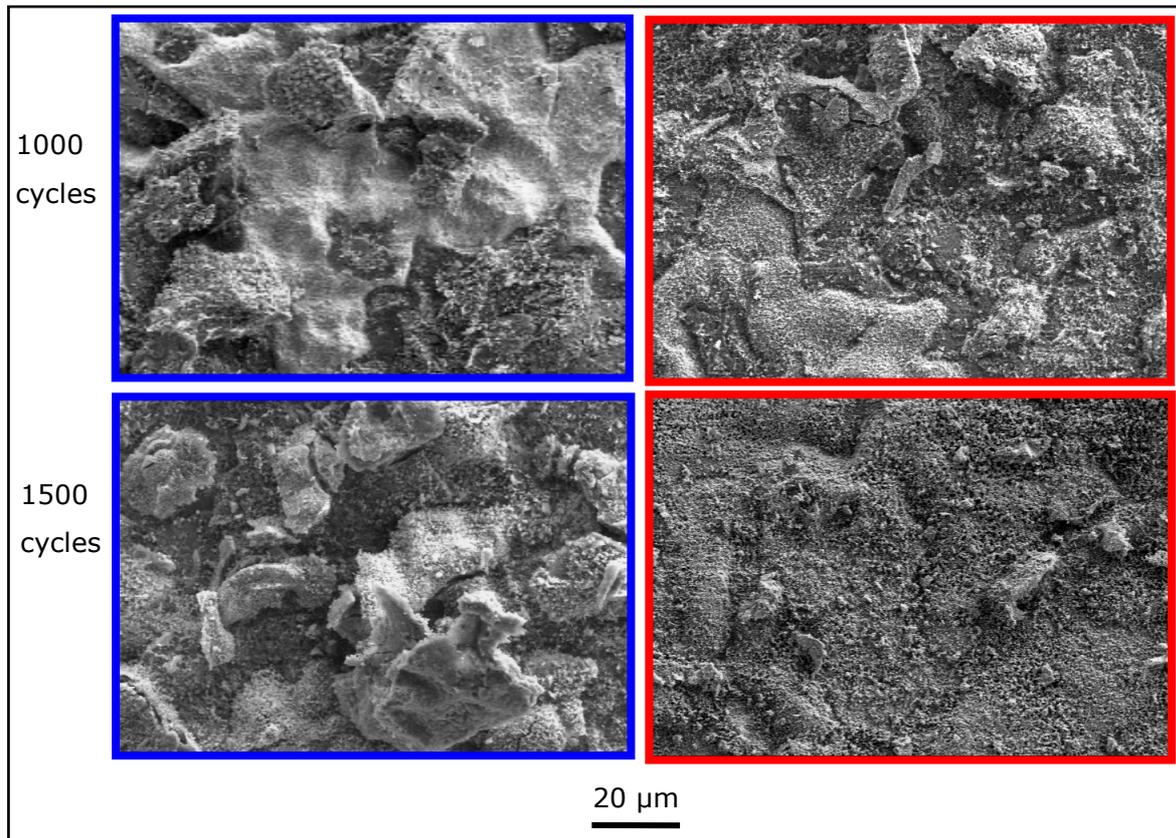


Figure 3.2 : Observations MEB-SE des surfaces oxydées d'échantillons AM1/NiAl (à gauche) et AM1/NiAl(Zr) (à droite)

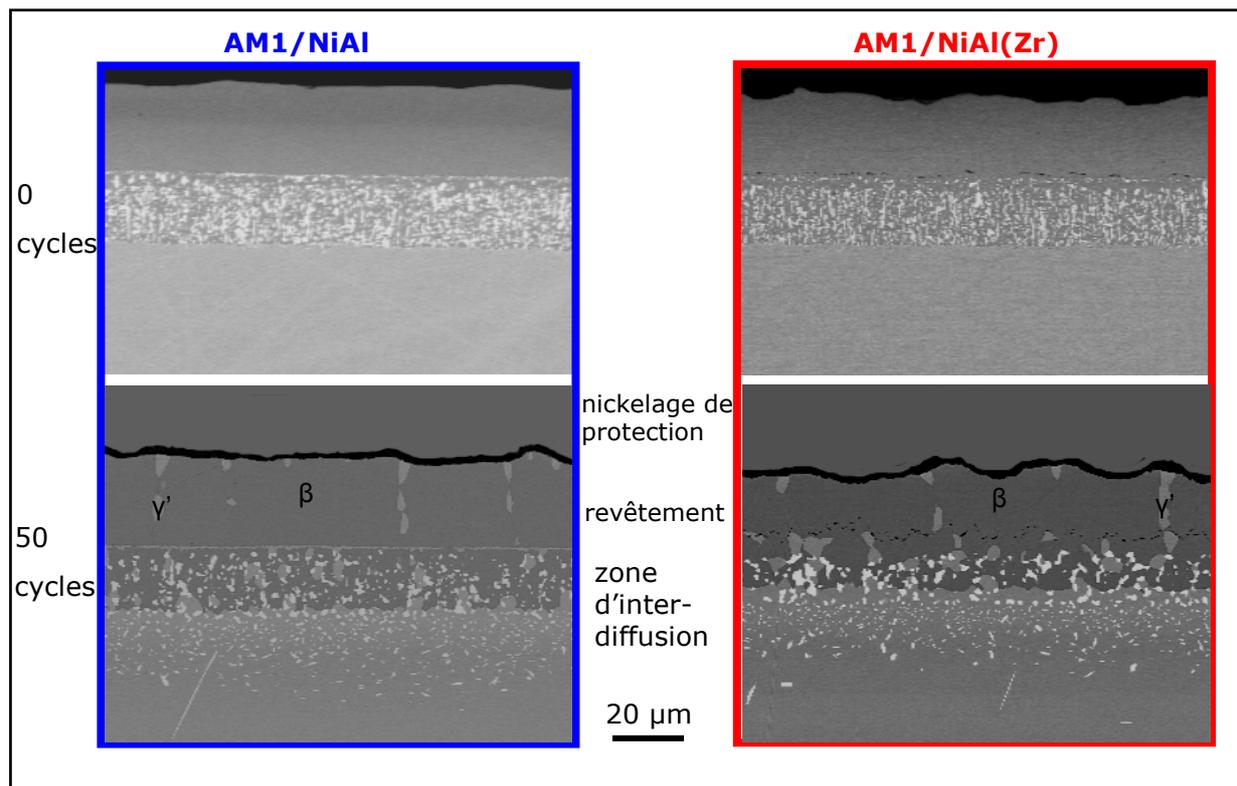
Après 50 et même 100 cycles d'oxydation, les oxydes développés sur les deux types d'échantillons ont un aspect similaire. On note cependant que le relief observé à l'aplomb des joints de grains du métal sous-jacent est plus marqué dans le cas du système dopé au zirconium. Ces bourrelets aux joints de grains de l'aluminiure de nickel sont plus marqués sur les échantillons AM1/NiAl(Zr) dès l'élaboration du revêtement, et ils perdurent en cyclage thermique. Des phénomènes d'écaillage/réoxydation au niveau des joints de grains se manifestent, sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, à partir de 250 cycles pour NiAl et de 500 cycles pour NiAl(Zr), ce qui correspond au début de la décroissance des variations de masse repérée sur les courbes thermogravimétriques (Figure 3.1). Les zones écaillées révèlent, sur les deux types de revêtements, l'empreinte des grains de l'alumine qui s'est décollée de l'aluminiure de nickel. Ce faciès témoigne d'une rupture nette de l'interface métal/oxyde. Dans le cas du revêtement non dopé uniquement, on détecte des cavités à la surface de l'aluminiure de nickel mis à nu (Figure 3.2 AM1/NiAl oxydé 500 cycles). Ces cavités sont présentes dans les zones écaillées du système AM1/NiAl à 250, 500, 1000 et 1500 cycles. Leur nombre et leur taille ne semblent pas évoluer au cours de l'oxydation. Il faut noter que ces cavités interfaciales n'ont jamais été observées dans le cas de NiAl(Zr).

Du fait des écaillages suivis de réoxydations, l'évaluation sur coupe polie de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la durée d'oxydation est biaisée. Une erreur importante est en effet introduite, car l'oxyde développé sur des zones préalablement écaillées n'a pas la même épaisseur que la couche d'oxyde qui est restée toujours adhérente. On peut cependant estimer une épaisseur maximale d'oxyde de 2,5 μm pour les deux systèmes (à 250 cycles pour AM1/NiAl et à 500 cycles pour AM1/NiAl(Zr)).

Enfin, les oxydes présents après une longue oxydation ont été analysés par DRX (Annexe 2, A2-2, A2-3). On note la présence d'alumine α , de spinelle NiAl_2O_4 et d'oxyde de titane TiO_2 sur AM1/NiAl oxydé 2550 cycles et AM1/NiAl(Zr) oxydé 4150 cycles.

3.2.2. Evolution du revêtement

L'évolution microstructurale des systèmes avec revêtements NiAl et NiAl(Zr) au cours du cyclage thermique est illustrée par les micrographies regroupées sur la Figure 3.3.



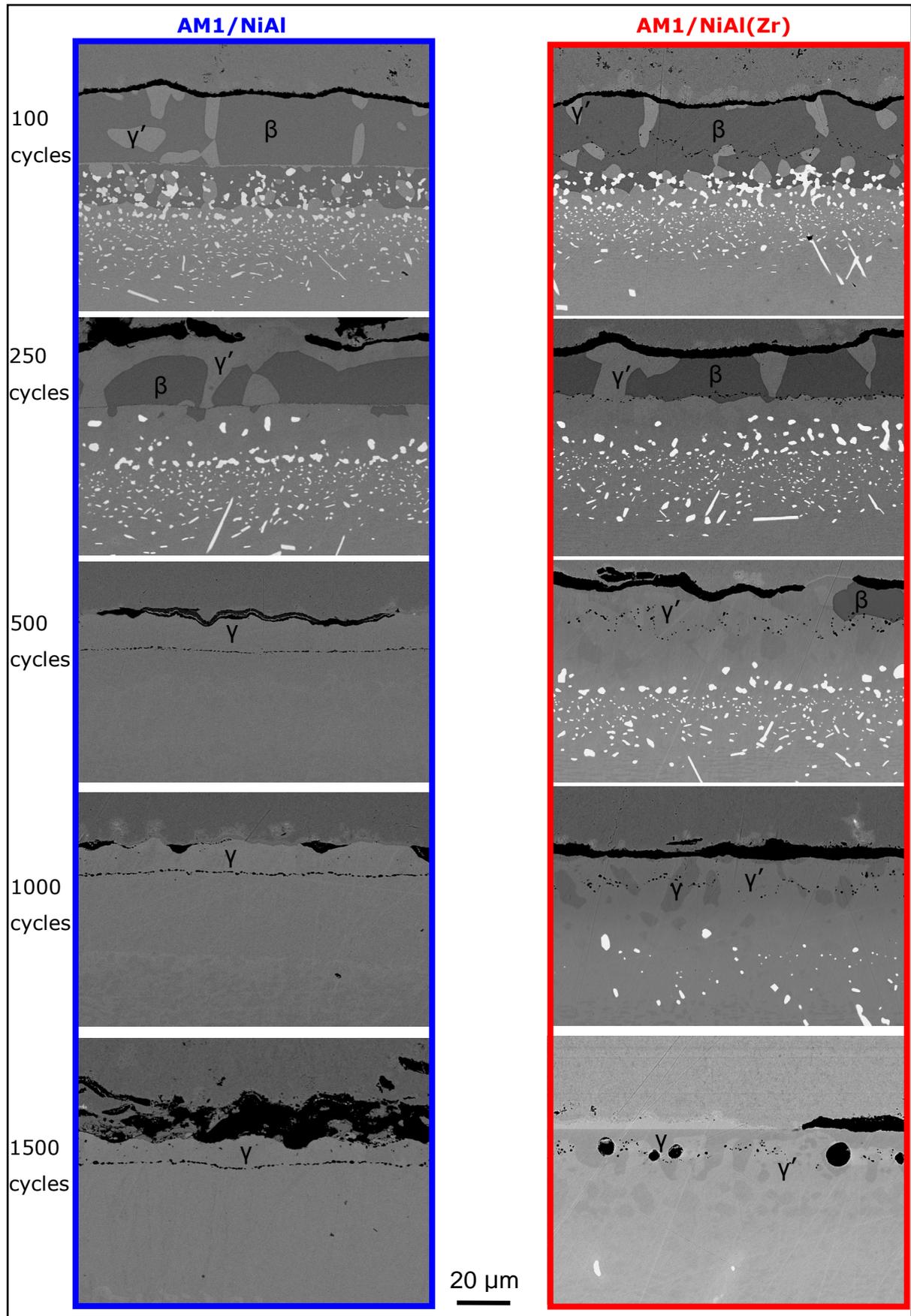


Figure 3.3 : Images MEB-BSE de coupes transverses d'échantillons AM1/NiAl (à gauche) et AM1/NiAl(Zr) (à droite)

On constate que la structure tricouche initiale, avec le revêtement, la zone d'interdiffusion et le superalliage, assez nettement séparés, se modifie lors du cyclage thermique ; en particulier, la zone d'interdiffusion, constituée initialement d'une matrice β -NiAl contenant des précipités qui renferment des éléments du superalliage faiblement ou non solubles dans cette phase (Co, Cr, Ta, W, ...), évolue très sensiblement. On observe sur les micrographies qu'après un cyclage thermique prolongé, les précipités initiaux se dissolvent à nouveau dans les phases γ' et γ au fur et à mesure de leur apparition, par transformation progressive de la phase mère β -NiAl, liée à l'appauvrissement en aluminium. On remarque qu'une ligne riche en Ti, présente dès l'état brut d'élaboration à l'interface zone d'interdiffusion/revêtement du système non dopé au zirconium¹, perdure au cours des oxydations cycliques. Dans le cas du système dopé au zirconium, où le titane se répartit dans le système sans accumulation à un endroit donné, le liseré d' Al_2O_3 , qui avait été détecté sur les cartographies spectrales réalisées à l'état brut d'élaboration, subsiste même après 1500 cycles d'oxydation.

Au cours des oxydations, l'aluminium est consommé par la formation d'alumine, et par diffusion en direction du superalliage, ce qui entraîne un appauvrissement en Al du revêtement. Ainsi, les revêtements initialement monophasés β -NiAl évoluent vers les phases γ' -Ni₃Al puis γ -Ni. De 50 à 250 cycles, les revêtements dopé et non dopé sont biphasés β/γ' . A 500 cycles, le revêtement NiAl est déjà monophasé γ -Ni alors que le revêtement NiAl(Zr) est toujours β/γ' . Le revêtement dopé évolue ensuite lentement vers une couche biphasée γ/γ' , toujours observée après 1000 et 1500 cycles d'oxydation.

Suite à ces observations, nous avons cherché à déterminer plus précisément comment les deux revêtements, dopé et non dopé en Zr, se différencient dans leur vitesse de vieillissement. Pour cela, nous avons quantifié la fraction de la phase d'origine, β -NiAl, subsistant dans les deux revêtements, au cours du cyclage. Le graphe de la Figure 3.4 présente l'évolution de la fraction surfacique de la phase β -NiAl en fonction du nombre de cycles d'oxydation, obtenue par traitement d'images acquises en coupe, sur des champs suffisamment étendus pour que cette quantification soit correcte (acquisition réalisée sur 4 mm de large) et sur une épaisseur de revêtement constante.

¹ Cette ligne n'est pas visible sur les micrographies jusqu'à 250 cycles présentées ici, mais la réalisation de cartographies spectrales a permis de la mettre en évidence.

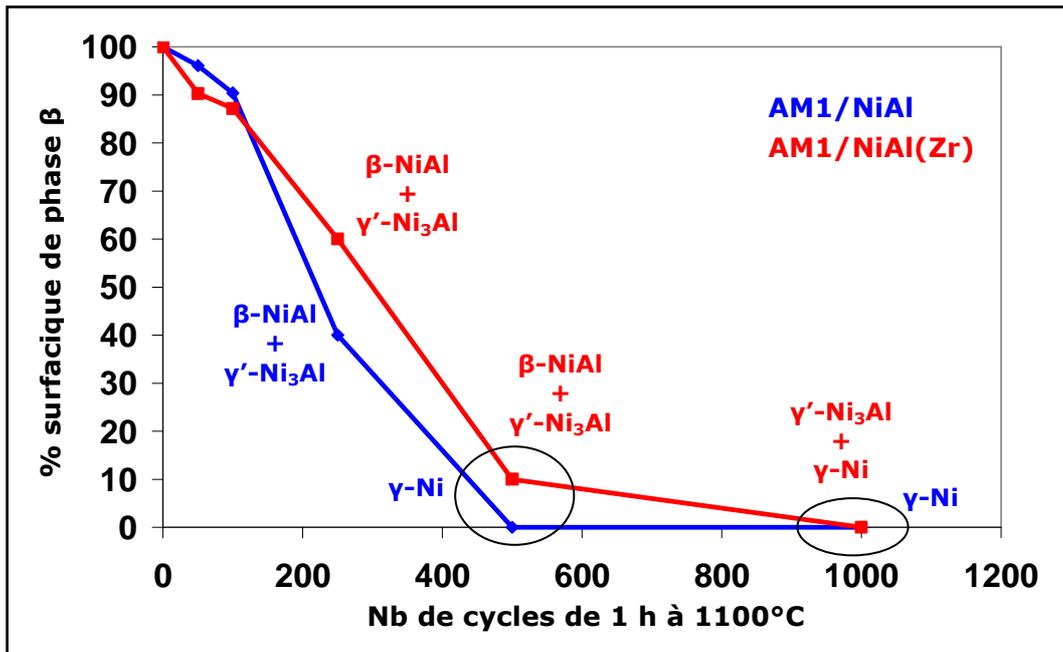


Figure 3.4 : Evolution du pourcentage de la phase β au cours de l'oxydation cyclique dans les systèmes AM1+NiAlX

On constate que dans le revêtement dopé au zirconium, la phase d'origine β-NiAl se transforme plus lentement, en γ' puis en γ ; la disparition totale de la phase β est en effet retardée au-delà de 500 cycles, contrairement à ce qui se passe dans le revêtement non dopé, qui est déjà monophasé γ à ce stade d'oxydation.

Ce point étant établi, nous nous sommes intéressés à la composition chimique des différentes phases constituant les revêtements, au cours des oxydations cycliques à 1100°C. Les Figure 3.5 et Figure 3.6 présentent les évolutions de composition déterminées à partir d'analyses MEB/EDX.

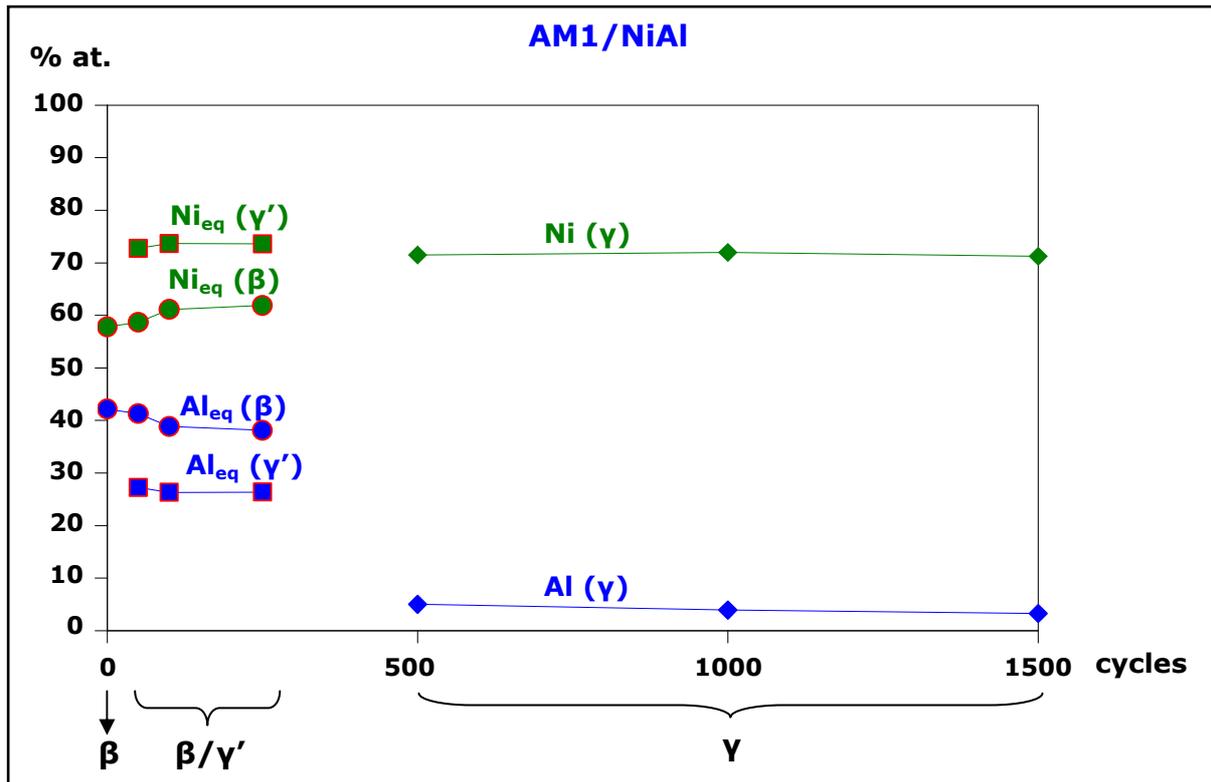


Figure 3.5 : Evolution de la composition des phases β , γ' et γ dans le revêtement NiAl au cours d'oxydations cycliques

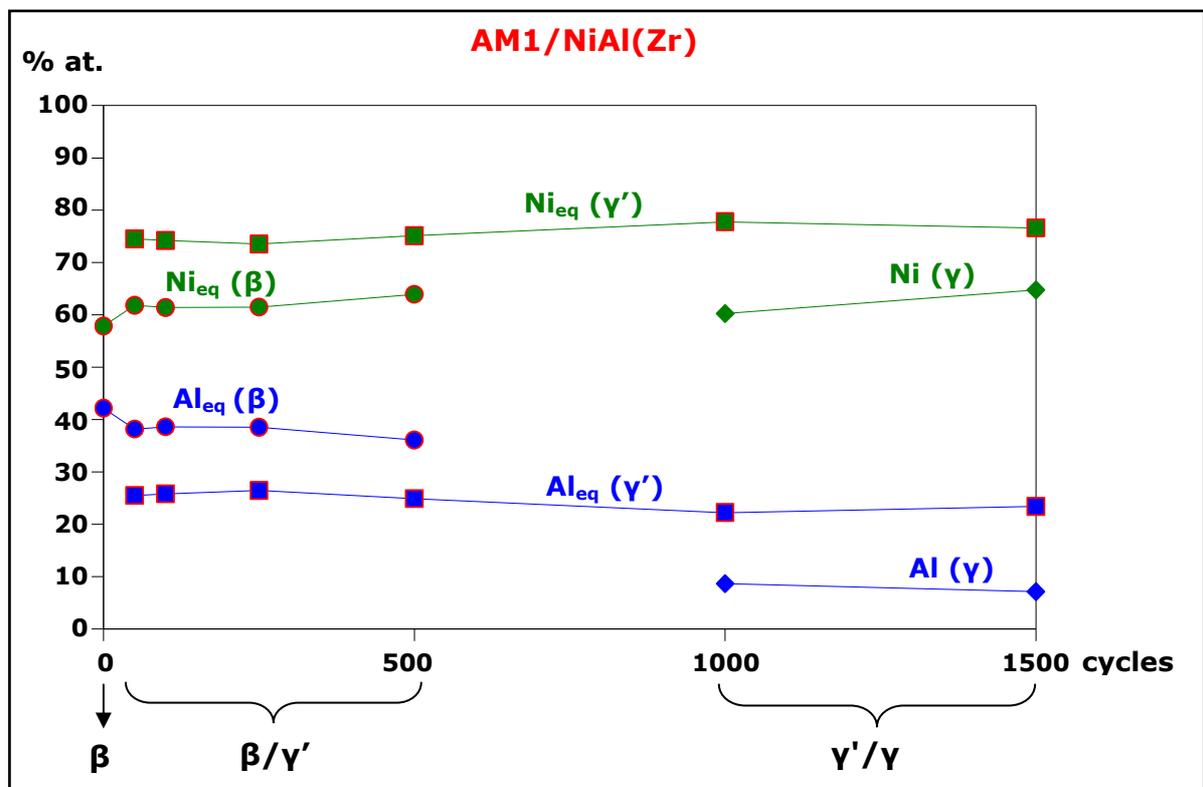


Figure 3.6 : Evolution de la composition des phases β , γ' et γ dans le revêtement NiAl(Zr) au cours d'oxydations cycliques

Pour permettre une comparaison plus aisée des compositions, les phases β et γ' (qui présentent deux types de sites, avec un sous-réseau Ni et un sous-réseau Al) sont caractérisées par les compositions équivalentes en Ni et Al. Pour ce faire, les éléments additionnels présents initialement dans le superalliage sont attribués à l'un ou l'autre de ces éléments selon leur répartition préférentielle sur les sites Ni ou Al. Ainsi, dans la phase β -NiAl, les éléments Mo, W, Ta, Ti et Cr sont attribués à Al, et Co au Ni [Bozzolo, 2000]. Dans la phase γ' -Ni₃Al, Mo, W, Ta et Ti sont attribués à Al, tandis que Co et Cr sont équi-répartis sur Ni et Al [Allaverdova, 1988]. La préférence des éléments pour un type de site étant faible pour certains, les répartitions proposées peuvent être abusives. Elles permettent toutefois une approximation correcte, qui permet une analyse plus exacte de l'évolution des revêtements.

Ces analyses montrent que les compositions atomiques des phases β et γ' évoluent peu durant l'oxydation, et qu'elles sont similaires dans les systèmes dopé et non dopé, tant que les revêtements restent biphasés β/γ' . Le rapport Ni/Al vaut alors 61/39 pour β et 74/26 pour γ' . Les éléments majoritaires de la phase γ qui constitue dès 500 cycles le revêtement non dopé sont Ni(72 % at.), Cr(8,5), Co(7) et Al(4). Dans le revêtement dopé, il y a co-existence des phases γ' et γ à 1000 et 1500 cycles. La phase γ' a alors une composition atomique équivalente Ni/Al de 77/23. La phase γ est, elle, constituée majoritairement de Ni(60 % at.), Cr(16), Co(8,5) et Al(8,5) à 1000 cycles et de Ni(65 % at.), Cr(13), Co(8,5) et Al(7) à 1500 cycles.

Une autre caractéristique des revêtements en aluminiure de nickel concerne l'apparition éventuelle de martensite en cours de leur vieillissement. En effet, la transformation de la phase β en martensite de phase L1₀ a lieu dans les alliages NiAl sur-stœchiométriques en nickel, et se produit lors de refroidissements rapides. Elle est donc susceptible d'être provoquée par le cyclage thermique imposé aux revêtements NiAl et NiAl(Zr), appauvris en Al par l'oxydation et les phénomènes d'interdiffusion avec le superalliage. Nous avons par conséquent effectué un polissage spécifique¹ des coupes métallographiques transverses, pour tenter de révéler la martensite (Figure 3.7).

¹ Papier SiC jusqu'au grade 1200 (15 μ m), suspension 6 μ m, pâte diamantée 3 μ m, gel de silice au moins 30 min.

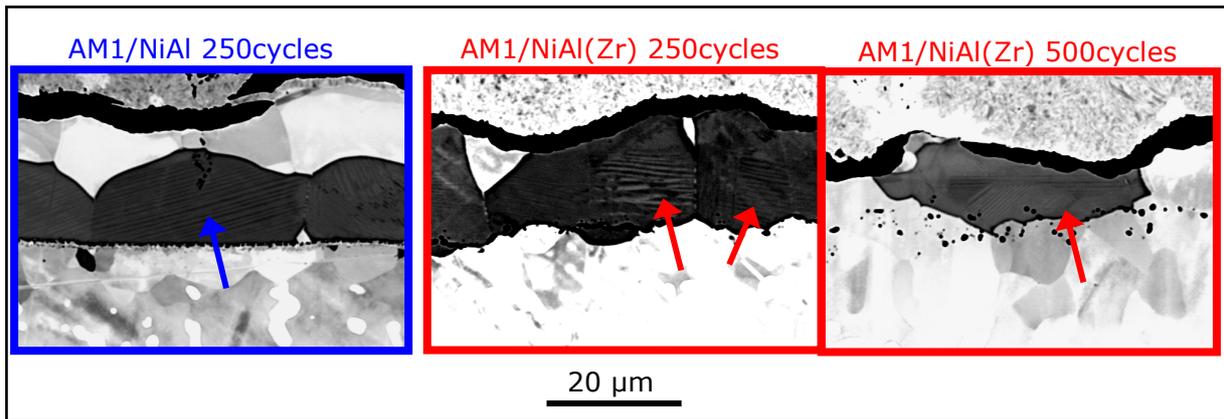


Figure 3.7 : Coupes transverses de systèmes AM1+NiAlX pour observation de martensite

Celle-ci a été détectée à partir de 250 cycles, dans les systèmes dopé et non dopé, et nous avons observé qu'elle perdure tant que la phase β est présente (jusqu'à 500 cycles dans le revêtement dopé). La présence de zirconium dans le revêtement n'empêche donc pas l'apparition de martensite.

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés aux conséquences de l'ajout de zirconium sur l'évolution microstructurale du revêtement, affecté par l'oxydation et la diffusion de différents éléments. Nous allons maintenant chercher à déterminer comment la localisation initiale du zirconium se modifie au cours des oxydations cycliques.

3.3. Modification de la localisation de Zr au cours d'oxydations

Comme nous l'avons vu lors de la caractérisation du système exposée au chapitre 2, le dopant zirconium, initialement localisé dans la partie interne du revêtement (à $\sim 20 \mu\text{m}$ de sa surface), s'avère être mobile dans toute son épaisseur, une partie ségrégeant très rapidement en extrême surface de l'aluminiure de nickel, dès que l'on soumet le système à un traitement thermique, même à relativement basse température (750°C) et sous vide. Pour savoir ce qu'il en est en conditions oxydantes, nous avons réalisé des profils ToF-SIMS (technique décrite en Annexe 8) pour étudier la répartition du zirconium après une oxydation courte à 950°C et après une oxydation prolongée de 50 cycles à 1100°C.

3.3.1. Mise en évidence d'une ségrégation interfaciale après une oxydation de courte durée, à température modérée, et à basse pression

La surface d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) a été polie¹ (avec une pâte diamantée de granulométrie 0,25 µm), puis oxydée 12 minutes à 950°C sous vide secondaire en four externe. Cette expérience ainsi que l'analyse par ToF-SIMS et XPS de la surface, seront détaillées dans le chapitre 5. Nous présentons ici brièvement les résultats de l'analyse ToF-SIMS pour mieux cerner le comportement du zirconium sous l'effet de la température.

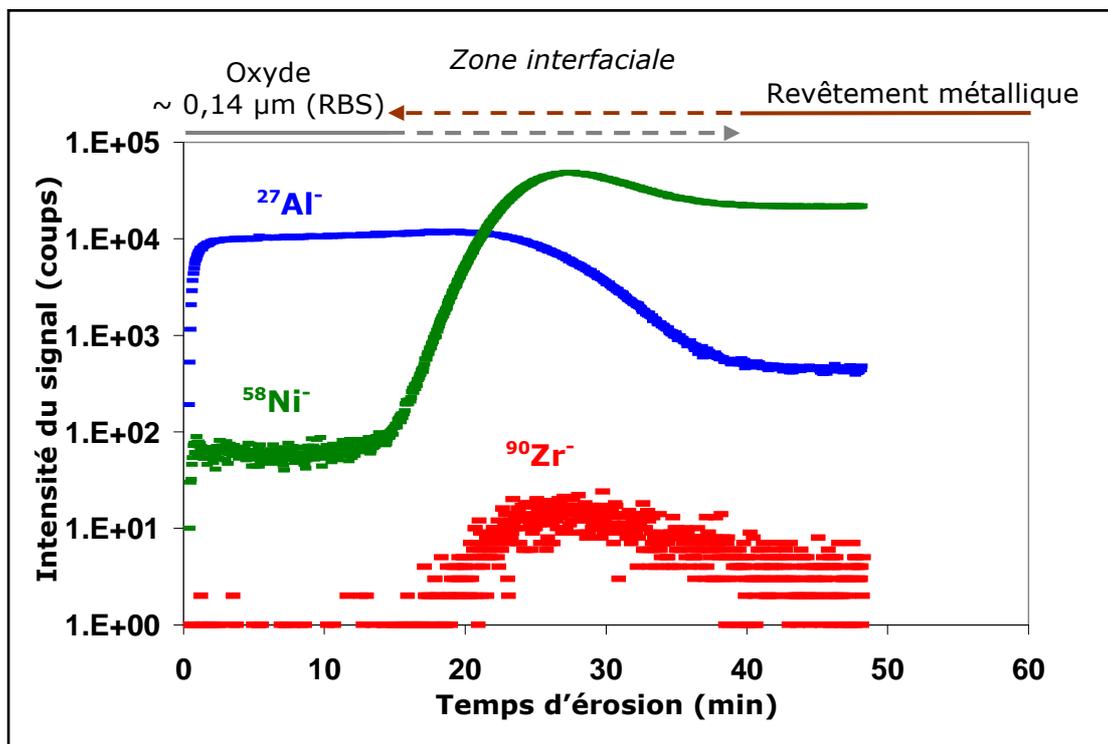


Figure 3.8 : Profil ToF-SIMS² en polarité négative des ions Al⁻, Ni⁻ et Zr⁻ dans le système AM1/NiAl(Zr) oxydé 12 min à 950°C sous vide secondaire

La Figure 3.8 présente les profils enregistrés par ToF-SIMS des ions Al⁻, Ni⁻ et Zr⁻. La variation des signaux de l'aluminium et du nickel permet de localiser l'interface oxyde/revêtement. La région de l'interface s'étend entre 17 et 40 min d'érosion du fait de sa rugosité. La région de l'oxyde, dont l'épaisseur a été évaluée à 140 nm par

¹ Le polissage de la surface initiale est nécessaire pour localiser plus finement l'interface métal/oxyde après oxydation.

² Mode HC-BUNCHED ; analyse : Bi⁺ : 25 keV, 1,12 pA sur une zone de 100 µm x 100 µm ; érosion : Cs⁺ : 500 eV, 52 nA sur une zone de 500 µm x 500 µm.

RBS/NRA (cf § 5.1.1), s'étend de 1 à 27 min d'érosion. Notons que la présence de nickel dans l'oxyde, probablement en quantité de traces, est révélée.

Ces profils mettent surtout en évidence l'absence de zirconium dans toute la couche d'oxyde, et sa présence dès que la région de l'interface est atteinte. On remarque également que l'interface est enrichie en zirconium par rapport à la zone externe du revêtement. Ainsi, le zirconium, initialement localisé en profondeur dans le revêtement a ségrégré et s'est accumulé à l'interface revêtement/oxyde, sans toutefois pénétrer dans l'oxyde, après une oxydation de courte durée, à température relativement modérée, et à basse pression. Cette observation confirme le fait que, dès que le revêtement dopé est chauffé, le zirconium migre rapidement vers sa surface, où il a tendance à s'accumuler.

3.3.2. Observation de la répartition de Zr dans le couple métal/oxyde après une oxydation de 50 cycles à 1100°C

Pour mieux comprendre le rôle du zirconium sur l'adhérence de l'oxyde formé thermiquement sur le revêtement en aluminure de nickel, nous avons cherché à localiser Zr dans un système oxydé à 1100°C sous air, le but étant de savoir si le zirconium reste accumulé à l'interface métal/oxyde, ou s'il se retrouve dans la couche d'oxyde.

La surface d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) a donc été polie, comme précédemment, puis oxydée durant 50 cycles de 1 heure à 1100°C. Des profils ToF-SIMS ont été effectués, révélant la répartition de plusieurs éléments dans l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure 3.9). Dans ce cas, c'est la variation du signal de Ni qui permet de localiser la région interfaciale entre l'aluminure de nickel modifié et l'oxyde. Celle-ci s'étend entre 45 et 60 min d'érosion. La région de l'oxyde, dont l'épaisseur a été évaluée à 1 µm par MEB, s'étend ainsi de 1 à 45 min d'érosion.

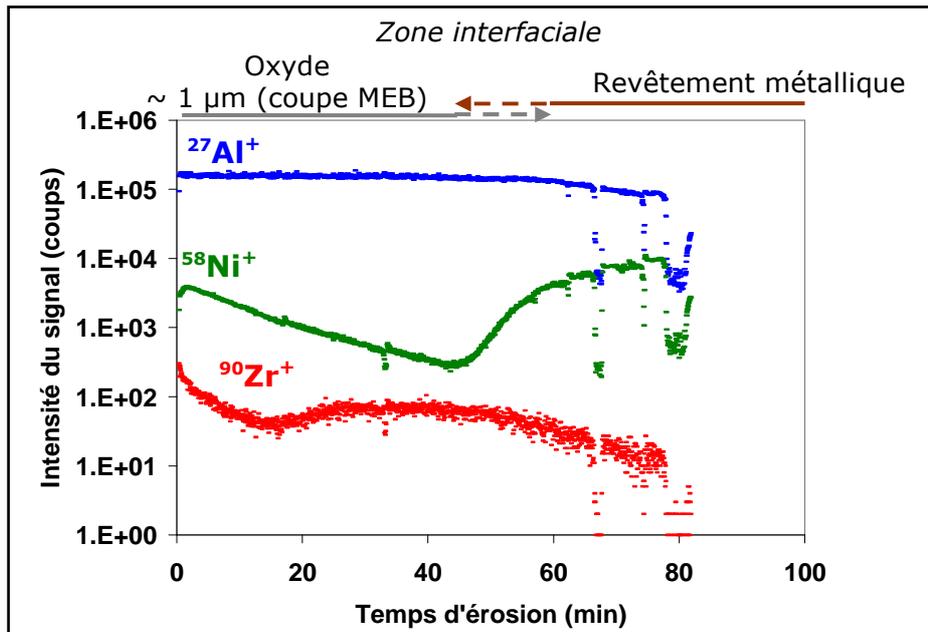


Figure 3.9 : Profil ToF-SIMS¹ en polarité positive des ions Al⁺, Ni⁺ et Zr⁺ dans le système AM1/NiAl(Zr) oxydé 50 cycles à 1100°C sous air du laboratoire

Contrairement au cas de l'oxydation de courte durée, on ne détecte pas d'accumulation de zirconium dans la région interfaciale après cette oxydation de 50 cycles. Cependant, elle peut exister à une échelle plus fine. En revanche, cette analyse montre clairement que le zirconium est alors présent dans toute la couche d'oxyde, avec un enrichissement en surface. Nous avons remarqué par ailleurs (Figure 3.10) la présence dans la couche d'oxyde d'éléments additionnels tels que Cr, Ti ou Co provenant du superalliage. De même, le nickel est présent dans la couche d'oxyde, comme dans le cas de l'oxydation courte durée. Il faut noter que ces éléments additionnels présentent tous un gradient de concentration dans la couche d'oxyde, mais signalons que leur détection est toutefois exacerbée par l'échelle logarithmique d'intensité des profils.

¹ Mode HC-BUNCHED ; analyse : Bi⁺ : 25 keV, 1,30 pA sur une zone de 300 µm x 300 µm ; érosion : O²⁺ : 2 keV, 15,00 nA sur une zone de 500 µm x 500 µm.

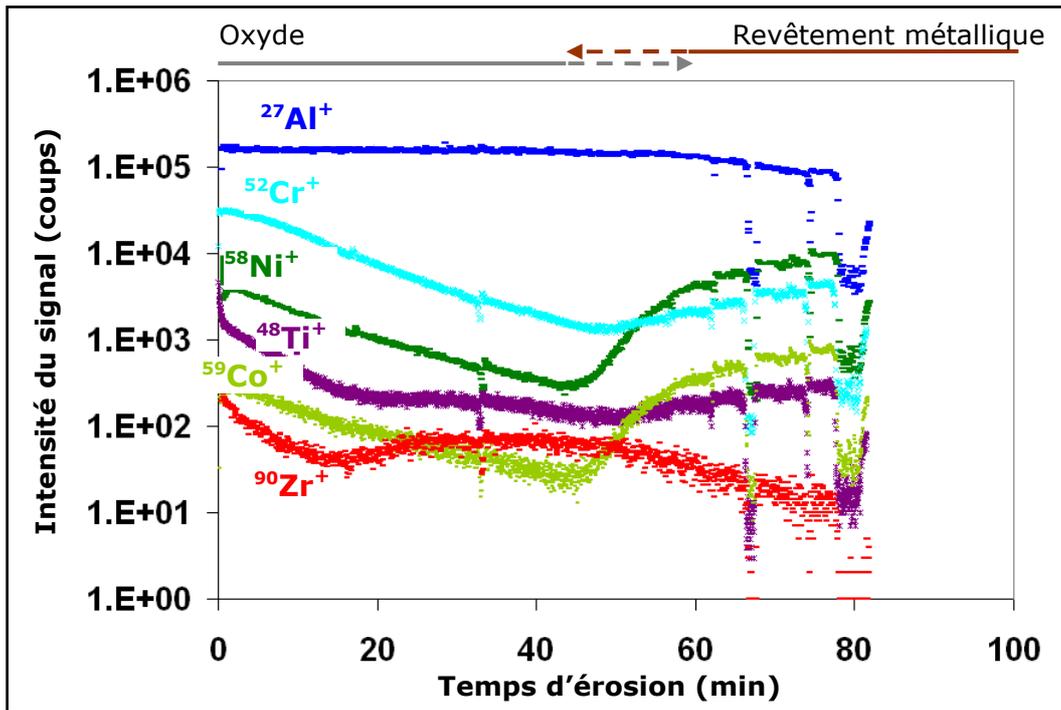


Figure 3.10 : Profil ToF-SIMS en polarité positive des ions Al^+ , Ni^+ , Zr^+ , Cr^+ , Ti^+ et Co^+ dans le système AM1/NiAl(Zr) oxydé 50 cycles à 1100°C sous air du laboratoire

3.4. Synthèse sur les effets liés à la présence de zirconium observés en oxydation cyclique

Les expériences d'oxydation cyclique mettent en évidence le fait que le zirconium retarde l'écaillage et inhibe la formation de cavités à l'interface métal/oxyde. Ceci est cohérent avec les résultats de travaux antérieurs [Théry, 2007] qui notaient la présence de cavités à l'interface (Ni,Pt)Al/oxyde, mais pas à l'interface revêtement NiAl(Zr)/oxyde. L'absence de cavités augmente la surface de contact entre le métal et la couche d'oxyde, ce qui améliore l'adhérence de cette dernière. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la formation des cavités interfaciales est liée à un appauvrissement en aluminium du métal. Les atomes de zirconium, qui sont localisés sur le sous-réseau de l'aluminium dans le composé NiAl [Bozzolo, 2000 ; Hao, 2004] pourraient contribuer à une annihilation des lacunes d'aluminium. En effet, le zirconium diffuse rapidement de l'interface zone d'interdiffusion/revêtement vers la surface du revêtement (Chapitre 2). Ainsi, la formation et la croissance des cavités seraient inhibées, grâce à des phénomènes diffusionnels impliquant Zr. Toutefois, cette explication est controversée, étant donnée la très faible teneur en Zr du revêtement NiAl(Zr) étudié.

Au fur et à mesure des oxydations, l'appauvrissement en aluminium ne se limite plus seulement à une zone externe proche de la surface de l'aluminium de nickel

qui s'oxyde, mais se généralise à l'ensemble du revêtement, qui se transforme progressivement en phase γ' -Ni₃Al, puis γ -Ni. L'évolution du pourcentage de phase β -NiAl dans les revêtements NiAl(Zr) et NiAl, suivie par métallographie durant ces oxydations, montre qu'en présence de zirconium, la transformation de la phase β en phase γ' est ralentie. De plus, le revêtement NiAl devient une couche monophasée γ dès 500 cycles, alors que le revêtement dopé en zirconium présente encore une couche biphasée γ'/γ après 1000 et même 1500 cycles d'oxydation. Le revêtement zirconié vieillit donc plus lentement que le revêtement non dopé. Par conséquent, son réservoir en aluminium est conservé plus longtemps. Cette constatation doit être mise en parallèle avec les observations faites sur les courbes d'oxydation cyclique. En effet, à 500 cycles, le revêtement non dopé présente une perte de masse de -3,5 mg.cm⁻², valeur qui n'est atteinte qu'après 2600 cycles pour le revêtement dopé en zirconium. Le vieillissement retardé du revêtement dopé pourrait donc être attribué à la meilleure adhérence de la couche d'oxyde formée thermiquement. Dans ce cas, les écaillages suivis de réoxydations sont différés, et de ce fait, le métal aluminifère est consommé beaucoup plus lentement.

Notons que la présence de zirconium dans le revêtement n'influence pas l'apparition de martensite, qui est détectée à partir de 250 cycles pour les systèmes dopé et non dopé.

Pour savoir si le gain en terme d'adhérence, lié à la présence de zirconium, observé en thermogravimétrie cyclique, provient de zirconium présent uniquement dans le revêtement ou réparti à la fois dans le métal et dans l'oxyde, des profils élémentaires ont été réalisés par ToF-SIMS dans l'épaisseur de l'oxyde et jusque dans le revêtement métallique sous-jacent. Les résultats obtenus montrent qu'aux premiers temps d'oxydation, le dopant est accumulé à l'interface métal/oxyde, puis qu'il se répartit de façon homogène dans la couche développée thermiquement, avec un enrichissement à l'interface oxyde/gaz oxydant. Cette migration d'un élément réactif, dopant d'un aluminure de nickel vers la surface de l'alumine formée thermiquement est en accord avec les résultats de Prescott *et al.* et de Pint sur des aluminures massifs [Prescott, 1995] [Pint, 1996]. Dans notre cas, la ségrégation de Zr à l'interface métal/oxyde ne semble pas perdurer au cours des oxydations cycliques. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la propagation de l'interface métal/oxyde vers le cœur du revêtement, accompagnant la croissance essentiellement anionique de l'oxyde. Il faut souligner le fait que, le zirconium pénétrant dans la couche d'oxyde, tout écaillage de celle-ci entraîne une perte de dopant. Néanmoins, les courbes thermogravimétriques indiquent que ce phénomène ne devient vraiment pénalisant qu'après plusieurs milliers de cycles d'oxydation.

En conclusion, le dopage du revêtement NiAl(Zr) à environ 300 ppm at. améliore considérablement l'adhérence de l'oxyde développé sur le métal aluminifère. Ce type de revêtement pourrait donc, à moindre coût, et en maintenant le procédé d'élaboration existant, remplacer de manière efficace les revêtements industriels NiAl non modifiés. Nous avons montré qu'en conditions d'oxydation cyclique, le zirconium introduit dans l'aluminium de nickel, et que l'on retrouve dans la couche d'oxyde, retarde le vieillissement du revêtement, notamment en différant l'écaillage de l'oxyde protecteur. De plus, il inhibe la formation de cavités à l'effet néfaste sur les propriétés d'adhérence de l'interface métal/oxyde. La présence du dopant, mise en évidence à la fois dans le revêtement et dans l'oxyde, influence sans doute les mécanismes d'oxydation. Les travaux entrepris pour déterminer le rôle du zirconium sur ce point font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4 : Détermination des mécanismes d'action du zirconium sur l'oxydation à 1100°C du système superalliage/revêtement

Dans ce chapitre, nous présentons les travaux réalisés pour déterminer de quelle manière le zirconium modifie l'oxydation du revêtement en aluminure de nickel. Nous avons cherché à savoir si la présence de Zr modifie les cinétiques d'oxydation du système AM1/NiAl, et quel est son effet sur les caractéristiques microstructurales de la couche d'oxyde formée thermiquement à 1100°C.

4.1. Influence de Zr sur les prises de masse au cours d'oxydation isotherme à 1100°C

Des expériences d'oxydation isotherme ont été menées afin de comparer les cinétiques d'oxydation des revêtements dopé et non dopé en s'affranchissant des écaillages et réoxydations qui se produisent au cours des oxydations cycliques. Les échantillons sont exposés à de l'air reconstitué¹ à 1100°C pendant 96 h dans une thermobalance Setaram Setsys 14/16. Leurs prises de masse sont alors enregistrées au cours du temps. La montée en température se fait à la vitesse de 60°C.min⁻¹, également sous air reconstitué.

La Figure 4.1 présente une comparaison des prises de masse surfacique² enregistrées lors d'expériences réalisées, pour chaque type de revêtement, sur deux échantillons provenant d'un même lot d'élaboration. La surface prise en compte pour déterminer les prises de masse surfacique est la surface géométrique des échantillons.

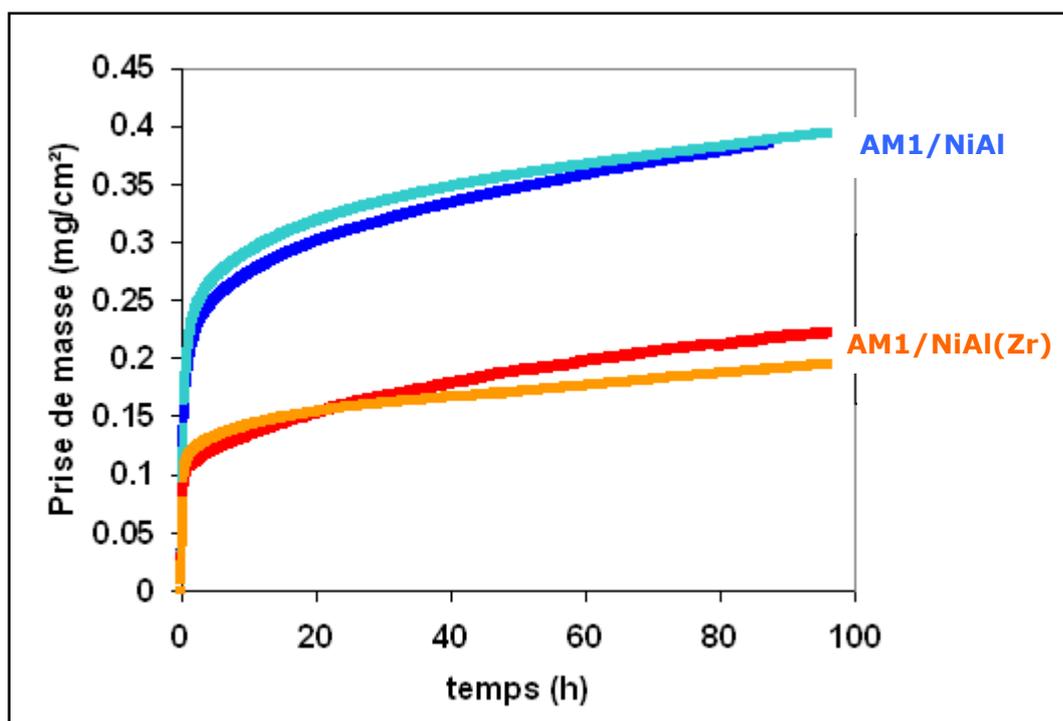


Figure 4.1 : Courbes de prise de masse d'échantillons dopés (rouge et orange) et non dopés (bleu) au cours d'oxydation isotherme à 1100°C

Sur les quatre courbes, on observe une prise de masse très rapide au début de l'oxydation ; puis, dans un second temps, la prise de masse augmente plus lentement.

¹ Le débit d'air durant toute l'expérience est de 30 ml.min⁻¹ avec un taux d'humidité inférieur à 2 ppm.

² Les prises de masse présentées sont corrigées de la poussée d'Archimède, les volumes des échantillons ayant été mesurés par pycnométrie hélium.

On distingue donc deux périodes d'oxydation : la première, que nous appellerons transitoire pendant laquelle se forme un oxyde à croissance rapide, et la seconde, stationnaire, avec la formation d'un oxyde à croissance plus lente.

L'effet le plus visible du zirconium est une diminution d'un facteur 2 de la prise de masse finale du système. Cette différence est principalement due à une forte diminution de la prise de masse des systèmes dopés durant la phase transitoire, au cours des deux premières heures d'oxydation (0,11 mg/cm² contre 0,22 mg/cm² pour les échantillons non dopés). On constate que les systèmes évoluent par la suite de manière similaire.

Ces données thermogravimétriques nous ont permis de déterminer les cinétiques d'oxydation des deux types de systèmes, en calculant les constantes paraboliques sur plusieurs intervalles de temps.

4.2. Influence de Zr sur les cinétiques d'oxydation à 1100°C

L'alumine formée thermiquement constitue une couche d'oxyde dense et protectrice, dont la vitesse de croissance est contrôlée par la diffusion des anions et des cations au travers de cet oxyde. Sa cinétique de croissance est de type parabolique. Autrement dit, la prise de masse surfacique de l'échantillon élevée au carré est proportionnelle au temps d'oxydation. Cependant, dans notre étude, la prise de masse mesurée n'est pas celle d'un échantillon purement métallique. Dans les faits, une couche d'oxyde est toujours présente initialement en surface de l'aluminium de nickel. Il peut s'agir d'une couche d'oxyde natif formée en fin d'élaboration du revêtement, ou d'une couche d'oxyde formée antérieurement, selon l'histoire thermique de l'échantillon.

L'équation (1) permet de décrire la cinétique de croissance parabolique d'un oxyde à un instant donné.

$$t = A + B \Delta m/S + 1/k_p (\Delta m/S)^2 \quad (1) \quad [\text{Monceau, 1998}]$$

t (s) est le temps d'oxydation, $\Delta m/S$ (mg/cm²) est la prise de masse par unité de surface mesurée au temps t . Les paramètres A et B renferment des informations relatives à l'oxyde initialement présent (à $t = 0$) alors que le coefficient k_p , appelé constante de croissance parabolique, est caractéristique de l'oxyde qui est en train de se former. Physiquement, il est lié à la vitesse de diffusion des espèces dans la couche d'oxyde, et peut donc varier si les mécanismes de diffusion évoluent au cours du temps.

Les formes d'alumine qui apparaissent et croissent au cours de l'oxydation varient (développement d'alumines transitoires métastables puis d'alumine stable). Les courbes rapportant le temps en fonction de la prise de masse ne peuvent donc pas correspondre

à une seule et même parabole, approximée par l'équation (1). Pour tenir compte du fait que différents oxydes croissent successivement ou simultanément, il faut restreindre l'ajustement de paraboles à des intervalles de temps d'autant plus courts que le coefficient de croissance parabolique varie rapidement.

Pour étudier la période transitoire, nous avons effectué des calculs de constantes paraboliques sur les cinq premières heures d'oxydation, en considérant des intervalles de temps ayant une durée comprise entre 7 min et 1 h. Les intervalles les plus courts ont été utilisés pour déterminer au mieux l'évolution des k_p pendant les 2 premières heures d'oxydation, période pendant laquelle ils varient le plus rapidement.

La Figure 4.2 présente l'évolution des constantes paraboliques calculées pour les échantillons avec revêtement dopé ou non dopé au zirconium.

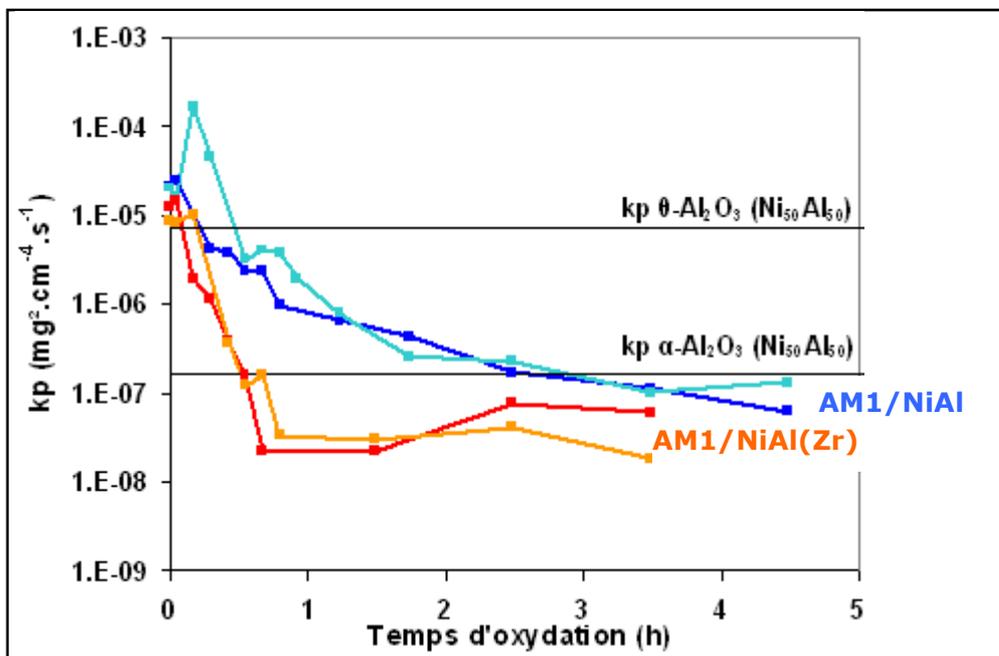


Figure 4.2 : Evolution des constantes de croissance paraboliques au cours des 5 premières heures d'oxydation d'échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr)

Les constantes paraboliques des alumines formées thermiquement à 1100°C sur du $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ massif sont de $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Brumm, 1992]. Notons que la dispersion des résultats obtenus par différentes équipes ne permet pas de révéler d'influence de la composition en aluminium sur les constantes paraboliques¹. Aux tout premiers stades d'oxydation (pendant la montée en température et les premières minutes à 1100°C), l'alumine formée sur les quatre échantillons apparaît être de l'alumine thêta, forme métastable à croissance

¹ A 1100°C, $k_{p\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}(\text{NiAl-42 \% at. Al}) = 3,72 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [Pettit, 1967]

$k_{p\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}(\text{NiAl-42 \% at. Al}) = 7,50 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [Smialek, 1978]

$k_{p\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}(\text{NiAl(Zr)-47,2 \% at. Al, 0,05 \% at. Zr}) = 3,67 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [Rybicki, 1989]

rapide. Les constantes paraboliques diminuent ensuite jusqu'à atteindre une valeur typique de la croissance d'alumine alpha, forme stable de cet oxyde. On remarque que la décroissance de k_p est plus rapide sur le revêtement dopé au zirconium. Ainsi, la fin de la période transitoire n'est atteinte qu'au bout de 4 h pour le système AM1/NiAl, alors que la durée de celle-ci est réduite à 1 h en présence de zirconium dans le revêtement.

Afin de déterminer de façon précise le coefficient de croissance parabolique de l'alumine alpha pendant la période stationnaire, la courbe de prise de masse a été approximée par une parabole sur un large intervalle de temps, entre 5 et 96 h d'oxydation. Les valeurs obtenues pour les deux systèmes sont reportées sur la Figure 4.3.

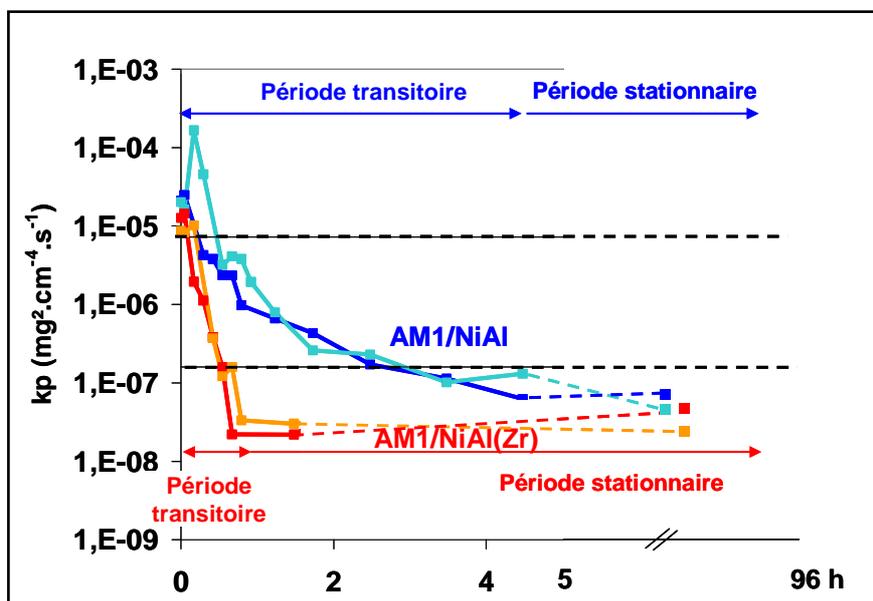


Figure 4.3 : Constantes de croissance paraboliques sur les périodes transitoire et stationnaire d'oxydation d'échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr)

Le Tableau 4.1 récapitule les valeurs de constantes paraboliques obtenues par ajustement des courbes au tout début de l'oxydation (domaine de formation de l'alumine thêta) et sur la période stationnaire (formation d'alumine alpha).

Tableau 4.1 : Constantes paraboliques calculées pour les deux types de revêtement¹

k_p ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	AM1/NiAl1	AM1/NiAl2	AM1/NiAl(Zr)1	AM1/NiAl(Zr)2	
intervalle 0-7 min	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	⇒ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
intervalle 5-96 h	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	⇒ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

¹ Les incertitudes sont estimées à $\Delta k_p = \pm 1 \cdot 10^{-5}$ pour l'intervalle 0-7 min et $\Delta k_p = \pm 0,5 \cdot 10^{-8}$ pour l'intervalle 5-96 h.

On constate sur le Tableau 4.1 que pour les deux types d'alumine, les k_p calculés sur les échantillons avec revêtement dopé au zirconium sont inférieurs ou égaux à ceux calculés sur les échantillons simplement aluminisés. Néanmoins, étant donnée la dispersion des résultats relative à deux échantillons d'un même lot, une diminution des vitesses de croissance des alumines (θ -Al₂O₃ et α -Al₂O₃) ne peut pas être attribuée de manière certaine au zirconium.

En revanche, il apparaît clairement que le zirconium a pour effet majeur la réduction de la durée de la période transitoire.

La Figure 4.4 présente une superposition des courbes de prises de masse expérimentales avec les portions de paraboles correspondant aux coefficients de croissance parabolique déterminés précédemment (Tableau 4.1) et correspondant à l'alumine thêta ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) et l'alumine alpha ($4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

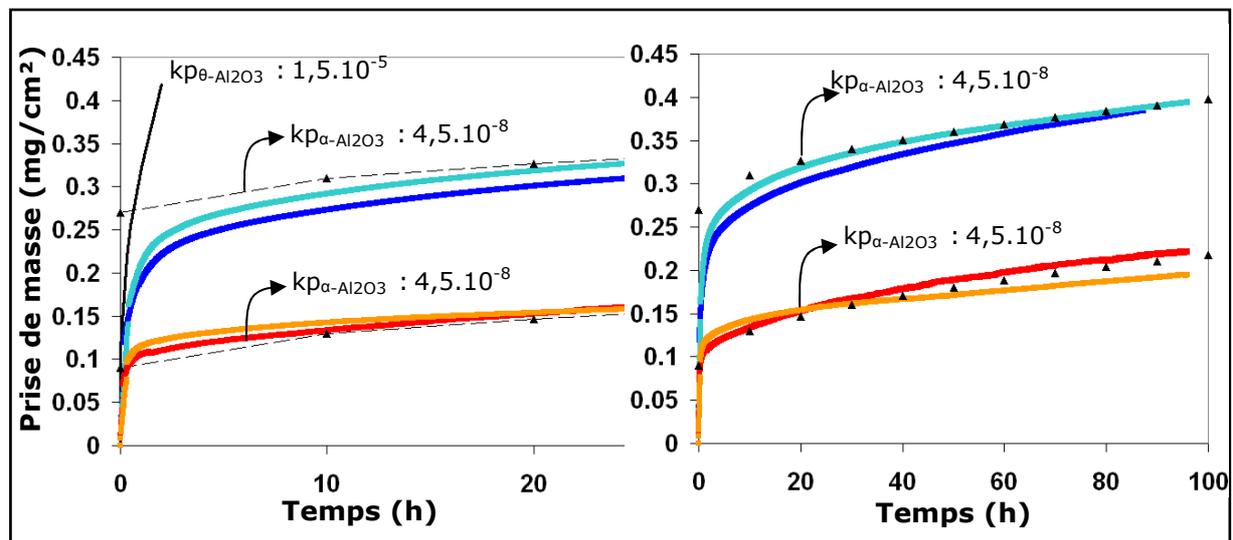


Figure 4.4 : Courbes de prise de masse d'échantillons dopés (rouge et orange) et non dopés (bleu) au cours d'oxydation isotherme à 1100°C + portions de paraboles correspondant à la croissance des alumines thêta et alpha (k_p en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)

Sur la figure de gauche, on observe qu'au début de l'oxydation, la partie fortement ascendante des courbes correspond à la croissance de thêta. De plus, elle confirme que le domaine de croissance d'alumine alpha débute plus tôt pour le système dopé au zirconium. La figure de droite nous apporte la confirmation qu'un même coefficient parabolique de croissance d'alumine alpha représente bien la croissance d'oxyde après les premières heures d'oxydation, à la fois pour les échantillons dopés et non dopés au zirconium.

Les résultats présentés dans cette partie indiquent que le revêtement s'oxyde tout d'abord en alumine thêta, puis il y a une croissance simultanée d'alumine thêta et alpha,

suivie d'une croissance d'alumine alpha uniquement. Cela peut être interprété par la séquence suivante : une croissance d'alumine thêta, suivie de la germination puis croissance de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à l'interface entre le métal et l'alumine thêta [Yang, 1997], [Rivoaland, 2003]. Puis, lorsqu'il s'est formé une couche continue d'alumine alpha à cette interface, la diffusion des cations vers l'extérieur est ralentie, et l'alumine thêta cesse de croître [Schumann, 1995]. On est alors en présence d'un système : revêtement/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en croissance/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui ne croît plus et qui se transforme en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Liu, 2007]. Ce mécanisme est schématisé sur la Figure 4.5, et l'application de ce modèle aux systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) pendant la montée en température et après 1 h d'oxydation à 1100°C est représentée sur la Figure 4.6.

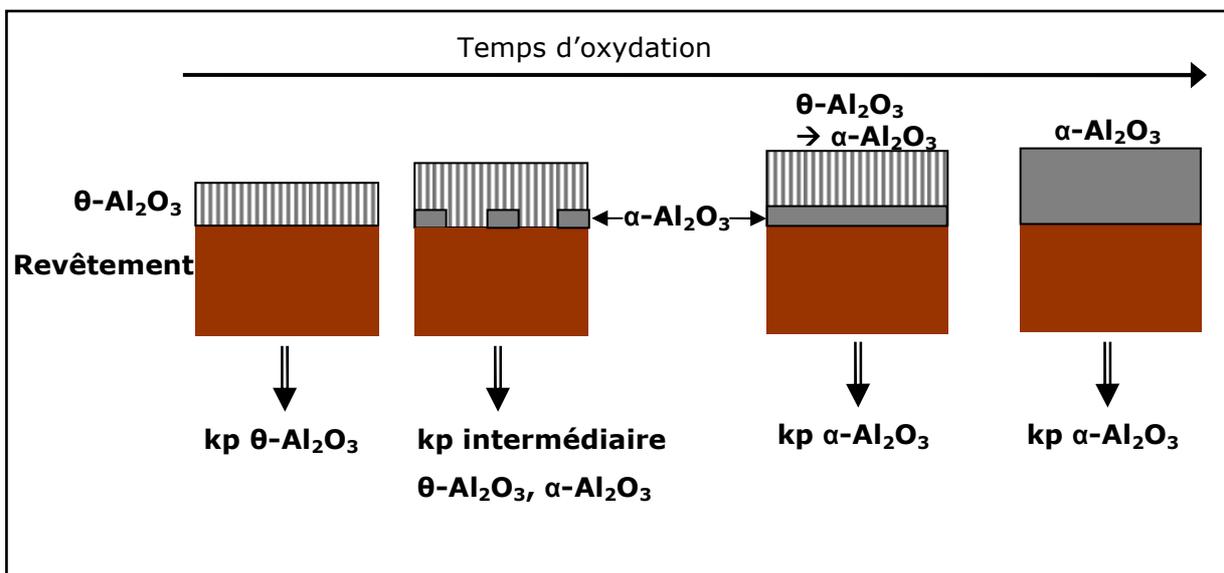


Figure 4.5 : Schéma de l'oxydation d'un système superalliage/revêtement en aluminium de nickel

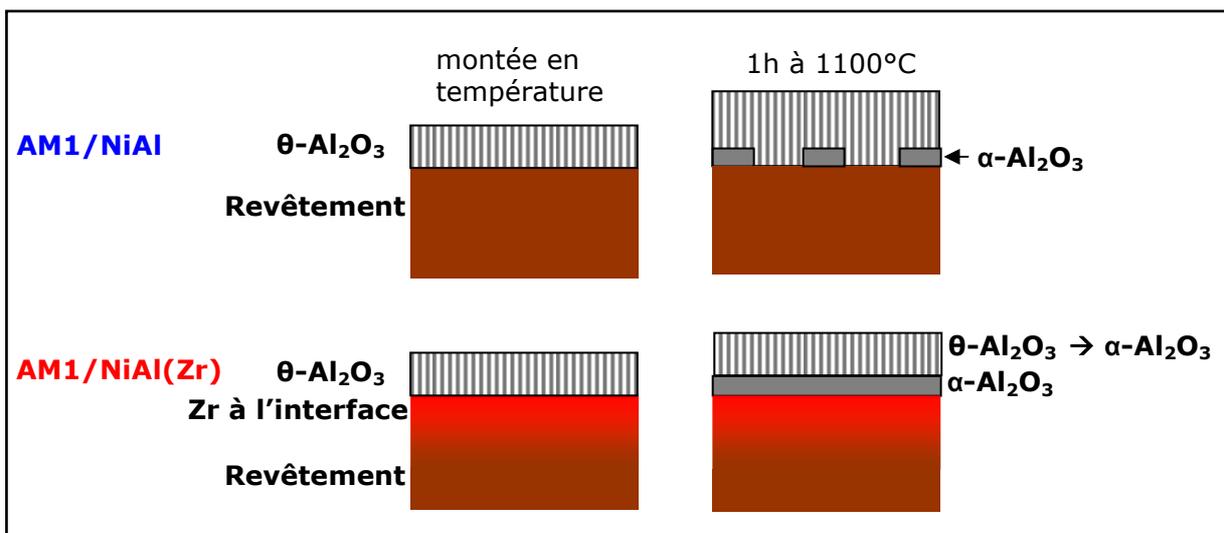


Figure 4.6 : Application du modèle proposé aux systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) pendant la montée en température et après 1 h à 1100°C

Comme nous l'avons vu au paragraphe § 3.3.1, la zone interfaciale est modifiée par la présence de zirconium, détecté à la fois sous forme métallique et sous forme oxydée. D'après l'étude des cinétiques d'oxydation, le dopage en zirconium anticipe le début de la formation exclusive d'alumine alpha à 1100°C par rapport au système non dopé. Une couche d'alumine alpha continue est obtenue plus précocement sur le système dopé au zirconium, l'alumine thêta cessant alors de croître. Comme l'alumine thêta a une croissance plus rapide que l'alumine alpha, cela explique la prise de masse plus faible mesurée en fin d'oxydation pour AM1/NiAl(Zr).

Pendant la période de croissance d'alumine alpha en-dessous de l'alumine thêta (en cours de transformation), on peut se demander si le fait que l'oxygène ait à traverser la couche supérieure d'alumine thêta peut biaiser le coefficient de croissance parabolique, qui est lié à la diffusion des espèces dans l'oxyde. Prenons l'exemple du système dopé au zirconium ; au bout d'une heure d'oxydation, des analyses de piezospectroscopie (décrites au § 4.3) révèlent la présence des deux formes d'alumine sur l'échantillon, alors que le k_p est caractéristique d'une croissance d'alpha. On se situe bien dans le cas où une couche continue d'alumine alpha croît en-dessous d'une couche d'alumine thêta. Or à ce temps d'oxydation, le k_p est compris entre 2 et $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond aux valeurs de k_p déterminées pendant la période stationnaire. Il semble donc que la présence en surface de la couche de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'introduit pas d'artefact dans le calcul des coefficients de croissance parabolique de l'alumine alpha.

4.3. Influence de Zr sur la transition $\theta \rightarrow \alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$

Le suivi de la prise de masse au cours de l'oxydation donne des informations sur la croissance de la couche d'oxyde dans un intervalle de temps donné, mais ne renseigne pas directement sur les transformations allotropiques qui font évoluer les formes d'alumine métastables vers la forme stable. Nous avons vu précédemment que la présence de zirconium à l'interface métal/oxyde anticipe le début de la formation exclusive de l'alumine alpha. Nous avons également cherché à savoir si le zirconium a ou non un effet sur la transformation de l'alumine thêta en alumine alpha. L'analyse de l'évolution des k_p ne nous permettant pas d'avoir accès à cette information, nous avons effectué en complément des analyses de phase.

Nous avons cherché à identifier les formes d'alumine présentes sur les revêtements dopé et non dopé après une heure d'oxydation isotherme à 1100°C. En effet, d'après l'évolution des k_p établie à partir des courbes thermogravimétriques, le système AM1/NiAl est alors encore au stade transitoire, avec formation à la fois

d'alumine thêta et d'alumine alpha ($k_p \sim 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$, valeur intermédiaire entre celles des deux formes d' Al_2O_3), alors que l'échantillon AM1/NiAl(Zr) a déjà atteint un stade stationnaire, avec formation exclusive d'alumine alpha ($k_p \sim 10^{-8} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$), et ce depuis plusieurs dizaines de minutes. Du fait de la faible épaisseur de la couche d'oxyde ($< 1 \mu\text{m}$ d'après les prises de masses surfaciques), les diffractogrammes RX réalisés ne nous ont pas permis de déterminer de façon fiable, même qualitativement, les phases en présence. Nous avons donc effectué des analyses par piezospectroscopie (Figure 4.7, Annexe 9) pour savoir si les deux formes d'alumine coexistent dans les deux types de revêtement à ce stade d'oxydation (1 heure à 1100°C).

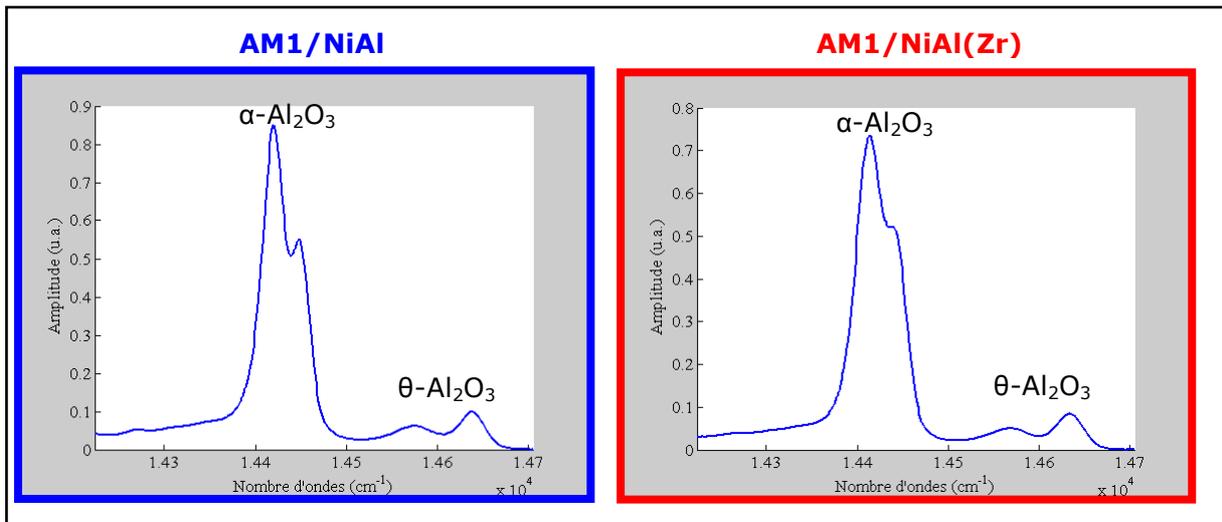


Figure 4.7 : Analyses par piezospectroscopie de l'alumine formée sur des échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr), oxydés 1h à 1100°C sous air reconstitué (montée en température à 60°C/min)

Ces analyses révèlent la présence d'alumine alpha et d'alumine thêta, en surface des deux échantillons. Cette observation était attendue pour le revêtement non dopé, pour lequel le temps d'oxydation choisi se situe dans le domaine où les deux phases d'alumines se forment. Dans le cas du revêtement dopé, ces analyses montrent que la transformation de l'alumine métastable thêta en alumine stable alpha n'est pas complète après 1 h d'exposition à 1100°C.

Par ailleurs, nous constatons que le rapport d'intensité des signaux des deux types d'alumine (aire sous la courbe des pics caractéristiques de l'alumine alpha et de l'alumine thêta) est le même dans les deux cas. En supposant que les couches d'oxydes sont positionnées de manière similaire dans les deux cas, on peut en déduire que la proportion alumine thêta/alumine alpha est équivalente en surface des deux types de revêtement. Or, à vitesse de transformation de l'alumine thêta en alumine alpha identique (dans les deux systèmes), la proportion thêta/alpha devrait être plus grande sur le système AM1/NiAl que sur le système AM1/NiAl(Zr), puisque les cinétiques

d'oxydation montrent que l'alumine transitoire croît plus longtemps sur le système non dopé. On peut donc raisonnablement déduire des données piezospectroscopiques, qui infirment cette prévision, que le zirconium ralentit la transformation de l'alumine thêta en alumine alpha.

Les effets du zirconium sont donc d'une part une anticipation de la formation exclusive d'alumine alpha, entraînant une couche d'oxyde développée au terme des 96 h d'oxydation plus fine, et d'autre part une augmentation du temps de transformation en alumine alpha de l'alumine thêta, pourtant alors moins épaisse (car se formant avec la même cinétique d'oxydation, mais durant une période plus courte). Les contraintes liées à cette transformation allotropique seraient ainsi diminuées dans le cas de l'aluminium dopé au Zr [Pint, 1993], [Cadoret, 2005A].

4.4. Etude microstructurale des systèmes oxydés de manière isotherme

Des caractérisations par MEB, EDX et DRX des systèmes dopés et non dopés, oxydés 96 heures à 1100°C dans la thermobalance, ont été réalisées pour déterminer les types d'oxyde présents en surface, l'épaisseur de la couche formée thermiquement, ainsi que la composition du revêtement.

Les diagrammes DRX enregistrés (Annexe 2 : A2-4, A2-5) sur les échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) oxydés 96 h indiquent la présence d'alumine alpha uniquement. Aucune autre forme d'alumine, ni de spinelles n'a été détectée. Ce résultat est cohérent avec le fait que le régime stationnaire, qui met en jeu la formation exclusive d'alumine alpha, est atteint après seulement quelques heures d'oxydation à 1100°C. Il indique de plus qu'à ce stade la transformation allotropique $\theta \rightarrow \alpha$ est bien achevée. Les épaisseurs d'alumine (en l'occurrence alpha) évaluées par analyse d'images à partir de coupes métallographiques (MEB) sont de $1,4 \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour le système AM1/NiAl et de $1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ pour le système AM1/NiAl(Zr). Signalons que l'on ne retrouve pas l'écart attendu à partir des prises de masse finales des échantillons, les épaisseurs calculées étant, en effet, de $2 \mu\text{m}$ pour le système AM1/NiAl, et de $1 \mu\text{m}$ pour le système AM1/NiAl(Zr). Il faut noter que cet écart de $1 \mu\text{m}$ est confirmé par le calcul des épaisseurs effectué, non pas à partir des pesées réalisées en thermobalance, mais des pesées externes des échantillons, après leur refroidissement. Le désaccord entre les épaisseurs mesurées sur coupes métallographiques et celles calculées à partir des prises de masse pourrait être attribuée à la surface prise en compte dans le calcul des prises de masse surfaciques. Nous avons en effet considéré la surface géométrique car la surface

développée, qui se trouve modifiée lorsque la rugosité de l'interface métal/oxyde change, évolue au cours de l'oxydation, sans que l'on puisse quantifier son évolution en continu. Néanmoins, si on considère la surface développée à la fin des 96 h d'oxydation que nous avons estimée à partir d'un facteur d'élongation mesuré sur des coupes métallographiques, les épaisseurs calculées deviennent 1,7 et 0,9 μm respectivement pour AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr). L'écart initialement chiffré à 1 μm est donc resserré, mais pas suffisamment pour retrouver la différence de 0,3 μm mesurée directement sur coupe métallographique. Il faut toutefois noter que les épaisseurs mesurées en fin d'oxydation sur les échantillons peuvent être faussées, si leur enrobage avec du nickel (par dépôt électrolytique) ne permet pas de conserver l'intégralité de la couche d'oxyde.

Les revêtements oxydés durant 96 heures à 1100°C de manière isotherme sont toujours monophasés bêta (Figure 4.8), avec une stœchiométrie équivalente à $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$. Rappelons qu'après 100 cycles d'oxydation de 1 heure à 1100°C les revêtements dopés ou non en zirconium étaient biphasés β/γ' . Cette différence peut s'expliquer par des écaillages locaux (donc non détectés sur les observations MEB) produits par le cyclage, suivis de réoxydations, qui appauvrissent le revêtement en aluminium. Les éléments du superalliage majoritairement présents dans la phase bêta des revêtements oxydés durant 96 h à 1100°C de manière isotherme sont Cr et Co, à des teneurs respectives de 5,5 et 4,5 % at. Précisons que la composition du β -NiAl est homogène dans toute l'épaisseur des revêtements.

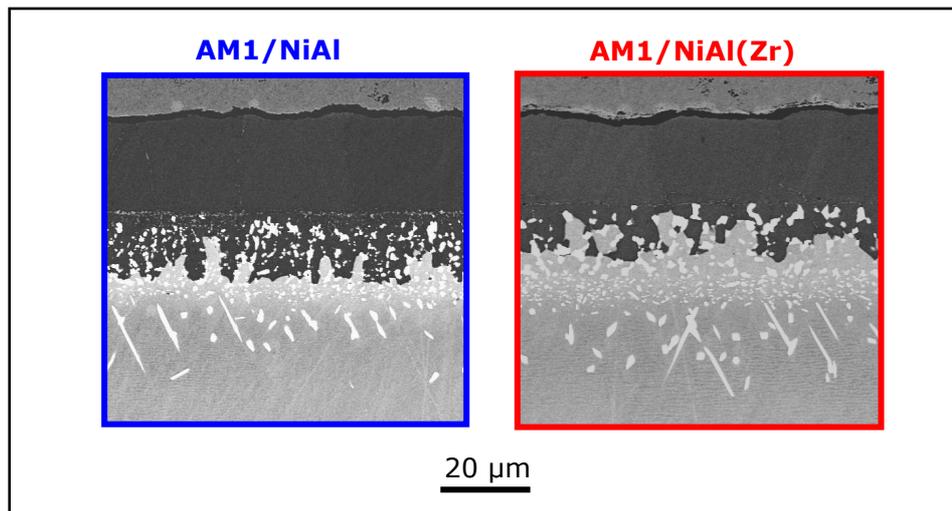


Figure 4.8 : Vues en coupe (MEB/BSE) des échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) oxydés 96 h à 1100°C en thermobalance

La Figure 4.9 présente des vues caractéristiques comparées de la surface des revêtements dopés et non dopés au zirconium, oxydés dans les mêmes conditions. On remarque que l'échantillon dopé conserve une trace plus marquée de la morphologie

des grains de l'aluminiure sous-jacent. Cette observation est cohérente avec une épaisseur d'oxyde plus faible, ainsi qu'avec une période transitoire de formation d'alumine thêta (à croissance cationique) plus courte. La préservation du relief de la surface initiale serait ici favorisée par le développement d'alumine alpha, qui présente un mécanisme de croissance anionique (progression de l'oxyde vers l'intérieur du métal).

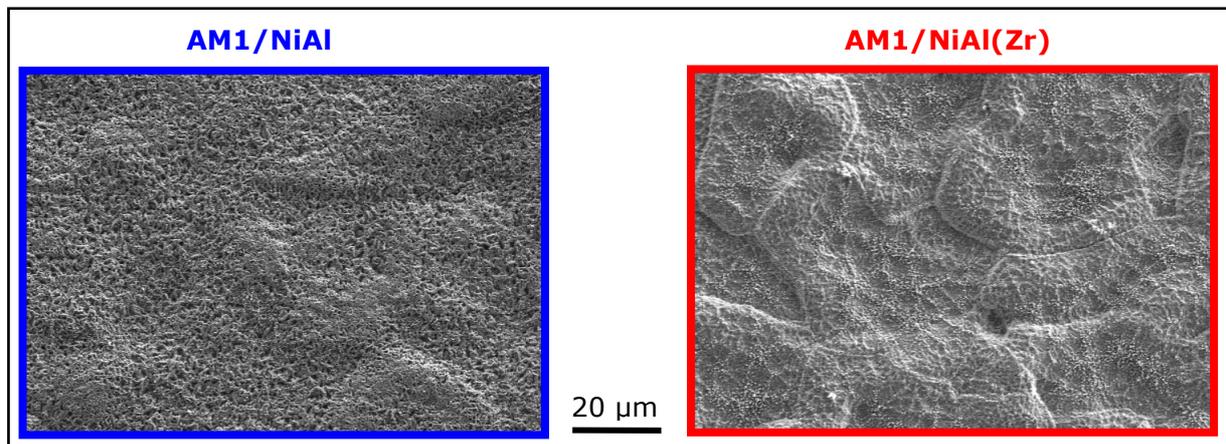


Figure 4.9 : Observations MEB des surfaces oxydées (96 h à 1100°C sous air reconstitué) d'échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr)

Enfin, des images obtenues par MET à l'interface métal/oxyde du système dopé (oxydé 96 heures en four tubulaire) à partir d'une lame mince réalisée par FIB sont présentées sur la Figure 4.10. Des particules sont détectées dans la couche d'oxyde et à l'interface entre l'oxyde et le métal, et nous avons cherché à les analyser pour savoir si elles contenaient du zirconium.

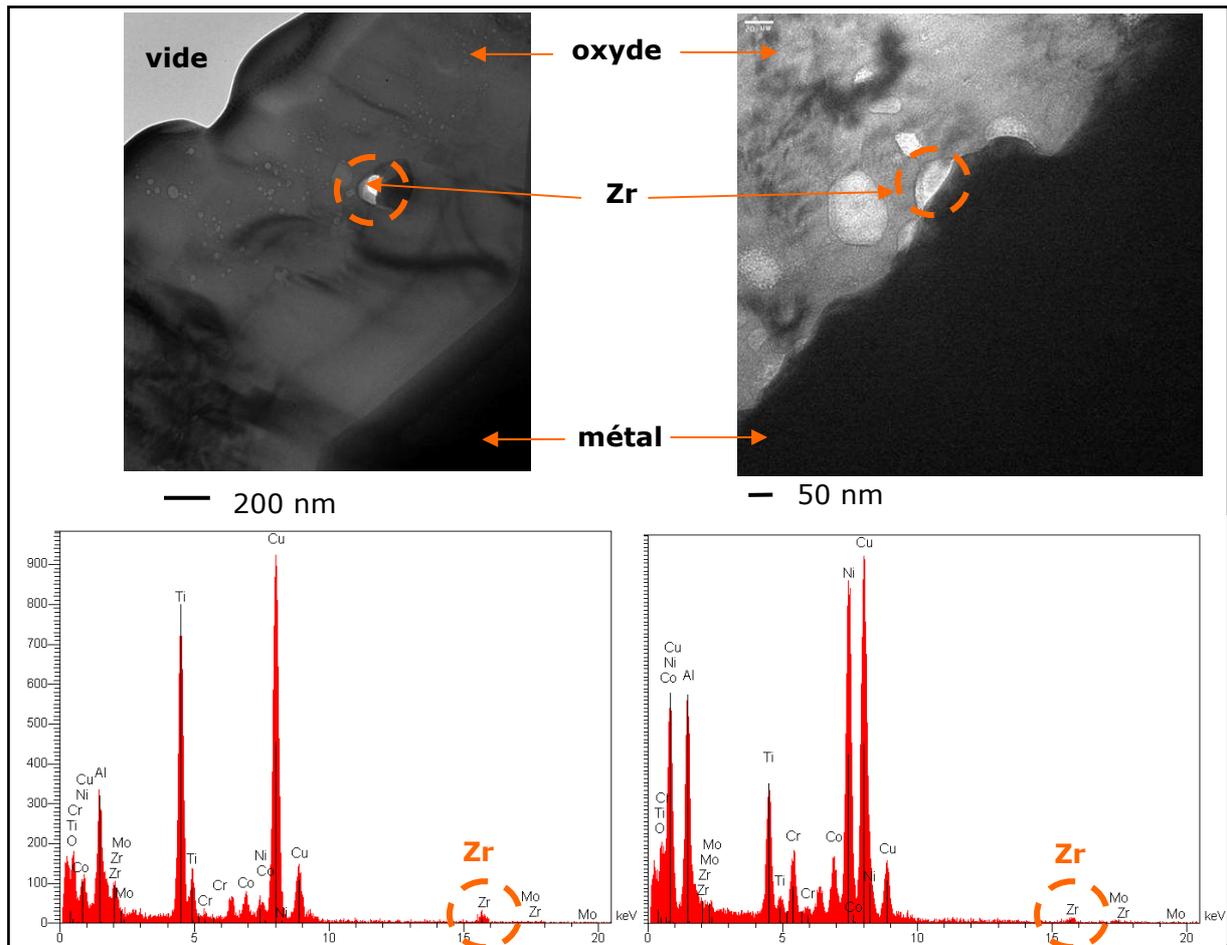


Figure 4.10 : Observations MET (champ clair) et analyses EDX à l'interface métal/oxyde du système AM1/NiAl(Zr) oxydé 96 h à 1100°C en four tubulaire

Des analyses EDX (réalisées en faisceau convergent) ont été effectuées sur une particule dans la couche d'oxyde, et sur une particule disposée le long de l'interface métal/oxyde. Les spectres EDX font apparaître plusieurs éléments constitutifs du superalliage ainsi que du cuivre, artefact dû à la nature de la grille sur laquelle est déposée notre lame mince. Il faut préciser que tous ces éléments sont présents dans toute l'alumine, contrairement au zirconium, qui a été détecté (associé à une forte teneur en titane) uniquement dans la particule blanche sur l'image de gauche, et dans une particule (de taille inférieure à la centaine de nanomètre) au niveau de l'interface métal/oxyde. Ainsi se trouve confirmé le fait que du zirconium (en très faible quantité) est présent à l'interface métal/oxyde. En revanche, les analyses EDX qui ont été faites au niveau d'un joint de grain de l'alumine n'ont pas révélé de présence de Zr à cet endroit.

4.5. Observation des systèmes oxydés dans le régime de formation d'alumine transitoire

Nous avons vu au § 4.2. que l'effet majeur du zirconium est de limiter la durée de la période transitoire d'oxydation. Dans les travaux présentés dans ce paragraphe, nous avons cherché à exacerber l'effet de cette période, en effectuant une oxydation à plus basse température, afin de voir comment l'interface métal/oxyde est affectée par la formation d'alumine transitoire.

Pour cela, nous avons oxydé des échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) pendant 24 heures à 850°C en four tubulaire. Les micrographies des zones écaillées sont présentées sur la Figure 4.11.

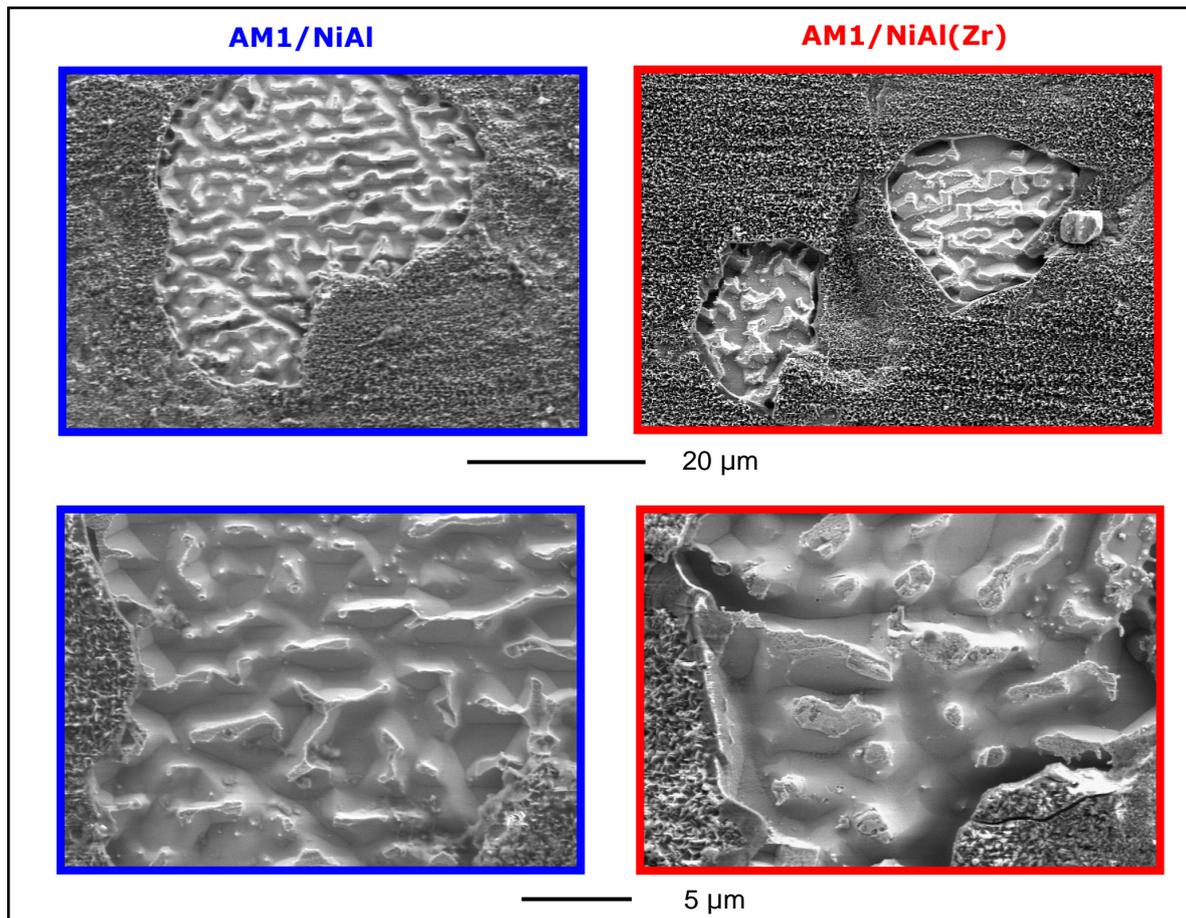


Figure 4.11 : Images MEB des zones écaillées sur les échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) oxydés 24 h à 850°C en four tubulaire

Nous constatons que de nombreuses cavités se sont formées en surface des deux revêtements, sous la couche d'alumine θ (le type d'alumine a été vérifié par piezospectroscopie). Rappelons que de telles cavités n'avaient pas été observées en oxydation cyclique à 1100°C pour le système dopé au zirconium. Cette nouvelle

constatation est donc importante, car elle montre que le zirconium n'empêche pas la formation de cavités interfaciales, qui a lieu pendant la formation de l'alumine thêta. C'est simplement parce qu'il limite la période pendant laquelle se forme cette alumine transitoire, que le zirconium limite la formation des cavités.

4.6. Synthèse sur les effets liés à la présence de zirconium observés en oxydation isotherme

Ces expériences d'oxydation isotherme ont révélé que les cinétiques de croissance d'alumine thêta (croissance rapide) puis de croissance d'alumine alpha (croissance lente) sont du même ordre de grandeur sur les systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr). Précisons que certains résultats rapportés dans la littérature pour des matériaux massifs, font eux aussi état de l'absence d'influence de Zr sur les constantes paraboliques de croissance d'alumine alpha [Barrett, 1988] (pour un alliage à 48,3 % at. Al et 0,1 % at. Zr). En revanche, d'autres équipes (toujours dans le cas de matériaux massifs) indiquent une diminution de la constante de croissance parabolique de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pendant le régime stationnaire, [Rybicki, 1989] (pour un alliage à 47,2% at. Al, 0,05 % at. Zr) et [Pint, 1996] (pour un alliage à 50 % at. Al, 0,1 % at. Zr). Cet effet est alors attribué à une réduction du transport d'aluminium vers la surface externe, liée à la ségrégation de Zr aux joints de grains de l'alumine [Pint, 1998]. Le transport d'aluminium vers l'extérieur évoqué ici concerne la part cationique (minoritaire) du mécanisme de croissance de l'alumine alpha.

Dans notre étude, nous avons montré que le zirconium a surtout une influence sur la durée de la période transitoire d'oxydation du revêtement en aluminure de nickel, durant laquelle croissent à la fois l'alumine thêta et l'alumine alpha. Il réduit cette période. L'oxydation du système superalliage/revêtement, considérée dans son ensemble, est alors sensiblement modifiée, de sorte qu'après une centaine d'heures d'oxydation à 1100°C, une épaisseur d'oxyde plus faible se développe sur le revêtement dopé, par rapport au revêtement simple. Une hypothèse avancée pour expliquer la réduction de la période transitoire par le zirconium est l'inhibition du transport d'aluminium vers l'extérieur à travers la couche d'oxyde [Pint, 1998], puisque cet élément réactif se placerait aux joints de grains de l'alumine [Wang, 1999], [Lartigue-Korinek, 2002]. De ce fait, l'oxydation anionique, et donc la croissance d'alumine α , seraient favorisées. Mais cette explication n'a pas été vérifiée dans le cadre de notre étude, puisqu'à l'issue d'une centaine d'heures d'oxydation isotherme, nous n'avons pas détecté par MET de zirconium aux joints de grains de l'alumine ; il était réparti de manière discontinue à l'intérieur de la couche d'oxyde et à l'interface

revêtement/ Al_2O_3 (zone enrichie en Zr de dimension inférieure à 100 nm). Un autre phénomène avancé pour expliquer le fait que l'alumine alpha se forme plus tôt en présence de zirconium, est que cet élément réactif (sous forme oxyde) favoriserait la germination de cette forme d'alumine [Grabke, 1999], grâce à des relations d'hétéroépitaxie entre la zircone monoclinique et l'alumine alpha [Trolliard, 2006]. Cette dernière explication est plus cohérente avec nos observations.

D'autre part, le ralentissement de la transformation d'alumine thêta en alumine alpha par le zirconium, observé par Pint *et al.* sur des matériaux massifs [Pint, 1995], semble confirmé par l'analyse combinée des résultats obtenus dans notre étude, sur la nature des alumines formées et sur la durée du régime transitoire. Une explication possible de ce phénomène est que la limite de solubilité de Zr dans l'alumine alpha serait plus faible que dans l'alumine thêta [Evans, 2008]. Cet élément stabiliserait alors l'alumine métastable, ce qui ralentirait sa transformation allotropique. Le zirconium diminuerait ainsi les contraintes engendrées par la contraction de volume de l'ordre de 5 % qui accompagne la transformation d'alumine thêta en alumine alpha (plus dense). La couche d'oxyde s'avèrerait être plus adhérente dans ce cas.

Concernant la résistance à l'écaillage en cyclage thermique des revêtements en aluminiure de nickel, puisque Zr raccourcit la période transitoire durant laquelle est impliquée la croissance rapide d'alumine thêta, l'épaisseur d'oxyde formé sur les revêtements dopés, ne serait-ce qu'après quelques heures d'exposition à 1100°C, sera toujours plus faible. Si les contraintes développées dans la couche d'alumine sont similaires dans les deux systèmes, l'énergie élastique qu'elle emmagasine, sur une épaisseur alors moins grande, sera moindre, dans le système revêtu de NiAl(Zr) ; et cela contribuera à retarder l'écaillage. De plus, en limitant la croissance d'alumine thêta, et par conséquent le développement de cavités à l'interface métal/oxyde (créées dans l'alliage par la croissance cationique de cette alumine métastable) le zirconium tend à augmenter l'adhérence de l'oxyde. Si l'on considère une approche énergétique de l'écaillage, ces deux effets combinés du dopant Zr (diminution de l'énergie emmagasinée et augmentation de l'énergie d'adhérence) sont assurément bénéfiques sur la résistance du système.

En conclusion, dans notre étude des revêtements élaborés par aluminisation, le zirconium n'a pas d'influence majeure sur la vitesse de croissance des phases $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formées par oxydation thermique de l'aluminiure de nickel. Par contre, la réduction sensible de la durée de la période transitoire durant laquelle croît l'alumine thêta, et le ralentissement de la transformation allotropique qui la fait évoluer vers la forme stable, jouent un rôle primordial dans l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde sur le revêtement.

Chapitre 5 : Application de l'aluminiure de nickel dopé au zirconium comme couche de liaison du système barrière thermique pour aubes de turbine

Dans ce chapitre est présentée une première approche de l'intégration dans le système barrière thermique pour aubes de turbine, d'une couche de liaison composée d'aluminiure de nickel dopé au zirconium. Nous avons étudié en premier lieu les conséquences d'une pré-oxydation (appliquée lors de l'élaboration du système complet) sur la migration du zirconium, puis les effets combinés du sablage et d'une pré-oxydation sur les cinétiques d'oxydation des revêtements. Enfin, une comparaison en oxydation cyclique à 1100°C des systèmes barrière thermique complets, avec des couches de liaison en NiAl dopé et non dopé au zirconium a été effectuée.

5.1. Influence d'un pré-traitement sur la localisation du zirconium et sur les cinétiques d'oxydation

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'effet bénéfique du zirconium sur la résistance en oxydation du système AM1/NiAl(Zr) repose essentiellement sur son action durant les premiers stades d'oxydation. L'état initial de la surface métallique, qui détermine les caractéristiques des premiers oxydes formés thermiquement, est donc très important.

Or, dans l'élaboration du système barrière thermique, la préparation de surface de la couche de liaison est très spécifique. La surface aluminisée subit d'abord divers nettoyages, puis un sablage sec au corindon (granulométrie $\sim 50 \mu\text{m}$). Ensuite, dans l'installation de dépôt EB-PVD utilisée pour revêtir les aubes de barrière thermique, les substrats sont soumis à un préchauffage à 950°C sous argon (pré-oxydation), et ils continuent à être oxydés pendant la phase de dépôt proprement dite.

5.1.1. Localisation du zirconium après une phase de pré-oxydation

Nous avons étudié les effets d'une pré-oxydation sur la répartition du zirconium dans le système, en combinant plusieurs techniques d'analyse de surface (RBS, ToF-SIMS, XPS). Ces techniques étant très sensibles à la rugosité, l'échantillon AM1/NiAl(Zr) a été poli (avec une pâte diamantée de granulométrie $0,25 \mu\text{m}$) avant oxydation. Il a ensuite été exposé pendant 12 min à une température de 950°C en four sous vide, sous pression d'air résiduelle. Des analyses NRA nous ont donné accès à l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi formée. La spectroscopie RBS nous a ensuite permis de déterminer la composition de cet oxyde (la couche développée étant trop épaisse pour être analysée dans son intégralité par XPS) et celle du métal sous-jacent. Grâce à la spectrométrie ToF-SIMS, nous avons pu localiser le zirconium dans ce système, son état d'oxydation et sa concentration à l'interface métal/oxyde nous étant donnés par ailleurs par la spectroscopie XPS.

La densité surfacique totale d'oxygène a été établie à $260.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ par NRA¹. En considérant une densité atomique de $1,8.10^{22} \text{at.cm}^{-3}$ (correspondant à $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) pour

¹ Le signal NRA de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ permet de mesurer quantitativement le nombre total d'atomes par centimètre carré de l'oxygène présent dans un film mince. Les protons sont générés par un faisceau incident de deutérons de 1 MeV et détectés à $\theta_{\text{lab}} = 150^\circ$, courant de faisceau : 30 nA, référence (calibration standard) Ta_2O_5 .

l'oxyde, son épaisseur a été estimée à 140 nm. Les analyses RBS¹ (Annexe 10), effectuées pour obtenir des informations sur la composition chimique du système, ont fourni le spectre général des ions rétrodiffusés présenté sur la Figure 5.1. La forme (pic, plateau) et la position des signaux indiquent si un élément est présent en surface ou en profondeur d'une couche ou s'il est réparti dans toute son épaisseur.

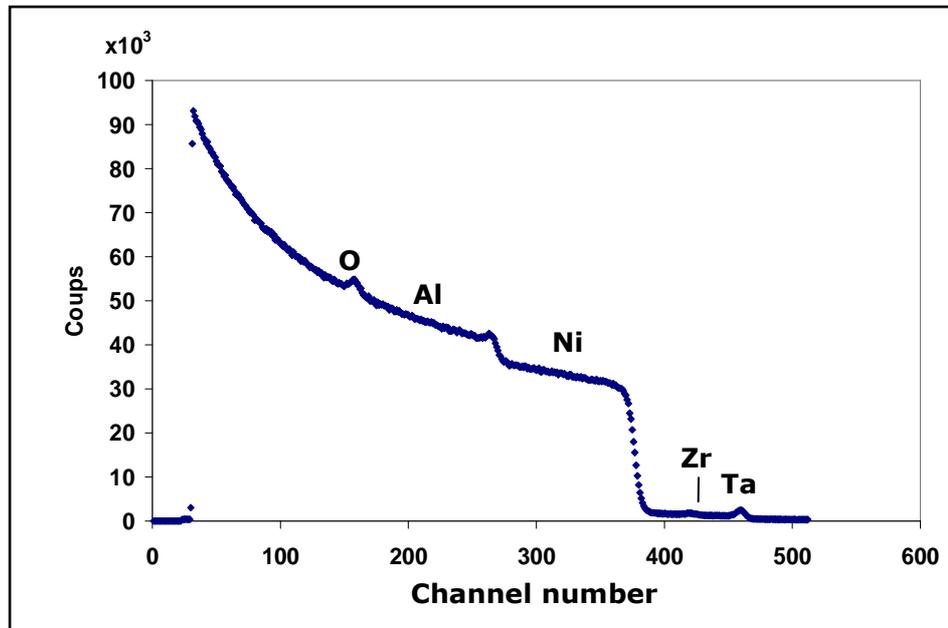


Figure 5.1 : Spectre RBS d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) pré-oxydé (12 min à 950°C-P = 0,1 Pa)

Les éléments détectés sont Ta, Zr, Ni, Al et O. Les autres éléments métalliques entrant dans la composition de l'AM1 (Cr, Co, Ti, Mo, W) n'ont pas été détectés par RBS. En utilisant le logiciel SIMNRATM, la composition des couches métal et oxyde et la position des éléments dans celles-ci ont été déterminées, par ajustement sur le spectre expérimental de spectres simulés, affinés progressivement. Des valeurs plausibles de la composition de chaque couche sont rentrées dans un calcul par itérations, puis affinées pour rendre compte au mieux du spectre expérimental.

¹ Faisceau incident 1,5 MeV ⁴He⁺ produit par un accélérateur Van de Graaff (AN-2000, High Voltage Engineering Europa). La calibration a été effectuée en utilisant un échantillon référence en Bi implanté dans une cible de silicium.

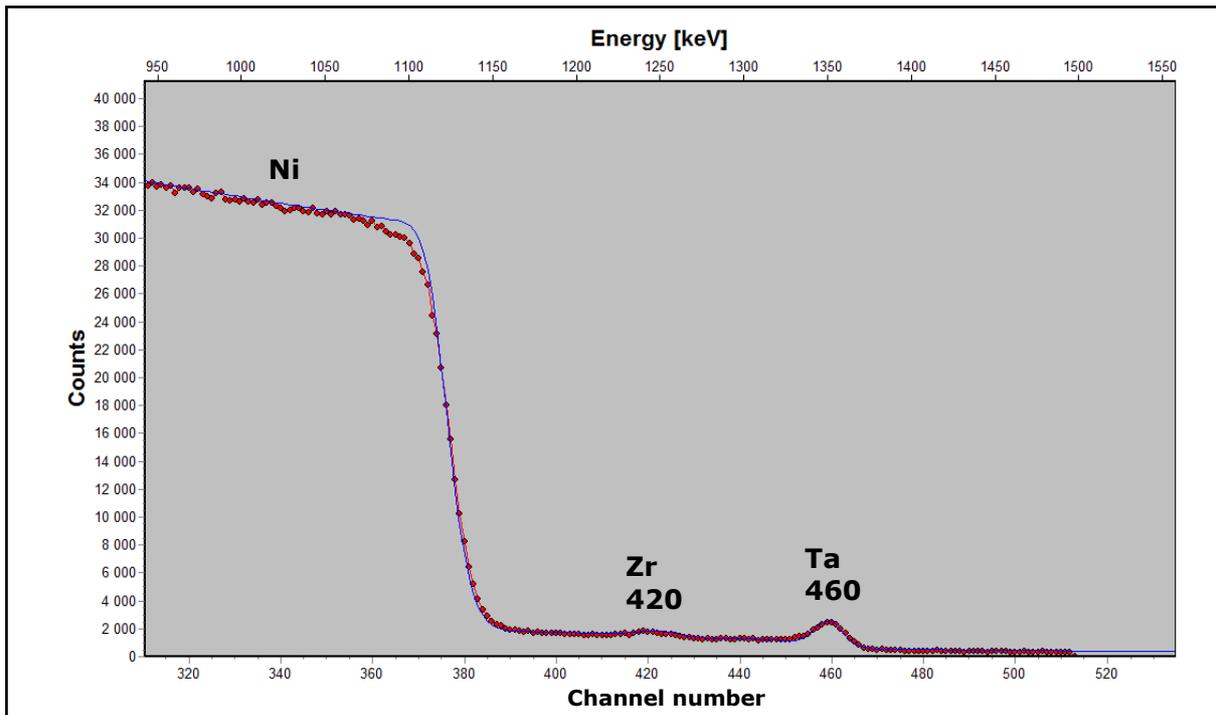


Figure 5.2 : Ajustement sur le spectre RBS expérimental (en rouge) d'une courbe calculée (en bleu) pour un échantillon AM1/NiAl(Zr) pré-oxydé (12 min à 950°C - P = 0,1 Pa)

Le modèle finalement utilisé pour calculer la courbe ajustée de la Figure 5.2 est représenté sur la Figure 5.3. L'écart entre la courbe calculée et le spectre expérimental observé vers l'énergie 1100 keV est attribué à un appauvrissement en Ni de la surface de la couche NiAl.

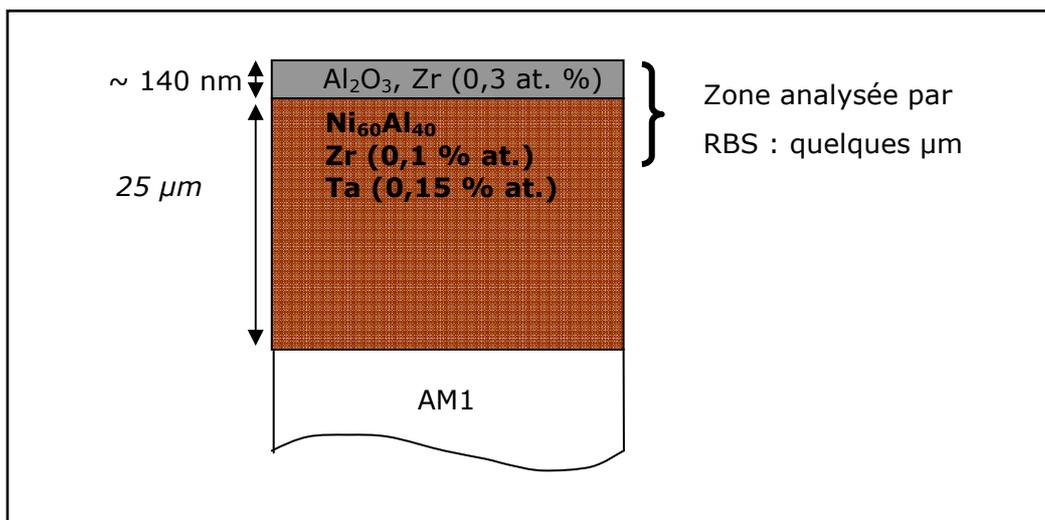


Figure 5.3 : Représentation de l'échantillon AM1/NiAl(Zr) pré-oxydé proposée à partir d'analyses RBS/NRA

La zone externe du revêtement analysée par RBS (quelques micromètres) est composée de Ni₆₀Al₄₀ contenant 0,1 % at. de Zr et 0,15 % at. de Ta, qui fait partie des

éléments d'addition du superalliage. Le tantale est principalement localisé en surface du revêtement. Du zirconium est également présent dans l'oxyde, à hauteur de 0,3 % at. La faible teneur en Zr, dont le signal est partiellement masqué par celui du Ta, ne permet pas de déterminer sa localisation de façon plus précise ; notamment, on ne peut pas détecter un éventuel enrichissement à l'interface métal/oxyde.

Des analyses ToF-SIMS¹, déjà évoquées au paragraphe § 3.3.1, ont donc été réalisées afin de connaître le profil de répartition du zirconium (Figure 5.4).

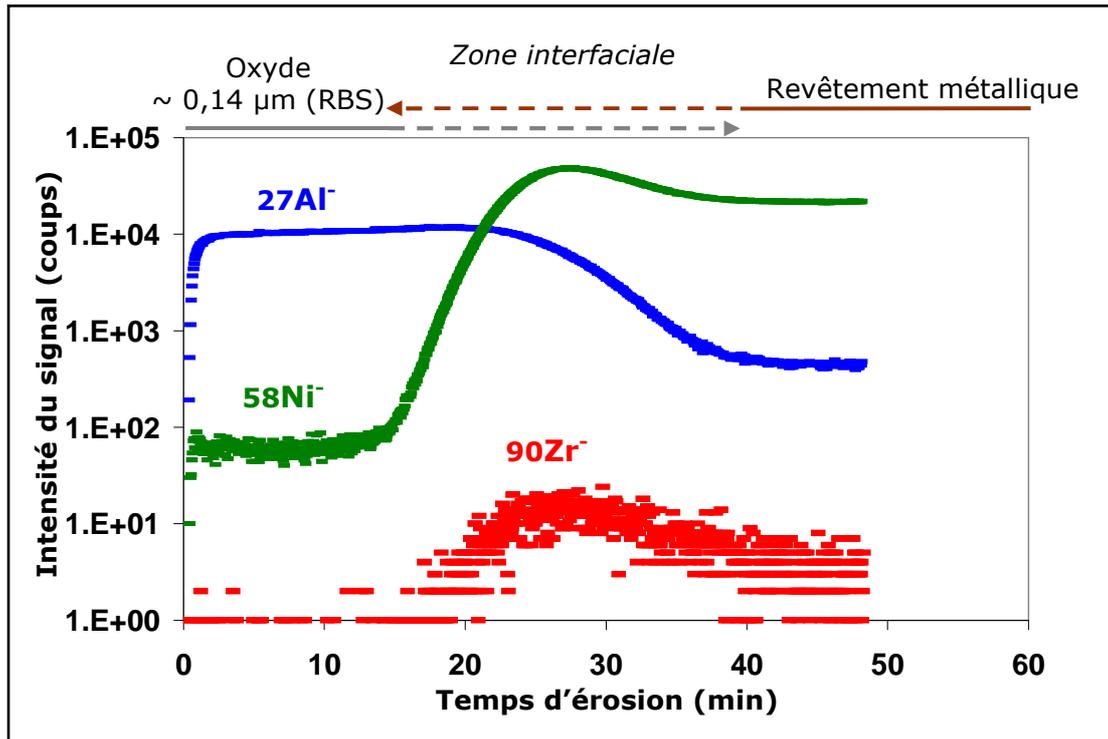


Figure 5.4 : Profil ToF-SIMS en polarité négative des ions Al⁻, Ni⁻ et Zr⁻ de l'échantillon AM1/NiAl(Zr) oxydé 12 min à 950°C - P = 0,1 Pa

Les répartitions des ions Al⁻, Ni⁻ et Zr⁻, dont les signaux ont été mesurés simultanément, sont représentées en fonction du temps d'érosion par le faisceau d'ions césium (le tantale n'a pas été détecté par ToF-SIMS). Les intensités sont indiquées en échelle logarithmique, ce qui exacerbe les signaux de faible intensité. Il est important de noter que l'intensité dépend à la fois de la concentration à une profondeur donnée de l'élément considéré, mais aussi de la matrice à partir de laquelle l'ion en question est émis.

Les premières secondes d'érosion sont caractérisées par une augmentation graduelle du signal des ions de plus haute intensité. Cela correspond au temps nécessaire pour atteindre des conditions stationnaires. Après une minute d'érosion,

¹ Mode HC-BUNCHED ; analyse : Bi⁺ : 25 keV, 1,12 pA sur une zone de 100 µm x 100 µm ; érosion : Cs⁺ : 500 eV, 52 nA sur une zone de 500 µm x 500 µm.

un plateau caractérise la variation des ions Al^- et Ni^- . Cette région correspond au film d'oxyde d'aluminium formé par oxydation sélective du revêtement NiAl(Zr). On y détecte du nickel, la couche d'alumine contient donc des traces de nickel. Young *et al.* rapportent également la présence de nickel en faible quantité dans de l'alumine métastable formée par oxydation de NiAl [Young, 1987]. Par contre, l'intensité des ions Zr^- est de zéro ; il n'y a donc pas de zirconium dans l'oxyde.

Après environ 14 minutes d'érosion, l'intensité des ions nickel commence à augmenter, ce qui marque le début de la région interfaciale entre l'oxyde et le métal. Une augmentation des ions de zirconium est également observée. Après environ 20 minutes, l'intensité des ions d'aluminium décroît, ce qui confirme que l'interface est atteinte. Au-delà de 40 minutes d'érosion, tous les signaux restent constants, ce qui indique que la zone interfaciale est alors dépassée et que le revêtement est atteint.

Nous remarquons que l'intensité des ions Zr^- n'est pas nulle dans le revêtement. De plus, le fait que le zirconium est détecté dans le revêtement, malgré le faible rendement d'érosion des ions négatifs provenant d'une matrice métallique, confirme que l'intensité nulle observée pour Zr^- dans l'oxyde, où le rendement d'érosion des ions négatifs est nettement meilleur, traduit bien une absence de zirconium dans cet oxyde.

Si l'on positionne l'interface au milieu de la région interfaciale telle que décrite précédemment, l'épaisseur de l'oxyde correspond alors à 27 min d'érosion, soit 122 nm, si on se base sur une vitesse d'érosion de $0,075 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, estimée en tenant compte des paramètres d'érosion. Cette valeur est en bon accord avec l'épaisseur de 140 nm déterminée par NRA.

En résumé, on constate que le zirconium, qui n'est pas détecté dans la couche d'oxyde, est présent à une faible teneur dans la zone externe du revêtement métallique ; il est principalement ségrégué à l'interface entre le métal et l'oxyde.

Pour obtenir une analyse élémentaire plus précise de cette interface, nous avons procédé à une érosion de la couche d'oxyde en deux étapes : premièrement dans le ToF-SIMS pour atteindre rapidement les abords de l'interface, deuxièmement dans l'XPS pour décaper plus finement l'oxyde restant. Le cratère de la première étape a été creusé par bombardement d'ion Cs^+ dans le ToF-SIMS, sur une surface de $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ et sur une profondeur de 100 nm environ. Une analyse XPS du fond de ce premier cratère a révélé l'absence de signaux métalliques, ce qui montre que l'interface métal/oxyde a été protégée pendant le transfert de l'échantillon entre les bâtis ToF-SIMS et XPS. Un bombardement d'ions argon a ensuite été effectué dans le bâti XPS, de manière à atteindre l'interface, de telle sorte que les parties métal et oxyde situées de part et d'autre puissent être analysées. Le spectre XPS général du fond du second cratère ainsi obtenu est présenté sur la Figure 5.5.

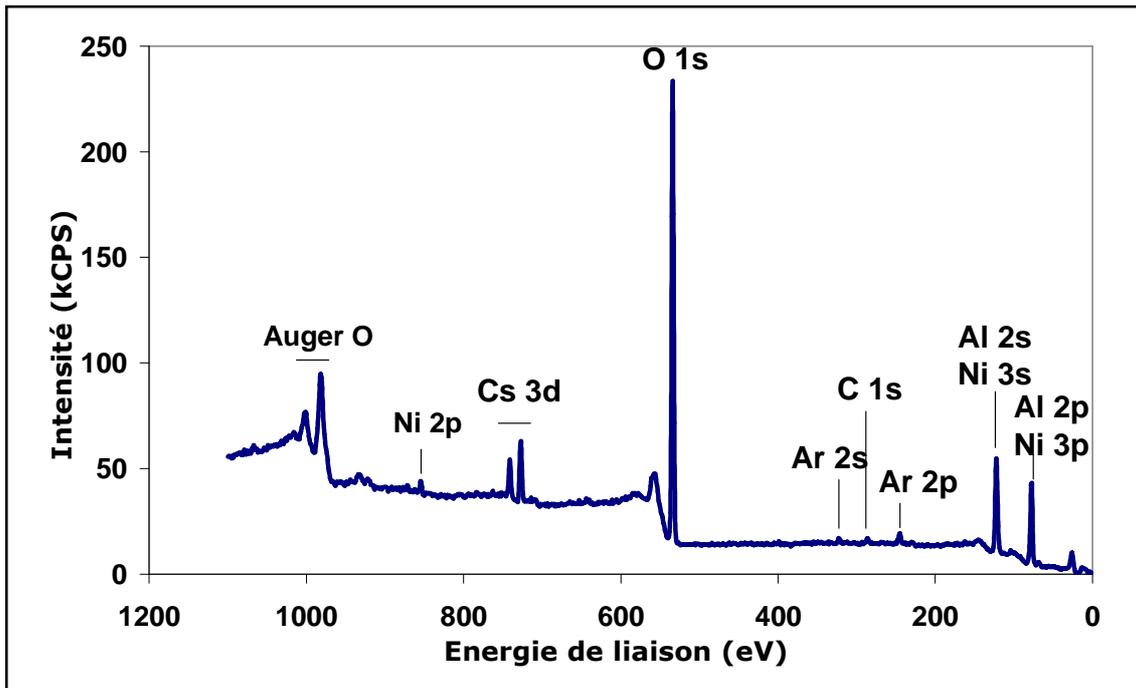


Figure 5.5 : Spectre XPS général de l'interface métal/oxyde enregistré au fond du cratère de 100 nm (effectué par ToF-SIMS et complété par bombardement d'ions argon dans le bâti XPS) sur un échantillon AM1/NiAl(Zr) oxydé 12 min à 950°C - P = 0,1 Pa

Les éléments détectés sur ce spectre général sont Ni, Al et O ; l'argon et le césium, implantés dans l'échantillon au moment des bombardements, sont également détectés.

Les spectres XPS des niveaux de cœur 3p du nickel, 2p de l'aluminium et 1s de l'oxygène sont représentés sur la Figure 5.6.

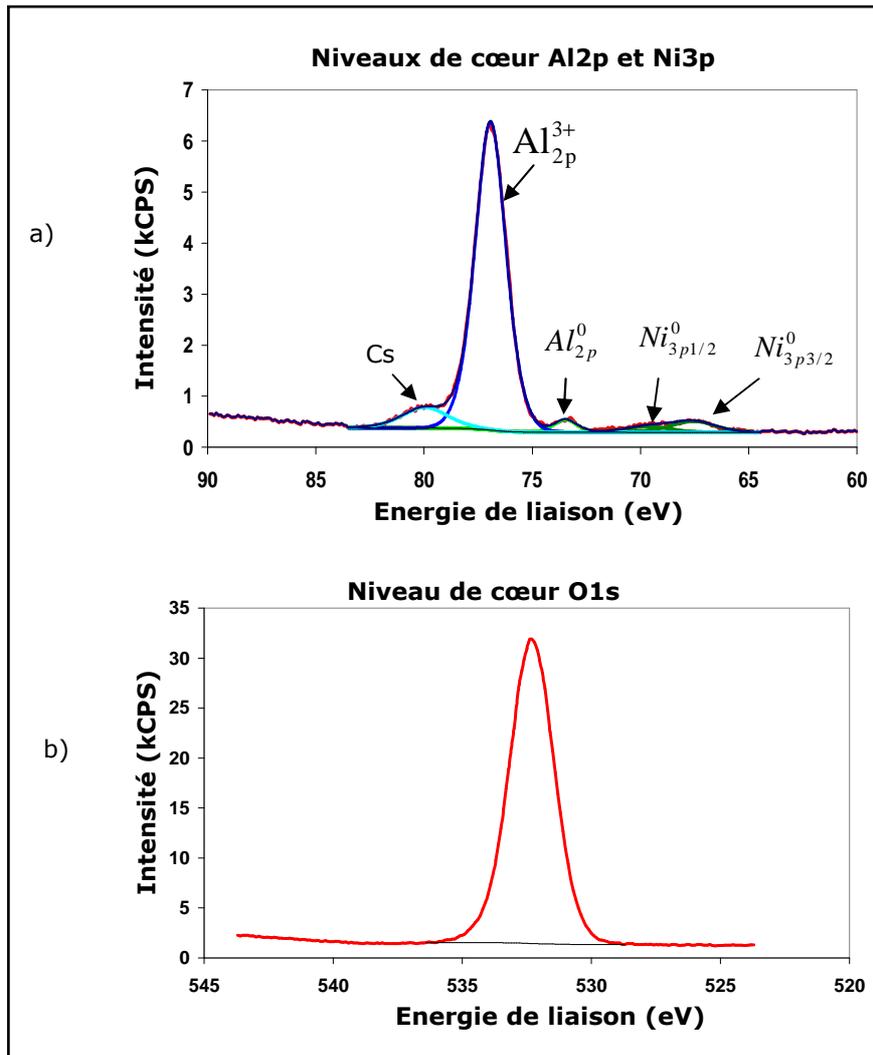


Figure 5.6 : Spectres XPS des niveaux de cœur a) Al2p-Ni3p et b) O1s enregistrés au fond du cratère sur l'échantillon AM1/NiAl(Zr) pré-oxydé

On distingue 5 pics dans la gamme d'énergie 65-85 eV. Le pic principal situé à 75,6 eV, est attribué aux cations Al_{2p}^{3+} présents dans la couche d'oxyde. Les pics secondaires sont $Ni_{2p1/2}^0$ à 68,4 eV, $Ni_{2p3/2}^0$ à 66,3 eV et Al_{2p}^0 à 72,2 eV. Ils sont attribués aux éléments métalliques du substrat et sont fortement atténués par la couche d'oxyde. Un pic additionnel situé à 78,7 eV est attribué à du Cs $4d_{3/2}$. Il faut signaler qu'aucune composante oxyde du nickel n'a été détectée pour le niveau de cœur 2p du nickel, où le signal est plus intense (pic $Ni_{2p3/2}^0$ à 853,8 eV). Les traces de nickel dans la couche d'oxyde mises en évidence par ToF-SIMS sont donc en-dessous du seuil de détection de l'XPS ($\sim 0,5$ % at.).

Le spectre O1s est décomposé en un pic unique à 532,3 eV (O_{1s}^{2-}), correspondant aux anions de la couche d'oxyde.

L'attribution des pics est en accord avec les énergies de liaison observées sur des composés de référence [Nylund, 1994] (Al_2O_3) et [Hillebrecht, 1983] (NiAl).

Le spectre XPS du niveau de cœur 3d du zirconium au fond du cratère est présenté sur la Figure 5.7.

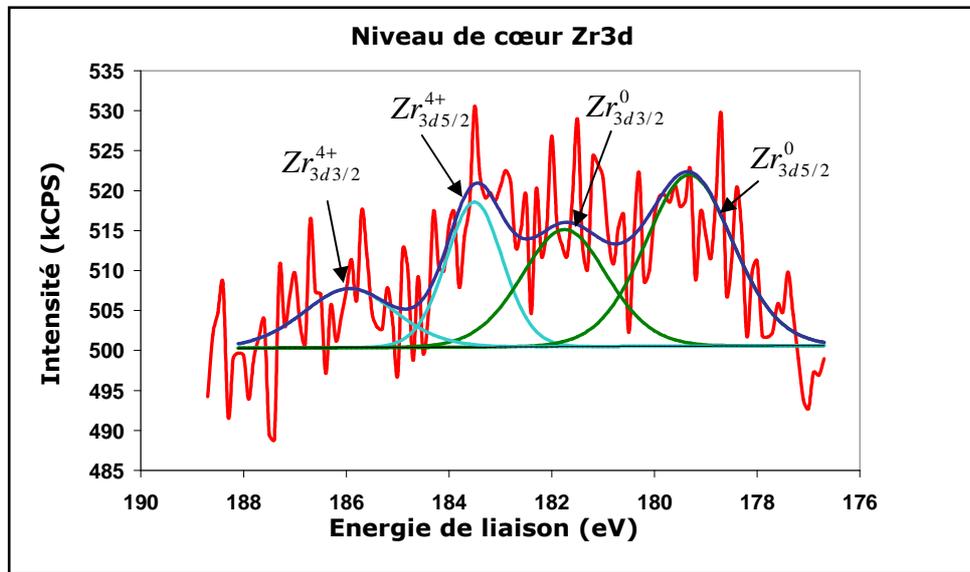


Figure 5.7 : Spectre XPS du niveau de cœur Zr3d enregistré au fond du cratère sur l'échantillon AM1/NiAl(Zr) pré-oxydé

Malgré la faiblesse du signal, deux doublets 5/2-3/2 (intensité 3:2) peuvent être identifiés : le signal métallique $\text{Zr}_{3d_{5/2-3/2}}^0$ à 179,3/181,7 eV et le signal oxyde $\text{Zr}_{3d_{5/2-3/2}}^{4+}$ à 183,5/185,9 eV. Le zirconium est donc détecté aux degrés d'oxydation (0) et (+IV). Etant donné que les analyses par ToF-SIMS ont montré l'absence de Zr dans la couche d'oxyde, on en déduit que le Zr oxydé est concentré à l'interface NiAl(Zr)/ Al_2O_3 .

A partir de ces résultats, nous avons considéré un modèle revêtement/alumine avec du zirconium oxydé à l'interface entre ces deux couches (Annexe 5, A5-2). Le traitement des données XPS permet d'estimer une épaisseur équivalente d'alumine de 8,5 nm (en prenant en compte de l'alumine thêta dans ce modèle). La composition du revêtement (sur une épaisseur inférieure à 5 nm) est estimée à $\text{Ni}_{42}\text{Al}_{57}\text{Zr}_1$ et le zirconium oxydé représente environ 5 % d'une couche atomique au niveau de l'interface. Ce résultat sous-entend que la solubilité en Zr dans NiAl a été atteinte dans les toutes premières couches atomiques de l'alliage sous l'oxyde.

Etant donné les résultats expérimentaux obtenus à partir de profils GDMS, présentés dans le chapitre 2 (après 25 h de traitement thermique à 1100°C, la concentration en Zr en surface est de 100 ppm at.), nous avons considéré un deuxième

modèle où le zirconium métallique serait totalement ségrégué à l'interface métal/oxyde. La composition du revêtement est alors $\text{Ni}_{42}\text{Al}_{58}$, avec un taux de recouvrement surfacique d'un dixième de monocouche de Zr métallique et de deux monocouches de zirconium oxydé.

La pré-oxydation entraîne donc une migration du zirconium à l'interface revêtement métallique/oxyde, où on le retrouve à la fois sous forme métallique et oxydée. Le zirconium ne pénètre pas dans la couche d'oxyde à ce stade.

5.1.2. Influence de la préparation de surface et de la pré-oxydation sur les types d'oxyde formés

Nous avons vu dans le chapitre 4 que le zirconium diminue la durée du stade transitoire d'oxydation, ce qui peut être attribué au fait que la germination d'alumine alpha serait alors favorisée. Les phénomènes de germination étant étroitement liés à l'état de surface du revêtement, nous avons cherché à étudier le comportement en oxydation isotherme des systèmes AM1/NiAl(avec ou sans Zr) après sablage et pré-oxydation, deux traitements appliqués lors de l'élaboration des systèmes barrière thermique complets, avant le dépôt EB-PVD de zircone yttrée proprement dit. Les échantillons ont été sablés dans une microsableuse¹ à pression avec du corindon de granulométrie 50 μm , sous une pression de 2,5 bars. Le sablage homogénéise la surface de l'échantillon en nivelant le relief observé après aluminisation, caractérisé par la présence de bourrelets aux joints de grains (Figure 5.8).

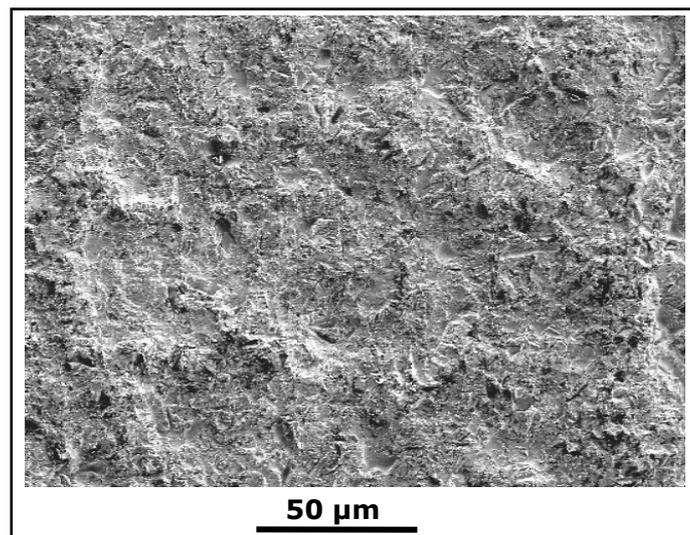


Figure 5.8 : Surface d'un échantillon sablé après aluminisation

¹ Sableuse MicrostarJET Bipol

Les échantillons introduits dans la thermobalance ont ensuite subi, sous atmosphère d'argon, une montée en température (14 min), et un maintien à 1100°C (10 min). Ces deux étapes sous argon peuvent être assimilées à une phase de pré-oxydation, imposée aux échantillons avant l'oxydation qui a été effectuée sous air reconstitué, pendant 96 heures à 1100°C. La Figure 5.9 présente les courbes de variation de masse des systèmes dopé et non dopé au zirconium, oxydés à partir d'un état initial brut d'élaboration, ou présentant une surface préalablement sablée et pré-oxydée.

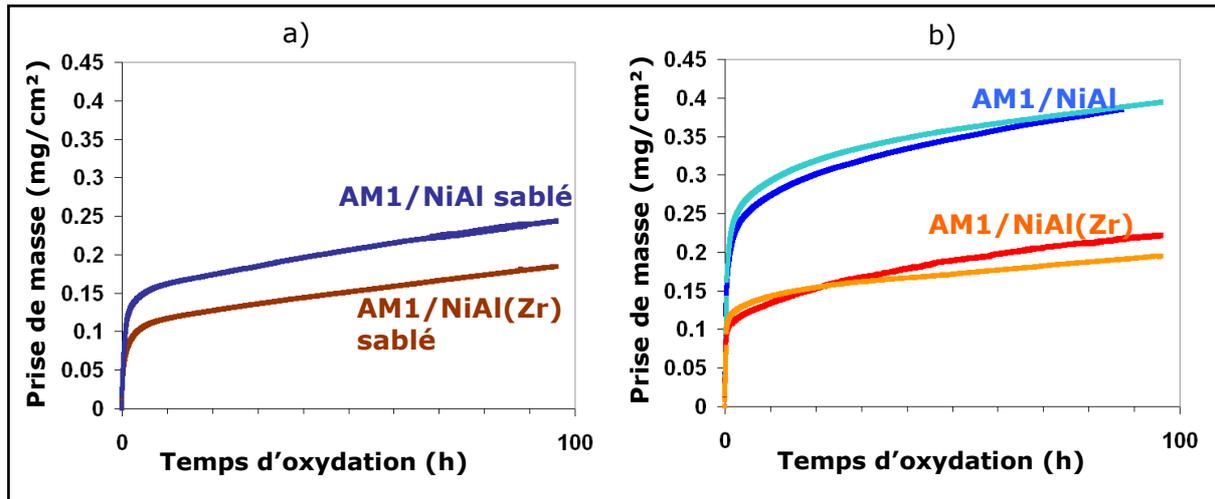


Figure 5.9 : Courbes d'oxydation isotherme à 1100°C des systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) sablés et oxydés 10 min sous argon puis 96 heures d'oxydation sous air reconstitué bruts d'élaboration : 96 heures d'oxydation sous air reconstitué (rappel de la Figure 4.1)

Comme cela a déjà été observé pour les échantillons non sablés (chapitre 4), le dopage au zirconium abaisse, sur les systèmes sablés, la prise de masse globale enregistrée au bout d'une centaine d'heures d'oxydation. Celle-ci est en effet de 0,24 mg/cm² pour le système non dopé contre 0,18 mg/cm² pour le système dopé au zirconium. La différence induite par le dopage en zirconium est, dans le cas des échantillons sablés et pré-oxydés, plus faible.

Cette étude des cinétiques d'oxydation a été approfondie grâce au calcul des constantes paraboliques de croissance d'oxyde, qui permettent de déterminer le type d'oxyde formé dans un intervalle de temps donné (Figure 5.10).

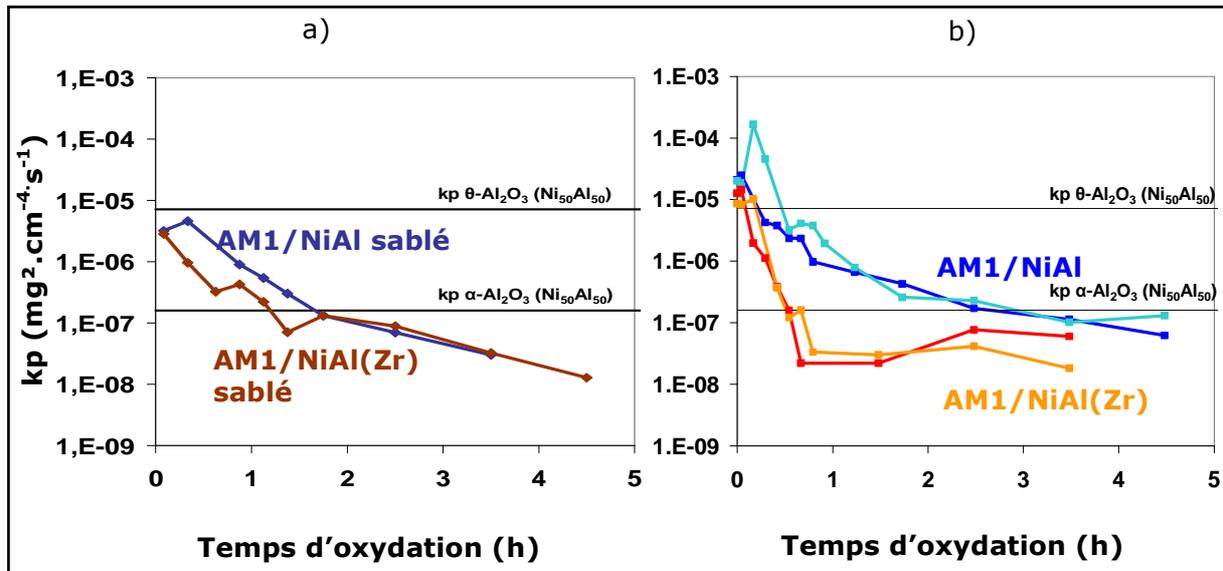


Figure 5.10 : Evolution des coefficients de croissance parabolique au cours des 5 premières heures d'oxydation à 1100°C des systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr)
a) sablés (les dix premières minutes correspondent à la phase de préoxydation sous argon)
b) bruts d'élaboration (rappel de la Figure 4.2)

Pendant les 10 premières minutes d'oxydation à 1100°C (sous argon dans le cas présent), le k_p des échantillons préalablement sablés vaut $3.10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ aussi bien pour AM1/NiAl que pour AM1/NiAl(Zr). Il s'agit d'une valeur intermédiaire entre les valeurs caractéristiques de formation d'alumine thêta et d'alumine alpha. Les k_p diminuent ensuite jusqu'à atteindre des valeurs typiques de croissance d'alumine alpha. La prise de masse finale (au bout de 96 heures) plus faible de l'échantillon dopé au zirconium peut s'expliquer par un ralentissement plus rapide de l'oxydation, durant la première heure (Figure 5.10 a). La différence dans l'évolution des cinétiques d'oxydation n'étant pas aussi marquée que dans le cas des échantillons non sablés, l'écart entre les prises de masse finales est plus faible.

Pour analyser l'influence du prétraitement de sablage/pré-oxydation sur les cinétiques d'oxydation, comparons d'abord, sur le système non dopé, les courbes obtenues avec une surface initialement sablée ou non. Les k_p durant les premiers stades d'oxydation (10 min) correspondent à une croissance d'alumine thêta pour le système non sablé, et à la croissance conjointe de thêta et d'alpha pour le système sablé. De plus, le stade stationnaire de formation d'alumine alpha est atteint plus rapidement dans le cas du système sablé. Le sablage combiné à une pré-oxydation sous argon accélère donc l'apparition d'une couche continue d'alumine alpha. Cela se traduit sur les courbes de prise de masse par un gain de masse final beaucoup plus faible sur le système sablé.

Concernant les systèmes dopés au zirconium, on observe la même influence du traitement de sablage/préoxydation sur la nature des alumines formées pendant les

premiers stades d'oxydation à 1100°C. Par contre, dans ce cas, le traitement retarde le début du stade stationnaire de formation d'alumine alpha. Comme indiqué au chapitre 4, la présence de zirconium en surface du revêtement favoriserait la germination d'alumine alpha, ce qui tend à diminuer la durée du stade transitoire. Dans le cas présent, le sablage réalisé au préalable, qui nettoie la surface aluminisée, enlève probablement du zirconium. Ainsi, l'effet de ce dopant sur la durée de la période transitoire serait amoindri.

Le calcul du coefficient de croissance parabolique de l'alumine alpha (intervalle 5-96h) a été établi à $7,5 \cdot 10^{-8}$ et $6,5 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement pour AM1/NiAl sablé et AM1/NiAl(Zr) sablé (ils étaient d'environ $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les systèmes non sablés). On peut donc dire que ni la présence de zirconium, ni le sablage suivi d'une pré-oxydation ne modifient très sensiblement la vitesse de croissance de l'alumine alpha. Par contre, en homogénéisant la surface des échantillons et en favorisant l'apparition rapide d'alumine alpha (croissance d'alpha et de thêta dès la phase de pré-oxydation), même sur l'aluminium non dopé, la combinaison sablage + pré-oxydation atténue les différences dans l'évolution des constantes paraboliques, entre les systèmes dopé et non dopé au zirconium.

Le pré-traitement avant dépôt de la barrière thermique, qui consiste en un sablage suivi d'une pré-oxydation, homogénéise la surface, accélère l'apparition de la forme alpha de l'alumine, et atténue l'influence du zirconium sur l'évolution des cinétiques d'oxydation.

5.2. Oxydations cycliques du système barrière thermique

L'étude de l'application de NiAl(Zr) au système barrière thermique, qui implique un pré-traitement particulier, a été poursuivie par l'étude du système AM1/NiAl(avec ou sans Zr)/YPSZ en oxydation cyclique. Le dépôt EB-PVD de zircone yttrée a été fait au Ceramic Coating Center, sur des pions d'oxydation non percés préalablement aluminisés avec ou sans Zr, et ayant subi le traitement post-aluminisation (1 heure à 1100°C sous vide).

5.2.1. Rappel des résultats de travaux antérieurs : comparaison des systèmes avec couche de liaison (Ni,Pt)Al et NiAl(Zr)

Des travaux antérieurs avaient permis la comparaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ [Théry, 2007]. Les durées de vie alors établies pour les deux systèmes sont similaires (250 ± 50 cycles de 1 heure à 1100°C).

Néanmoins, il a été montré que le zirconium limite la croissance de la couche d'oxyde, les épaisseurs mesurées après 200 cycles étant de 4,5 μm pour le système allié au platine et de 3 μm pour le système dopé au zirconium. Par ailleurs, il est apparu que la surface de la couche de liaison NiAl(Zr) se déforme moins que celle du (Ni,Pt)Al. La rugosité d'interface (Ra^1) de l'aluminium allié au Pt augmente de 0,8 μm (0 cycle) à 3 μm (200 cycles), tandis que celle de l'aluminium dopé au Zr ne croît que légèrement, de 0,9 (0 cycle) à 1,6 μm (200 cycles). De plus, des cavités sont présentes en surface du (Ni,Pt)Al mis à nu par des écaillages de la barrière thermique, alors qu'aucune cavité n'a été observée dans le cas de la couche de liaison NiAl(Zr). D'après P.-Y. Théry, une part importante de la déformation des couches de liaison alliées au platine serait à attribuer à la transformation martensitique de la phase β -NiAl qui débute d'autant plus tôt que le platine accélère la diffusion de l'aluminium (le revêtement s'appauvrit donc plus rapidement en Al). De plus, le platine augmentant la température de transformation martensitique (cf. §1.2.2), celle-ci se produit à chaque cycle.

Nous avons cherché à compléter cette précédente étude par une comparaison des systèmes barrière thermique avec couche de liaison dopée et non dopée au zirconium.

5.2.2. Résultats de cette étude : comparaison des systèmes avec couche de liaison NiAl et NiAl(Zr)

Pour le système barrière thermique complet, la durée de vie en cyclage thermique est atteinte lorsque l'écaillage de la barrière affecte au moins 20 % de la surface de l'échantillon. Selon ce critère, la résistance des systèmes AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ que nous avons testés (sur deux échantillons pour chaque système) à 1100°C est de l'ordre de 200 cycles (± 20 cycles). La durée de vie du système barrière thermique avec une couche de liaison dopée au zirconium est donc confirmée. Le fait que le dopage au zirconium n'entraîne pas un allongement de la durée de vie est cohérent avec le fait que la formation d'alumine alpha est volontairement forcée, dès l'élaboration du système barrière thermique, par l'application du prétraitement de sablage/préoxydation. Des analyses que nous avons effectuées par piezospectroscopie ont bien confirmé la seule présence d'alumine alpha à l'issue du dépôt EB-PVD de zircone yttrée. Ainsi, l'oxydation du système avec barrière thermique ne conduit qu'à un épaissement de la couche d'alumine alpha interfaciale, présente à l'état brut d'élaboration. On sait, d'après les conclusions du chapitre 4, qu'une réduction de la période de formation d'alumine transitoire est un point clé pour l'amélioration de l'adhérence de l'oxyde développé ultérieurement sur le revêtement métallique. L'effet du

¹ Ra : rugosité arithmétique moyenne

prétraitement opère donc favorablement, aussi bien dans le système dopé que dans celui non dopé.

La Figure 5.11 présente les faciès de rupture des échantillons AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ après décollement spontané de la barrière thermique.

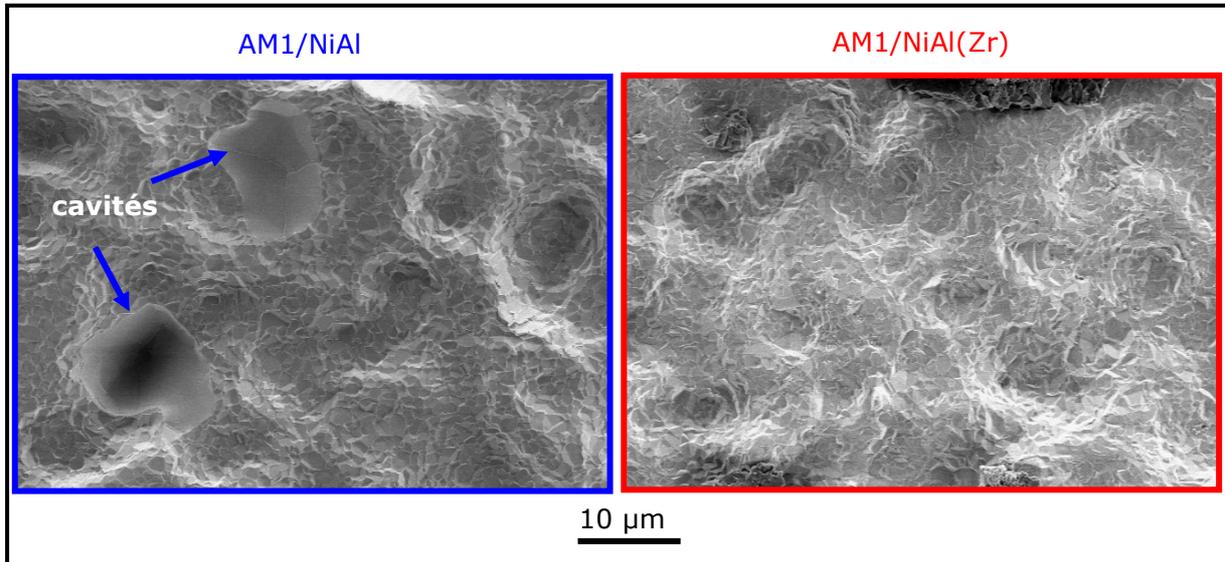


Figure 5.11 : Faciès de rupture (côté substrat) des échantillons AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ écaillés spontanément après 200 cycles d'oxydation à 1100°C, MEB-SE

Nous avons observé sur ces faciès de rupture que la surface métallique est mise à nu, la couche d'alumine étant emportée avec la couche de zircone yttrée lors de l'écaillage. De plus, l'absence de cavités entre NiAl(Zr) et l'oxyde interfacial a été confirmée. En revanche, des cavités sont visibles à l'interface NiAl/alumine. Cet état de fait peut être expliqué par deux phénomènes (l'un n'excluant pas l'autre). D'une part, l'amplification de la rugosité d'interface (exposée à la fin du § 5.2.2) génère des contraintes hors plan qui provoquent des décollements de l'oxyde, et à terme le développement de cavités. D'autre part, on peut envisager que l'écaillage de la barrière thermique, non détecté immédiatement, met à nu une surface métallique qui va s'oxyder par la suite, avec passage par une période de formation d'alumine thêta au début du premier cycle suivant l'écaillage, ce qui entraîne la formation de cavités, observables en surface après écaillage de l'oxyde au refroidissement, à l'arrêt du cyclage. La part respective de ces deux phénomènes pourrait être appréhendée en forçant l'écaillage de la barrière thermique, par des essais de flexion, avant l'écaillage spontané. Des cavités apparaissant alors sur le NiAl mis à nu, seraient sans doute liées à l'évolution de la rugosité interfaciale. Dans le cas où aucune cavité ne serait observée en surface du métal, il serait intéressant de poursuivre l'oxydation, pour voir si des cavités apparaissent bien lors de la montée en température suivante.

Nous nous sommes par ailleurs intéressés au développement de la couche d'oxyde, qui précède la rupture de l'interface. La Figure 5.12 présente l'évolution des épaisseurs d'oxyde dans les deux systèmes, dopé et non dopé, mesurées sur des coupes polies observées au MEB.

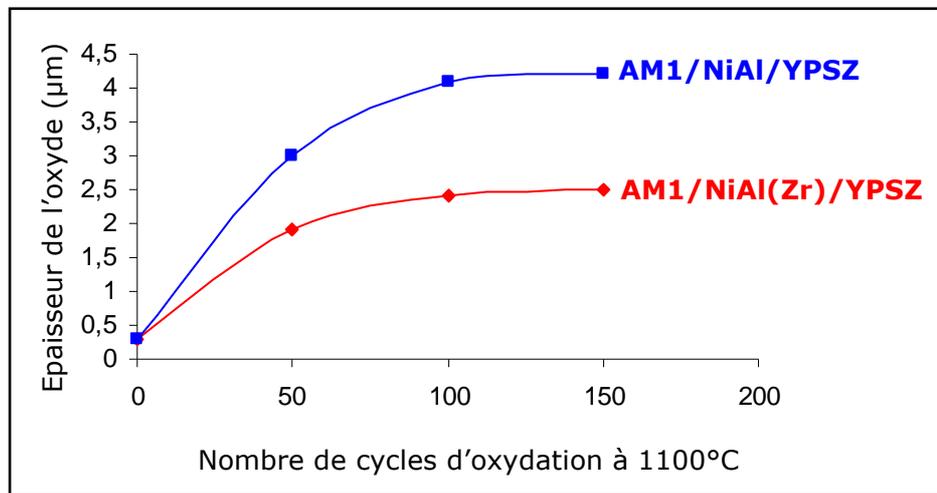


Figure 5.12 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde interfacial au cours de l'oxydation cyclique des systèmes AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

L'alumine alpha, présente à l'issue du dépôt de la barrière thermique, a une épaisseur de 0,3 µm sur les deux systèmes. Cet oxyde croît ensuite au cours des cycles d'oxydation, jusqu'à atteindre 4,2 et 2,5 µm pour AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, respectivement, après 150 cycles. Cette évolution différenciée des épaisseurs d'oxyde est surprenante. En effet, le cycle 0 correspond à un système sablé, préoxydé et revêtu de barrière thermique, à l'interface duquel s'est développée une fine couche d'alumine alpha, de même épaisseur sur le système dopé au zirconium que sur celui non dopé. Etant donné que la cinétique de croissance de cette forme d'alumine n'est pas influencée par la présence du dopant¹, on s'attendrait à ce que l'évolution au cours de l'oxydation de l'épaisseur d'oxyde interfacial soit identique dans les deux systèmes. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus restent donc inexplicables.

On remarque cependant que l'épaisseur mesurée pour le système dopé au zirconium après 150 cycles (2,5 µm) est cohérente avec celle déterminée antérieurement [Théry, 2007] au même stade d'oxydation (2,75 µm après 150 cycles à 1100°C). Précisons également que la taille des grains d'alumine (estimée à 1,2 µm à partir des empreintes relevées sur les faciès de rupture) ne semble pas modifiée par le dopant Zr.

¹ En considérant les valeurs de k_p déterminées au § 5.1.2 sur la période stationnaire de croissance d'alumine alpha sur échantillons préalablement sablés, la différence entre les épaisseurs d'oxyde des systèmes dopé et non dopé au zirconium après 150 cycles, devrait être de inférieure à 0,1 µm.

Par ailleurs, nous avons établi, à partir de coupes micrographiques observées au MEB, que la rugosité de l'interface métal/oxyde (R_a) augmente de $0,7 \mu\text{m}$ (0 cycle) à $1,6 \mu\text{m}$ (150 cycles) pour le système non dopé, et de $0,7 \mu\text{m}$ (0 cycle) à seulement $1 \mu\text{m}$ (150 cycles) pour le système dopé au zirconium. On constate donc que l'introduction de zirconium dans la couche de liaison tend à limiter la déformation de l'interface métal/oxyde. Sur l'adhérence de la couche d'oxyde interfaciale, ce phénomène peut avoir un effet bénéfique (entraînant l'absence de cavités telles que celles observées sur (Ni,Pt)Al, qui se développent lorsque les ondulations de l'interface s'amplifient) et par ailleurs un effet néfaste, puisque les contraintes dans la couche d'oxyde ne pourront alors pas être relâchées par déformation.

5.3. Synthèse des résultats obtenus en utilisant NiAl(Zr) en tant que couche de liaison de barrière thermique

Avant le dépôt EB-PVD de barrière thermique, les couches de liaison sont sablées, ce qui entraîne une dépollution de leur surface, et une homogénéisation topographique. Puis les substrats subissent une pré-oxydation, au cours de laquelle le dopant Zr, lorsqu'il est présent dans la couche de liaison, va ségréger à l'interface entre le métal et l'oxyde, où on le retrouve à la fois sous forme métallique et sous forme oxydée à des teneurs de l'ordre de 10 % d'une monocouche. Cet ordre de grandeur est cohérent avec la valeur de 15 % d'une monocouche détectée par STEM/EDS à l'interface NiAl(Zr 0,1 % at.)/alumine formée thermiquement pendant un temps plus long (200 heures à 1200°C) rapportée par Schumann *et al.* [Schumann, 1996]. D'autre part, l'extrême surface du revêtement analysée par XPS apparaît alors très enrichie en aluminium (sur-stœchiométrie en Al). Ce phénomène a déjà été observé, notamment en XPS par Frémy *et al.* dans le cas d'un monocristal β -NiAl orienté (001) oxydé à 750°C sous pression réduite [Frémy, 2002], et en spectroscopie Auger par Hou *et al.*, qui ont indiqué un enrichissement de 20 % en Al à l'interface $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ après des traitements thermiques à 950 - 1000°C sous ultravide [Hou, 2006]. Cet enrichissement en aluminium ne devrait pas être pénalisant pour les propriétés mécaniques de l'aluminium de nickel, car il est limité à quelques nanomètres. En effet, les analyses RBS des premiers micromètres du revêtement que nous avons effectuées donnent une composition $\text{Ni}_{60}\text{Al}_{40}$, cohérente avec les analyses EDX réalisées sur un échantillon brut et présentées au chapitre 2.

Nos études de cinétiques d'oxydation sur des échantillons ayant subi un sablage et une pré-oxydation sous argon ont montré qu'un tel pré-traitement accélère l'apparition de la forme alpha de l'alumine, et atténue l'influence du zirconium sur l'évolution des

cinétiques d'oxydation. Ce pré-traitement avait pour but de représenter des étapes industrielles précédant le dépôt proprement dit de la barrière thermique. Plusieurs équipes ont montré qu'une pré-oxydation plus longue (une à quelques heures), à haute température [Tolpygo, 2005] ou sous vide [Spitsberg, 2006], du système superalliage/couche de liaison permet de former une couche d'oxyde constituée uniquement d'alumine alpha avant le processus de dépôt de la barrière thermique, et améliore la résistance à l'oxydation du système barrière thermique à long terme. De plus, la combinaison de traitement mécanique (sablage) et thermique (pré-oxydation longue sous vide) provoque également la seule présence d'alumine alpha [Monceau, 2000].

Enfin, l'étude des systèmes barrière thermique complets AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique a montré que la décohésion qui conduit à la ruine du système a lieu, pour les deux systèmes, à l'interface entre l'alumine formée thermiquement et le revêtement métallique. Mais le système dopé au zirconium ne présente pas de cavités interfaciales, contrairement au système non dopé ; de plus, la couche d'oxyde développée entre NiAl(Zr) et la barrière thermique est plus fine et la rugosité interfaciale qui s'amplifie reste plus faible. Cette faible rugosité interfaciale est cohérente avec la présence de zirconium dans le revêtement et dans la couche d'oxyde. En effet, doper du NiAl avec du zirconium augmente sa résistance au fluage [Liu, 1995] ainsi que sa limite d'élasticité [Lee, 1997]. De plus, la présence d'éléments réactifs dans l'alumine augmente également sa résistance au fluage [Wakai, 1997], [Cho, 1999], [Veal, 2007]. La résistance au fluage des deux couches serait donc augmentée par la présence de Zr, conduisant ainsi à une rugosité interfaciale plus faible. L'absence de cavité est un aspect très important pour améliorer l'adhérence de l'oxyde sur le métal, et la plus faible épaisseur de l'oxyde pourrait aussi abonder en ce sens, en supposant que les contraintes qui existent au sein de la couche d'alumine soient identiques dans les deux systèmes.

Chapitre 6 : Synthèse des effets du zirconium sur le comportement en oxydation d'un système superalliage à base de nickel revêtu d'aluminiure de nickel dopé au zirconium

Dans ce chapitre, nous proposons une synthèse des effets observés du zirconium sur la résistance à l'oxydation du système AM1/NiAl(Zr), ainsi que les phénomènes pouvant les expliquer. Les possibilités d'application de l'aluminiure NiAl(Zr) au système barrière thermique pour aubes de turbine seront également discutées.

6.1. Synthèse de l'étude du NiAl(Zr) en tant que revêtement

Nous avons mis en évidence le fait que doper un revêtement NiAl obtenu par voie thermo-chimique avec du zirconium, à un taux aussi faible que 300 ppm. at., suffit pour doubler la durée de vie en cyclage thermique à 1100°C du système superalliage AM1/revêtement. Ce constat étant fait, des travaux approfondis ont été réalisés pour comprendre pourquoi l'introduction de Zr augmente considérablement l'adhérence de l'alumine formée thermiquement sur le métal : est-ce que l'effet bénéfique du zirconium porte sur le vieillissement du revêtement, sur le développement de l'oxyde formé à haute température, ou sur les propriétés de l'interface métal/oxyde en cyclage thermique ?

Pour répondre à ces questions il faut d'abord savoir comment et où le zirconium s'intègre dans le revêtement lors de son élaboration, et déterminer comment il intervient dans l'oxydation du système AM1/NiAl(Zr) en conditions de service. Plus précisément, il faut étudier sa localisation dans les différentes couches et aux interfaces.

Nous avons observé qu'à l'issue de l'aluminisation en phase vapeur du superalliage AM1 (co-dépôt de Al et Zr réalisé à 1100°C en cinq heures sous hydrogène), le zirconium est essentiellement concentré à la limite entre la zone d'interdiffusion et le revêtement en β -NiAl, mais que cette répartition évolue dès que le système est soumis à des hautes températures. Ainsi, dans un échantillon soumis à des traitements thermiques (750-900°C) dans une enceinte sous ultravide, des analyses *in situ* par XPS ont montré que le zirconium ségrège très rapidement en extrême surface du revêtement (coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$). De même, lorsque le système est exposé pendant une dizaine de minutes à une pression d'air résiduelle (sous vide secondaire) à 950°C, on retrouve (par XPS et ToF-SIMS) le zirconium ségrégué à l'interface entre le métal et la très fine couche d'oxyde formée (une centaine de nm). Des analyses élémentaires par GDMS permettant de détecter les éléments à l'état de trace (seuil de détection de l'ordre de quelques ppm massiques) ont permis d'observer comment le zirconium diffuse à travers tout le revêtement, à partir de la surface initiale du superalliage, lors de traitements thermiques prolongés - jusqu'à 25 heures - à 1100°C (sous vide secondaire). Le coefficient de diffusion de Zr dans l'épaisseur du revêtement NiAl(Zr) polycristallin, estimé à partir des profils de concentration obtenus pour des durées croissantes de traitement, est de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces profils montrent par ailleurs que le zirconium progresse aussi vers l'intérieur du système, dans toute la zone d'interdiffusion, puis dans le superalliage. En oxydation sous air à 1100°C, nous avons observé, grâce à des expériences de ToF-SIMS, que le zirconium migre jusque dans la couche d'oxyde, avec un enrichissement à sa surface, une très faible partie du zirconium restant localisée à l'interface entre le métal et l'oxyde (où il a été observé par MET).

Cette migration du zirconium à partir de l'aluminiure de nickel, vers l'interface métal/oxyde, puis dans l'oxyde et en surface de l'oxyde, est cohérente avec les observations de Pint [Pint, 1996] et Prescott *et al.* [Prescott, 1995]. Cependant, elle n'avait pas été mise en évidence jusqu'à présent dans l'ensemble du système AM1/NiAl(Zr)/alumine formée thermiquement, où le zirconium est initialement localisé à l'interface AM1/NiAl(Zr).

On peut donc dire que si l'aluminiure de nickel dopé au Zr était utilisé pour revêtir des pièces réelles, fonctionnant en service à 1100°C, le zirconium se répartirait rapidement dans tout le système, et qu'il serait donc susceptible d'agir sur tous ses constituants, que ce soit sur le revêtement, sur l'interface revêtement/oxyde ou sur l'oxyde lui-même. Ces différents aspects ont été étudiés sur des pions d'oxydation testés en cyclage thermique au laboratoire.

Action de Zr sur le revêtement

En oxydation cyclique, nous avons observé que le zirconium retarde le vieillissement du revêtement. En effet, après 500 cycles, le revêtement initialement monophasé β -NiAl non dopé, après avoir évolué vers un biphasage β -NiAl/ γ' -Ni₃Al, est devenu complètement monophasé γ -Ni, alors que le revêtement NiAl(Zr) est toujours biphasé γ' -Ni₃Al/ γ -Ni, même à l'issue d'un cyclage prolongé jusqu'à 1500 cycles. Nous avons constaté que la présence de zirconium ne change pas les compositions des différentes phases, et on n'attribue pas le retard de vieillissement du revêtement à une modification de la diffusion des éléments induite par le dopant Zr, car introduit en très faible quantité. En revanche, on peut dire que puisque des écaillages de la couche d'oxyde se produisent très tôt dans le cas du système non dopé, ce sont les phénomènes d'écaillages/réoxydations qui entraînent alors une consommation accélérée de l'aluminium du revêtement (traduit par une perte de masse de -3 mg.cm^{-2} atteinte après 500 cycles seulement, alors que cette valeur n'est atteinte qu'après 2500 cycles dans le cas du système dopé au zirconium). C'est l'adhérence renforcée de l'oxyde sur le métal dopé au zirconium qui retarde le vieillissement du revêtement. L'amélioration de la résistance en oxydation du système ne peut donc pas être expliquée par l'action du zirconium sur le revêtement en aluminiure de nickel lui-même.

Action de Zr sur l'interface métal/oxyde

L'étude de l'influence de Zr sur l'interface métal/oxyde concerne différents phénomènes qui conditionnent sa ténacité. Sont impliquées, entre autres, les liaisons chimiques mises en jeu au niveau de cette interface, sa pollution éventuelle par des éléments néfastes en terme d'adhérence, l'évolution de la rugosité liée à la déformation

du métal qui s'oxyde, ainsi que la présence de cavités susceptibles de se développer sous la couche d'oxyde.

Le renforcement de l'énergie d'adhésion de l'oxyde sur le métal par un élément réactif, évoqué notamment par Carling *et al.* [Carling, 2007], reste une hypothèse qui n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail.

Il est par ailleurs connu que la présence de soufre à l'interface métal/oxyde peut entraîner une perte d'adhérence importante [Smialek, 1991] et que les éléments réactifs l'empêcheraient de ségréger à cette interface [Smialek, 1987], [Bennett, 2006], ce qui pourrait expliquer en partie leur rôle bénéfique. Des analyses GDMS réalisées dans le cadre de cette étude après des traitements de 0, 1, 25 et 250 heures à 1100°C ont montré que du soufre était toujours présent en surface du revêtement, mais à une faible teneur (au maximum 5 ppm at.). Le dopage avec du zirconium n'empêche donc pas le soufre d'atteindre la surface du revêtement. En l'occurrence, c'est simplement parce que sa teneur reste faible que l'interface métal/oxyde n'est pas détériorée.

L'évolution de la rugosité interfaciale liée à la déformation du métal qui s'oxyde n'a pas pu être quantifiée sur les revêtements simples oxydés de manière cyclique, ce type de mesure étant faussé par les phénomènes d'écaillage/réoxydation qui modifient par endroit la topographie de l'interface. En revanche, nous avons pu effectuer cette caractérisation sur des systèmes avec barrière thermique testés en cyclage thermique. Dans ce cas, on voit que le zirconium tend à limiter la déformation de l'interface métal/oxyde, probablement en augmentant la résistance au fluage de la couche d'oxyde [Wakai, 1997], [Cho, 1999], [Veal, 2007] et de l'aluminium de nickel [Liu, 1995]. Ce phénomène est à la fois un avantage car il empêche l'apparition de cavités telles que celles observées sur le NiAl modifié par le platine [Théry, 2007], qui se développent lorsque les ondulations de l'interface s'amplifient, et un inconvénient, puisque les contraintes dans la couche d'oxyde ne peuvent alors pas être relâchées par déformation, par fluage à haute température.

Le dernier aspect pris en compte dans l'étude de l'interface métal/oxyde est la présence ou non de cavités interfaciales. Nous avons observé que de très nombreuses cavités se développent en oxydation isotherme à 850°C (liées à la formation d'alumine transitoire θ) aussi bien sur le système dopé que sur celui non dopé en zirconium. Par contre, en oxydation cyclique à 1100°C, elles n'ont été mises en évidence qu'en surface du revêtement non dopé au zirconium. Le rôle bénéfique des éléments réactifs sur les cavités interfaciales [Pint, 1998], [Choux, 2008] est donc confirmé. Leur absence sur le revêtement dopé entraîne une surface de contact entre le métal et l'oxyde plus importante, ce qui contribue à améliorer l'adhérence de ce dernier. Concernant ce type de cavités interfaciales, on peut dire que le zirconium n'empêche par leur formation dans

le domaine de température qui génère de l'alumine transitoire thêta, mais que ces cavités sont comblées lorsque l'oxydation est prolongée à plus haute température.

En conclusion, le zirconium agit donc sur l'interface métal/oxyde en limitant l'amplification de sa rugosité, et en évitant la formation de cavités au cours de l'oxydation en service.

Action de Zr sur l'oxyde développé thermiquement

L'action du zirconium sur l'oxyde développé thermiquement est représentée schématiquement sur la Figure 6.1 et expliquée à la suite.

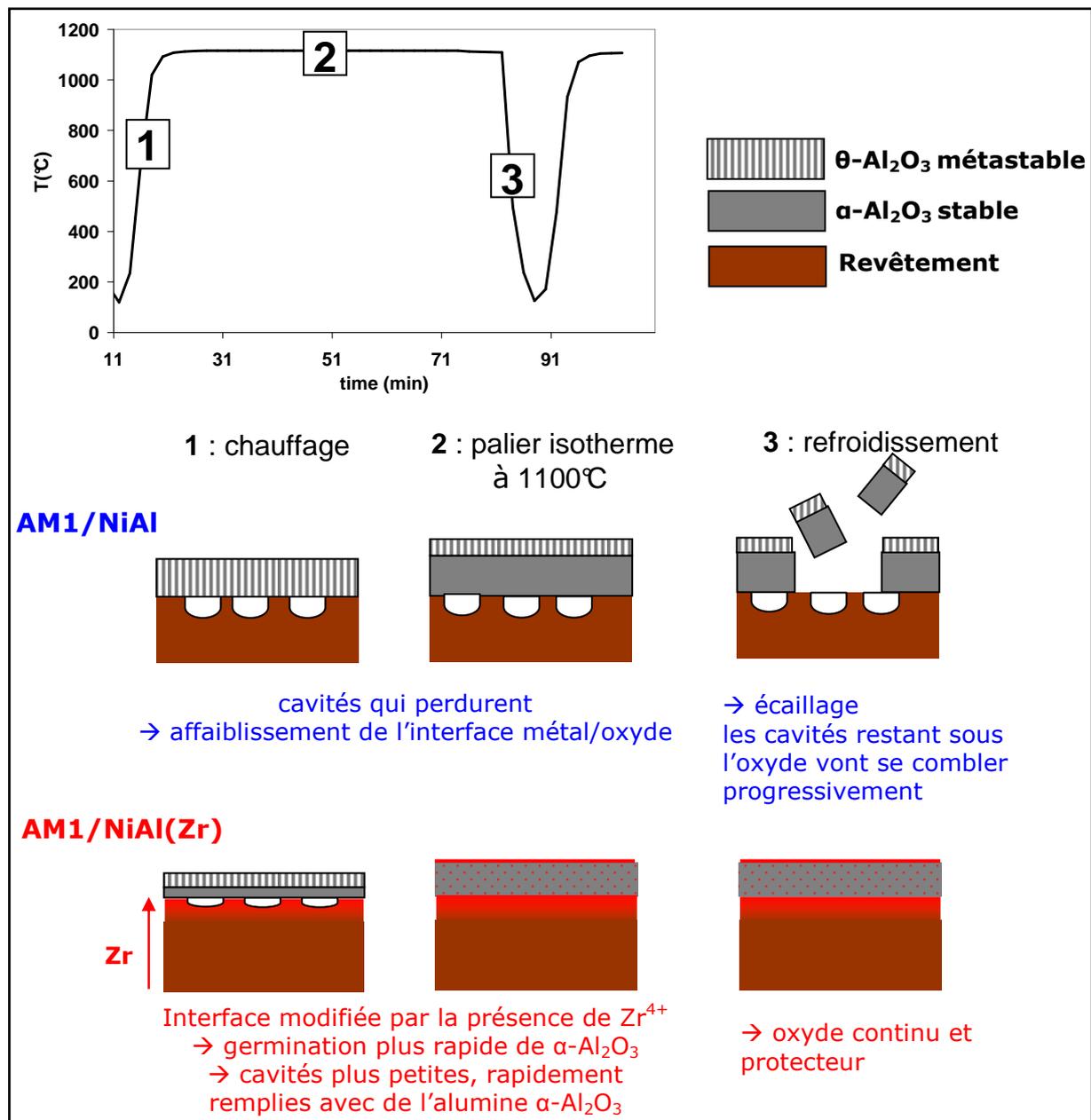


Figure 6.1 : Schéma de la formation des cavités interfaciales en oxydation cyclique à 1100°C

Lorsque le revêtement n'a pas subi de préparation de surface particulière avant d'être oxydé à 1100°C, il se forme à sa surface de l'alumine thêta, puis de l'alumine alpha. Des études d'oxydation isotherme suivie par analyses thermogravimétriques ont montré que le zirconium n'influçait ni la cinétique de croissance de l'alumine thêta ni celle de l'alumine alpha. En revanche, le zirconium ralentit la transformation de l'alumine thêta en alumine alpha, ce qui est cohérent avec des observations effectuées par Pint *et al.* sur des matériaux massifs [Pint, 1995]. Mais surtout, le zirconium réduit la période pendant laquelle l'alumine thêta se forme. Cet effet est attribué au fait que le zirconium favoriserait la nucléation de l'alumine alpha [Grabke, 1999], des relations d'épitaxie entre la zircone et l'alumine alpha étant évoquées [Trolliard, 2006]. Ainsi, il diminue l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se développe à long terme, puisque la contribution de l'alumine métastable, qui a une croissance très rapide par rapport à l'alumine stable, est amoindrie. Et surtout, le zirconium raccourcit ainsi sensiblement la période pendant laquelle les cavités liées à la croissance d'alumine transitoire peuvent se former. Cet effet du zirconium, qui intervient aux temps courts d'oxydation, a des conséquences bénéfiques sur la résistance du système à très long terme. En effet, une zone de métal mise à nu, en oxydation cyclique, par un écaillage d'oxyde survenant lors du refroidissement à la fin d'un cycle, se réoxyde dans les conditions de formation d'alumine transitoire pendant la montée en température et le début du palier à 1100°C du cycle suivant. Dans le système avec NiAl non dopé, il y a alors formation de cavités interfaciales fragilisant l'interface métal/oxyde, ce qui entraînera par la suite de nouveaux écaillages. Ces phénomènes se réitérant, l'aluminiure de nickel peut être rapidement consommé. En revanche, dans le cas du système avec NiAl dopé au zirconium, nous avons montré que des cavités peuvent certes se former, mais pendant un temps court, de sorte qu'elles sont de taille suffisamment limitée pour être rapidement comblées par l'alumine alpha, qui se développe durant le palier à 1100°C. Le contact entre le métal et l'oxyde est alors préservé, ce qui accroît la protection du métal contre l'environnement oxydant.

Ainsi, la réduction de la période pendant laquelle se forme l'alumine thêta permet d'expliquer pourquoi la durée de vie du système superalliage/revêtement, en présence de zirconium, est presque doublée.

6.2. Synthèse de l'étude du NiAl(Zr) en tant que couche de liaison de barrière thermique

Le traitement subi par les échantillons avant et pendant le dépôt de la barrière thermique conduit à un système AM1/NiAl(avec ou sans Zr)/ α -Al₂O₃/YPSZ. En effet, une couche d'alumine alpha se développe dès la phase de préchauffage du substrat, à l'interface entre le revêtement et la barrière thermique. Dans le système zirconié, on retrouve alors une partie du zirconium à l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde formée initialement (avant l'accrochage de la barrière). Nous avons montré que, dans un système superalliage/revêtement, le zirconium favorise l'apparition précoce de l'alumine alpha pendant le chauffage, ce qui explique l'absence de cavités. A plus long terme, dans un système barrière thermique complet, la présence de zirconium entraîne une diminution de l'épaisseur d'oxyde développée et une plus faible rugosité de l'interface métal/oxyde. Dans le cas des systèmes revêtus de barrière thermique, la formation d'alumine alpha étant assurée dès leur élaboration, le cyclage thermique n'entraîne que l'épaississement de cette forme stable d'oxyde ; l'influence du zirconium sur le moment où intervient la transition entre la formation d'alumine métastable et celle d'alumine stable, ne joue donc *a priori* aucun rôle dans les systèmes complets.

Des essais de cyclage thermique à 1100°C sous air ont permis d'établir que les durées de vie des systèmes avec couche de liaison dopée ou non en zirconium sont équivalentes, de l'ordre de 200 cycles. On peut en déduire que le bilan de l'influence du zirconium, d'une part sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, et d'autre part sur l'évolution de la rugosité interfaciale, n'est pas déterminant pour la résistance à l'écaillage des systèmes barrière thermique (les deux effets pouvant être antagonistes dans une approche énergétique de l'écaillage).

Des travaux antérieurs [Théry, 2007] avaient montré que les systèmes AM1/NiAl(Zr)/YPSZ et AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ testés dans les mêmes conditions (cyclage thermique à 1100°C sous air) avaient aussi la même durée de vie, de 200 cycles environ. Ainsi, il semblerait que les systèmes barrière thermique avec couche de liaison en aluminiure de nickel non modifié, modifié au platine ou dopé au zirconium résistent aussi longtemps les uns que les autres en oxydation cyclique à 1100°C (ces résultats seraient à confirmer avec des échantillons élaborés industriellement). Cependant il faut noter que, lorsque la barrière thermique s'écaille localement, les zones métalliques mises à nu s'oxydent comme les systèmes AM1/NiAl, AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr). Or nous avons vu que les aluminiures de nickel modifiés, utilisés en tant que revêtements simples doublent la durée de vie par rapport à un revêtement NiAl. Donc les systèmes complets qui intègrent les aluminiures de nickel modifiés devraient résister plus longtemps, après la perte de la protection thermique.

L'utilisation de NiAl(Zr) à la place de (Ni,Pt)Al comme revêtement ou comme couche de liaison de barrière thermique pourrait donc être très avantageuse (en terme de coût), sous réserve du maintien d'une faible teneur en soufre dans le substrat AM1, et du contrôle de cet élément néfaste, au cours des différentes phases de revêtement des pièces.

Conclusion et perspectives

L'objet des travaux présentés dans ce mémoire était d'étudier le comportement en oxydation d'un nouveau revêtement protecteur pour aubes de turbine, en aluminure de nickel dopé au zirconium, et d'appréhender son application en tant que couche de liaison dans un système barrière thermique. Pour révéler le rôle du zirconium, nous avons procédé à des comparaisons entre les systèmes impliquant le superalliage AM1, revêtu par voie thermochimique de NiAl non dopé, et de NiAl dopé au zirconium. Afin de valider les performances du nouveau revêtement NiAl(Zr), une comparaison a été effectuée entre sa durée de vie en cyclage thermique à 1100°C et celle du système industriel utilisé actuellement, comprenant un revêtement en aluminure de nickel modifié par du platine. Le revêtement dopé au zirconium permettrait de réduire les coûts par rapport au système modifié au platine.

Nous avons montré que l'aluminisation du superalliage en phase vapeur, avec utilisation de l'activateur $ZrOCl_2$, introduit le zirconium en faible quantité (300 ppm at.) dans le revêtement, qui se forme par diffusion. Nous avons observé qu'à l'état brut d'élaboration, le dopant est majoritairement localisé à la limite entre la zone d'interdiffusion, composée de NiAl et incluant différents éléments du superalliage, et le revêtement. Des analyses d'extrême surface (XPS, ToF-SIMS) et de profilométrie (GDMS) dans l'épaisseur du revêtement ont démontré que le zirconium se déplace rapidement dans tout le système, dès lors que celui-ci est porté à haute température : il migre d'une part vers l'intérieur du superalliage, et d'autre part vers la surface extérieure, jusque dans la couche d'oxyde qui se forme thermiquement. Des simulations visant à décrire les profils expérimentaux obtenus à l'issue de traitements de diffusion de durée croissante, indiquent que le coefficient de diffusion de Zr dans le revêtement à 1100°C est de l'ordre de $10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. D'autre part, des expériences de diffusion réalisées à partir d'un dépôt de Zr sur un alliage monocristallin $Ni_{57}Al_{43}$ ont établi la limite de solubilité du zirconium à 1100°C dans ce matériau modèle à 0,7 % at.

Nous avons démontré par des analyses thermogravimétriques (oxydation isotherme à 1100°C en thermobalance) qu'en condition d'oxydation en service, la ségrégation du zirconium en surface de l'aluminure de nickel modifie l'interface entre le métal et l'oxyde, et raccourcit sensiblement la période pendant laquelle se forme l'alumine métastable θ , caractérisée par une croissance cationique rapide. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène est que le zirconium favoriserait la germination de l'alumine α . Cette modification des cinétiques d'oxydation globales a

pour conséquence d'empêcher la présence à long terme de cavités à l'interface entre le métal et l'oxyde, ce qui améliore son adhérence, et de restreindre l'épaisseur de la couche d'oxyde, ce qui limite la consommation du revêtement aluminifère. L'ajout de ce dopant, qui est rapidement présent, à la fois dans le revêtement métallique qui s'oxyde, et dans la couche d'alumine formée thermiquement, entraîne par ailleurs une diminution de la rugosité interfaciale entre ces deux couches. Le bilan de ces différents effets du zirconium est une amélioration indéniable de l'adhérence de l'oxyde sur le métal, ce qui renforce son rôle protecteur. Cette étude a clairement mis en évidence le fait que l'alumine étant mieux accrochée, les écaillages suivis de réoxydations du métal mis à nu sont très nettement différés, et ils restent limités ; l'aluminium du revêtement protecteur est alors consommé moins rapidement, et de ce fait, le vieillissement de la phase beta-NiAl est retardé. Nous avons établi que le zirconium permet de doubler la durée de vie du système superalliage à base de nickel AM1 revêtu d'aluminium de nickel.

Lorsque l'aluminium de nickel, dopé ou non au zirconium, est appliqué comme couche de liaison dans un système barrière thermique, de l'alumine alpha est formée (et ce volontairement, grâce à une préparation de surface et à un prétraitement spécifiques), dès l'élaboration du système complet, entre la couche de liaison et la barrière thermique. L'influence du zirconium sur les alumines transitoires n'a donc *a priori* pas de conséquence ici, et nous avons effectivement constaté que les durées de vie en oxydation cyclique à 1100°C, des deux systèmes AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, sont équivalentes. Par contre, on peut dire que l'amélioration de la durée de vie du système AM1/NiAl(Zr) par rapport à celle du système AM1/NiAl est un avantage certain, à partir du moment où la barrière thermique s'écaille.

On peut donc conclure que le NiAl(Zr), déposé sur le superalliage à protéger par voie thermochimique en une seule étape, pourrait être utilisé de manière avantageuse pour protéger les structures chaudes, en tant que revêtement simple à la place du NiAl (durée de vie accrue), ou en tant que couche de liaison de système barrière thermique, à la place de (Ni,Pt)Al (moindre coût d'élaboration, et durée de vie satisfaisante en cas de perte de la barrière thermique).

Les résultats que nous présentons à l'issue de cette étude pourraient être complétés, en premier par des travaux visant à préciser la manière dont le zirconium se distribue entre l'intérieur des grains et les joints de grains du revêtement et de l'oxyde, ce qui nécessite de poursuivre les observations par MET et/ou d'effectuer de l'imagerie par ToF-SIMS. Une présence éventuelle de zirconium aux joints de grains serait à mettre en relation avec la modification des propriétés mécaniques des différents constituants (métal et oxyde).

Enfin, l'étude de la comparaison en oxydation cyclique des systèmes AM1/NiAl/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ mériterait d'être poursuivie. D'une part afin de mieux comprendre les phénomènes qui conduisent à la dégradation de l'interface, dans les deux systèmes, et d'autre part afin de contrôler le devenir des zones écaillées, dans les deux systèmes.

Annexes

Annexe 1 : L'aluminisation en phase vapeur

L'aluminisation est un procédé de dépôt thermochimique en phase gazeuse, qui présente l'avantage d'être non directionnel, ce qui est un atout majeur dans le traitement des aubes de turbine, qui ont une géométrie complexe.

Dans notre cas (figure A1-1), les échantillons d'AM1 sont suspendus dans un réacteur en acier inox (volume : 2,4 l) dans lequel sont disposés 3,5 kg de ciment basse activité en chrome aluminium (Al : 30% mass.) et 1,5 g d'activateur en NH_4F , HF (pour les revêtements NiAl) ou $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (pour les revêtements NiAl(Zr)). L'ensemble est introduit dans un four à 1100°C sous atmosphère d'hydrogène.

Pour une aluminisation simple, lors de la montée en température ($25^\circ\text{C}/\text{min}$) du contenu du réacteur, il y a décomposition de l'activateur NH_4F , HF en azote et acide fluorhydrique gazeux. Ce dernier attaque le ciment pour former des fluorures d'aluminium qui se dismutent sur la surface de l'échantillon et y déposent de l'aluminium.

Pour une aluminisation zirconiée, l'activateur $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ se décompose en $\text{ZrCl}_4(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$ et $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. L'acide chlorhydrique attaque l'aluminium du ciment pour former du chlorure gazeux AlCl_3 qui va se dismuter en présence de ZrCl_4 . Le zirconium et l'aluminium se déposent alors sur le superalliage (les réactions chimiques sont décrites plus bas). Durant les 5 h de traitement, l'aluminium se dépose et diffuse en direction du superalliage. Le nickel, quant à lui, diffuse du superalliage vers la zone superficielle riche en aluminium, ce qui aboutit à la formation du revêtement en aluminure de nickel $\beta\text{-NiAl}$.

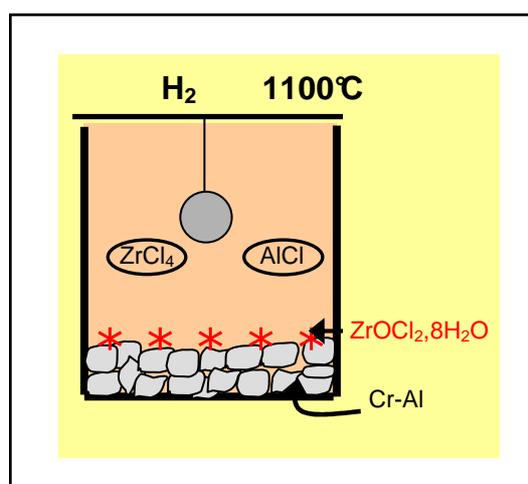


Figure A1-1 : Réacteur de cémentation (exemple de l'aluminisation zirconiée)

On obtient alors le système multicouche (figure A1-2) constitué d'un substrat en AM1, d'une zone d'interdiffusion et de l'aluminiure de nickel dopé (ou non) au zirconium d'une épaisseur de vingt micromètres environ.

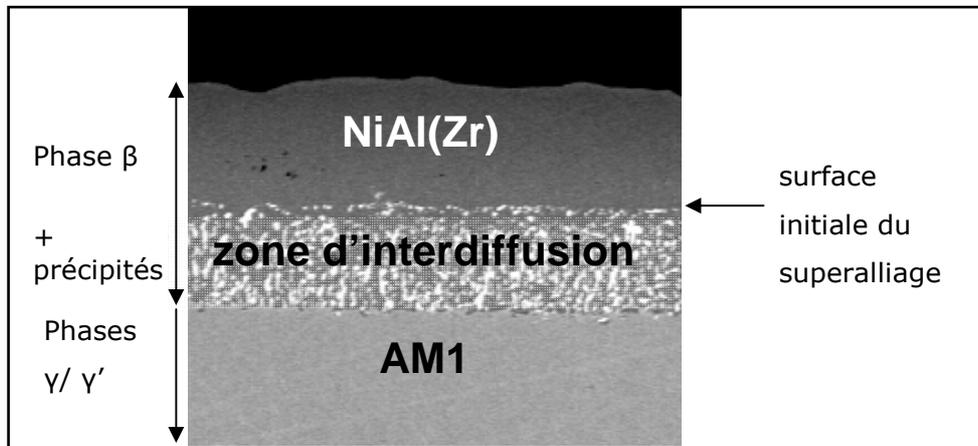
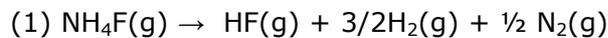


Figure A1-2 : Vue en coupe du système

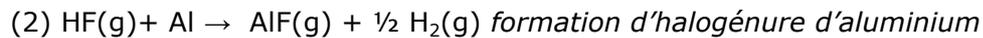
Les réactions chimiques mises en jeu durant l'aluminisation sont :

Aluminisation simple

Décomposition de l'activateur



Formation des fluorures



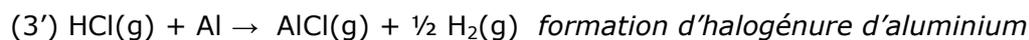
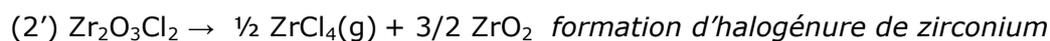
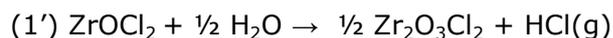
Dismutation sur la surface



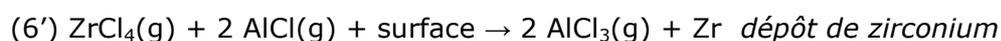
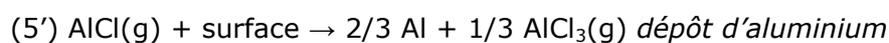
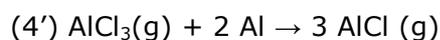
(4) $\text{AlF}(\text{g}) + \text{surface} \rightarrow 2/3 \text{Al} + 1/3 \text{AlF}_3(\text{g})$ *dépôt d'aluminium*, réaction prépondérante au niveau du superalliage lorsque l'aluminium diffuse suffisamment rapidement dans le substrat

Aluminisation zirconiée

Réactions au niveau du ciment et de l'activateur



Dismutation sur la surface



Le calcul du mélange à l'équilibre par la méthode Gibbs (minimisation de l'énergie libre par le logiciel HSC Chemistry 6™) à partir des concentrations expérimentales en activateur et ciment montre que la pression de $ZrCl_4(g)$ décroît lorsque la température augmente, tandis que celle de $AlCl$ gazeux augmente. La réaction de co-dépôt aurait donc lieu à une température intermédiaire, et se produirait lors de la montée en température, ce qui expliquerait que le Zr soit déposé en tout début d'aluminisation.

Thermodynamiquement, l'élaboration du dépôt pourrait se poursuivre jusqu'à égalisation des activités du ciment et du substrat. A 30 % mass. en Al, le ciment a une activité (à 1000°C) d'environ 10^{-1} et celle de l'AM1 (assimilé à un matériau modèle contenant uniquement Ni et Al) est de l'ordre de 10^{-5} . Le ciment étant en quantité très importante par rapport au substrat, il impose son activité (qui se trouve être la plus élevée). Cette activité de 10^{-1} aboutirait alors, toujours à 1100°C, à une composition du revêtement NiAl de l'ordre de 60 % at en Al. Dans les aluminisations réalisées dans cette étude, le temps de traitement n'est pas suffisamment long pour atteindre une telle valeur.

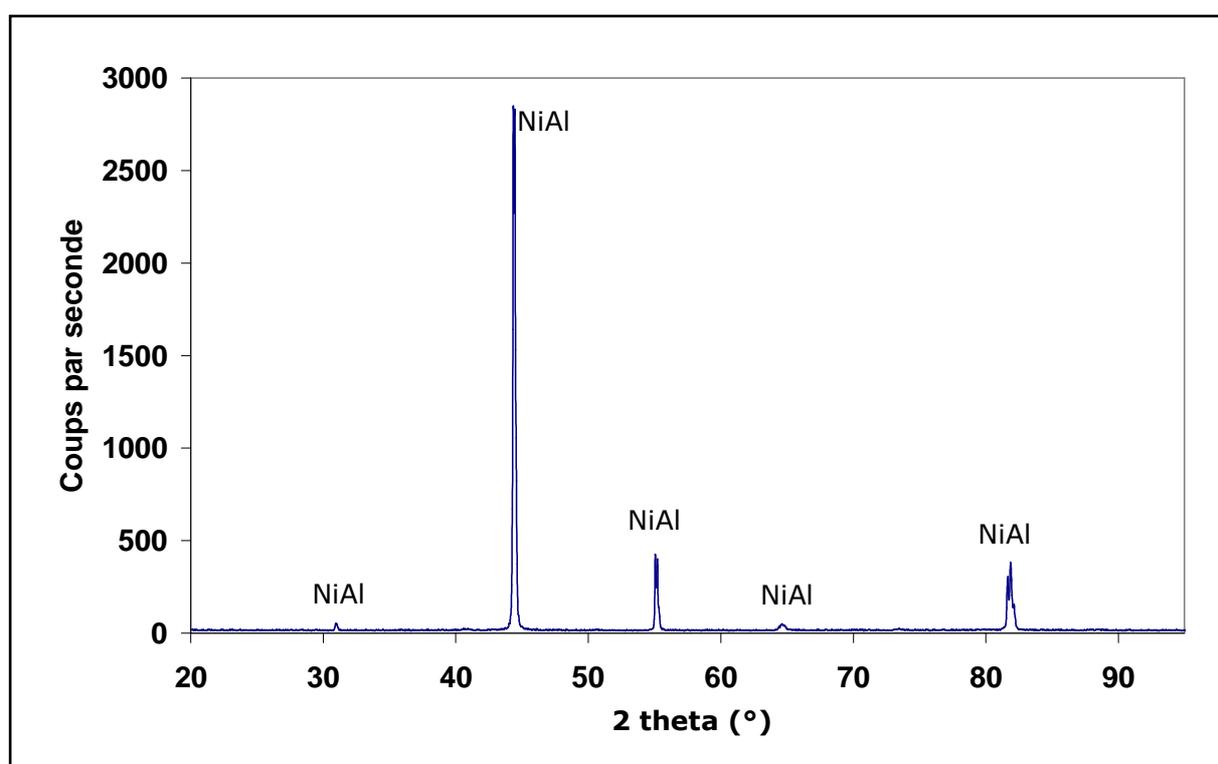
Il faut noter que les réactions de dismutation se font sur toute surface qui présente suffisamment de sites disponibles. C'est pourquoi, avant tout traitement des échantillons, des séries d'aluminisations sont réalisées à vide, sans échantillon, uniquement pour aluminiser les parois du réacteur, afin que la part d'aluminium qui se dépose sur les parois de la boîte lors du revêtement proprement dit des échantillons, soit négligeable.

Les aluminisations ont été effectuées au département DMSM de l'Onera.

Annexe 2 : Les analyses par DRX

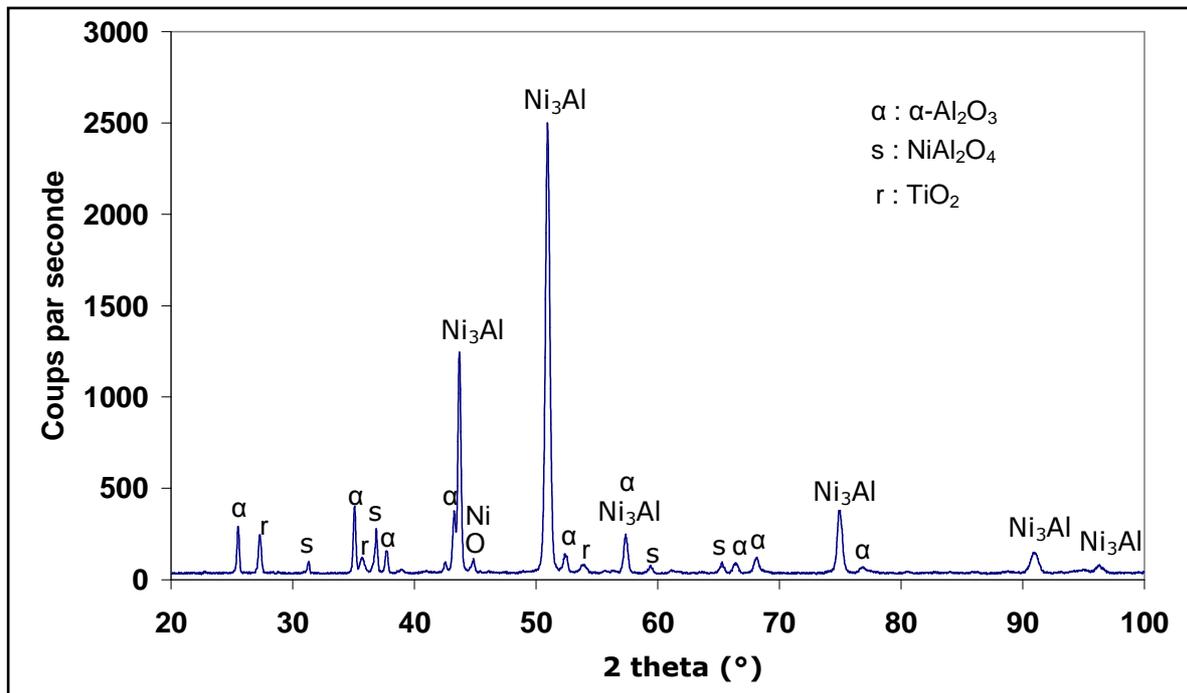
Le diffractomètre utilisé au département DMSM de l'Onera est de type PW 1710 Philips™ en montage Bragg-Brentano θ - 2θ . Le générateur de rayons X utilisé est un Philips™ Analytical PW 3830 à anticathode de cuivre excitée à 40 kV - 30 mA. Le monochromateur arrière sélectionne les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre ($\lambda = 0,154056$ nm et $\lambda = 0,154439$ nm respectivement) et supprime le rayonnement de fluorescence. Les diagrammes expérimentaux sont comparés aux fiches de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A2-1. Diagramme d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) brut d'aluminisation

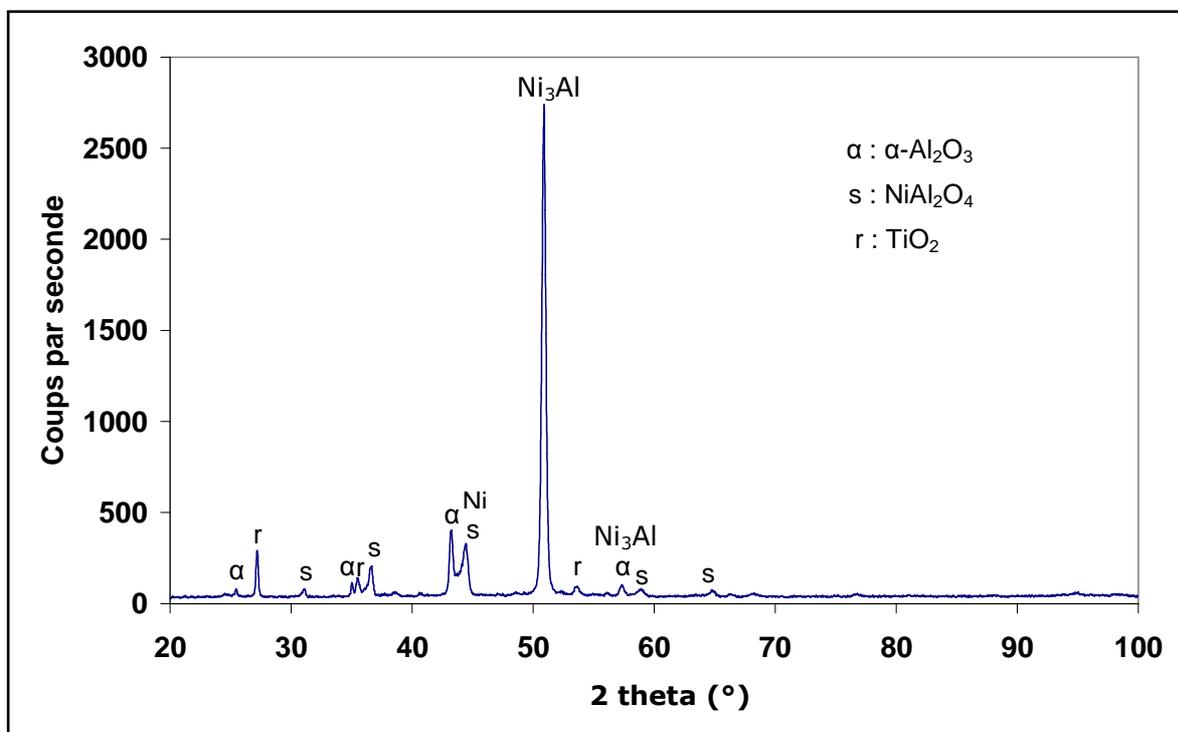


Les diagrammes des échantillons AM1/NiAl et AM1/NiAl(Zr) sont similaires, exceptés les rapports d'intensité des raies. Le fait que les intensités théoriques ne sont pas respectées, et ce de manière différente d'un échantillon à un autre, est dû à la grande taille de grains des revêtements (30 μm) qui entraîne une faible statistique.

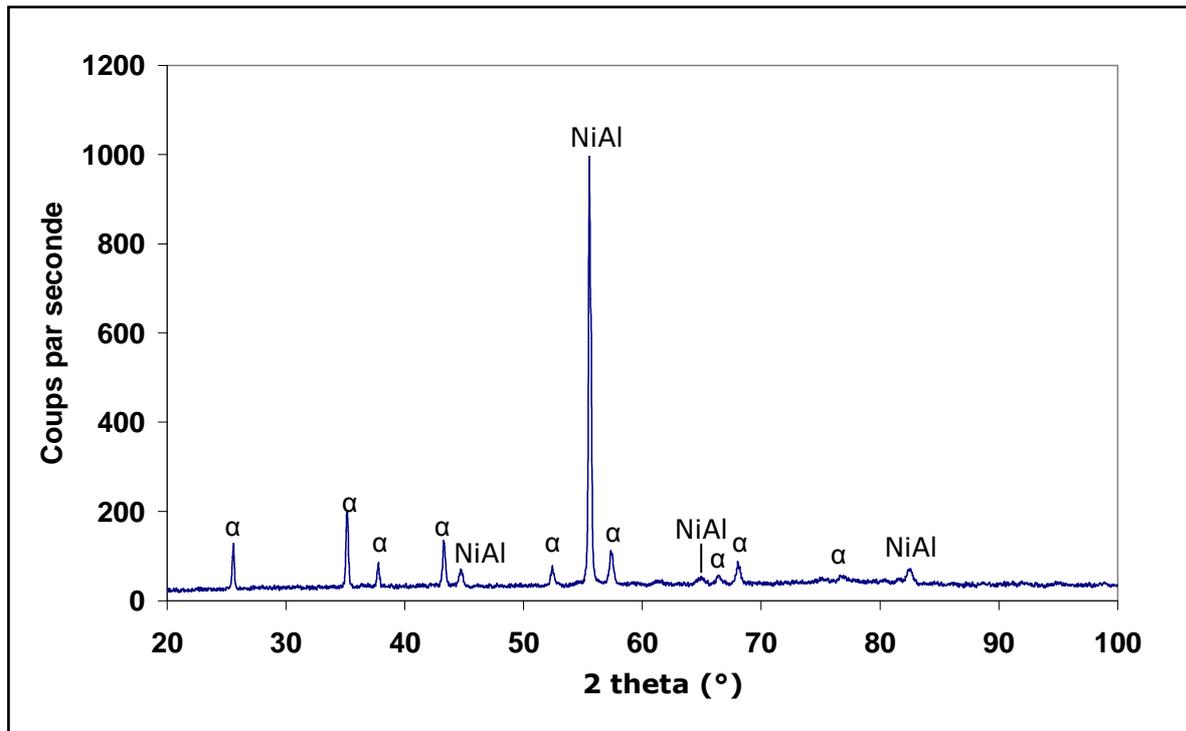
A2-2. Diagramme d'un échantillon AM1/NiAl oxydé 2550 cycles à 1100°C



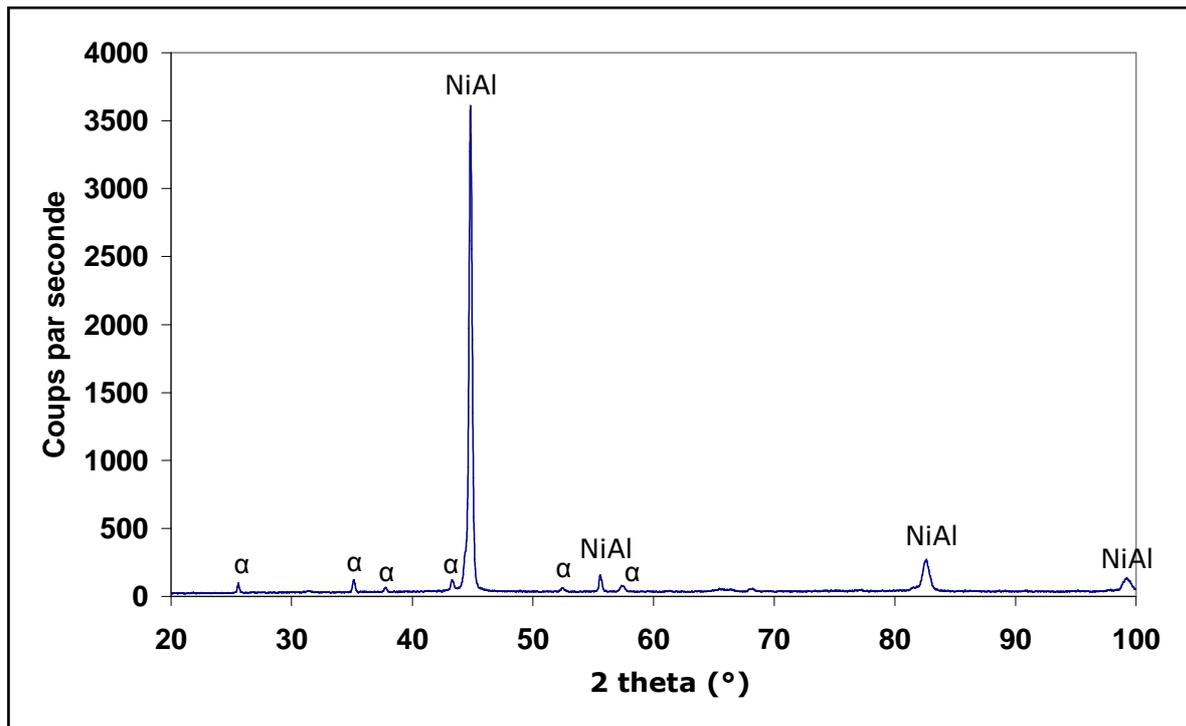
A2-3. Diagramme d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) oxydé 4150 cycles à 1100°C



A2-4. Diagramme d'un échantillon AM1/NiAl oxydé 96 h à 1100°C



A2-5. Diagramme d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) oxydé 96 h à 1100°C



Annexe 3 : La technique **GDMS** (**G**low **D**ischarge **M**ass **S**pectrometry)

La spectrométrie de masse à décharge lumineuse fournit essentiellement une mesure de la concentration de tous les éléments mineurs présents dans l'échantillon. Tous les éléments atomiques sont quantifiables, même à des concentrations très faibles. L'échantillon est porté à un potentiel négatif (- 1 kV) dans une cellule fermée et est bombardé par des ions argon (Ar^+). Les atomes sont arrachés et ionisés par échange de charge. Une partie des cations obtenus est extraite de la cellule, les autres sont attirés par l'échantillon. Les cations extraits sont accélérés, puis séparés par un analyseur magnétique et électrostatique, en fonction de leurs masses. La mesure du courant relatif à chaque masse permet de déterminer la composition de l'échantillon. Les références en courant sont réalisées à partir de matériaux de référence certifiés. Cette mesure permet de déterminer des concentrations variant entre le ppm et le pourcentage massique. L'incertitude sur la mesure est de ± 20 % mass. quels que soient l'élément atomique et sa concentration. L'imprécision est donc très importante pour les éléments majoritaires.

Les analyses peuvent être effectuées à cœur dans l'échantillon, ou en profil à partir de sa surface. Dans notre étude, nous avons effectué des analyses en profil, le cratère d'érosion couvrant alors un disque de 12 mm de diamètre environ (Figures A3.1 et A3.2).

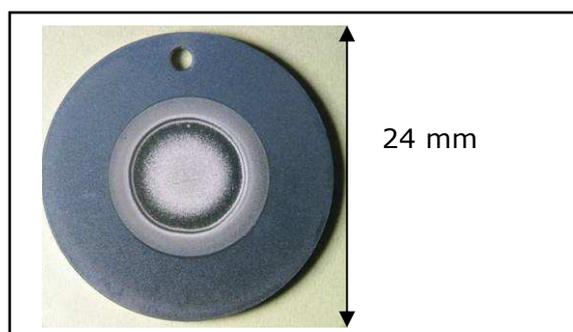


Figure A3.1 : Vue de surface du cratère GDMS

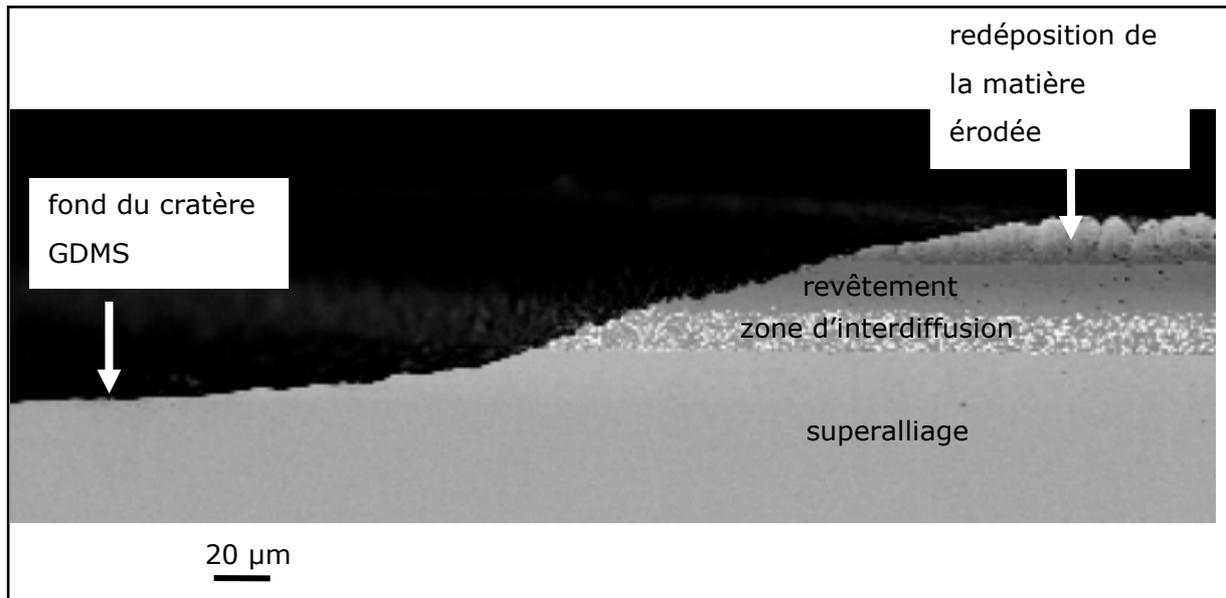


Figure A3.2 : Vue en coupe du cratère GDMS, image MEB/BSE

Un profil GDMS type est présenté sur la Figure A3.3.

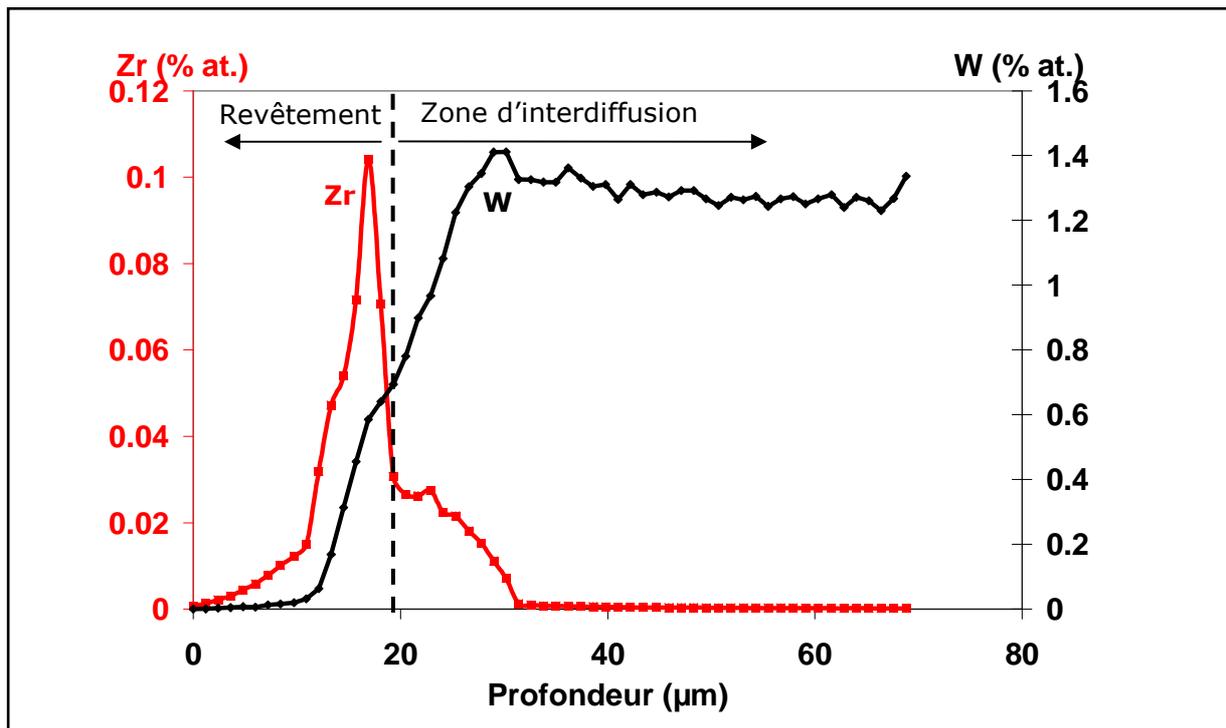


Figure A3.3 : Profil GDMS d'un échantillon AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration

Les résultats GDMS donnent la concentration des éléments en fonction du temps d'érosion. La profondeur atteinte en fonction du temps qui est ensuite calculée à partir de du temps d'érosion total, dépend de la matrice analysée. Nos systèmes ayant de forts gradients de composition, la profondeur évaluée pour les profils GDMS doit être

considérée à titre indicatif. En l'occurrence, nous utilisons le signal du tungstène (très peu soluble dans le NiAl), pour repérer la limite entre le revêtement et la zone d'interdiffusion, dans laquelle précipite cet élément d'alliage. Il est d'usage de positionner cette limite à l'abscisse correspondant à la moitié de la valeur maximale du signal de W. Mais l'épaisseur réelle du revêtement ne peut être mesurée que par observation MEB d'une coupe métallographique.

Les analyses GDMS présentées dans ce travail ont été réalisées par la société Shiva Technologies.

Annexe 4 : Les cartographies spectrales

Pour obtenir des cartographies spectrales, une image électronique MEB/BSE du champ à analyser est réalisée, puis on acquiert un spectre EDX en chaque point de cette image. On définit sur le spectre général de l'échantillon (cumulé sur tout le champ observé) des plages d'énergie correspondant à chacun des éléments présents (appelées régions d'intérêt : ROI). A partir de l'ensemble de ces données spectrales, il est possible de construire des cartes de répartition des différents éléments chimiques sur l'ensemble du champ analysé. L'amélioration significative de cette technique par rapport à l'imagerie X conventionnelle est la possibilité de déterminer *a posteriori* la composition chimique d'une zone déterminée. En effet, on peut récupérer après l'expérience les spectres relatifs à une particule donnée, et les traiter de manière quantitative. Il faut toutefois se rappeler que la poire d'analyse est toujours de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$, ce qui peut induire des « erreurs » dans l'analyse chimique quantitative de petites particules.

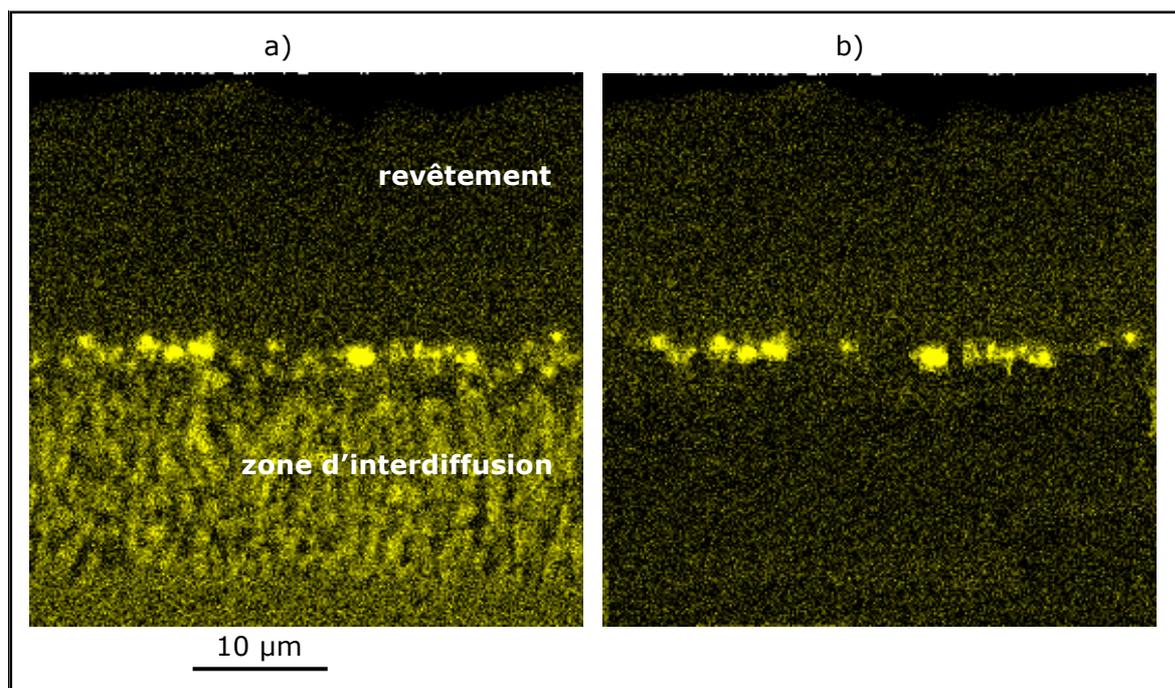


Figure A4.1 : Cartographies spectrales MEB/EDX obtenues à partir de la raie Zr L α dans le système AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration a) brute d'acquisition, b) après traitement d'image

La figure A4.1 présente des cartographies spectrales obtenues à partir de la raie Zr L α dans le système AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration. L'image de gauche est la cartographie du zirconium, brute d'acquisition, analogue à une image X conventionnelle. Lorsque l'on traite *a posteriori* les spectres EDX relatifs à chaque particule "jaune", on constate que les particules les plus intenses sont effectivement très riches en zirconium,

alors que dans les précipités de la zone d'interdiffusion, le zirconium n'est pas présent. Ces particules sont en fait riches en éléments W et Mo (figure A4.2). C'est la forte concentration de ces éléments qui rend l'intensité de leurs raies secondaires (situées dans la ROI de Zr) plus forte, avec pour résultat de faire apparaître artificiellement du zirconium dans ces précipités qui en sont dépourvus. Il faut donc être prudent pour l'interprétation des cartographies issues des données brutes. Enfin, un traitement d'image permet ensuite de ne conserver sur l'image que les particules contenant effectivement du zirconium.

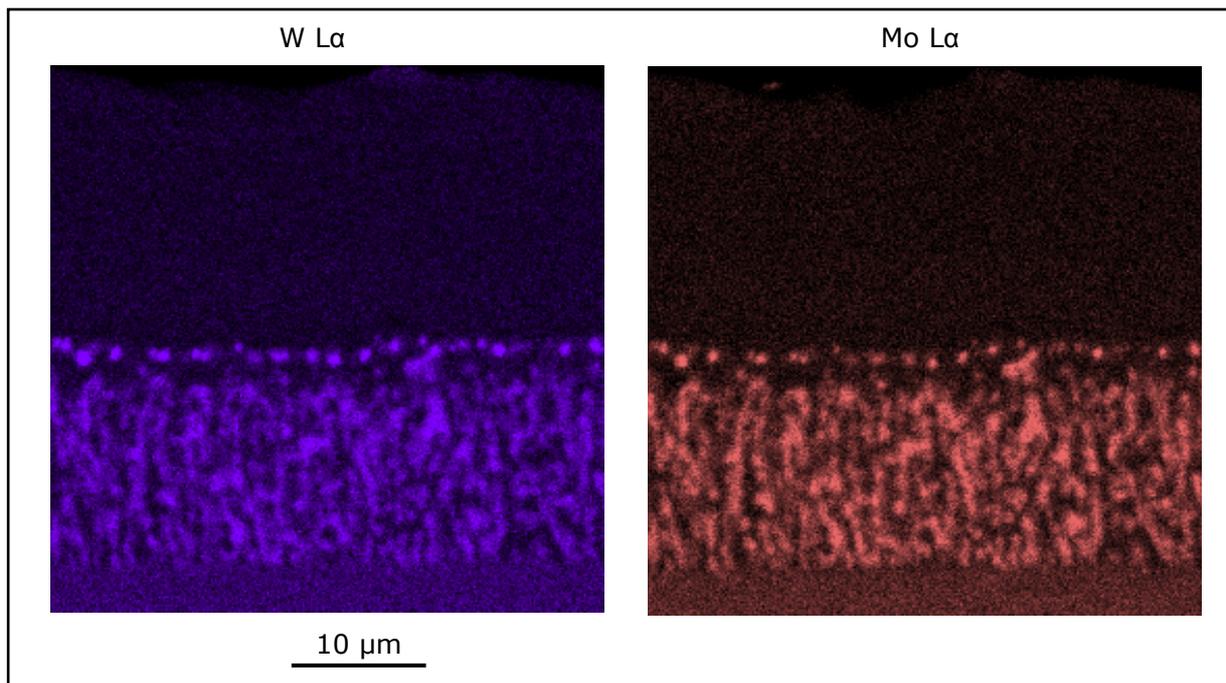


Figure A4.2 : Cartographies spectrales MEB/EDX obtenues à partir des raies W L α et Mo L α dans le système AM1/NiAl(Zr) brut d'élaboration

Les cartographies spectrales ont été effectuées au département DMSM de l'Onera.

Annexe 5 : La technique **XPS** (Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une méthode d'analyse chimique des surfaces qui permet de déterminer la composition chimique d'une surface (la profondeur analysée est de l'ordre de 10 nm), ainsi que les degrés d'oxydation des différents éléments présents. Elle a été développée dans les années 1950 par l'équipe du professeur K. Siegbahn, prix Nobel de physique en 1981.

Le principe de l'analyse XPS repose sur la photoémission (Figure A5.1). Lorsqu'un atome absorbe un photon X, il reçoit une quantité d'énergie $h\nu$ et émet un électron. L'électron émis, qui était lié à l'atome avec une énergie de liaison E_l , est éjecté avec une énergie cinétique E_c . Ces énergies sont reliées par l'équation suivante :

$$h\nu = E_c + E_l + \varphi_s \quad \text{avec } \varphi_s : \text{travail de sortie du spectromètre}$$

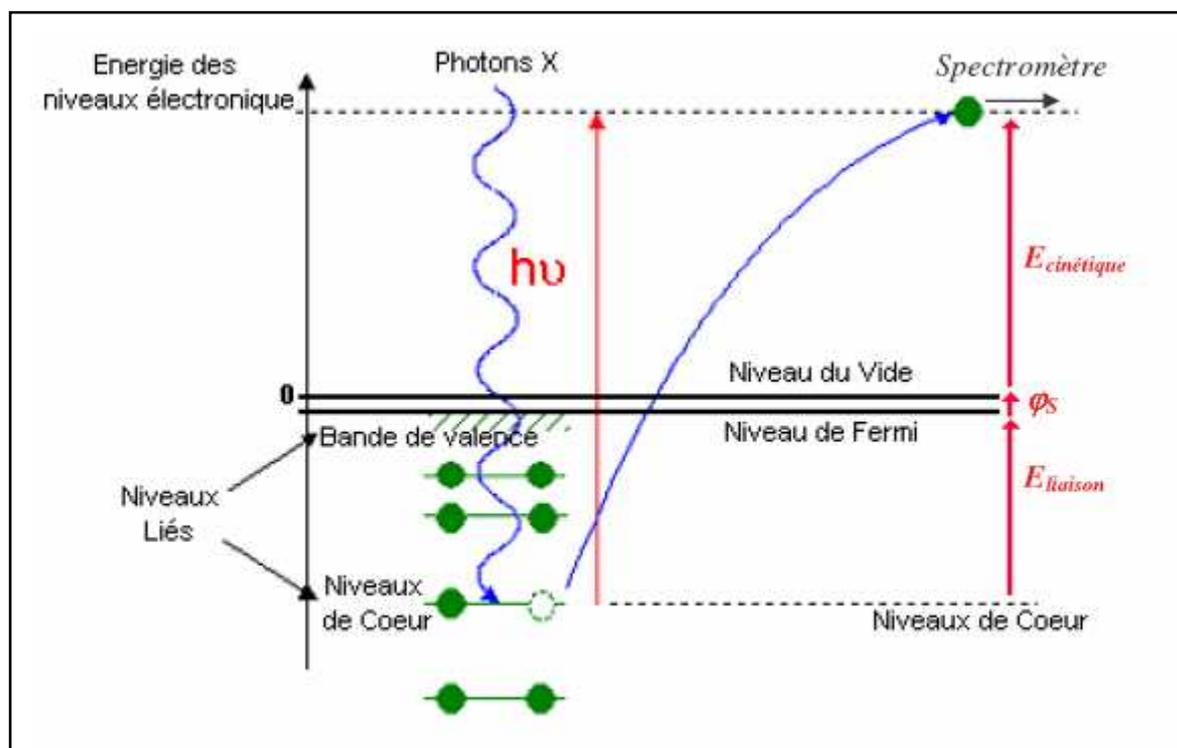


Figure A5.1 : Principe de la photoémission

L'irradiation de l'échantillon concerne quelques micromètres de profondeur mais les photoélectrons émis, qui subissent des interactions inélastiques (dont l'importance est définie par le libre parcours moyen λ de l'électron, distance moyenne parcourue par

l'électron entre deux collisions inélastiques successives), ne proviennent que des couches de surface. Le parcours des électrons dans la matière suit une loi d'absorption exponentielle et 98 % du signal proviennent d'une profondeur égale à $3 \lambda \sin\theta$, soit environ 10 nm (Figure A5.2), θ étant l'angle d'émergence, c'est-à-dire l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les électrons sont analysés. Le libre parcours moyen λ dépend de l'énergie cinétique de l'électron et de la matrice (composition chimique, densité).

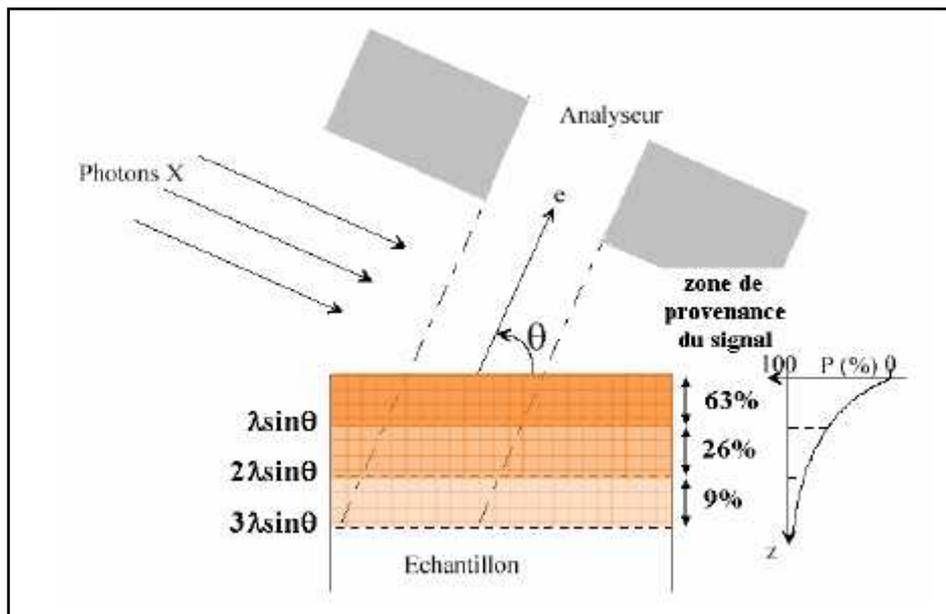


Figure A5.2 : Zone de provenance du signal en fonction de l'angle d'émergence

L'énergie de liaison E_i est caractéristique d'un niveau électronique d'un atome donné, et elle fournit également des informations sur l'environnement chimique de l'élément détecté. La source de rayons X utilisée dans cette étude est l'aluminium Al K α qui émet à 1486,6 eV. Cette énergie étant élevée, elle provoque l'émission d'électrons des niveaux de cœur des éléments. Les électrons de cœur ne participent pas directement à la liaison chimique, mais ils en ressentent les effets par le biais des interactions coulombiennes entre les différents niveaux atomiques. L'énergie de liaison des électrons de cœur est donc modifiée lors de la création d'une liaison chimique. Par conséquent, la position des pics sur un spectre XPS dépend de l'environnement chimique des éléments. Physiquement, les électrons sont comptabilisés selon leur énergie cinétique, mais le spectre enregistré représente graphiquement le nombre d'électrons (en coups par seconde) en fonction de leur énergie de liaison. Le pic centré sur l'énergie de liaison est caractéristique de l'orbitale du niveau de cœur de l'atome considéré.

L'énergie de liaison d'un niveau de cœur d'un élément peut varier de plusieurs eV, selon la liaison dans laquelle celui-ci est engagé ; elle augmente notamment avec le degré d'oxydation de l'élément concerné. La Figure A5.3 présente l'exemple du spectre de l'aluminium Al2p aux degrés d'oxydation 0 et +3.

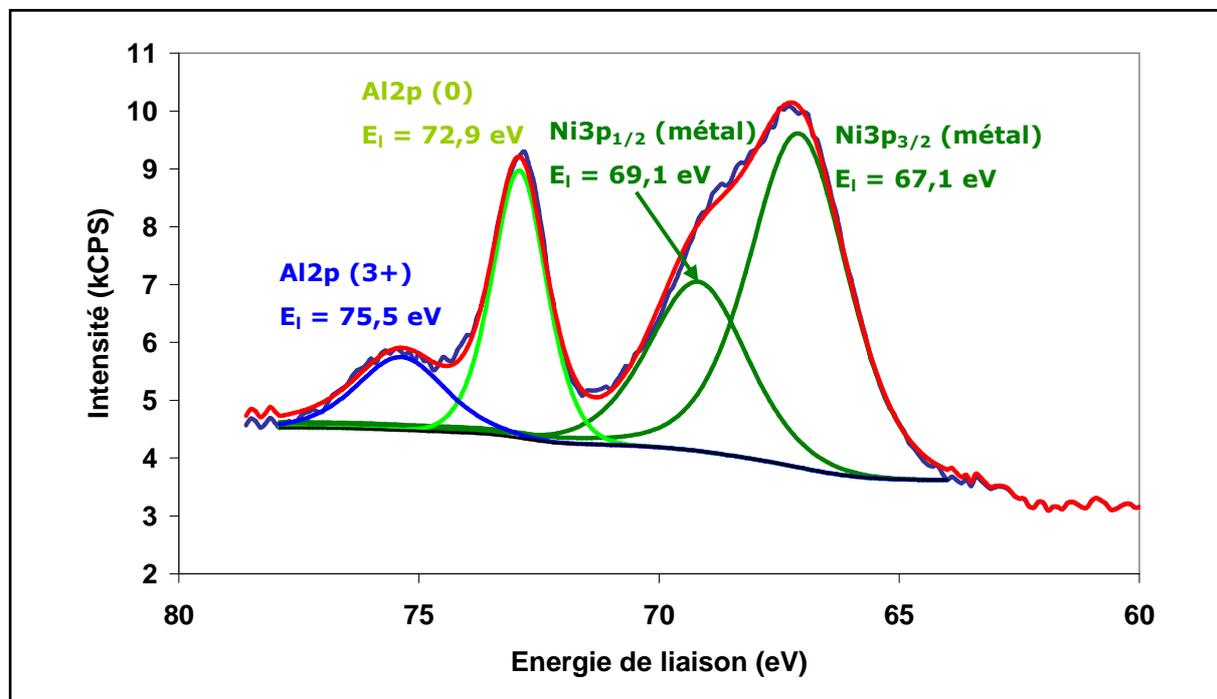


Figure A5.3 : Décomposition type d'un spectre XPS des niveaux de cœur Al2p et Ni3p (AM1/NiAl(Zr) traité 6 min à 750°C)

Le traitement d'un spectre XPS, commence par la soustraction du fond continu au signal. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de fond continu de type Shirley [Bishop, 1981]. C'est une méthode de calcul non linéaire qui considère que le bruit est maximal au maximum d'émission des photoélectrons. Après avoir enlevé le fond continu, il faut décomposer le spectre en signaux élémentaires caractéristiques de l'orbitale d'un élément chimique pour un environnement chimique donné. Pour cela, différents paramètres sont fixés, comme la largeur à mi-hauteur, la forme du pic (le rapport lorentzienne sur gaussienne est ici fixé à 50), et l'asymétrie.

La valeur de l'intensité du pic XPS peut s'exprimer grâce à la formule suivante [Briggs, 1996]:

$$I_i^j = k \times A(\theta) \times \sigma_{i,x} \times T_{i,x} \times \int_{z=0}^{\infty} D_i^j \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{i,x}^j(z) \sin \theta}\right) dz \quad (1)$$

avec :

I_i^j : intensité du signal mesuré (coups par seconde) de l'élément i contenu dans la matrice j

k : facteur de proportionnalité

$A(\theta)$: aire analysée

θ : angle entre la surface et la direction de collection des électrons dans l'analyseur

$\sigma_{i,x}$: section efficace de photoionisation du niveau de cœur x de l'élément i

$T_{i,x}$: fonction de transmission dans l'analyseur qui dépend de l'énergie cinétique de l'électron du niveau de cœur x de l'élément i ($T = \text{énergie cinétique}^{-0,54}$)

D_i^j : densité de l'élément i dans le matériau j (mol.cm^{-3})

$\lambda_{i,x}^j$: libre parcours moyen inélastique des photoélectrons du niveau de cœur x de l'élément i à travers le matériau j considéré (nm)

z : profondeur analysée (nm)

Pour pouvoir exploiter les résultats, il faut supposer un modèle représentant le matériau comme un système multicouche, et exprimer les intensités des signaux provenant des éléments de chacune de ces couches.

A5-1. Exploitation des résultats de l'étude de la ségrégation superficielle du zirconium (Chapitre 2) - Appareil XPS VG ESCALAB MarkII

La Figure A5.4 présente le modèle proposé pour exploiter les résultats de l'étude de la ségrégation superficielle du zirconium, présentée au chapitre 2. On considère un revêtement $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x$ recouvert d'une couche d'oxyde contenant de l'aluminium, du zirconium et de l'oxygène, avec, entre ces deux couches, une ségrégation de Zr métallique sous forme d'îlots. Nous noterons t la fraction de surface recouverte par des îlots de Zr.

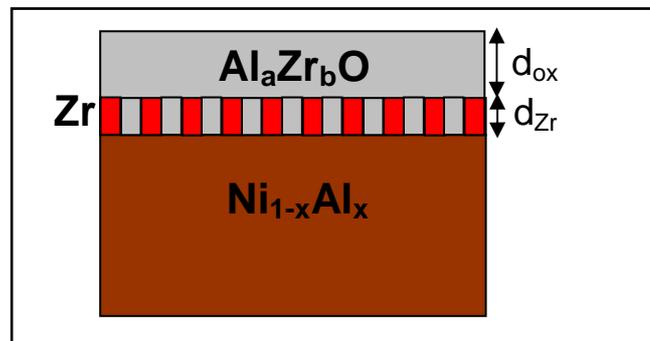


Figure A5.4 : Modèle métal/îlots de Zr métallique/oxyde

L'équation (1) est appliquée aux éléments des différentes couches.

Signaux provenant du métal NiAl :

$$\begin{aligned}
I_{Al}^{NiAl} &= t k A(\theta) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} D_{Al}^{NiAl} \lambda_{Al2p}^{NiAl} \sin \theta \underbrace{\exp\left(\frac{-d_{Zr}}{\lambda_{Al2p}^{Zr} \sin \theta}\right)}_{\text{atténuation due aux îlots de Zr}} \underbrace{\exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right)}_{\text{atténuation due à la couche d'oxyde}} \\
&+ (1-t) k A(\theta) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} D_{Al}^{NiAl} \lambda_{Al2p}^{NiAl} \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right) \\
I_{Ni}^{NiAl} &= t k A(\theta) T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} D_{Ni}^{NiAl} \lambda_{Ni3p}^{NiAl} \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{Zr}}{\lambda_{Ni3p}^{Zr} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Ni3p}^{ox} \sin \theta}\right) \\
&+ (1-t) k A(\theta) T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} D_{Ni}^{NiAl} \lambda_{Ni3p}^{NiAl} \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Ni3p}^{ox} \sin \theta}\right)
\end{aligned}$$

Signal provenant des îlots de Zr :

$$I_{Zr}^{Zr} = t k A(\theta) T_{Zr3d} \sigma_{Zr3d} D_{Zr}^{Zr} \lambda_{Zr3d}^{Zr} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Zr}}{\lambda_{Zr3d}^{Zr} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Zr3d}^{ox} \sin \theta}\right)$$

Signal provenant de Al dans la couche d'oxyde (les signaux de Zr et O dans la couche d'oxyde s'expriment de la même façon) :

$$\begin{aligned}
I_{Al}^{ox} &= t k A(\theta) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} D_{Al}^{ox} \lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al2p} \sin \theta}\right) \right] \\
&+ (1-t) k A(\theta) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} D_{Al}^{ox} \lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Al2p} \sin \theta}\right) \right]
\end{aligned}$$

soit D^{NiAl} , la densité de NiAl et D^{ox} , la densité de l'oxyde, on peut alors écrire :

$$D_{Al}^{NiAl} = x D^{NiAl} \text{ et } D_{Ni}^{NiAl} = (1-x) D^{NiAl}$$

$$D_{Al}^{ox} = a D^{ox} \text{ et } D_{Zr}^{ox} = b D^{ox}.$$

$$D^{ox} = (2/a) D^{Al2O3}$$

Dans le système d'équations considérées, il y a 6 inconnues : x (écart à la stœchiométrie du NiAl), d_{ox} , d_{Zr} (épaisseurs des différentes couches le recouvrant), t (fraction de surface recouverte par des îlots de Zr), a et b (composition de la couche d'oxyde en Al et Zr). Considérant que le Zr est sous forme d'îlots d'une monocouche, on attribue à d_{Zr} le

diamètre d'un atome de Zr (0,31 nm). De plus, la teneur en Zr oxydé dans la couche d'oxyde étant très faible, on considère dans un premier temps que la couche d'oxyde est de l'alumine, ainsi $D_{Al}^{ox} = 2D^{Al_2O_3}$. On réduit alors le nombre d'inconnues à 3 : x, d_{ox} et t.

Le rapport des signaux provenant du NiAl peut s'écrire :

$$\frac{I_{Al}^{NiAl}}{I_{Ni}^{NiAl}} = \frac{x D^{NiAl} \times \left[t T_{Al2p} \sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p}^{NiAl} \exp\left(\frac{-d_{Zr}}{\lambda_{Al2p}^{Zr} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right) + (1-t) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p}^{NiAl} \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right) \right]}{(1-x) D^{NiAl} \times \left[t T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} \lambda_{Ni3p}^{NiAl} \exp\left(\frac{-d_{Zr}}{\lambda_{Ni3p}^{Zr} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Ni3p}^{ox} \sin \theta}\right) + (1-t) T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} \lambda_{Ni3p}^{NiAl} \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Ni3p}^{ox} \sin \theta}\right) \right]}$$

On obtient ainsi x en fonction du rapport expérimental $\frac{I_{Al}^{NiAl}}{I_{Ni}^{NiAl}}$ et des inconnues t et d_{ox} .

De la même façon les rapports $\frac{I_{Zr}^{NiAl}}{I_{Zr}^{ox}}$ et $\frac{I_{Al}^{NiAl}}{I_{Al}^{ox}}$ s'expriment en fonction de x, t et d_{ox} .

On réduit donc le problème à un système de 3 équations à 3 inconnues.

On présuppose ensuite des valeurs de d_{ox} et de t, et on procède par itération jusqu'à obtenir un jeu de valeurs des inconnues qui permet de satisfaire les 3 équations.

La composition de la couche d'oxyde est, elle, obtenue grâce aux équations suivantes, où les seules inconnues sont a et b.

$$\frac{I_{Al2p}^{ox}}{I_{O1s}^{ox}} = \frac{T_{Al2p} \sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p}^{ox}}{T_{O1s} \sigma_{O1s} \lambda_{O1s}^{ox}} \times a \times \frac{t \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right) \right] + (1-t) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right) \right]}{t \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{O1s}^{ox} \sin \theta}\right) \right] + (1-t) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{O1s}^{ox} \sin \theta}\right) \right]}$$

$$\frac{I_{Zr3d}^{ox}}{I_{O1s}^{ox}} = \frac{T_{Zr3d} \sigma_{Zr3d} \lambda_{Zr3d}^{ox}}{T_{O1s} \sigma_{O1s} \lambda_{O1s}^{ox}} \times b \times \frac{t \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Zr3d}^{ox} \sin \theta}\right) \right] + (1-t) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{Zr3d}^{ox} \sin \theta}\right) \right]}{t \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{O1s}^{ox} \sin \theta}\right) \right] + (1-t) \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Zr} - d_{ox}}{\lambda_{O1s}^{ox} \sin \theta}\right) \right]}$$

Le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons est calculé par la formule de Tanuma, Powell et Penn [Tanuma, 1994] au moyen du logiciel QUASES™-IMFP-TPP2M.

Les valeurs utilisées pour les calculs sont données dans les tableaux suivants :

Tableau A5.1 : Libres parcours moyens, fonction de transmission et section efficace de photoionisation

	λ (nm)			T	σ (cm ²) [Scofield, 1976]
	NiAl	Zr	ox		
Al2p	2,396	2,894	3,281	0,0199	0,5371
Ni3p	2,396	2,894	3,281	0,0199	2,217
Zr3d		2,723	3,087	0,0208	7,04
O1s			2,417	0,0246	2,93

Tableau A5.2 : Densités des matrices

D	D ^{NiAl}	D ^{Zr}	D ^{Al2O3}
mol.cm ⁻³	0,0689	0,0711	0,0391

A5-2. Exploitation des résultats de l'étude de la localisation du zirconium après une phase de pré-oxydation (Chapitre 5) - Appareil VG ESCALAB 250

La Figure A5.5 présente le modèle utilisé pour exploiter les résultats de l'étude de la localisation du zirconium après une phase de pré-oxydation, présentée au chapitre 5. On considère un revêtement $Ni_{1-x-y}Al_xZr_y$ recouvert d'une couche de zirconium et d'une couche d'alumine.

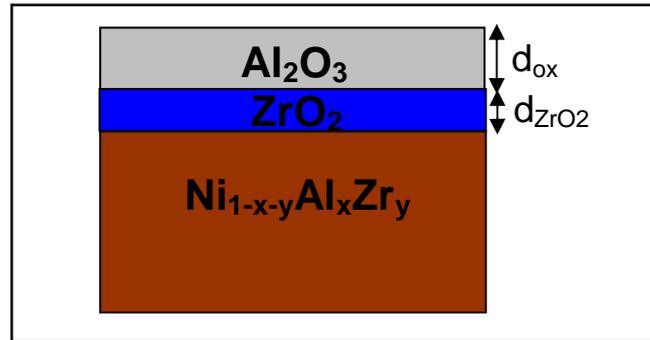


Figure A5.5 : Modèle en 3 couches métal/oxyde de zirconium/alumine

L'équation (1) est appliquée aux éléments des différentes couches.

Signaux provenant du métal noté m :

$$I_{Al}^m = t k A(\theta) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} D_{Al}^m \lambda_{Al2p}^m \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Al2p}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Al2p}^{ox} \sin \theta}\right)$$

$$I_{Ni}^m = t k A(\theta) T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} D_{Ni}^m \lambda_{Ni3p}^m \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Ni3p}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Ni3p}^{ox} \sin \theta}\right)$$

$$I_{Zr}^m = t k A(\theta) T_{Zr3d} \sigma_{Zr3d} D_{Zr}^m \lambda_{Zr3d}^m \sin \theta \exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Zr3d}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Zr3d}^{ox} \sin \theta}\right)$$

avec :

$$D_{Al}^m = x D^{NiAl} \quad D_{Zr}^m = y D^{NiAl} \quad D_{Ni}^m = (1 - x - y) D^{NiAl}$$

Signal de Zr provenant de ZrO_2 :

$$I_{Zr}^{ZrO_2} = t kA(\theta) T_{Zr3d} \sigma_{Zr3d} D_{Zr}^{ZrO_2} \lambda_{Zr3d}^{ZrO_2} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Zr3d}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \right] \exp\left(\frac{-d_{ox}}{\lambda_{Zr3d}^{ox} \sin \theta}\right)$$

avec :

$$D_{Zr}^{ZrO_2} = D^{ZrO_2}$$

Signal de Al provenant de Al_2O_3 :

$$I_{Al}^{Al_2O_3} = t kA(\theta) T_{Al2p} \sigma_{Al2p} D_{Al}^{Al_2O_3} \lambda_{Al2p}^{Al_2O_3} \sin \theta \left[1 - \exp\left(\frac{-d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Al2p}^{Al_2O_3} \sin \theta}\right) \right]$$

avec :

$$D_{Al}^{Al_2O_3} = 2D^{Al_2O_3}$$

Les rapports des différents signaux permettent d'exprimer x de 3 manières

$$x_1 = \frac{\left[\exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Ni3p}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Ni3p}^{Al_2O_3} \sin \theta}\right) \right] \times \frac{T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} \lambda_{Ni3p}^m}{T_{Al2p} \sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p}^m} \times (1-y)}{\frac{I_{Ni3p}^m}{I_{Al2p}^m} + \frac{\left[\exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Ni3p}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Ni3p}^{Al_2O_3} \sin \theta}\right) \right] \times \frac{T_{Ni3p} \sigma_{Ni3p} \lambda_{Ni3p}^m}{T_{Al2p} \sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p}^m}}$$

$$x_2 = \frac{T_{Zr3d} \sigma_{Zr3d} \lambda_{Zr3d}^m}{T_{Al2p} \sigma_{Al2p} \lambda_{Al2p}^m} \times y \times \frac{I_{Al2p}^m}{I_{Zr3d}^m} \frac{\left[\exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Zr3d}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Zr3d}^{Al_2O_3} \sin \theta}\right) \right]}{\left[\exp\left(\frac{-d_{ZrO_2}}{\lambda_{Al2p}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) \exp\left(\frac{-d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Al2p}^{Al_2O_3} \sin \theta}\right) \right]}$$

$$x_3 = \frac{\lambda_{Al2p}^{Al_2O_3} D_{Al}^{Al_2O_3}}{\lambda_{Al2p}^m D^m} \times \frac{I_{Al2p}^m}{I_{Al2p}^{Al_2O_3}} \left[\exp\left(\frac{d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Al2p}^{Al_2O_3} \sin \theta}\right) - 1 \right] \exp\left(\frac{d_{ZrO_2}}{\lambda_{Al2p}^{ZrO_2} \sin \theta}\right)$$

Ainsi, x peut s'écrire de trois façons différentes en fonction de d_{ZrO_2} , $d_{Al_2O_3}$ et y , en sachant que y s'exprime lui-même en fonction de d_{ZrO_2} par l'expression suivante.

$$y = \frac{\lambda_{Zr3d}^{ZrO_2} D_{Zr}^{ZrO_2}}{\lambda_{Zr3d}^m D^m} \times \frac{I_{Zr3d}^m}{I_{Zr3d}^{ZrO_2}} \left[\exp\left(\frac{d_{ZrO_2}}{\lambda_{Zr3d}^{ZrO_2} \sin \theta}\right) - 1 \right]$$

On présuppose ensuite des valeurs de d_{ZrO_2} et $d_{Al_2O_3}$ et on procède par itération jusqu'à obtenir un jeu de valeurs des inconnues qui permet de satisfaire les 3 équations de x .

Le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons est calculé par la formule de Tanuma, Powell et Penn [Tanuma, 1994] au moyen du logiciel QUASES™-IMFP-TPP2M

Les valeurs utilisées pour les calculs sont données dans les tableaux suivants :

Tableau A5.3 : Libres parcours moyens, fonction de transmission et section efficace de photoionisation

	λ (nm)			T	σ (cm ²) [Scofield, 1976]
	NiAl	ZrO ₂	Al ₂ O ₃		
Al2p	2,396	2,432	3,281	566,98	0,5371
Ni3p	2,396	2,432	3,281	566,98	2,217
Zr3d	2,232	2,288	3,087	590,41	7,04

Tableau A5.4 : Densités des matrices

D	D ^{NiAl}	D ^{ZrO₂}	D ^{Al₂O₃}
mol.cm ⁻³	0,0689	0,0463	0,0359

Les expériences XPS ont été effectuées au laboratoire LPCS de l'ENSCP.

Annexe 6 : Le cyclage thermique à 1100°C

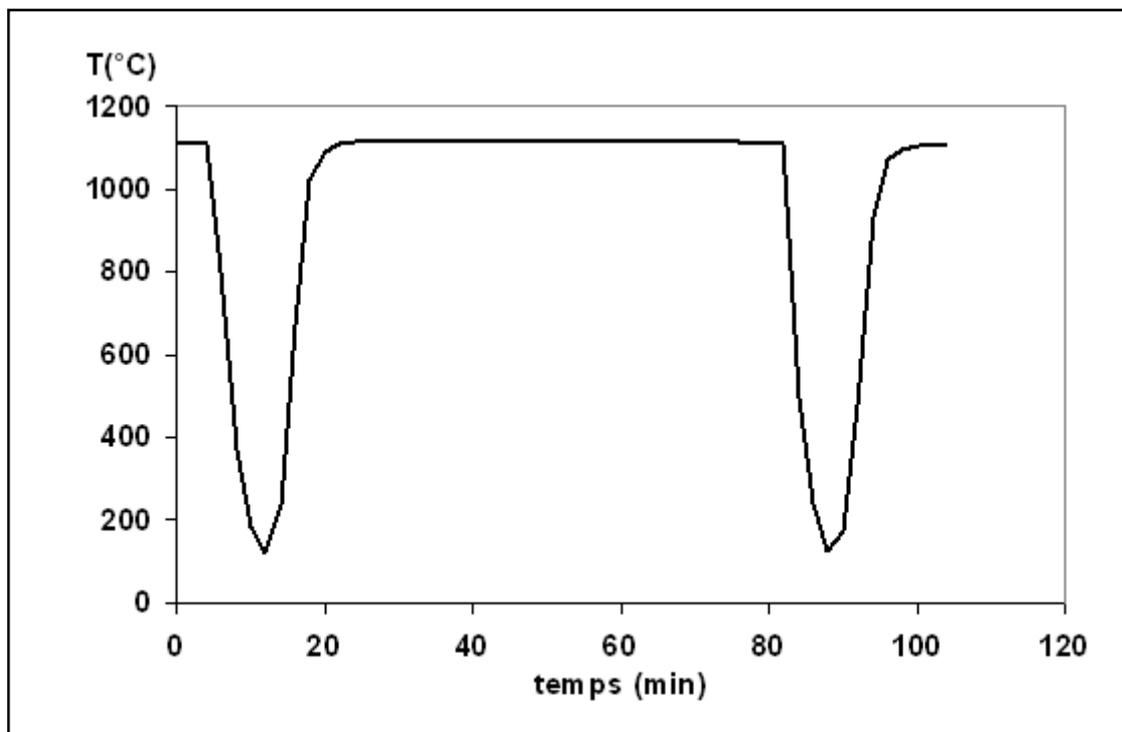


Figure A6.1 : Cycle thermique subi par les échantillons lors des essais d'oxydation cyclique réalisés à l'Onera-DMSM.

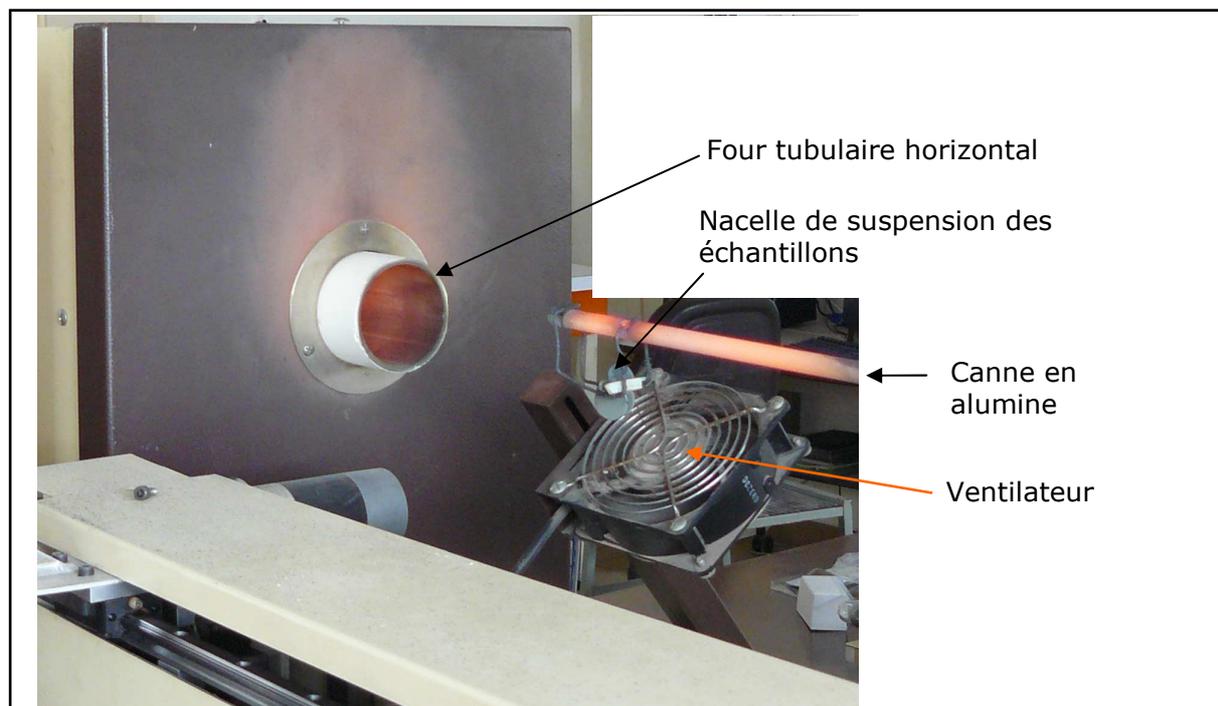


Figure A6.2 : Dispositif d'oxydation cyclique.

Annexe 7 : Influence du taux de zirconium sur la résistance en oxydation cyclique à 1100°C du système AM1/NiAl(Zr)

La Figure A7.1 présente une comparaison de la résistance en oxydation cyclique de 4 échantillons AM1/NiAl(Zr) avec une concentration en Zr du revêtement de :

0 ppm at. : NiAl

50 ppm at. : faiblement dopé

300 ppm at. : échantillon typique des travaux présentés dans ce mémoire

1000 ppm at. : fortement dopé

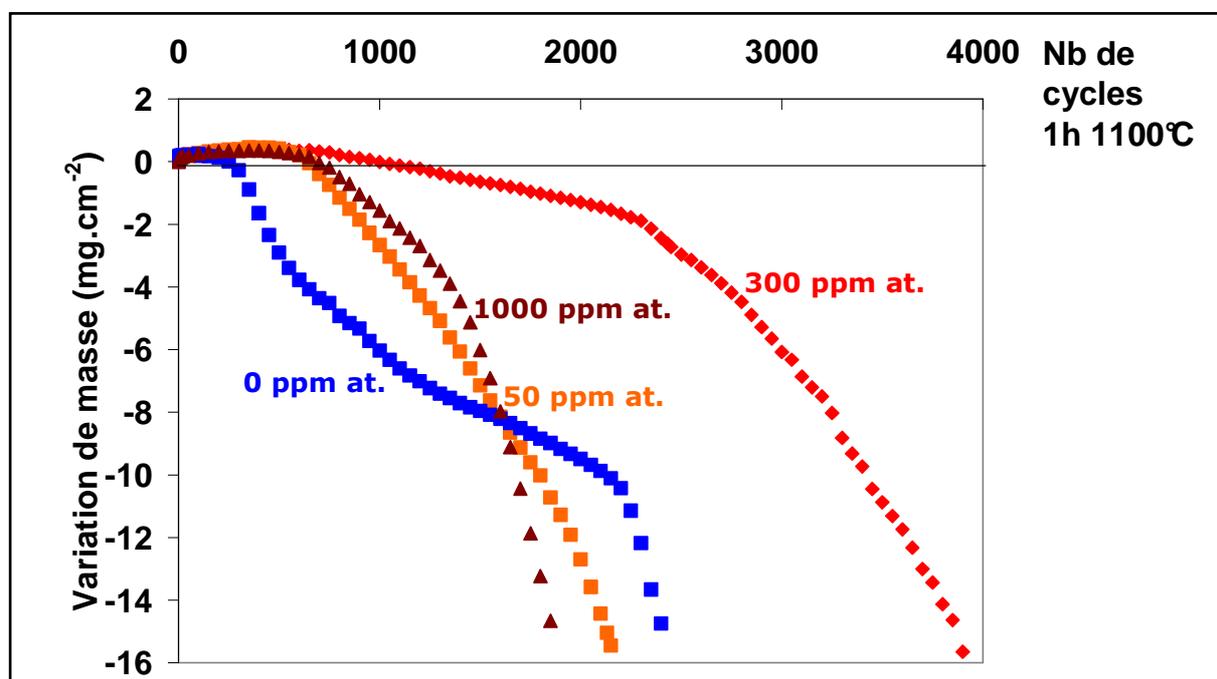


Figure A7.1 : Variation de masse d'échantillons AM1/NiAl(Zr) avec différents taux de Zr, au cours de cycles d'oxydation à 1100°C

Les échantillons fortement et faiblement dopés au zirconium présentent une résistance à l'oxydation plus proche du système non dopé que du système dopé à 300 ppm at. Il s'agit ici de premières expériences sur l'influence du taux de zirconium qui nécessiteraient des caractérisations des échantillons *post mortem* pour détecter, par exemple, une éventuelle oxydation interne dans le cas de l'échantillon fortement dopé. De plus, un travail systématique sur des teneurs intermédiaires en zirconium permettrait de préciser une gamme de tolérance.

Annexe 8 : La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie ToF-SIMS est une technique d'analyse à très haute sensibilité des éléments chimiques en extrême surface d'un matériau. Ce spectromètre (schématisé sur les figures A8-1 et A8-2) est sensible aux éléments à l'état de trace. La surface de l'échantillon est irradiée par des ions primaires lourds (Bi^+) et est pulvérisée sous forme d'ions secondaires. Les ions Bi^+ créent un plasma d'ions et la différence de potentiel entre l'échantillon et l'extracteur attire soit les ions négatifs, soit les ions positifs. La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol trie les espèces selon leur temps de vol.

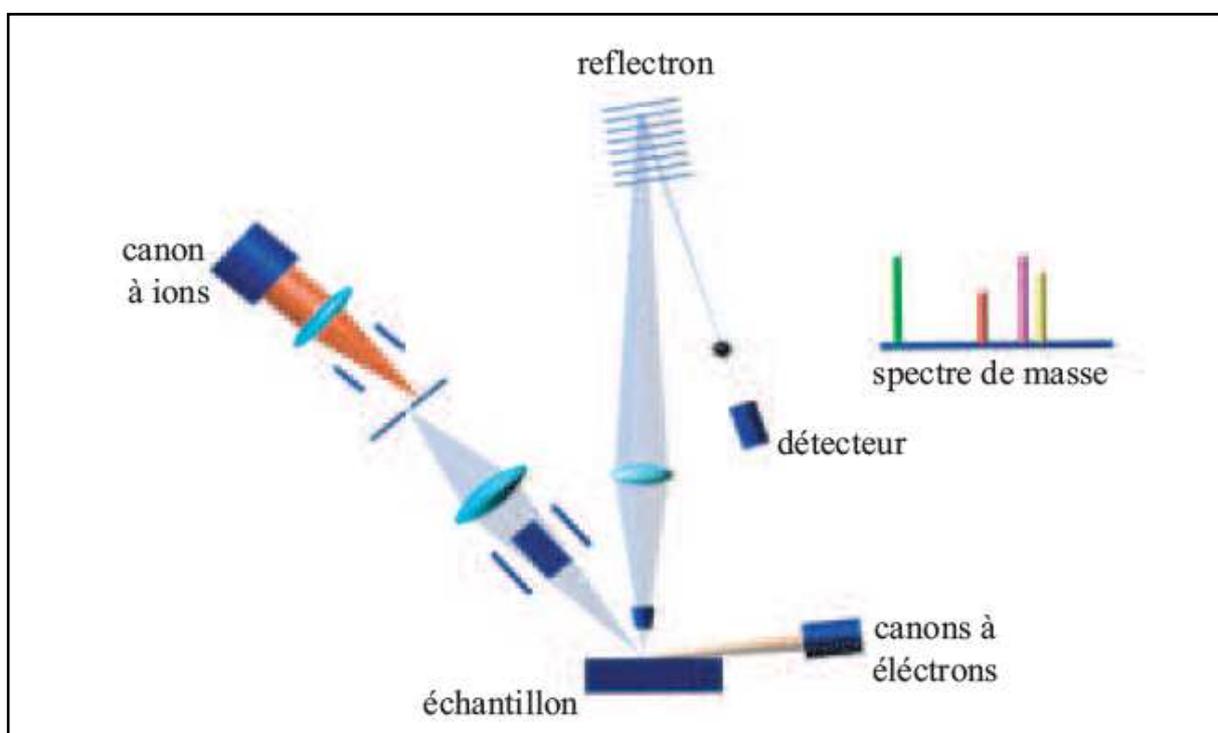


Figure A8-1 : Dispositif expérimental d'un ToF-SIMS [Benninghoven, 1994]

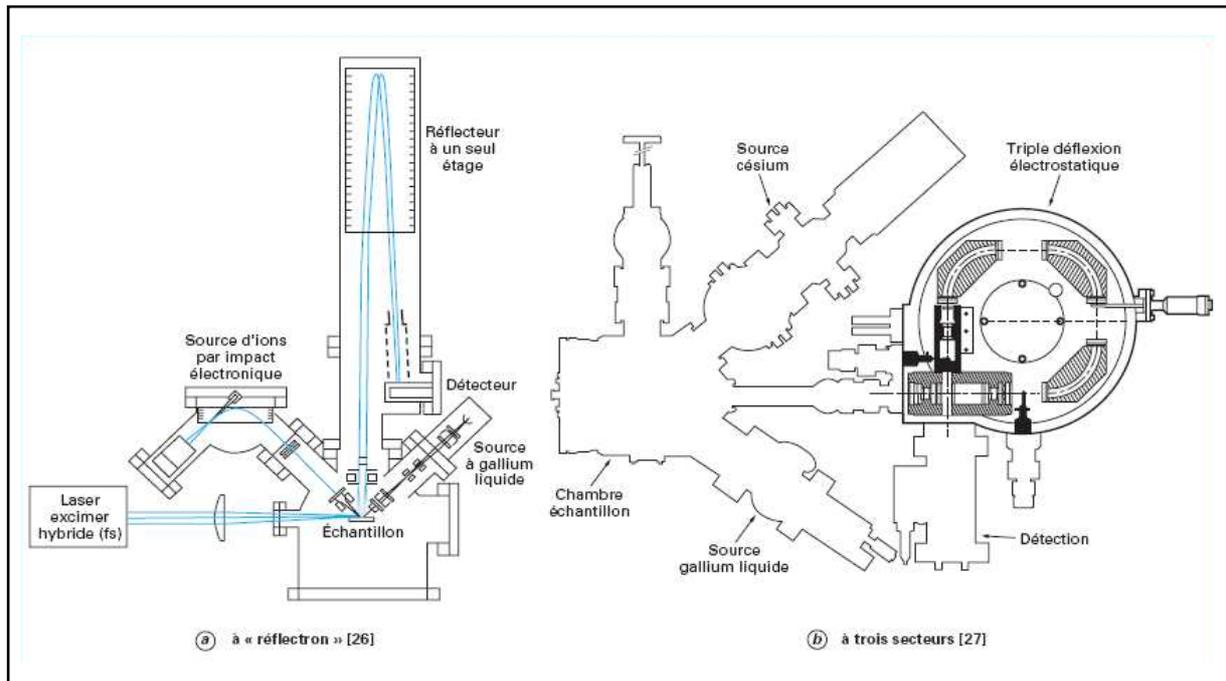


Figure A8-2 : Schéma général (trajet des ions) d'un analyseur à temps de vol [Darque-Ceretti, 1998]

Le ToF-SIMS a deux modes d'analyse. Le mode statique permet d'effectuer une analyse élémentaire ou une cartographie chimique de la surface (par balayage du faisceau d'ions primaires). Le mode dynamique permet d'effectuer des profils en profondeur, c'est-à-dire d'obtenir la répartition des différents éléments chimiques sur une certaine épaisseur. Dans ce cas, on utilise deux faisceaux d'ions. Le premier (ions Cs^+ ou O^{2+}) érode le matériau et le deuxième (ions Bi^+) est la source d'ions primaires utilisée pour l'analyse.

Le spectromètre utilisé (laboratoire LPCS, ENSCP) dans notre étude est un ToF-SIMS 5 (IonTof). Les analyses en profil ont été réalisées sous une pression de 10^{-7} Pa dans le mode HC-BUNCHED. L'acquisition des données et le post-traitement des analyses ont été faits avec le logiciel Ion-Spec.

Annexe 9 : Les analyses par piézospectroscopie

L'utilisation de la technique de piézospectroscopie faite ici repose sur la fluorescence de l'impureté chrome dans l'alumine dont le principe est représenté sur la Figure A9-1. Il existe dans le spectre optique de l'alumine α dopée en chrome un doublet de fluorescence des ions Cr^{3+} , dont les raies sont notées R1 et R2. Au cours de l'excitation, généralement par un laser Argon (longueur d'onde 514,5 nm, nombre d'onde $19\,645\text{ cm}^{-1}$), certains électrons des ions Cr^{3+} substitués dans l'alumine absorbent l'énergie du laser (transition de ${}^4\text{A}_2$ à ${}^4\text{T}_2$ du diagramme de la Figure A9-1) puis se désexcitent (non radiativement) vers un niveau métastable ${}^2\text{E}$, aux niveaux R1 et R2 situés aux longueurs d'onde 694,3 nm et 692,8 nm respectivement (nombres d'onde $14\,403,44\text{ cm}^{-1}$ et $14\,433,44\text{ cm}^{-1}$ respectivement), qui fluorescent dans le rouge. Typiquement la durée de vie de l'état métastable est de l'ordre de quelques millisecondes.

La couche d'alumine d'un système barrière thermique contient toujours des ions Cr^{3+} . En effet, le superalliage étant allié au Cr à hauteur de plusieurs % at., celui-ci diffuse lors de l'aluminisation et s'incorpore à la couche d'alumine.

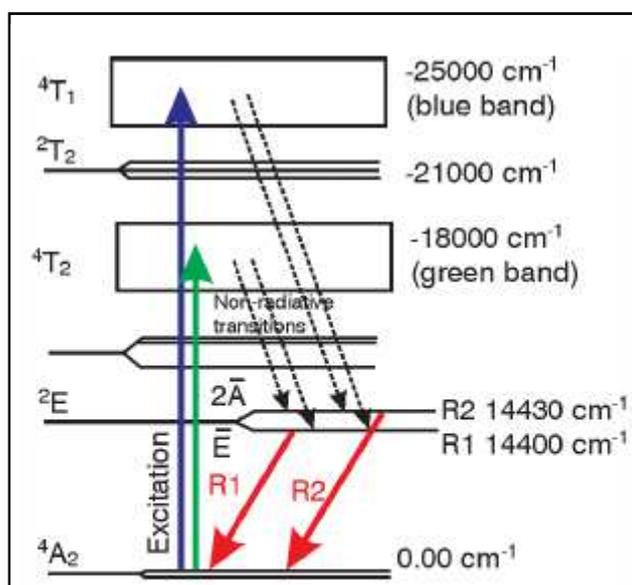


Figure A9-1 : Niveaux d'énergie dans le domaine visible du chrome dans l'alumine. L'excitation est effectuée par laser dans le bleu ou vert et la fluorescence des raies R1 et R2 se situe dans le rouge

Dans notre étude, La technique de piézospectroscopie nous a permis d'identifier les formes allotropiques d'alumine. Les pics de fluorescence du chrome dans l'alumine thêta, T1 et T2 sont facilement distinguables de ceux obtenus dans le cas de l'alumine alpha (le pic T2 est situé au nombre d'onde 14613 cm^{-1}), comme on peut le voir sur la

Figure A9-2. Précisons que le pic M (14300 cm^{-1}) correspond à du chrome dans l'alumine gamma.

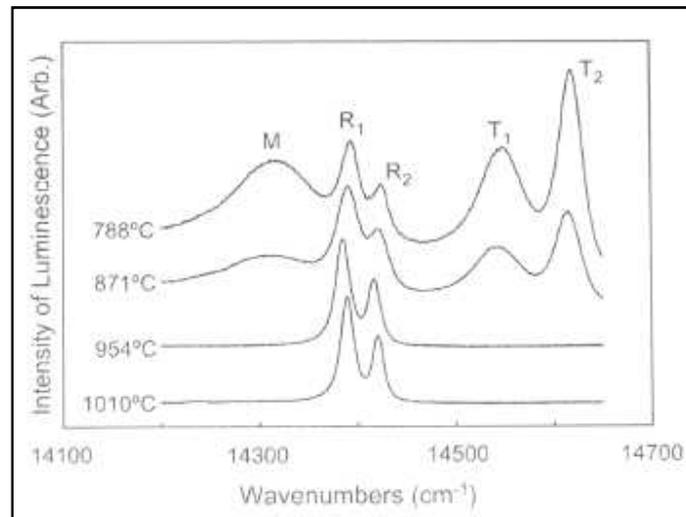


Figure A9-2 : Spectres de luminescence obtenus par piézospectroscopie sur des couches d'alumine formées en surface du superalliage CMSX-4 après une oxydation isotherme de 1000 h à différentes températures [Mu, 2004]

Le banc utilisé à l'Onera (Figure A9-3) est composé d'un laser Argon (longueur d'onde 514 nm) modulé en intensité par un modulateur acousto-optique. Le faisceau est filtré de manière à ne laisser passer que la raie du laser. Le faisceau d'excitation est ensuite conduit par l'intermédiaire d'une lentille dans une fibre composée de 7 torons, soit 1 toron central pour conduire l'excitation vers l'échantillon et 6 autres pour récupérer le signal de fluorescence. Un objectif focalise le faisceau d'excitation sur l'échantillon. La fluorescence est récupérée par la fibre et conduite vers un photomultiplicateur muni d'un filtre pour isoler les raies de fluorescence.

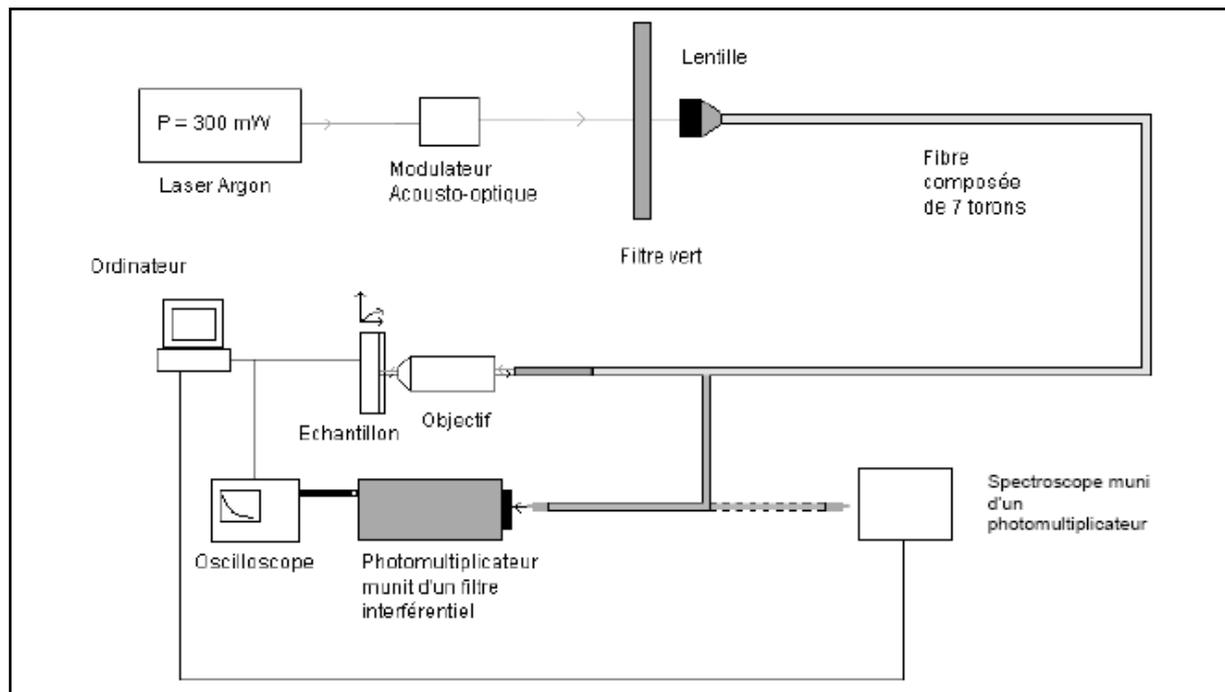


Figure A9-3 : Dispositif expérimental – Banc de mesure de l’Onera-DMSC

Annexe 10 : La spectroscopie RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy)

La spectroscopie RBS consiste à examiner la répartition énergétique d'ions He^+ très énergétiques ($\sim 2 \text{ MeV}$) rétrodiffusés par la région proche de la surface de l'échantillon et à en déduire la composition et la répartition en profondeur des éléments présents dans l'échantillon. L'analyse est directement quantitative et la limite de détection est de l'ordre de 0,1 %. La configuration la plus favorable est celle d'impuretés lourdes dans une matrice constituée d'éléments de masse plus faible.

Considérons la collision élastique entre un ion a de vitesse v_a et un noyau A au repos. Conformément à la figure A10-1, a est diffusé dans une direction faisant un angle θ avec sa direction initiale et acquiert une vitesse v'_a , tandis que A « recule » dans une direction φ avec une vitesse v'_A .

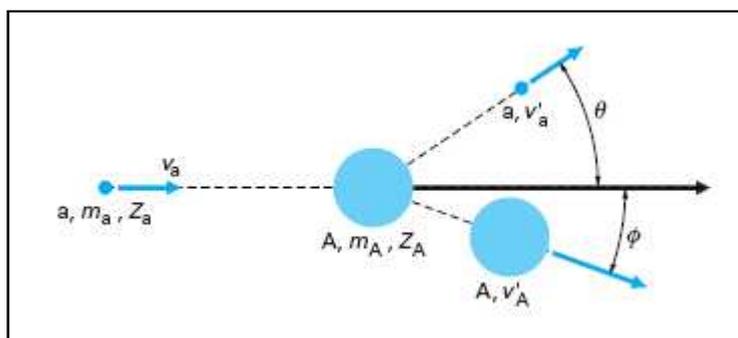


Figure A10-1 : Schéma d'une diffusion élastique [Trocellier, 2002]

La conservation de l'énergie et de l'impulsion (quantité de mouvement) lors de la collision s'exprime par le système d'équations suivant :

$$m_a v_a^2 = m_a v_a'^2 + m_A v_A'^2$$

$$m_a v_a = m_a v_a' \cos \theta + m_A v_A' \cos \varphi$$

$$0 = m_a v_a' \sin \theta - m_A v_A' \sin \varphi$$

Pour un projectile donné de masse m_a et un angle d'observation θ fixé, l'énergie des particules rétrodiffusées permet l'identification des atomes de la cible si la différence des énergies de rétrodiffusion sur ces deux atomes est suffisamment grande.

La Figure A10-2 présente un exemple de spectre RBS dans lequel l'échantillon est constitué d'un empilement de multicouches nanométriques de fer et de terbium pris entre deux couches de Si_3N_4 , le tout déposé sur un substrat de silicium.

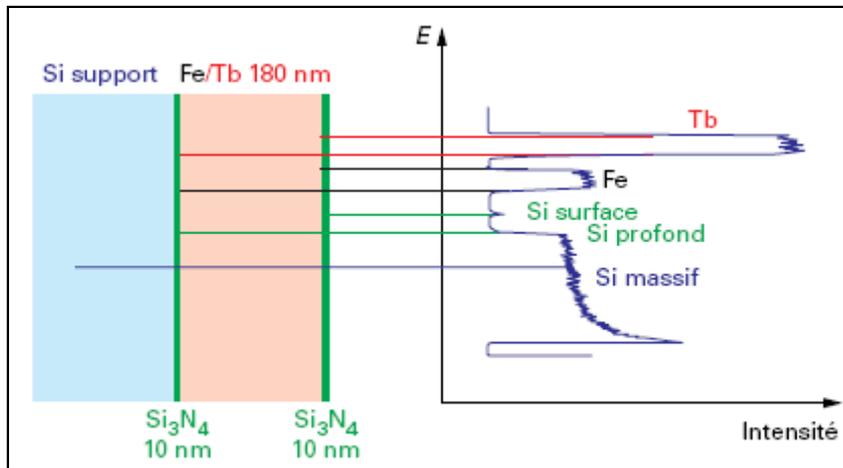


Figure A10-2 : Exemple de spectre RBS de multicouches nanométriques [Trocellier, 2002]

Le signal relatif à un élément donné occupe une plage d'énergie liée à l'épaisseur de la couche dans lequel il est présent. La partie de ce signal à plus haute énergie provient de la surface de la couche, et la partie à plus basse énergie correspond à ce même élément situé plus en profondeur.

Les expériences de RBS ont été effectuées à l'INSP, UPMC.

Références

- *A* -

[Allaverdova, 1988] N. V. Allaverdova, V. K. Portnoy, L. A. Kucherenko, A.V. Ruban, V. I. Bogdanov
Atomic distribution of alloying additions between sublattices in the intermetallic compounds Ni₃Al and NiAl. II: Microscopic calculations and X-ray diffraction analysis
 Journal of the Less-Common Metals, 141 (1988) 191.

[Anderson, 1985] A. B. Anderson, S. P. Mehandru, J. L. Smialek
Dopant Effect of Yttrium and the Growth and Adherence of Alumina on Nickel-Aluminum Alloys
 Journal of Electrochemical Society, 132 (1985) 1695.

[Antoni, 2003] L. Antoni, A. Galerie
Corrosion sèche des métaux – Mécanismes
 Techniques de l'ingénieur, 2003.

- *B* -

[Barrett, 1988] C. A. Barrett
Effect of 0.1 at.% zirconium on the cyclic oxidation resistance of β -NiAl
 Oxidation of Metals, 30 (1988) 361.

[Bennett, 2006] I. J. Bennett, W. G. Sloof
Modelling the influence of reactive elements on the work of adhesion between a thermally grown oxide and a bond coat alloy
 Materials and Corrosion, 57 (2006) 223.

[Benninghoven, 1994] A. Benninghoven
Chemical analysis of inorganic and organic surfaces and thin films by static Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS)
 Angewandte Chemie International edition in English, 33 (1994) 1023.

[Bishop, 1981] H. E. Bishop
Practical peak area measurements in X-ray photoelectron spectroscopy
 Surface and Interface Analysis, 3 (1981) 272.

[Bozzolo, 2000] G. Bozzolo, R. D. Noebe, F. Honeycy
Modelling of ternary element site substitution in NiAl
 Intermetallics, 8 (2000) 7.

[Brien, 2001] V. Brien, B. Décamps
Low cycle fatigue of a nickel based superalloy at high temperature: deformation microstructures
 Materials Science and Engineering A, 316 (2001) 18.

[Briggs, 1996] D. Briggs, M. P. Seah
Auger and X-ray photoelectron Spectroscopy
 Practical surface Analysis (2nd edition), vol.1, ed; D. Briggs, M. P. Seah, Wiley, (1996).

[Brumm, 1992] M. W. Brumm, H. J. Grabke
The oxidation behaviour of NiAl-I : Phase transformation in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys
Corrosion Science, 33 (1992) 1677.

[Brumm, 1993] 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.

- C -

[Cadoret, 2004] Y. Cadoret, M. -P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, S. Zanna
Effect of Pt Additions on the sulphur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides
Materials Science Forum, 461-464 (2004) 247.

[Cadoret, 2005] Y. Cadoret, D. Monceau, M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus
Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys
Oxidation of Metals, 64 (2005) 185.

[Cadoret, 2005A] Y. Cadoret
Effet du platine et du soufre sur l'oxydation des revêtements protecteurs β -NiAl à haute température. Applications aux barrières thermiques.
Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.

[Carling, 2007] K. M. Carling, E. A. Carter
Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the α -Al₂O₃/ β -NiAl interface
Acta Materialia, 55 (2007) 2791.

[Caron, 2003] P. Caron
Superalliages pour turbine : alliages pour aubes et pour disques
Gedepion, Perpignan, 19 et 20 juin 2003.

[Cho, 1999] J. Cho, C. M. Wang, H. M. Chan, J. M. Rickman, M. P. Harmer
Role of segregating dopants on the improved creep resistance of aluminum oxide
Acta Materialia, 47 (1999) 4197.

[Choquet, 1987] P. Choquet
Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliages Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence des éléments d'addition Y, Hf et Zr
Thèse de doctorat d'état, Université de Paris-Sud, 1987.

[Choux, 2008] C. Choux, A. J. Kulińska, S. Chevalier
High-temperature reactivity of nickel aluminide diffusion coatings
Intermetallics, 16 (2008) 1.

[Christien, 2000] F. Christien, P. Pouteau, R. Le Gall, G. Saindrenan, Y. Jaslier
Ségrégation du soufre à la surface d'un matériau multicouche. Rôle du platine dans l'écaillage des couches d'oxyde protectrices
Journal de Physique IV, 10 (2000) 173.

[Clarke, 2003] D. R. Clarke
The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide
Acta Materialia, 51 (2003) 1393.

- \mathcal{D} -

[Darque-Ceretti, 1998] E. Darque-Ceretti, H. -N. Migeon, M. Aucouturier
Émission ionique secondaire SIMS. Principes et appareillages
Techniques de l'ingénieur, 1998.

[Davidson, 1983] J. H. Davidson, A. Fredholm, T. Khan, J.-M. Théret
Single crystal nickel-base matrix alloy
Brevet FR 2557598 US4639280, année de dépôt 1983.

- \mathcal{E} -

[Evans, 2008] A. G. Evans, D. R. Clarke, C. G. Levi
The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines
Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 1405.

- \mathcal{F} -

[Frank, 2001] S. Frank, S. V. Divinski, U. S. Dervall, C. Herzig
Ni tracer diffusion in the B2-compound NiAl: Influence of temperature and composition
Acta Materialia, 49 (2001) 1399.

[Frémy, 2002] N. Frémy, V. Maurice, P. Marcus
X-ray photoelectron spectroscopy study of thin oxide layers formed on (001)-oriented β -NiAl single-crystal surfaces
Surface and Interface Analysis, 34 (2002) 519.

[Frémy, 2004] N. Frémy
Étude des premiers stades d'oxydation de NiAl(001) : croissance d'un film ultra-mince d'alumine et réactivité à la vapeur d'eau de l'oxyde formé
Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2004.

- \mathcal{G} -

[Garriga-Majo, 1999] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollocka, D.S. McPhaila, R.J. Chatera, J.F. Walk
Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys
International Journal of Inorganic Materials, 1 (1999) 325.

[Ghosh, 1993] G. Ghosh
Aluminium-Nickel-Zirconium
in Ternary Alloys, a Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams, Vol.8, ed. by G. Petzow and G. Effenberg (ASM International), VCH Publishers, Weinheim and New York (1993) 71.

[Grabke, 1999] H. J. Grabke
Oxidation of NiAl and FeAl
Intermetallics, 7 (1999) 1153.

- \mathcal{H} -

[Hancock, 1971] G. F. Hancock, B. R. McDonnell
Diffusion in the intermetallic compound NiAl
Physica Status Solidi (a), 4 (1971) 143.

[Handbook XPS]

Handbook of X-ray Photoelectrons Spectroscopy
Perkin-Elmer Corporation.

[Hao, 2004] Y. L. Hao, R. Yang, Y. Song, Y. Y. Cui, D. Li, M. Niinomi
Concentration of point defects and site occupancy behavior in ternary NiAl alloys
Materials Science and Engineering A, 365 (2004) 85.

[Hillebrecht, 1983] F. U. Hillebrecht, J. C. Fuggle, P. A. Bennet, Z. Zolnierok
Electronic structure of Ni and Pd alloys. II. X-ray photoelectron core-level spectra
Physical Review B, 27 (1983) 2179.

[Hindam, 1980] H. M. Hindam, W. W. Smeltzer
Growth and microstructure of α - Al_2O_3 on β -NiAl
Journal of Electrochemical Society, 127 (1980) 1630.

[Hou, 2005] P. Y. Hou, A. P. Paulikas, B. W. Veal
Stress development and relaxation in Al_2O_3 during early stage oxidation of β -NiAl
Materials at High Temperatures, 22 535.

[Hou, 2006] P. Y. Hou, K. F. McCarty
Surface and interface segregation in β -NiAl with and without Pt addition
Scripta Materiala, 54 (2006) 937.

[Hou, 2008] P. Y. Hou
Segregation phenomena at thermally grown Al_2O_3 /alloy interfaces
Annual Review of Materials Research, 38 (2008) 275.

- J -

[Jayaram, 1994] R. Jayaram, M. K. Miller
Influence of dislocation-solute interactions on the mechanical properties of zirconium-doped NiAl
Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston, USA, 28/11-9/12/1994.

[Jayaram, 1995] R. Jayaram, M. K. Miller
Direct observation of zirconium segregation to dislocations and grain boundaries in NiAl
Scripta Metallurgica et Materiala, 33 (1995) 19.

- K -

[Kainuma, 1996] R. Kainuma, H. Ohtani, K. Ishida
Effect of alloying elements on martensitic transformation in the binary NiAl(β) phase alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 27A (1996) 2445.

[Klokholm, 1987] E. Klokholm
Delamination and fracture of thin films
IBM Journal of Research and Development, 31 (1987) 585.

- L -

[Larson, 2000] D.J. Larson, M.K. Miller
Atom probe field-ion microscopy characterization of nickel and titanium aluminides
Materials Characterization, 44 (2000) 159.

- [Lartigue-Korinek, 2002] S. Lartigue-Korinek, C. Carry, L. Priester
Multiscale aspects of the influence of yttrium on microstructure, sintering and creep of alumina
Journal of the European Ceramic Society, 22 (2002) 1525.
- [Lee, 1997] Sanboh Lee, J. C. M. Li, C. T. Liu
Pinning of dislocations by solutes in NiAl
Materials Science and Engineering A, 239-240 (1997) 808.
- [Lipkin, 1997] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe
Stress Development in Alumina Scales Formed upon Oxidation of (111) NiAl Single Crystals
Corrosion Science, 39 (1997) 231.
- [Liu, 1995] C. T. Liu, J. A. Horton, Jr.
Effect of refractory alloying additions on mechanical properties of near-stoichiometric NiAl
Materials Science and Engineering A, 192/193 (1995) 170.
- [Liu, 2007] G. Liu, M. Li, M. Zhu, Y. Zhou
Transient of alumina oxide scale on β -NiAl coated on M38G alloy at 950°C
Intermetallics, 15 (2007) 1285.
- [Lutze-Birk, 1975] A. Lutze-Birk, H. Jacobi
Diffusion of ^{114m}In in NiAl
Scripta Metallurgica 9 (1975) 761.
- \mathcal{M} -
- [Massalski, 1990]
Al-Ni Phase Diagram
in Binary alloy phase diagrams, ed. by B. Massalki, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, 2nd ed., Vol.1 (1190) 183.
- [McCune, 1986] R. C. McCune, W. T. Donlon, R. C. Ku
Yttrium segregation and YAG precipitation at surfaces of yttrium-doped α -Al₂O₃
Journal of the American Ceramic Society, 69 (1986) C196–C199.
- [Monceau, 1998] D. Monceau, B. Pieraggi
Determination of parabolic rate constants from a local analysis of mass-gain curves
Oxidations of metals, 50 (1998) 477.
- [Monceau, 2000] D. Monceau, A. Boudot-Miquet, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malié, F. Crabos, B. Pieraggi
Oxydation et protection des matériaux pour sous-couches (NiAlPd, NiAlPt, NiCoCrAlYTa, CoNiCrAlY) de barrières thermiques
Journal de Physique IV, 10 (2000) 167.
- [Mu, 2004] N. Mu, J. Liu, J.W. Byeon, Y.H. Sohn, Y.L. Nava
Long-Term Oxidation and Phase Transformations in Aluminized CMSX-4 Superalloys
Surface and Coatings Technology, 188-189 (2004) 27.

- *N* -

- [Nishino, 1996] Y. Nishino, A. R. Krauss, Y. Lin, D. M. Gruen
Initial oxidation of zirconium and Zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature
Journal of Nuclear Materials, 228 (1996) 346.
- [Niu, 1993] Y. Niu, W.T. Wu, D.H. Boone, J.S. Smith, J.Q. Zhang
Oxidation Behavior of Simple and Pt-Modified Aluminide Coatings on IN378 at 1100°C
Journal de Physique IV, 03 (1993) 511.
- [Nylund, 1994] A. Nylund, I. Olefjord
Surface analysis of oxidized aluminium. 1. Hydration of Al₂O₃ and decomposition of Al(OH)₃ in a vacuum as studied by ESCA
Surface and Interface Analysis, 21 (1994) 283.

- *P* -

- [Paul, 2005] A. Paul, A. A. Kodentsov, F. J. J. Van Loo
On diffusion in the β -NiAl phase
Journal of Alloys and Compounds, 403 (2005) 147.
- [Pettit, 1967] F. S. Pettit
Oxidation Mechanisms for Nickel-Aluminum Alloys at Temperatures Between 900°C and 1300°C
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239 (1967) 1296.
- [Pint, 1993] B.A. Pint, A. Jain, L.W. Hobbs
Effect of ion-implanted elements on the θ to α phase transformation of Al₂O₃ scales grown on β -NiAl
Materials Research Society Symposium – Proceedings, 288 (1993) 1013.
- [Pint, 1995] B. A. Pint, J. R. Martin, L. W. Hobbs
The oxidation mechanism of θ -Al₂O₃ scales
Solid State Ionics, 78 (1995) 99.
- [Pint, 1996] B.A. Pint
Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect
Oxidation of Metals, 45 (1996) 1.
- [Pint, 1998] B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Lee, Y. Zhang, K. Prübner, K. B. Alexander
Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion
Materials Science and Engineering A, 245 (1998) 201.
- [Prescott, 1995] R. Prescott, D. F. Mitchell, M. J. Graham, J. Doychak
Oxidation mechanisms of β -NiAl + Zr determined by SIMS
Corrosion Science, 37 (1995) 1341.
- [Priest, 2009] M. S. Priest, Y. Zhang, B. A. Pint, J. A. Haynes, B. T. Hazel, B. A. Nagaraj
Reactive element-modified aluminide and platinum aluminide coatings
ICMCTF 2009, San Diego, 27/04-01/05/2009.

- \mathcal{R} -

[Rivoaland, 2003] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus
The effect of sulphur segregation on the adherence of the thermally-grown oxide on NiAl-II: The oxidation behaviour at 900°C of standard, desulfurized or sulphur-doped NiAl (001) Single -Crystals
 Oxidation of Metals, 60 (2003) 159.

[Rybicki, 1989] G.C. Rybicki, J.L. Smialek
Effect of the θ to α -Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of β -NiAl+Zr
 Oxidation of Metals, 31 (1989) 275.

- \mathcal{S} -

[Schumann, 1995] E. Schumann
The effect of Y-ion implantation on the oxidation of β -NiAl
 Oxidation of Metals, 43 (1995) 157.

[Schumann, 1996] E. Schumann, J. C. Yang, M. Rühle, M. J. Graham
High-resolution SIMS and analytical TEM evaluation of alumina scales on β -NiAl containing Zr or Y
 Oxidation of Metals, 46 (1996) 37.

[Scofield, 1976] J. H. Scofield
Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV
 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 8 (1976) 129.

[Smialek, 1973] J. L. Smialek, R. F. Hehemann
Transformation temperatures of martensite in beta-phase nickel aluminide
 Metallurgical Transactions, 4 (1973) 1571.

[Smialek, 1978] J. L. Smialek
Oxide morphology and spalling model for NiAl
 Metallurgical Transactions A, 9 (1978) 309.

[Smialek, 1987] J. L. Smialek
The effect of sulphur and zirconium co-doping on the oxidation of NiCrAl
 High Temperature Materials Chemistry IV, 88-5 (1987) 241.

[Smialek, 1991] J. L. Smialek
Effect of sulphur removal on Al₂O₃ scale adhesion
 Metallurgical and Materials Transactions, 22A (1991) 739.

[Song, 2001] Y. Song, Z. X. Guo, R. Yang, D. Li
First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl
 Acta Materialia, 49 (2001) 1647.

[Sordelet, 2007] D.J. Sordelet, M.F. Bessera, R.T. Otta, B.J. Zimmermanb, 1, W.D. Porter, B. Gleeson
Isothermal nature of martensite formation in Pt-modified β -NiAl alloys
 Acta Materialia, 55 (2007) 2433.

[Spitsberg, 2006] I. Spitsberg, K. More
Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats
 Materials Science and Engineering A, 417 (2006) 322.

- \mathcal{T} -

[Tanuma, 1994] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn
Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range
Surface and Interface Analysis, 21 (1994) 165.

[Théry, 2007] P. -Y. Théry
Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β - $(Ni,Pt)Al$ ou β - $NiAl(Zr)$
Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.

[Thevenin, 2004] Jean-Claude Thevenin
Le turboréacteur, moteur des avions à réaction - Description simplifiée, principes de fonctionnement, principales caractéristiques
AAAF- Juin 2004 3ème Edition

[Tolpygo, 1998] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke
Wrinkling of α -alumina films grown by oxidation—II. Oxide separation and failure
Acta Materialia, 46 (1998) 5167.

[Tolpygo, 1999] V.K. Tolpygo
The Morphology of Thermally Grown α - Al_2O_3 Scales on Fe-Cr-Al Alloys
Oxidation of Metals, 51 (1999) 449.

[Tolpygo, 2003] V.K. Tolpygo, D. R. Clarke
Microstructural evidence for counter-diffusion of aluminum and oxygen during the growth of alumina scales
Materials at High Temperatures, 20 (2003) 261.

[Tolpygo, 2005] V.K. Tolpygo, D. R. Clarke
The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum-aluminide bond coats
Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1276.

[Tolpygo, 2009] V.K. Tolpygo, D. R. Clarke
Rumpling of CVD $(Ni,Pt)Al$ diffusion coatings under intermediate temperature cycling
Surface and Coatings Technology, 203 (2009) 3278.

[Trocellier, 2002] P. Trocellier, P. Trouslard
Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Applications
Techniques de l'ingénieur, 2002.

[Trolliard, 2006] G. Trolliard, R. Benmechta, D. Mercurio, O. I. Lebedev
The determination of the interface structure between ionocovalent compounds: the general case study of the Al_2O_3/ZrO_2 large mis-fit system
Journal of Materials Chemistry, 16 (2006) 3640.

- V -

[Veal, 2007] B. W. Veal, A. P. Paulikas, B. Gleeson, P. Y. Hou
Creep in α -Al₂O₃ thermally grown on β -NiAl and NiAlPt alloys
Surface and Coatings Technology, 202 (2007) 608.

[Vialas, 2006] N. Vialas, D. Monceau
Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys
Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3846.

- W -

[Wakai, 1997] F. Wakai, T. Nagano, T. Iga
Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary
Journal of the American Ceramic Society, 80 (1997) 2361.

[Wang, 1999] C. M. Wang, G. S. Cargill III, M. P. Harmer, H. M. Chan, J. Cho
Atomic structural environment of grain boundary segregated Y and Zr in creep resistant alumina from EXAFS
Acta Materialia, 47 (1999) 3411.

- Y -

[Yang, 1997] J. C. Yang, E. Schumann, I. Levin, M. Rühle
Transient oxidation of NiAl
Acta Materialia, 46 (1998) 2195.

[Young, 1985] E. W. A. Young, J. H. W. De Wit
The use of a ¹⁸O tracer and Rutherford backscattering spectrometry to study the oxidation mechanism of NiAl.
Solid State Ionics, 16 (1985) 39.

[Young, 1985] E. W. A. Young, J. C. Rivière, L. S. Welch
Investigation by X-ray photoelectron spectroscopy of the transient oxidation of NiAl
Applied Surface Science, 28 (1987) 71.

- Z -

[Zhang, 2003] Y. Zhang, J. A. Haynes, B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Lee
Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings
Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 19.

Communications

Short-time oxidation of a NiAl(Zr) bond coat thermochemically deposited on a nickel-based superalloy
poster, HTCPM 2008, 18-23/05/08, Les Embiez, France

Oxidation of a Zr-doped NiAl bond coat thermochemically deposited on a nickel-based superalloy
poster, Microscopy of Oxidation 7, 15-17/09/08, Chester, Royaume Uni

Oxidation resistance of a Zr-doped NiAl coating thermochemically deposited on a nickel-based superalloy
oral, ICMCTF, 27/04-01/05/09, San Diego, Etats-Unis

Role of zirconium on the oxidation resistance of nickel aluminide coatings
oral, Euromat 2009, 07-11/09/09, Glasgow, Royaume-Uni

ToF-SIMS and XPS analysis of the role of Zr on oxide adhesion in a thermal barrier system
oral, Eurocorr 2009, 06-10/09/09, Nice, France
Présenté par P. Marcus

Articles

S. Hamadi, M.-P. Bacos, M. Poulain, S. Zanna, V. Maurice, P. Marcus
Short-time oxidation of a NiAl(Zr) bond coat thermochemically deposited on a nickel-based superalloy
Materials Science Forum Vols., 595-598 (2008) 95.

S. Hamadi, M.-P. Bacos, M. Poulain, S. Zanna, A. Seyeux, V. Maurice, P. Marcus
Oxidation of a Zr-doped NiAl bondcoat thermochemically deposited on a nickel-based superalloy
Materials at High Temperature, 26 (2009) 195.

S. Hamadi, M.-P. Bacos, M. Poulain, A. Seyeux, V. Maurice, P. Marcus
Oxidation resistance of a Zr-doped NiAl coating thermochemically deposited on a nickel-based superalloy
Surface and Coatings Technology, (2009).

ETUDE DU COMPORTEMENT EN OXYDATION DE NOUVEAUX REVETEMENTS EN ALUMINIURE DE NICKEL DOPE AU ZIRCONIUM. APPLICATION AUX BARRIERES THERMIQUES

Les aubes de turbine aéronautique fonctionnent dans des conditions extrêmes, car exposées en sortie de chambre de combustion à des gaz oxydants à très haute température. Elles sont constituées d'un superalliage à base de nickel, protégé soit par un revêtement simple aluminiformeur, soit par un système barrière thermique, le superalliage étant alors revêtu d'une couche de liaison aluminiformeuse et d'une couche isolante en zircone yttrée. En service, une couche d'alumine protectrice se développe en surface des aluminures de nickel. L'utilisation actuelle d'un NiAl modifié au platine améliore l'adhérence de l'oxyde développé thermiquement sur le métal, mais son élaboration est coûteuse. Les éléments réactifs (dont Zr) sont connus pour améliorer l'adhérence de l'alumine sur les aluminures de nickel, mais leurs mécanismes d'action dans le cas de revêtements restent à déterminer. Cette étude a été principalement menée sur des revêtements simples NiAl et NiAl(Zr). Nous avons constaté que le zirconium est très mobile dans l'ensemble du système, qu'il retarde le vieillissement du revêtement à 1100°C et évite la présence de cavités à l'interface métal / oxyde. Les travaux entrepris pour comprendre le rôle du zirconium sur la résistance en cyclage thermique ont révélé que ce dopant agit principalement aux premiers stades d'oxydation, en anticipant la formation d'alumine stable alpha. Cette influence du zirconium sur les temps courts d'oxydation permet de doubler la durée de vie du système en oxydation cyclique à 1100°C.

Des éléments de comparaison de systèmes barrière thermique complets, comprenant une couche de liaison dopée ou non au zirconium, sont également proposés.

Mots-clés : aluminure de nickel, oxydation, alumines, élément réactif, zirconium, aube de turbine, barrière thermique.

STUDY OF THE OXIDATION BEHAVIOUR OF NEW ZIRCONIUM DOPED NICKEL ALUMINIDE COATINGS. THERMAL BARRIER SYSTEMS.

Aeronautical turbine blades are used in an extreme environment. Indeed, they are located at the combustion chamber exit and are then exposed to hot oxidising gases. They are made of a nickel based superalloy protected either with an alumina-forming coating, or with a thermal barrier system.

In this system, the superalloy is protected thanks to an alumina-forming bondcoat and a yttria partially stabilised zirconia insulating layer. When exposed to the combustion gases, a protective alumina layer grows on top of the nickel aluminides. The industrial system involves a platinum modified NiAl that improves the adhesion of the thermally grown oxide. But the processing costs are to be reduced. The reactive elements (including Zr) are known to improve the alumina adhesion on the nickel aluminides, but the mechanisms involved in Zr-doped coating are still to be investigated. This study has been mainly focused on the NiAl and NiAl(Zr) coatings. We noticed that the zirconium is mobile in the whole system, it delays the coating ageing and avoid the presence of cavities at the metal/thermally (1100°C) grown oxide interface. We performed experiments to understand the role of zirconium on the cyclic oxidation resistance and they revealed that this doping element mainly modifies the first stages of oxidation by favouring the formation of alpha alumina. This influence of Zr on the short-time oxidation doubles the lifetime of the systems exposed to cyclic oxidation at 1100°C.

Some experiments using NiAl(Zr) as a bondcoat in the thermal barrier system are also reported.

Keywords: nickel aluminide, oxidation, alumina, reactive element, zirconium, turbine blade, thermal barrier.