



**HAL**  
open science

# Vieillissement des systèmes barrière thermique : transformation de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence

Marion Chieux

► **To cite this version:**

Marion Chieux. Vieillissement des systèmes barrière thermique : transformation de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP1695 . pastel-00997369

**HAL Id: pastel-00997369**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00997369>**

Submitted on 28 May 2014

**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.

École doctorale n°432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

## Doctorat ParisTech

# THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**l'École nationale supérieure des mines de Paris**  
**Spécialité " Sciences de génie des matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Marion CHIEUX**

le 11 mars 2010

## **Vieillessement des systèmes Barrière Thermique : Transformations de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence**

Directeur de thèse : **Régine MOLINS, Luc REMY**

Co-encadrement de la thèse : **Cécilie DUHAMEL**

### Jury

**M. Daniel MONCEAU**, Directeur de recherche, CIRIMAT, ENSIACET  
**M. Fernando PEDRAZA-DIAZ**, Maître de conférences, LEMMA, Université de La Rochelle  
**M. John NICHOLLS**, Professeur, Cranfield University (Angleterre)  
**Mme Odile LAVIGNE**, Ingénieur de recherche, ONERA  
**M. Jean-Yves GUEDOU**, Docteur, Snecma  
**Mme Régine MOLINS**, Directeur de recherche, Centre des matériaux, ENSMP  
**M. Luc REMY**, Directeur de recherche, Centre des matériaux, ENSMP  
**Mlle Cécilie DUHAMEL**, Chargé de recherche, Centre des matériaux, ENSMP

Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse  
Maître de thèse

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris – ParisTech, dirigé par E. Busso. Au sein de ce laboratoire, j'ai travaillé principalement avec deux équipes de recherche : l'équipe Surface Interface et Procédé et l'équipe Comportement à Haute Température. Au jour le jour, j'ai eu la chance de travailler, d'être aidé par l'ensemble du personnel permanent ou non des équipes fonctionnelles (AMI, ATIE, CAL, AI).

Parmi toutes ces personnes qui ont contribué non seulement à la réussite de mon travail mais également à mon épanouissement personnel, je tiens à remercier Maria pour ses réponses à mes questions, Gérard pour ses explications, Lynh thy pour sa bonne humeur, Brigitte pour son aide, Anne et Nicole pour leur coup de main, l'ensemble de l'atelier pour leur volonté d'aider quelle que soit la situation, Franck pour ses calculs, Antony pour ses connaissances, Mohammed pour son aide et sa patience, Patchou pour son énorme travail, Steve et Matthieu pour leur rapidité, Jean-Chris pour ses bouteilles, Sylvain pour son aide, Grégoire et Olivier pour leur puissance. Un grand merci également à tous les thésards et post docs qui font l'ambiance de travail, en particulier Mélanie, Aurélie, Mark, Morgane ... Une dédicace particulière à Gérard pour sa patience, sa présence, son aide, ses conseils, son soutien et son maillot de bain.

En dehors du laboratoire, j'aimerais remercier les gens qui ont accepté de partager leur savoir : Caroline Buscema, Claude Armand, Vincent Baylad.

Mes sincères et amicaux remerciements à François pour les moments passés au cours des manip, à Djar et Daniel pour leur écoute, conseils et soutiens.

Je souhaite remercier également, pour les longues discussions instructives et l'échange, partage ou transmission de connaissance, François, Vincent, Alain, Loïc.

Un grand merci à mes directeurs et maître de thèse : à Cécilie pour sa présence sans faille, sa patience, son soutien et sa bonne humeur, à Régine pour son savoir, son encadrement et son positivisme, à Luc pour son savoir, nos discussions et échanges.

Merci et félicitations aux membres du jury pour être arrivé au bout de ce manuscrit, pour l'avoir commenté et accepté de le discuter. Merci Monsieur le président : Daniel Monceau, Messieurs les rapporteurs : Daniel Monceau et Fernando Perdaza-Diaz, Madame, Messieurs les examinateurs : Odile Lavigne, John Nicholls, Jean-Yves Guedou.

Merci et félicitations à tous ceux qui m'ont supporté durant ces trois intenses années de formation par la recherche.

Merci aux gens que j'ai rencontré, par hasard et durant les formations doctorales pour m'avoir transmis une partie de leur expérience et de leur connaissance au cours de conférence, de présentation ou discussion.

Merci à la DGA pour le financement de ses travaux, et merci à Snecma pour la gestion des projets de recherche. Malgré des moments difficiles, les gens de bonnes volontés permettent de faire avancer les choses : Annie, Jean Yves

Merci à ma famille et mes amis pour m'avoir supportée pendant ces années et aussi avant!

# Table des Matières

Remerciements .....	2
Table des Matières.....	3
Introduction.....	7
Bibliographie .....	9
Chapitre I. Matériaux et méthodes.....	11
I.1. Matériaux .....	12
I.1.2. Sous-couche d'accrochage .....	13
I.1.3. Barrière thermique.....	15
I.1.4. Oxyde .....	16
I.1.5. Echantillons étudiés .....	17
I.2. Traitements d'oxydation.....	18
I.2.1. Traitements d'oxydation isotherme .....	18
I.2.2. Traitements d'oxydation cyclique .....	18
I.3. Techniques de caractérisation.....	19
I.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	19
I.3.2. Microsonde de Castaing.....	20
I.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	21
I.3.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	21
I.3.5. Spectrométrie de masse (SIMS) .....	22
I.4. Approches méthodologiques .....	23
I.4.1. Quantification du taux d'écaillage par analyse d'images .....	23
I.4.2. Epaisseur de la couche d'oxyde.....	26
I.4.3. Rugosité .....	27
Bibliographie .....	29
Chapitre II. Etude préliminaire.....	31
II.1. Synthèse bibliographique .....	32
II.1.1. Mécanismes d'oxydation de NiAl .....	32
II.1.2. Sources de contraintes.....	33
II.1.3. Evolution de l'interface métal/oxyde.....	34
II.1.4. Modes d'endommagement des systèmes avec BT .....	37
II.2. Etude préliminaire .....	38
II.2.1. Choix des paramètres étudiés.....	38
II.2.2. Systèmes avant traitement d'oxydation .....	39
II.2.3. Système de référence après un traitement d'oxydation de 50 h à 1100°C .....	40
II.2.4. Effet du platine.....	42
II.2.5. Effet de la vitesse de refroidissement .....	45
II.2.6. Effet de la pression partielle d'O <sub>2</sub> .....	47
II.3. Conclusion .....	50
Bibliographie .....	50
Chapitre III. Etude de vieillissement.....	57
III.1. Oxydation isotherme.....	58
III.1.1. L'interface sous-couche/oxyde.....	58
III.1.2. La couche d'oxyde .....	65
III.1.3. La sous-couche .....	69

III.1.4. Synthèse de l'étude sur le vieillissement sous oxydation isotherme .....	85
III.2. Oxydation cyclique des systèmes revêtus BT .....	87
III.2.1. L'interface sous-couche/oxyde .....	87
III.2.2. La couche d'oxyde des échantillons endommagés.....	89
III.2.3. Cinétique d'oxydation des échantillons non écaillés .....	95
III.2.4. La sous-couche .....	96
III.2.5. Synthèse de l'étude de vieillissement sous oxydation cyclique .....	102
III.3. Synthèse générale .....	103
Bibliographie .....	104
Chapitre IV. Effet de la pré-oxydation sur l'adhérence à long terme .....	105
IV.1. Etape de pré-oxydation-1h .....	107
IV.1.1. Caractérisation de l'oxyde formé sur les échantillons bruts d'aluminisation .....	107
IV.1.2. Caractérisation de l'oxyde formé sur les échantillons sablés .....	115
IV.1.3. La sous-couche des échantillons bruts et sablés .....	118
IV.1.4. Synthèse de la pré-oxydation .....	122
IV.2. Vieillissement isotherme de 1000h à 1100°C de s échantillons pré-oxydés .....	123
IV.2.1. Caractérisation de l'oxyde des échantillons bruts d'aluminisation.....	123
IV.2.2. Caractérisation de l'oxyde des échantillons sablés .....	128
IV.2.3. La sous-couche des échantillons bruts et sablés .....	133
IV.2.4. Synthèse de la pré-oxydation après vieillissement.....	138
Bibliographie .....	139
Chapitre V. Effet du soufre – Chimie de l'interface .....	141
V.1. Synthèse bibliographique .....	142
V.2. Techniques d'analyses .....	143
V.3. Répartition globale du soufre dans le système superalliage/sous-couche/oxyde .....	146
V.4. Interface zone externe/zone interne.....	147
V.5. Zone externe de la sous-couche .....	150
V.6. Interface sous-couche/oxyde .....	151
V.7. Couche d'oxyde.....	154
V.8. Evolution du hafnium .....	155
Bibliographie .....	156
Chapitre VI. Discussion.....	159
VI.1. Effet du superalliage.....	160
VI.1.1. Cinétique .....	160
VI.1.2. Transformation de phases dans la sous-couche .....	162
VI.1.3. Interface oxyde/sous-couche .....	163
VI.1.4. Adhérence.....	165
VI.2. Effet de la barrière thermique.....	167
VI.3. Effet du mode de sollicitation thermique : isotherme ou cyclique .....	168
VI.4. Effet de la pré-oxydation .....	170
VI.4.1. Caractérisation après traitement de pré-oxydation (1 h) .....	170
VI.4.2. Effet de la nature initiale de la couche d'oxyde .....	171
VI.4.3. Effet du traitement de pré-oxydation.....	173
VI.5. Effet de l'état de surface.....	174
Bibliographie .....	176
Conclusion.....	179
ANNEXES .....	181
A. Notation et code couleur .....	182
B. Annexe de l'étude de vieillissement .....	184
B.1. Oxydation isotherme .....	184
B.2. Echantillon AM1/NiAlPt oxydé 1000 h. ....	184
B.3. Oxydation cyclique .....	185
B.4. Tableau bilan.....	185

B.4. Diagrammes de phases .....	186
C. Annexe de l'étude de pré-oxydation .....	187
C.1. Traitement de pré-oxydation 1h.....	187
C.2. Traitement de vieillissement isotherme 1000h à 1100°C .....	188
C.3. Essais complémentaires.....	188
D. Calcul de la quantité d'aluminium .....	190
E. Essais mécaniques .....	192
E.1. Objectif .....	192
E.2. Echantillons.....	192
E.3. Méthodes expérimentales.....	194
E.4. Résultats .....	195
Bibliographie .....	200



## Introduction

L'augmentation des performances des turbines couplée à la prévision de leur durée de vie est devenue un enjeu industriel important, en particulier dans l'industrie aéronautique où la maintenance est difficile et onéreuse. Pour cela, la connaissance de l'évolution de ces systèmes, et plus particulièrement des aubes de turbines, ainsi que la compréhension de leurs mécanismes d'endommagement sont requises.

Le principe de fonctionnement des turbines est brièvement rappelé en Figure 1.

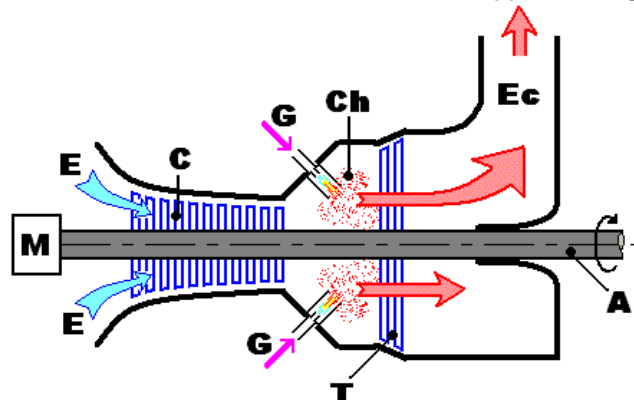


Figure 1 : Coupe longitudinale d'une turbine à gaz. L'air entrant dans la turbine en E est comprimé par un compresseur (C). Du kérosène vaporisé (G) est injecté dans la chambre de combustion (Ch) où il se mélange à l'air comprimé et s'enflamme. Les gaz chauds se détendent en traversant la turbine (T), dans laquelle leur énergie thermique est transformée en énergie mécanique, pour ensuite s'échapper par la cheminée (Ec). Cette turbine est constituée d'une ou plusieurs roues également munies d'aubes. Le mouvement de rotation de la turbine est communiqué à l'arbre A qui actionne le compresseur et apporte l'énergie de propulsion.

Les matériaux constituant les aubes de turbine sont soumis à de fortes sollicitations thermomécaniques dans un environnement où la température peut atteindre 1500°C. La rotation des aubes induit un effort centrifuge qui donne naissance à une sollicitation en fluage. Les cycles de décollage-vol-atterrissage conduisent à un cyclage thermique à l'origine de sollicitations en fatigue. Du fait de l'environnement agressif, des phénomènes de corrosion et d'oxydation ( $T > 950^\circ\text{C}$ ) ont lieu.

Pour améliorer le rendement de ces turbines, l'augmentation des températures d'entrée des gaz est nécessaire. Pour pouvoir résister aux températures de plus en plus chaudes, de nombreux progrès ont été réalisés dans le choix et la fabrication des matériaux pour aubes. Les superalliages à base de nickel sont utilisés pour leurs bonnes propriétés mécaniques à haute température. Au cours du temps, leur microstructure a été optimisée en passant d'un polycristal non orienté à un monocristal orienté dans la direction [001]. Parallèlement, leur composition a également été optimisée. Ces évolutions ont permis une amélioration des propriétés en fluage et en fatigue thermique (Pomeroy 2005). Couplées à la mise en place de circuit de refroidissement, elles ont conduit à une augmentation de la température de travail de 200°C en 40 ans (Audisio 1999). Cependant, cette augmentation s'accompagne de problèmes de corrosion et d'oxydation.

Pour limiter l'oxydation, la formation d'une couche d'oxyde stable, protectrice et auto-cicatrisante est requise. L'oxyde le plus stable aux températures de travail est l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un revêtement alumino-formeur a donc été ajouté sur le superalliage. Il en existe de deux types : les aluminures de nickel, élaborés par interdiffusion avec le substrat, et les revêtements de type « overlay », de composition type NiCrAlY, déposés par projection plasma ou par dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons (EB-PVD). Les aluminures de nickel sont la protection la plus largement utilisée contre l'oxydation et la corrosion (Mévrel 1987). Aujourd'hui le platine y est ajouté pour améliorer la résistance à l'oxydation (Pomeroy 2005). De nouveaux types de revêtements sont également en cours de



développement, notamment des revêtements contenant des éléments réactifs comme le hafnium Hf (Haynes 2004), ou des métaux tels que le zirconium Zr (Naveos 2004).

Ces améliorations ont permis d'augmenter la durée de vie des systèmes, mais aucun gain en température de travail n'a été obtenu. Pour atteindre un meilleur rendement, une barrière thermique en céramique a été ajoutée. Du fait de sa faible conductivité thermique (de 1 à 2  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (Wolfe 2005), elle limite la température en surface du superalliage. La barrière thermique est déposée par EBPVD ou dépôt plasma sur la couche d'alumino-formeur précédemment décrite qui sert de sous-couche d'accrochage (Levi 2004). La couche d'alumino-formeur assure, en plus de son rôle de protection contre l'oxydation, l'accommodation des différences de coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la céramique ainsi que la cohésion du système.

Dans cette étude, les systèmes barrière thermique (systèmes BT) étudiés sont composés :

- d'un **superalliage** à base de Ni monocristallin,
- d'une **sous-couche** en aluminure de Ni modifié Pt,
- d'une couche d'**alumine**
- d'une **barrière thermique** en zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (8 % mass.) déposée par EB-PVD avec une morphologie colonnaire orientée perpendiculairement à la surface du système et perméable à l'oxygène.

L'évolution physico-chimique du système est guidée par les phénomènes d'interdiffusion entre le superalliage et la sous-couche ainsi que par l'oxydation de la sous-couche. La durée de vie des systèmes barrière thermique est limitée par l'écaillage de la couche céramique, qui se produit au niveau de l'interface sous-couche/oxyde et/ou oxyde/BT. Cet endommagement crée un point chaud pouvant provoquer la ruine du système. Les mécanismes d'endommagement diffèrent selon le mode de sollicitation ainsi que suivant la nature physico-chimique du système (Vialas 2004). L'influence des évolutions microstructurales sur les mécanismes d'endommagement est donc mise en question.

De nombreux travaux ont été réalisés afin de prévoir la durée de vie des systèmes BT et de comprendre les mécanismes associés. Les travaux de thèse d'A. Bickard (1998), de C. Guerre (2004) et d'I. Rouzou (2006) (Bickard 1998; Guerre 2004; Rouzou 2005a), réalisés au Centre des Matériaux (ENSMP), ont porté sur l'endommagement des systèmes d'un point de vue physico-chimique et thermo-mécanique. Ces travaux ont permis une mesure mécanique de l'évolution de la résistance à l'écaillage du système et ont mis en évidence l'effet du soufre et de la rugosité sur la cinétique d'endommagement.

Le travail présenté ici s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse réalisés au Centre des Matériaux et en collaboration avec SNECMA. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un programme d'étude amont (PEA n° 050703 BARTHOLDI) sur la compréhension fine des mécanismes d'endommagement des systèmes barrière thermique et sur la prévision de leur durée de vie à l'écaillage sur pièces. L'objectif de cette thèse est de corréliser les évolutions microstructurales dans la sous-couche et dans l'oxyde à l'adhérence des systèmes BT.

Pour ce faire, les phénomènes d'interdiffusion, de transformation de phases et d'oxydation de deux systèmes superalliage/sous-couche avec et sans BT ainsi que leurs modes de dégradation ont été suivis au cours du temps pour différents modes de sollicitation thermique. L'endommagement des systèmes BT étant localisé au niveau de la couche d'oxyde, nous nous sommes également intéressés au rôle joué par les premiers stades d'oxydation sur la durée de vie à long terme du système BT. Enfin, la localisation du soufre, élément fragilisant lorsqu'il ségrège à l'interface oxyde/sous-couche, a été suivi au cours du temps.

Ce manuscrit s'articule selon le plan suivant.

Dans le premier chapitre, les matériaux d'étude et les techniques expérimentales sont présentés.

Dans le deuxième chapitre, une synthèse bibliographique met en évidence l'importance de la microstructure de la sous-couche et de l'oxyde sur la tenue du système barrière thermique. Elle est suivie d'une étude préliminaire au cours de laquelle sera présentée l'influence de quelques paramètres matériaux et environnementaux sur les évolutions microstructurales d'un système superalliage/NiAlPt.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats de l'étude de vieillissement, où l'effet des évolutions microstructurales et chimiques de la sous-couche sur l'adhérence du système sera étudié pour différentes sollicitations thermiques (isotherme ou cyclique).

Le quatrième chapitre présente les résultats de l'étude de pré-oxydation au cours de laquelle l'influence des premiers stades d'oxydation sur l'adhérence à long terme du système est suivie.

Un cinquième chapitre est dédié à la diffusion et à la ségrégation d'éléments mineurs (impuretés ou éléments réactifs) à l'interface oxyde/sous-couche et dans la couche d'oxyde.

Enfin, les mécanismes régissant les évolutions microstructurales et des paramètres physico-chimiques prépondérants sur l'endommagement des systèmes barrière thermique font l'objet du dernier chapitre.

## ***Bibliographie***

- Audisio, S., Caillet, M., Galerie, A., Mazille, H. (1999). Revêtements et traitements de surface: fonctionnalités, durabilité, procédés, Presses polytechniques et universitaires romandes, 764
- Bickard, A. (1998). Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Guerre, C. (2004). Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Haynes, J.A., Zhan, Y., Cooley, K.M., Walker, L., Reeves, K.S., Pint, B.A. (2004). High-temperature diffusion barriers for protective coatings, Surface and Coatings Technology **188–189**: p 153-157.
- Levi, C.G. (2004). Emerging materials and processes for thermal barrier systems, Current opinion in solid state and materials science **8**: p 77-91.
- Mévrel, R., Pichoir R. (1987). Les revêtements par diffusion, Materials Science and Engineering **88**: p 1-9.
- Naveos, S., Oberlaender, G., Cadoret, Y., Josso, P., Bacos, M. (2004). Zirconium modified aluminide by a vapour pack cementation process for thermal barrier applications : formation mechanisms and properties, Materials Science Forum **461-464**: p 375-382.
- Pomeroy, M.J. (2005). Coatings for gas turbine materials and long term stability issues, Materials and Design **26**: p 223-231.
- Rouzou, I. (2005). Influence du soufre et de la rugosité sur l'adhérence d'un revêtement barrière thermique EBPVD. Rapport de fin d'études. Evry, SNECMA.
- Vialas, N. (2004). Étude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtement/superalliage à base de nickel - prévision de durée de vie, Thèse de doctorat, INP Toulouse - ENSIACET
- Wolfe, D.E., Singh, J., Miller, R.A., Eldridge, J.I., Zhu, D.M. (2005). Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications, Surface & Coatings Technology **190**: p 132-149.



# Chapitre I. Matériaux et méthodes

*Ce premier chapitre est dédié à la description des matériaux ainsi qu'aux méthodes expérimentales de caractérisation utilisées.*

Chapitre I. Matériaux et méthodes .....	11
I.1. Matériaux .....	12
I.1.1. Superalliage.....	12
I.1.2. Sous-couche d'accrochage .....	13
I.1.3. Barrière thermique.....	15
I.1.4. Oxyde .....	16
I.1.5. Echantillons étudiés .....	17
I.2. Traitements d'oxydation.....	18
I.2.1. Traitements d'oxydation isotherme .....	18
I.2.2. Traitements d'oxydation cyclique .....	18
I.3. Techniques de caractérisation.....	19
I.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	19
I.3.2. Microsonde de Castaing.....	20
I.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	21
I.3.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	21
I.3.5. Spectrométrie de masse (SIMS) .....	22
I.4. Approches méthodologiques .....	23
I.4.1. Quantification du taux d'écaillage par analyse d'images .....	23
I.4.2. Epaisseur de la couche d'oxyde.....	26
I.4.3. Rugosité .....	27
Bibliographie .....	29

## I.1. Matériaux

Le système BT est composé d'un superalliage monocristallin à base de nickel, revêtu d'une sous-couche d'un alliage aluminiformeur permettant la création d'un oxyde protecteur : l'alumine. L'ensemble est ensuite revêtu d'une barrière thermique céramique permettant d'abaisser la température de travail du système. Dans ce paragraphe, le système BT est décrit couche par couche, dans l'ordre du procédé d'élaboration c'est-à-dire du superalliage vers la céramique. Des précisions sont ensuite apportées sur la nature des échantillons utilisés.

### I.1.1. Superalliage

Le substrat du système barrière thermique, choisi pour ses propriétés mécaniques, est un superalliage à base de nickel, monocristallin, issu d'une solidification à croissance dirigée.

Dans cette étude, deux superalliages à base de nickel sont étudiés : l'AM1 bas soufre et le MCNG dont les compositions sont données dans le Tableau 1. Ces deux superalliages sont constitués d'une matrice austénitique  $\gamma$  renforcée par des précipités  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (Figure 2). Cette structure biphasée  $\gamma/\gamma'$  est à l'origine de la bonne stabilité en fluage de l'alliage à haute température (Sims 1987).

	Ni	Co	Cr	Al	Ti	Ta	Mo	W	Re	Ru	Hf
AM1	64	6.5	7.5	5.3	1.2	8	2	5.5	-	-	-
MCNG	70.4	-	4	6	0.5	5	1	5	4	4	0.1

Tableau 1 : Spécification Snecma de la composition des superalliages AM1 et MCNG en % massique.

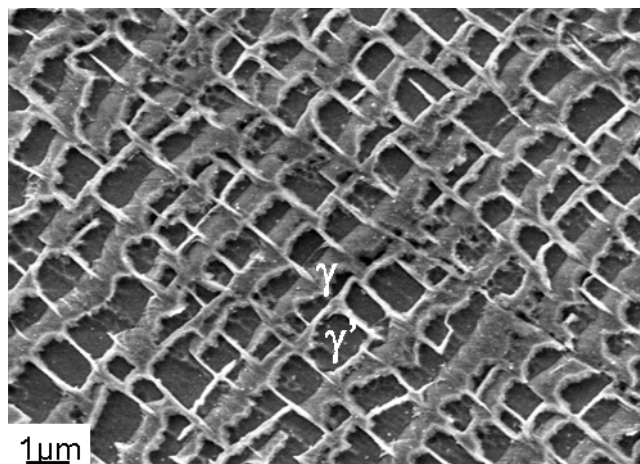


Figure 2 : Micrographie MEB du superalliage MCNG après attaque chimique (Das 2008).

La phase  $\gamma$  est une solution solide à base de nickel, de structure cubique à faces centrées (Tableau 2), contenant du chrome, du molybdène, du tungstène et du tantale.

Les précipités  $\gamma'$  de composition Ni<sub>3</sub>(Al,Ti,Ta), de forme cuboïdale, sont cohérents avec la matrice  $\gamma$ . Le titane et le tantale conduisent à une plus grande stabilité thermique de cette phase aux températures de fonctionnement des aubes.

	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)
$\gamma$ - Ni	Fm3m – A1	Cubique	a=3.523
$\gamma'$ - Ni <sub>3</sub> Al	Pm3m – L12	Cubique	a=3.572
$\beta$ - NiAl	Pm3m – B2	Cubique	a=2.888
Martensite NiAl	P4/mmm - L10	Quadratique	a=3.784 c=3.299
$\beta'$ -AlRu	Pm3m – B2	Cubique	a=2.950

Tableau 2 : structure cristallographique des phases métalliques rencontrées dans le superalliage et/ou la sous-couche.

Le superalliage AM1, issu d'une collaboration entre IMPHY S.A. (TECPHY), Armines-ENSMP, ONERA et Snecma, a déjà fait l'objet de nombreuses études, en particulier en tant que superalliage de systèmes BT (Bickard 1998; Guerre 2004; Hanriot 1993; Rouzou 2005a). (Guerre 2004) a mis en évidence une meilleure résistance à l'écaillage du système désulfuré. C'est pourquoi nous utiliserons, dans cette étude, un substrat à « taux réduit en soufre ». Il est obtenu à partir d'un AM1 standard (4ppm de soufre), auquel est appliqué un traitement de désulfuration par recuit sous hydrogène. L'AM1 contient alors un taux de soufre de l'ordre de 0,4 ppm massique (mesuré par GDMS).

Le MCNG est un superalliage de quatrième génération, élaboré par Snecma dans le but d'optimiser les propriétés en fluage (Caron 2000) (Hobbs 2008). Sa composition diffère de l'AM1 par la présence d'éléments tels que Re, Ru, Hf (Tableau 1). Le MCNG contient un taux de soufre de l'ordre de 0,5 ppm massique.

### ***1.1.2. Sous-couche d'accrochage***

Une sous-couche d'accrochage est déposée sur le superalliage. Elle permet d'accommoder les différences de coefficients de dilatation thermique entre le revêtement céramique et le superalliage et protège celui-ci de l'oxydation par sa capacité à former une couche d'alumine  $\alpha$  stable, adhérente et dense. Ce revêtement doit donc être un alumino-formeur.

Deux familles d'alliages alumino-formeurs sont généralement utilisées : les aluminures de nickel modifiés ou non et les revêtements de type MCrAlY (avec M=Ni, Co, Fe). Dans cette étude, la sous-couche est un aluminure de nickel modifié platine (Ni,Pt)Al. Le platine est ajouté pour améliorer le comportement à l'oxydation (Cadoret 2005b; Ibegazene 2000b; Pomeroy 2005).

Les principales étapes du procédé de dépôt réalisé par Snecma sont décrites ci-dessous.

Tout d'abord, un dépôt électrolytique de platine de 6 à 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est effectué sur le superalliage préalablement sablé. Un traitement thermique de diffusion est ensuite réalisé (1000°C-1050°C, 1h sous vide). Puis l'aluminium est déposé par un procédé d'aluminisation chimique en phase vapeur apparenté au procédé de cémentation en caisse. L'aluminium, initialement sous forme de poudre, est déposé sur la surface grâce au transport de l'espèce par un gaz inerte chauffé (980-1090°C). Ce dépôt de basse activité en aluminium est suivi d'un traitement thermique afin de permettre la diffusion solide de l'aluminium déposé dans le substrat (1h à 1100°C). A cette étape du procédé, le système est dit brut d'aluminisation. Enfin, le sablage de la sous-couche est réalisé pour obtenir une meilleure adhérence de la céramique déposée ultérieurement. A cette étape, le système est dit « à l'état sablé ».

Dans la suite, l'expression « état de réception » sera utilisée pour qualifier les systèmes reçus, non oxydés, quel que soit l'état de surface brut ou sablé.

A l'issue du procédé de dépôt, un revêtement « bicouche » constitué d'une zone interne (ZI) et d'une zone externe (ZE) est obtenu (Figure 3 a et b).

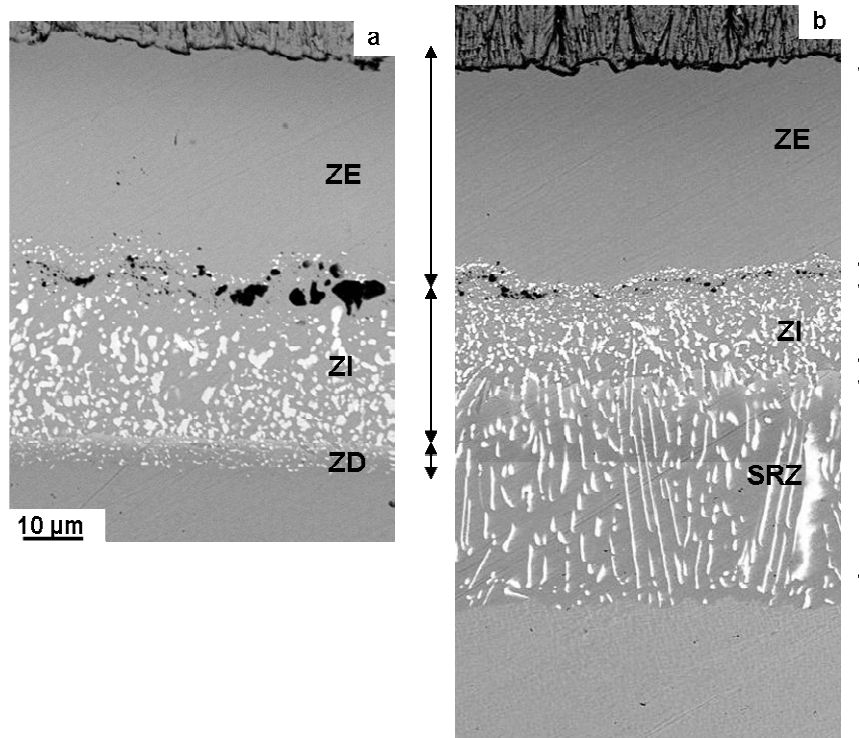


Figure 3 : Micrographies MEB des échantillons (a) AM1/NiAlPt/BT et (b) MCNG/NiAlPt/BT à l'état de réception.

La zone externe résulte de la diffusion du nickel depuis le superalliage dans l'aluminium et le platine déposés selon le procédé décrit précédemment. Elle est monophasée  $\beta$ -(Ni,Pt)Al à l'état brut d'élaboration (Tableau 2).

La zone interne se forme suite à la diffusion de l'aluminium dans le substrat. Elle est constituée de la même matrice  $\beta$  mais comporte en plus des domaines  $\gamma'$  et de nombreux précipités de forme globulaire, riches en éléments lourds (Mo, W, Ti, Ta, ...) appelés Topologically Closed Packed (TCP) du fait de leur structure très compacte dans deux directions et moins compacte dans la troisième direction (Damachie 1972; Guerre 2004; Le Strat 1989; Sims 1987). A l'interface entre les zones interne et externe, des particules d'alumine de sablage marquent la surface initiale du superalliage.

Une zone de déstabilisation (ZD) est observée à l'interface ZI/superalliage. Dans le cas de l'AM1, cette zone de diffusion est fine (5 µm). Elle diffère de la ZI par sa matrice  $\gamma'$ . Dans le cas du MCNG, cette zone de déstabilisation est nommée SRZ (Secondary Reaction Zone). Elle s'étend sur plusieurs dizaines de microns (40 µm après dépôt de la sous-couche). De matrice  $\gamma'$ , cette zone contient des précipités riches en éléments lourds, mais orientés dans le sens du dépôt. Leur longueur peut atteindre l'épaisseur de la SRZ (Figure 3b). L'interface entre la SRZ et le MCNG est très nette contrairement à celle entre la ZD et l'AM1.

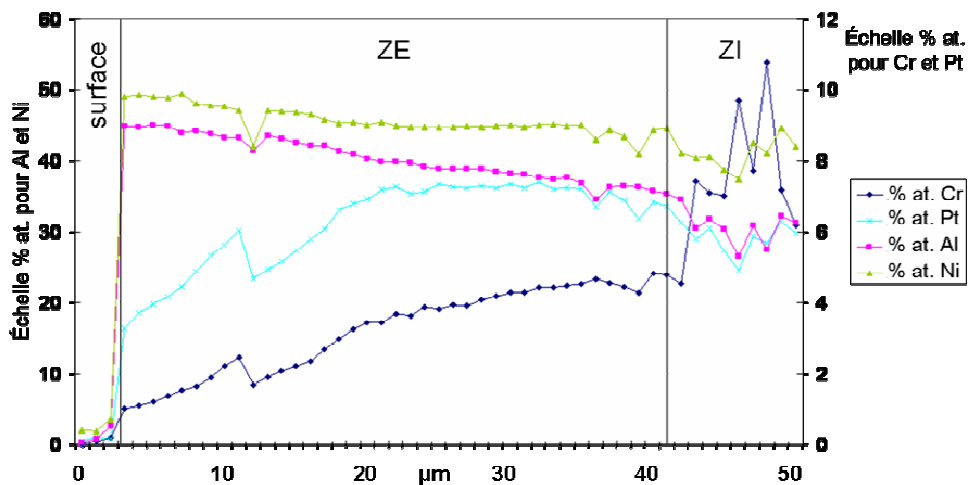


Figure 4 : Profils de concentration en Al, Ni, Cr et Pt de la ZE de la sous-couche du système AM1/NiAlPt revêtu BT réalisés en microsonde de Castaing.

A l'issue du procédé d'élaboration, les profils de concentrations sont hétérogènes dans l'épaisseur de la sous-couche (Figure 4), et varient de 8 % at. en Al, de 6 % at. en Ni et de 4 % at. en Pt et de 4 % at. en Cr de la surface de la zone externe à l'interface ZE/ZI sur l'échantillon à l'état de réception de superalliage AM1. Lors de traitements thermiques ultérieurs, les phénomènes d'interdiffusion vont conduire à l'homogénéisation des profils de concentration et l'augmentation des teneurs en Ni et en Cr dans la ZE. Parallèlement, la concentration en Al va diminuer du fait de ces mêmes phénomènes d'interdiffusion et de l'oxydation.

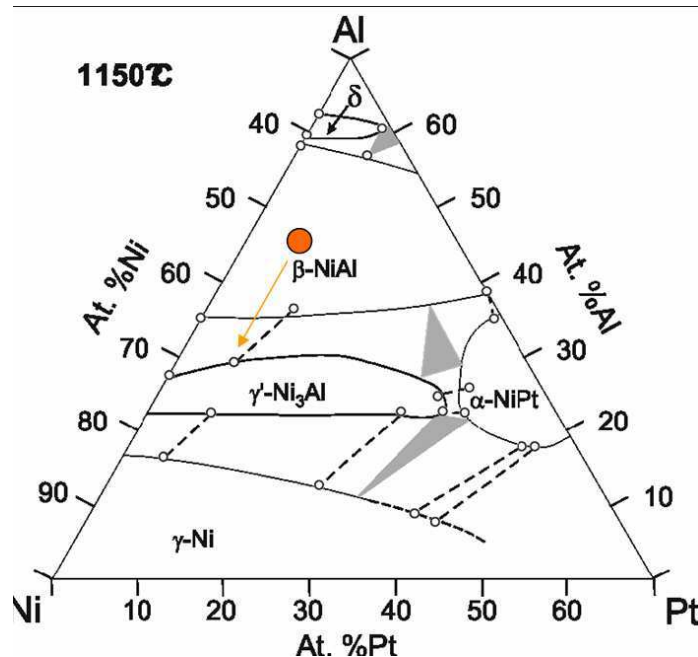


Figure 5 : Diagramme de phases partiel NiAlPt à 1150°C (Hayashi 2005). Le point représente le système à l'état de réception, et la flèche, son évolution dans le temps.

En conséquence de l'évolution de la composition de la zone externe, la transformation de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$  va avoir lieu au cours du temps, comme prévu par le diagramme de phase (Figure 5, annexe B).

### 1.1.3. Barrière thermique

La dernière étape du procédé d'élaboration du système barrière thermique est le dépôt de la couche de céramique, qui permet d'abaisser la température de travail du système. Cette céramique, une zircone partiellement stabilisée par 8 % en masse d'yttrine ( $Y_2O_3$ ), assure le rôle d'isolant thermique (Figure 6).

Deux procédés peuvent être utilisés pour l'élaboration de la barrière thermique : la projection plasma et le dépôt EB-PVD. Selon le procédé utilisé, la structure de la barrière thermique sera différente.

Dans le système étudié, la couche céramique est déposée par dépôt en phase vapeur (EB-PVD). Le système subit un premier maintien en température sous atmosphère contrôlée (entre 900°C et 1000°C sous basse pression partielle d'oxygène) au cours duquel la couche d'oxyde est initiée. Cette étape est nommée préchauffage. Ensuite, le dépôt physique en phase vapeur EB-PVD de la barrière thermique est réalisé sous vide secondaire dans une seconde enceinte. Ce dépôt consiste à évaporer une cible de zircone yttrée à l'aide d'un puissant flux d'électrons. Les atomes de zirconium, d'yttrium et d'oxygène viennent s'adsorber en surface du substrat chauffé à environ 1100°C. Ap rès dépôt, un traitement de vieillissement sous air est réalisé ( $T < 900^\circ\text{C}$ )



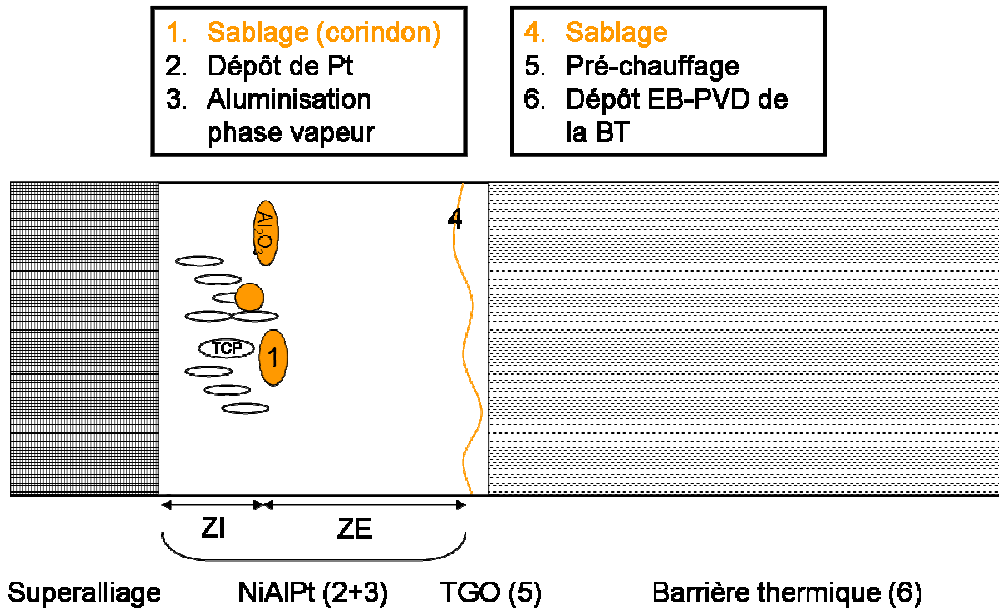


Figure 6 : Schéma résumant les différentes étapes du procédé de fabrication du système barrière thermique.

Ce procédé, réalisé au Ceramic Coating Center (Snecma Châtellerault), donne naissance à une couche de 100  $\mu\text{m}$  à 150  $\mu\text{m}$  de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. L'ajout d'yttrine ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) permet d'assurer la stabilité cristallographique de la BT (Préaucht 2001).

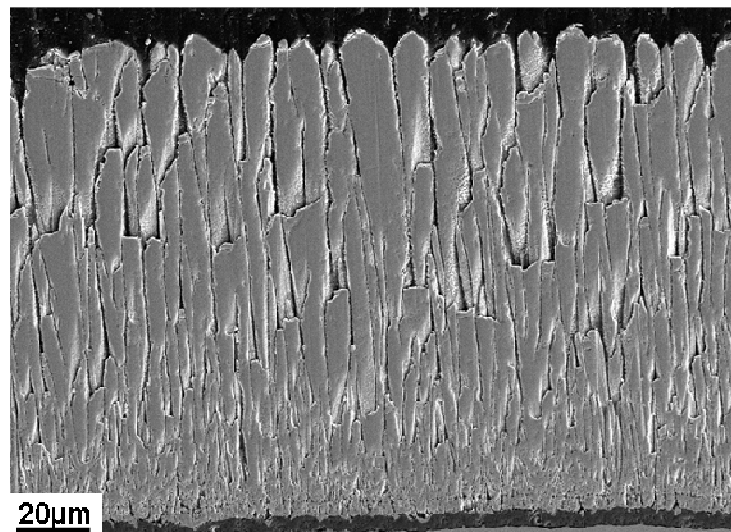


Figure 7 : Micrographie MEB en coupe de la barrière thermique.

La couche est constituée de colonnes orientées perpendiculairement à l'interface (Figure 7) qui permettent l'accommodation des contraintes d'origine thermomécanique. Elle contient également des pores présents dans et entre les colonnes (Guerre 2004).

La barrière thermique est perméable à l'oxygène, permettant à la couche d'oxyde, initiée à la surface de la sous-couche, de croître tout au long de la vie du système.

### 1.1.4. Oxyde

La couche d'alumine, présente entre la barrière thermique et la sous-couche, permet de protéger celle-ci de l'oxydation et favorise l'accrochage physico-chimique de la céramique.

Il existe plusieurs formes allotropiques de l'alumine : les alumines métastables et l'alumine stable  $\alpha$  (Tableau 3).

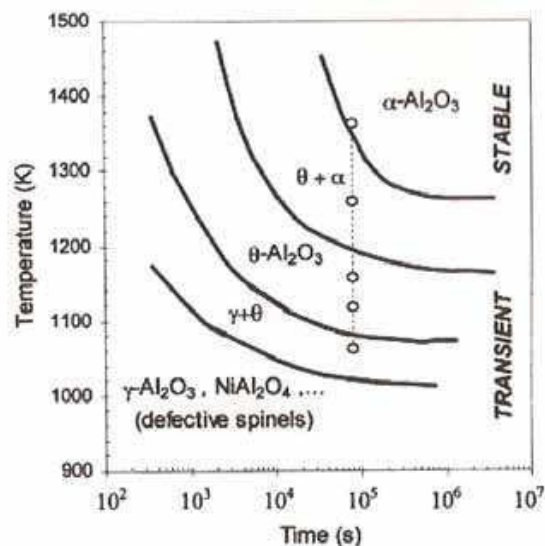
	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètre de maille (Å)	Fiche JCPDF	T où majoritairement observé sur système BT (à P atm.)
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P-4m2	Quadratique	a=5,599 c=23,657	46-1131	850-950°C
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fd-3m	Cubique	a=7,939	50-0741	950-1000°C
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C2/m	Monoclinique	a=11,795 b=2,910 c=5,621 $\beta=103,79^\circ$	86-1410	1000-1100°C
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P63mc	Hexagonal	a=5,544 c=9,024	71-1128	1100°C

Tableau 3 : Principales formes d'alumine rencontrées sur les systèmes BT.

Les alumines de transition ( $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\theta$ ) apparaissent sur les systèmes BT pour des températures de l'ordre de 850°C à 1000°C ainsi qu'au cours des premiers stades d'oxydation (Tableau 3). Elles se forment par croissance cationique à la surface de la sous-couche.

La phase stable  $\alpha$  se forme à partir de 1100°C selon deux mécanismes :

- soit par germination à la surface de la sous-couche puis croissance préférentiellement anionique
- soit par transformation des alumines métastables après un maintien prolongé à haute température. Cette transformation est d'autant plus rapide que la température est élevée.

Figure 8 : Diagramme Temps-Température-Transformation de l'alumine formée à haute température sur un substrat  $\beta$ -NiAl (Garriga-Majo 1999).

En fonction des conditions expérimentales (temps, température et pression) et des matériaux, l'alumine se développe différemment (cf. chapitre 2). Le diagramme Temps-Température-Transformation de la Figure 8 présente les phases observées selon la température et la durée d'oxydation.

### 1.1.5. Echantillons étudiés

Les échantillons sont des pions de 24 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur fournis par Snecma. Ils sont constitués d'un superalliage à base de nickel (AM1 ou MCNG) recouvert sur une seule face :

- soit uniquement d'une sous-couche d'aluminiure de nickel modifiée platine (Ni,Pt)Al avec un état de surface brut d'aluminisation ou sablé (Figure 9a).

- soit du système BT complet comportant une sous-couche à l'état sablé revêtue d'une barrière thermique en zircone stabilisée yttrium (Figure 9b).

Sur la face non revêtue, une tige en Hastelloy est soudée et permet de maintenir le pion pendant le procédé de fabrication.

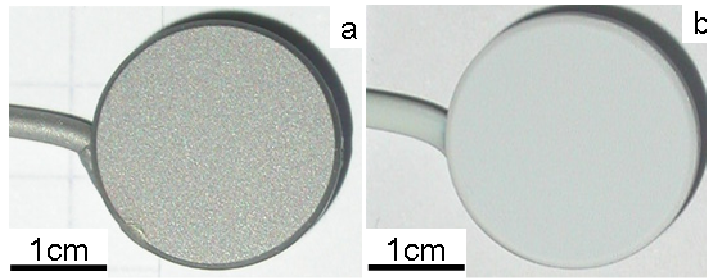


Figure 9 : Photographies des pions (a) MCNG/NiAlPt sablé et (b) MCNG/NiAlPt/BT.

Une notation ainsi qu'un code couleur, présentés en annexe, ont été utilisés dans ce manuscrit pour repérer les différents échantillons.

## 1.2. Traitements d'oxydation

Deux types de traitements d'oxydation sont réalisés : des oxydations isothermes réalisées au Centre des Matériaux, et des oxydations cycliques, réalisées en collaboration avec le CIRIMAT à Toulouse.

### 1.2.1. Traitements d'oxydation isotherme

Les traitements isothermes ont été réalisés au Centre des Matériaux à Evry, dans un four tubulaire horizontal à résistance, sous flux d'air synthétique. Les pions sont introduits à température ambiante. La montée en température est effectuée à une vitesse de 20°C/min. Après le maintien à haute température, les échantillons sont refroidis dans le four coupé ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 3°C/min (Figure 10a). Bien que les vitesses de chauffage et de refroidissement soient lentes, le temps de traitement considéré est le temps effectif passé par l'échantillon à la température de consigne. La zone de travail du four est de 10 cm. A l'intérieur, l'écart de température est de 4°C. La plupart des traitements d'oxydation isotherme sont réalisés à 1100°C et à pression atmosphérique. Seuls quelques traitements ont été effectués à 900°C et 1 000°C dans le cadre de l'étude de pré-oxxydation et sous basse pression dans le cadre de l'étude préliminaire.

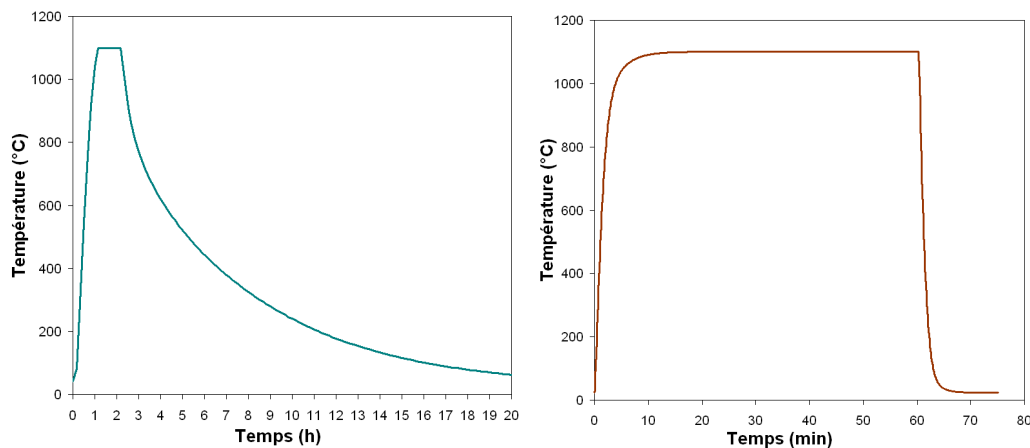


Figure 10 : (a) Exemple de cycle de température appliqué lors d'un traitement thermique isotherme. (b) Cycle thermique réalisé au CIRIMAT – le cycle est composé d'une heure de maintien dans le four (soit 56 min et 30 s à 1100°C) et 15 minutes de refroidissement

### 1.2.2. Traitements d'oxydation cyclique

Les traitements d'oxydation cyclique ont été effectués en collaboration avec le CIRIMAT à Toulouse (A. Van DePut, D. Monceau), dans un four vertical (Figure 11). Le dispositif, accrédité par Snecma, permet de reproduire le même type de cycles thermiques que ceux réalisés sur les bancs de cyclage du laboratoire de l'industriel.

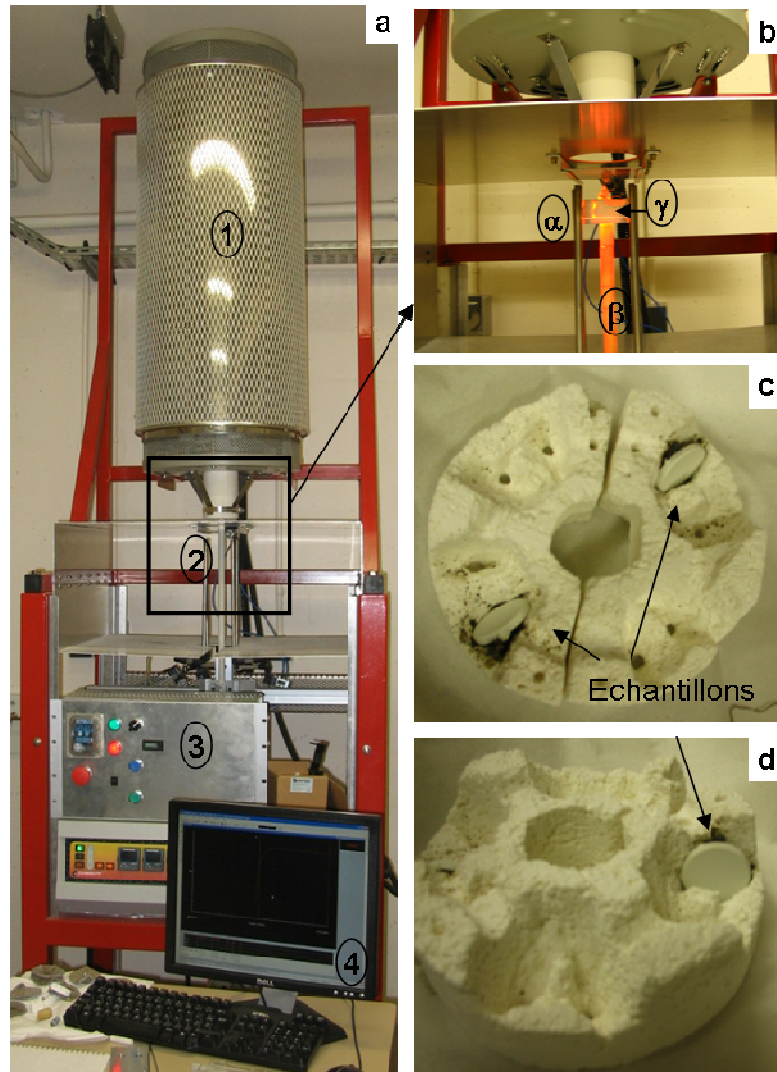


Figure 11 : Photographies (a) et (b) du dispositif de cyclage thermique, et (c) et (d) du porte-échantillon en brique réfractaire. La photographie (a) présente le dispositif composé d'un four fixe (1), d'un système de contrôle de la température (3) et d'un système d'acquisition et contrôle du mouvement (4). En pratique, les pions sont posés dans un support réfractaire (c) et (d) lui-même posé sur un porte échantillon en brique réfractaire, le tout fixé à une tige mobile (2). Cette tige ( $\beta$ ) asservie permet l'introduction et le retrait des échantillons ( $\gamma$ ) dans le four, maintenu en permanence à la température de consigne (ici 1100°C). Un thermocouple est situé au sein de cette tige et permet un contrôle de température supplémentaire au plus proche de l'échantillon. La photographie (b) présente ( $\alpha$ ) le système de refroidissement permettant l'arrivée d'un flux d'air comprimé par 4 tiges trouées orientées vers les échantillons ( $\gamma$ ).

Les échantillons sont introduits dans le four chaud. La vitesse de montée en température des échantillons, déduite du suivi de température, est de 4°C/s. Une heure après leur introduction, les échantillons sont sortis du four où un flux d'air permet de les refroidir à une vitesse de 4°C/s (Figure 10b).

### ***1.3. Techniques de caractérisation***

Dans ce paragraphe sont exposés les différents moyens de caractérisation et d'analyse.

#### ***1.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)***

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour caractériser la morphologie de la couche d'oxyde et les transformations de phases dans la sous-couche. Les échantillons sont observés en surface ou en coupe.

Pour les observations en surface, les pions non revêtus BT sont nettoyés soigneusement à l'air comprimé. Aucune métallisation n'est effectuée.

Pour les échantillons observés en coupe, la préparation comporte 3 étapes :

- Les pions sont tout d'abord découpés. La vitesse de rotation de la meule et l'avancée du plateau doivent être lentes pour éviter le délaminage d'une des couches du système.
- Les échantillons sont ensuite enrobés face contre face, par une imprégnation sous vide avec une résine à froid. L'enrobage simultané de deux échantillons permet de minimiser les phénomènes d'érosion au bord du pion qui ont lieu du fait de la différence de dureté entre la résine et le matériau d'étude (Figure 12).

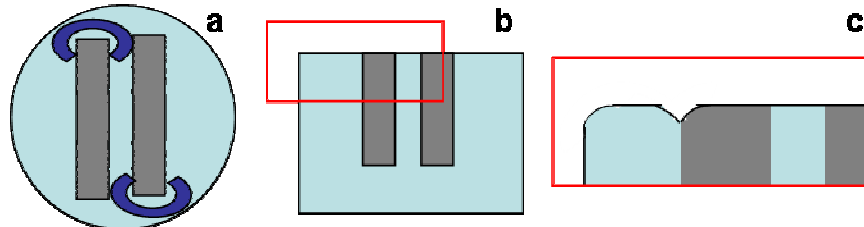


Figure 12 : Schéma (a) de dessus et (b) de côté de pions enrobés. Le schéma (c) présente un zoom mettant en évidence l'abrasion de la résine ainsi qu'un côté du pion.

- Le polissage des échantillons se fait sur des papiers en carbure de silicium depuis le grade 600 jusqu'au grade 4000, à l'aide d'une polisseuse grande vitesse. L'augmentation de la vitesse permet de minimiser les écarts d'abrasion entre matériaux dur (céramique) et mou (résine). Pour les polissages plus fins, on utilise des draps avec de la pâte diamantée. Les échantillons sont polis jusqu'au micron. Sur certains échantillons, des finitions à l'OPS (solution de silice en suspension) ou par polissage vibratoire ont été effectués pour mieux révéler les différentes phases.

La résine n'étant pas conductrice, un dépôt d'or-palladium d'environ 5 nm est appliqué en surface avant observation.

Les évolutions microstructurales de la sous-couche et de la couche d'oxyde sont suivies par microscopie électronique à balayage à l'aide de deux microscopes :

- le microscope LEO 1450VP – SEM240 est utilisé principalement pour l'étude des transformations de phases dans la sous-couche (15kV).

- le microscope Zeiss GEMINI DSM 982 à canon à émission de champ (MEB-FEG) présente l'intérêt de pouvoir travailler à faible tension d'accélération (3 kV) et avec une meilleure résolution. Il est utilisé pour des observations de surface de l'oxyde en électrons secondaires sans métallisation préalable (3 kV) et pour des observations en électrons rétrodiffusés de la zone externe de la sous-couche (15 kV).

Ces deux microscopes sont équipés d'un spectromètre à sélection d'énergie (Energy Dispersive X-ray Spectrometry - EDS) permettant des analyses chimiques semi-quantitatives.

### 1.3.2. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing (en anglais *electron probe microanalyser*, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS).

Les phénomènes de ségrégation et de diffusion des éléments dans la sous-couche sont suivis par microsonde de Castaing sur des échantillons préparés en coupe transverse. La préparation des échantillons est la même que celle effectuée pour les observations MEB. Un dépôt de carbone (25-30 nm) est réalisé pour éviter les problèmes de charge.

Deux microsondes de Castaing de marque CAMECA sont utilisées : la SX50 et la SX100 travaillant à 15 kV sous 30 à 50 nA et de résolution spatiale de l'ordre du micron cube ( $\mu\text{m}^3$ ). Des analyses quantitatives et qualitatives ont été effectuées. Les analyses qualitatives ont permis d'obtenir des cartographies X (conditions opératoires : 15 kV, 40 nA). Des analyses quantitatives ont été utilisées pour l'étude de la sous-couche (conditions opératoires : 15 kV, 30 nA). Des fenêtres d'analyses ont permis d'obtenir la composition globale d'une zone. Des pointés ont permis d'obtenir la composition des phases. Enfin des profils traversant la ZE ont été réalisés pour mettre en évidence les gradients de concentration.

Par la suite et dans la plupart des cas, seules les teneurs en éléments principaux sont données en % at.

La microanalyse WDS a également été utilisée pour l'analyse de traces, comme le soufre. Les conditions opératoires spécifiques à ces analyses seront décrites dans le chapitre V.

### 1.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées en mode  $\theta$ - $2\theta$  sur un dispositif Brucker D500 avec une source en cuivre de longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$  travaillant sous une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les diffractogrammes ont été acquis entre  $16^\circ$  et  $100^\circ$  avec un pas de  $0.032^\circ$  et un temps de comptage variant entre 1 et 1,6 s. Le détecteur utilisé est de type linéaire ELAPHYSE. Le système d'acquisition est relié au logiciel Diffrac+. Le dépouillement est réalisé sur le logiciel EVA grâce à la base de données ICDD (fiches JCPDF).

Les analyses sont effectuées sur la surface des pions non revêtus BT. Aucune préparation particulière n'est nécessaire. Les diffractogrammes réalisés permettent de déterminer les principales phases en présence dans l'oxyde et dans les premiers micromètres de la sous-couche. Les paramètres de maille des phases métalliques ont été calculés à partir de la position des raies aux grands angles.

### 1.3.4. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Des caractérisations microstructurales et chimiques à une échelle plus fine ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (MET).

La préparation de ces lames en section transverse nécessite plusieurs étapes :

- La première étape consiste à découper des tranches d'environ 2 mm d'épaisseur avec une micro tronçonneuse (Figure 13a).
- Deux parallélépipèdes de  $2 \times 1 \text{ mm}^2$  sont collés en vis-à-vis à l'aide de colle MBond 610 ou d'araldite (Figure 13b).
- L'échantillon ainsi obtenu est tronçonné en tranches d'environ 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans la longueur.
- Chaque tranche est polie mécaniquement sur chacune des faces à l'aide d'une tripode jusqu'à une épaisseur de 10  $\mu\text{m}$  environ (Figure 13c et d).
- L'échantillon est collé sur une rondelle de cuivre à l'aide de Mbond.
- La lame est amincie par bombardement ionique à l'aide d'un PIPS Gatan avec un faisceau d'ions incliné à  $\pm 8^\circ$  (Figure 13e).

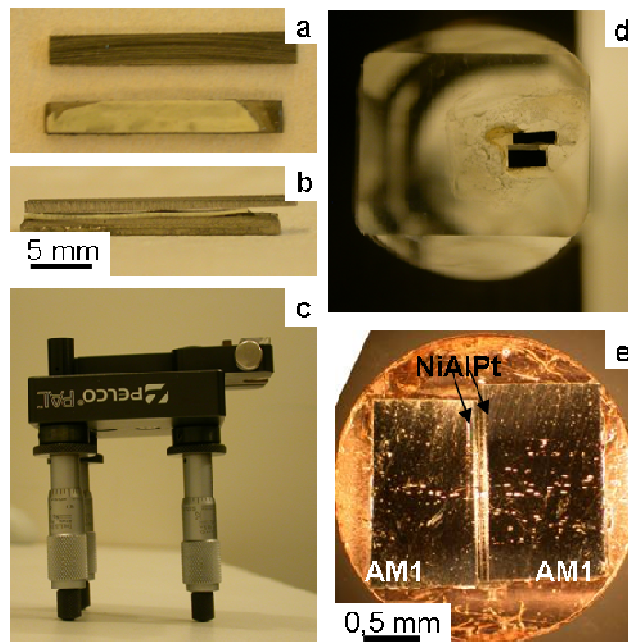


Figure 13 : Photographies des différentes étapes de préparation d'une lame mince en section transverse. (a) Des parallélépipèdes de 2 à 3 mm de largeur sont coupés et (b) collés en vis-à-vis, puis tronçonnés dans le sens de la longueur. (c) La tripode est utilisée pour amincer mécaniquement (d) l'échantillon collé sur le pyrex. (e) Enfin, l'échantillon est collé sur une lame de cuivre et aminci par bombardement ionique (PIPS).

Compte tenu de la difficulté de préparation, seuls les échantillons les moins endommagés et les zones les plus adhérentes ont pu être observés.

Le microscope électronique en transmission (MET) utilisé est un microscope Tecnai F20 ST équipé d'un canon à émission de champ (MET-FEG) opérant à une tension d'accélération de 200kV.

Plusieurs techniques d'observation ont été utilisées :

- l'imagerie en champ clair et champ sombre : les images résultent d'un contraste de diffraction : elles sont formées en sélectionnant soit le faisceau transmis (champ clair ou bright field – BF) soit le faisceau diffracté (champ sombre ou dark field - DF). Ce mode est utilisé pour déterminer la microstructure de la couche d'oxyde.

- l'imagerie haute résolution (HR) : une image de résolution atomique est formée par interférence des faisceaux transmis et diffractés (résolution de 0.24 nm). La transformée de Fourier de l'image ainsi obtenue, donne accès au réseau réciproque de la structure cristalline observée.

- le mode STEM consiste en un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau convergent (taille de sonde de 1 nm). Il est possible d'obtenir une image en champ clair, en champ sombre ou en contraste chimique à l'aide d'un détecteur HAADF (High Angle Angular Dark Field ou champ sombre annulaire à grand angle). Le mode STEM peut être couplé à de l'analyse chimique par EDX.

### **1.3.5. Spectrométrie de masse (SIMS)**

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) est une technique de microanalyse de surface destructive, que nous avons utilisée pour suivre l'évolution d'éléments mineurs (S, C, Hf) dans la sous-couche. Les analyses par spectrométrie ionique réalisées dans le cadre de ce travail sont réalisées sur un dispositif de type CAMECA IMSF4f en collaboration avec M. Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée du CNRS de Meudon Bellevue.

Le SIMS est une technique qui repose sur un processus d'abrasion. Un faisceau d'ions primaires balaye la surface de l'échantillon, entraînant sa pulvérisation « couche par couche » sous forme de particules neutres dont une petite fraction s'ionise spontanément. Ces particules chargées, les ions secondaires, sont ensuite analysées par un spectromètre de masse et filtrées en fonction de leur rapport masse sur charge. Sur l'ensemble des ions émis par l'abrasion de la zone balayée, seule une partie est analysée. Il s'agit des ions provenant d'une surface au centre de la surface balayée, d'aire inférieure : la zone analysée, pour laquelle l'émission n'est pas perturbée par les bords de l'aire balayée.

La source utilisée, ainsi que la polarisation de l'échantillon, dépendent des éléments à analyser. Des profils ont été réalisés en utilisant une source  $\text{Cs}^+$  ( $E_{\text{interaction}}=14,5$  kV, incidence  $20^\circ$ ) en polarisation secondaire négative pour la détection du soufre et du carbone et une source  $\text{O}_2^+$  ( $E_{\text{interaction}}=5,5$  kV, incidence  $40^\circ$ ) en polarisation secondaire positive pour la détection du hafnium.

Cette technique étant basée sur l'abrasion du matériau (jusqu'à des profondeurs de l'ordre de la dizaine de microns), seuls les échantillons non revêtus BT ont été analysés. De plus, l'abrasion n'étant possible que sur des échantillons conducteurs, un dépôt d'or est donc effectué sur la surface des échantillons oxydés. Un faisceau d'électrons est également envoyé sur l'échantillon pour éviter les effets de charge.

La résolution latérale, qui dépend de la taille de la zone analysée, est de 8 à 30  $\mu\text{m}$  dans nos analyses. La résolution en profondeur « instantanée » - la provenance des ions secondaires - est de l'ordre de quelques couches atomiques. Dans le cas des analyses réalisées dans le cadre de ce travail, la rugosité initiale limite la résolution en profondeur. La vitesse d'abrasion dépend des conditions d'analyse et également du matériau analysé. Dans le cas d'une abrasion sous césium et sous les conditions d'analyse utilisées, la vitesse d'abrasion est estimée à  $0,6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  dans l'oxyde et  $3,1 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  dans la sous-couche.

De plus, il est à noter que le rendement d'ionisation d'un élément dépend de son environnement chimique. Ainsi, à concentration égale, un élément peut voir son signal SIMS augmenter en passant d'une phase à une autre, sans pour autant que sa teneur soit

supérieure. Les évolutions du signal d'un élément ne sont donc pas directement interprétables en termes de concentration, en l'absence de témoin dans chacune des phases.

Parallèlement au mode d'analyse, un mode d'imagerie permet de visualiser la zone analysée, avec un contraste correspondant à l'intensité du signal pour un rapport masse sur charge donné. L'appareillage CAMECA IMSF4f utilisé n'est pas équipé de système d'imagerie chimique numérisé, mais la visualisation est néanmoins possible à l'instant  $t$  sur un écran de contrôle.

## ***1.4. Approches méthodologiques***

Cette partie est dédiée aux méthodologies mises en place pour acquérir des données numériques sur des paramètres caractéristiques du système tels que le taux d'écaillage, l'épaisseur de la couche d'oxyde et la rugosité de surface des systèmes étudiés.

### ***1.4.1. Quantification du taux d'écaillage par analyse d'images***

Le taux surfacique d'écaillage est estimé par analyse d'images à partir de micrographies MEB. Les calculs présentés sont réalisés à l'aide de programmes implémentés dans Matlab et utilisant des outils développés sous ZéBuLoN (code de calcul par éléments finis développé conjointement par l'ONERA, Northwest Numerics (Seattle, USA) et le Centre des Matériaux). L'objectif est d'automatiser la procédure de traitement d'images pour permettre la comparaison entre l'ensemble des échantillons testés.

Le taux d'écaillage des pions est déterminé par l'analyse de micrographies MEB de la surface des échantillons en électrons rétrodiffusés. Ce mode d'observation est utilisé pour mettre en évidence les zones écaillées et les zones oxydées à la surface des échantillons. Les parties écaillées, de numéro atomique  $Z$  supérieur, apparaissent en contraste clair contrairement aux zones oxydées, en contraste sombre (Figure 14a et b). Des contrastes intermédiaires peuvent être également observés. Ils correspondent à la ré-oxydation de zones écaillées, qui sont prises en compte dans le calcul du taux surfacique d'écaillage.

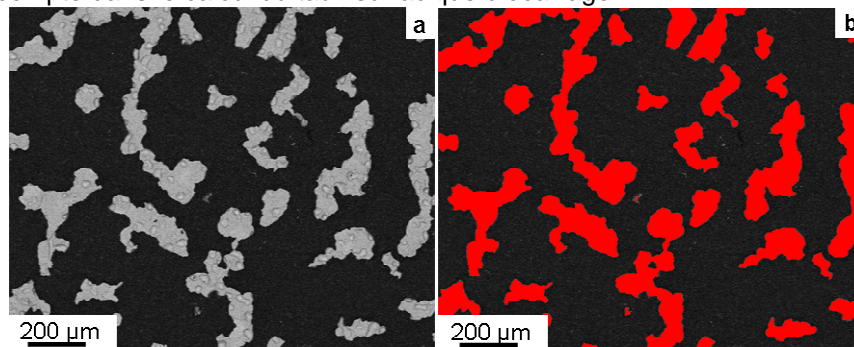


Figure 14 : (a) Micrographies MEB en surface d'un échantillon écaillé et (b) image traitée.

#### **Binarisation**

Le traitement des images consiste à transformer l'image en niveaux de gris (chaque pixel a une valeur de 0 à 255) en une image binaire (les pixels ont une valeur de 0 ou de 255). Ainsi le taux d'écaillage qui correspond au nombre de pixels blancs par rapport au nombre de pixels noirs peut être calculé. Pour binariser l'image, l'histogramme des niveaux de gris de l'image initiale est tracé (Figure 15). Il s'agit de la répartition des pixels en fonction de leur valeur. Une valeur seuil est alors choisie, afin de séparer les deux principaux types de contraste. La binarisation permet de remplacer tous les pixels ayant une valeur inférieure au seuil en des pixels noirs (0) et ceux ayant une valeur supérieure en pixels blancs (255) (Figure 15).



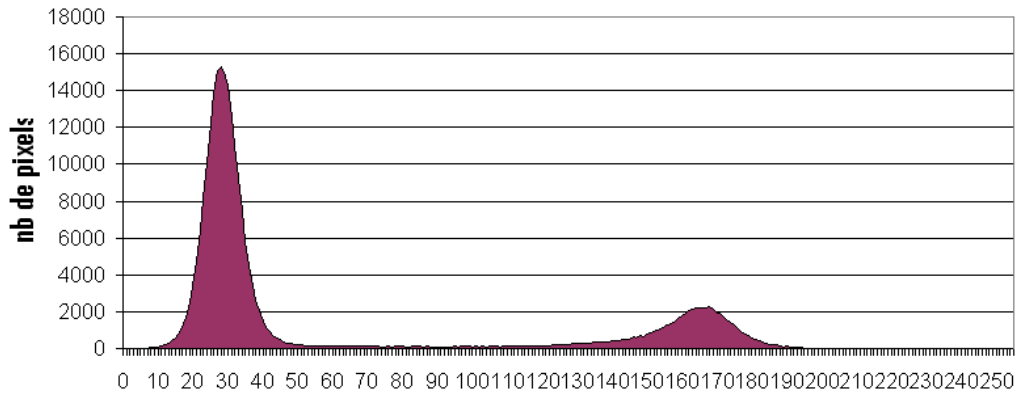


Figure 15 : Histogramme des niveaux de gris de l'image de la Figure 14a. La ligne en pointillée correspond au seuil choisi pour la binarisation.

Généralement, l'histogramme présente deux pics séparés. Le seuillage optimal se situe alors au niveau du minimum entre ces deux pics (Figure 15). Ce minimum peut être déterminé automatiquement. Mais dans certains cas, les deux pics ne sont pas bien séparés. C'est le cas lorsque la différence de contraste est trop faible, par exemple pour un échantillon ayant une fine couche d'oxyde et dont les zones écaillées se sont ré-oxydées (Figure 16). D'autres cas présentent un histogramme à trois pics ou plus, en particulier si l'échantillon présente un contraste supplémentaire (transformation de phases dans la sous-couche, ré-oxydation des surfaces écaillées). Ces différents cas nécessitent un traitement spécifique, ne pouvant pas forcément être automatisé.

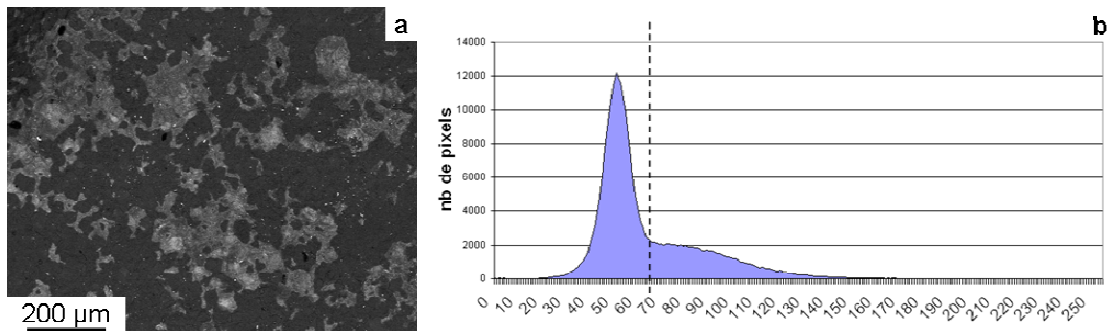


Figure 16 : (a) Micrographies MEB de surface d'un échantillon écaillé et fortement ré-oxdé et (b) histogramme des niveaux de gris associé.

### Choix du grandissement

Pour permettre une bonne estimation du taux d'écaillage, le grandissement minimal est déterminé grâce à une étude de covariance. La covariance représente la probabilité pour qu'un point de l'image corresponde à une zone écaillée et que le point situé à une distance  $h$ , corresponde aussi à une zone écaillée. Il s'agit donc de vérifier si le même motif représentatif est présent plusieurs fois dans l'image, dans chacune des directions « haut », « bas », « droite » et « gauche ». Pour ce faire, un covariogramme géométrique est tracé pour chacune des directions et pour chaque image, comme décrit à la Figure 17.

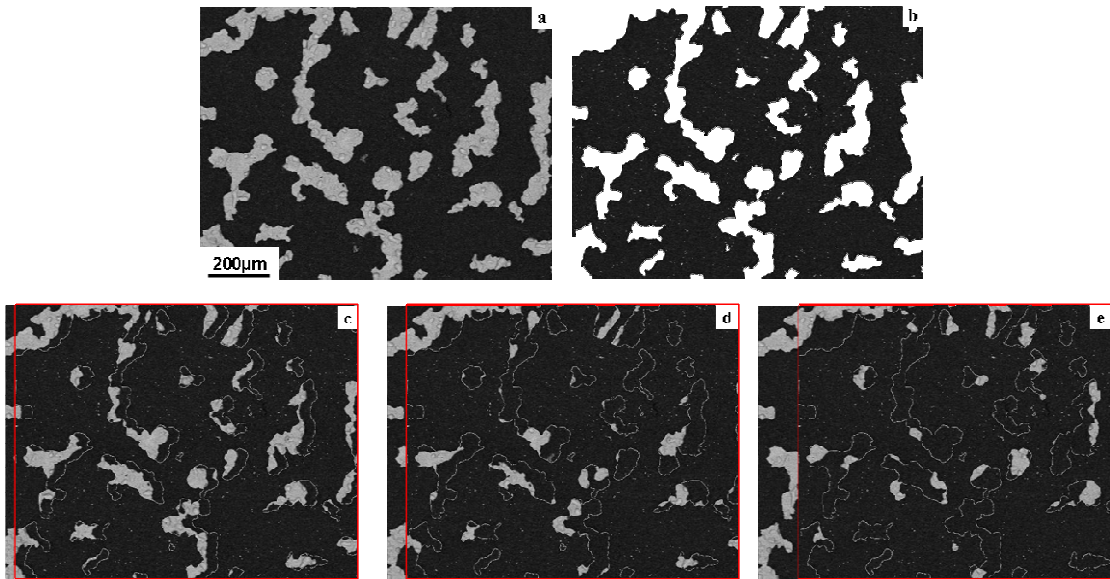


Figure 17 : Principe du calcul de covariance : (a) Micrographie MEB d'origine et (b), masque de la zone non écaillée. (c), (d), (e) Superposition de l'image d'origine et du masque translaté vers la droite de 10, 30 et 65 pixels respectivement.

Il s'agit de calculer, pour chaque translation du masque (b), le recouvrement des zones écaillées c'est-à-dire la fraction surfacique des zones blanches superposées aux parties non masquées dans le carré rouge (Figure 17c, d, et e et Figure 18).

L'écaillage étant supposé isotrope, le covariogramme moyen d'une image est obtenu en moyennant les covariogrammes des différentes directions. La courbe présente rapidement une asymptote à partir du grandissement minimal permettant de voir une surface élémentaire représentative en termes d'écaillage. Cette étude est effectuée sur dix micrographies et pour deux grandissements pour confirmer et affiner la détermination du grandissement minimal.

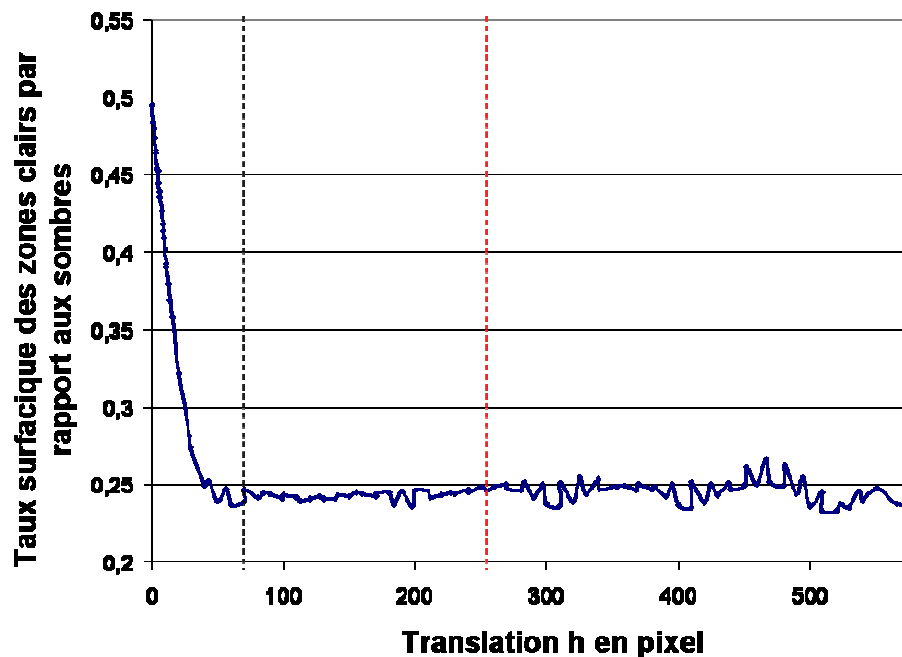


Figure 18 : Covariogramme de l'exemple de la Figure 17 avec en pointillés noirs la valeur théorique du grandissement minimal en pixel (75 pixels) équivalent à une image de 135 µm de coté. En rouge est indiquée la valeur de grandissement réellement utilisée.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de comparer l'écaillage d'échantillons ayant subi des traitements très différents (de 1 h à 1000 h de traitement). Pour chaque condition, le grandissement minimal est différent. Un seul grandissement, permettant une bonne caractérisation de l'ensemble des échantillons est donc choisi (image de 500 µm de coté) pour faciliter la comparaison entre systèmes.

### Représentativité : coefficient de confiance

Pour chaque échantillon, une série de 10 micrographies en moyenne est analysée. Dans l'hypothèse d'un écaillage homogène sur la surface de l'échantillon, les micrographies sont prises aléatoirement à la surface de l'échantillon. Pour vérifier si la statistique est correcte, c'est-à-dire si l'estimation d'écaillage est représentative de l'échantillon, un coefficient de confiance est calculé.

Le coefficient de confiance est obtenu en calculant le rapport de l'écart-type sur la moyenne des taux d'écaillage des images 1 à  $n$  pour un même échantillon. En traçant le coefficient de confiance en fonction de  $n$ , le nombre  $n_{\min}$  d'images à prendre en compte correspond au début de l'asymptote (Figure 19).

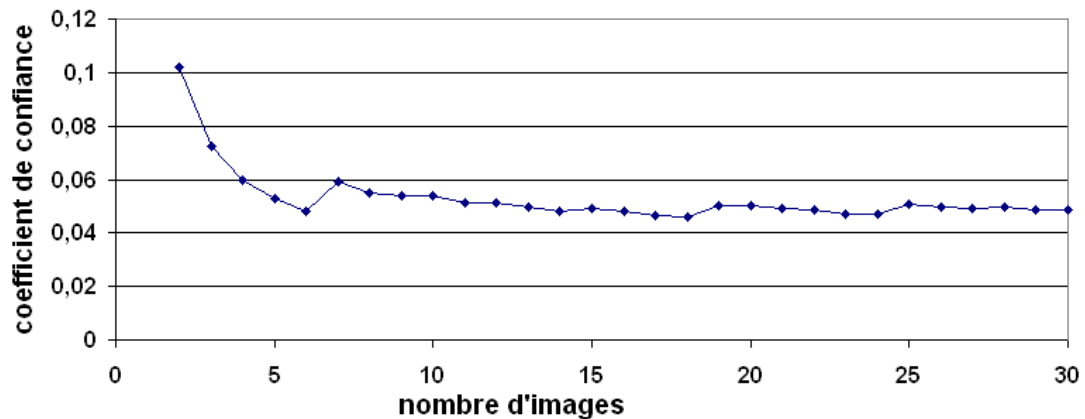


Figure 19 : Evolution du coefficient de confiance en fonction du nombre d'images. La droite représente l'asymptote. En rouge est indiqué le nombre d'images choisi dans cet exemple.

Dans le cas où aucune asymptote n'est présente, deux explications sont possibles : soit le nombre d'images analysées n'est pas suffisant (cas d'échantillons très peu écaillés), soit l'écaillage est hétérogène. Dans ce dernier cas, une cartographie de l'échantillon à plus faible grandissement est réalisée pour permettre une estimation de l'écaillage.

### 1.4.2. Epaisseur de la couche d'oxyde

L'épaisseur des couches d'oxydes formées est estimée par mesure sur des micrographies MEB en fractographie ou sur des micrographies MET en coupe transverse.

Quelques remarques et précisions sur l'estimation de l'épaisseur sont nécessaires pour permettre une interprétation correcte des résultats.

Pour des épaisseurs supérieures à  $1\mu\text{m}$ , les mesures sont effectuées à partir d'observations MEB en coupe. Plusieurs micrographies à fort grandissement sont réalisées dans une zone représentative afin d'avoir une précision suffisante. Cependant, les mesures peuvent être biaisées par :

- la nature de l'échantillon : certains échantillons ont une épaisseur de couche d'oxyde fortement hétérogène et/ou une forte rugosité. Dans ces cas, l'épaisseur mesurée peut ne pas être représentative de l'ensemble de l'échantillon. D'autres échantillons subissent des écaillages partiels du fait de la faible adhérence de la couche, d'où une sous-estimation possible de l'épaisseur.

- la préparation de l'échantillon : du fait du retrait de la résine lors de la polymérisation, des fissures peuvent apparaître dans la couche d'oxyde ou à l'interface. Le polissage peut également détériorer le système, en donnant lieu à des phénomènes d'arrachement de grains de la couche d'oxyde.

La mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde à partir de micrographie MEB permet donc d'obtenir un ordre de grandeur et est donnée avec une incertitude minimale de  $0.5\mu\text{m}$ .

Les micrographies MET ont été utilisées dans le cas des couches très fines ( $<0.5\mu\text{m}$ ) obtenues à l'issue de traitements de courte durée (1 h). Une mesure précise de l'épaisseur locale de l'oxyde est obtenue par cette technique. Cependant, elle n'est pas forcément représentative de l'ensemble de la couche puisque, d'une part, des hétérogénéités

intrinsèques à l'échantillon existent, d'autre part, la préparation de la lame a pu endommager la couche.

### 1.4.3. Rugosité

La rugosité donne une information sur la topologie d'une surface ou d'une interface. La rugosité peut être décrite comme un signal caractérisé par son amplitude et sa période. A partir de ce signal, différents paramètres quantifiables sont définis pour décrire la rugosité (Ra, Rt, Rp ...). Dans cette étude, seul le paramètre Ra sera utilisé. Il est défini comme étant la moyenne arithmétique des hauteurs mesurées sur un profil de longueur L (exprimée en  $\mu\text{m}$  pour nos mesures) :

$$Ra = 1/L \int_0^L |z(x)| dx$$

Eq. 1

Sur les systèmes multicouches, la rugosité de la surface et la rugosité des interfaces peuvent être évaluées. Parmi les différentes techniques utilisées pour mesurer le Ra, la majorité permet de caractériser uniquement la surface : c'est le cas de la rugosimétrie, de la profilométrie, de l'interférométrie laser et de la reconstruction stéréographique. Une seule technique permet de mesurer la valeur du Ra de l'interface : la méthode par analyse d'images en coupe.

#### 1.4.3.1. Rugosité de surface

##### Rugosimétrie

La rugosité des échantillons non oxydés est estimée grâce à un rugosimètre. Cette technique consiste à enregistrer la course d'un palpeur sur la surface du pion pour déduire le Ra. Cinq mesures sont effectuées sur un pion, dans plusieurs directions.

Seuls les échantillons non oxydés ont pu être caractérisés grâce à cette technique, le palpeur arrachant la couche d'oxyde lors de ses passages successifs : le même profil réalisé sur un pion plusieurs fois donne des valeurs de Ra décroissantes.

##### Profilométrie

Une étude par profilométrie est réalisée sur un profilomètre Teeco Dektak8 (Advanced development profiler) du Groupe d'Etude de la Matière Condensée du CNRS de Meudon Bellevue avec l'aide de M. Jomard. Cet appareil permet de reconstruire le profil de la surface à l'aide d'un palpeur faible charge (0.3 mg) guidé par l'opérateur grâce à la visualisation optique de la pointe. Cette technique permet donc d'estimer la rugosité de surface, même sur des échantillons oxydés. Pour chaque pion, trois profils de 600  $\mu\text{m}$  de longueur sont réalisés.

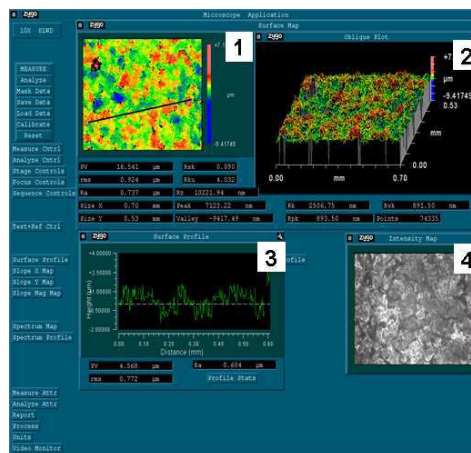


Figure 20: Etude par interférométrie laser de la rugosité d'un échantillon. La cartographie 1 représente l'image d'interférométrie. L'image 2 est une reconstruction en 3D de la surface de l'échantillon. Le graphique 3 présente un profil de rugosité relatif à la droite choisie sur l'image 1. Enfin, l'image optique est montrée en 4.

### Interférométrie laser

Des mesures par interférométrie laser sont réalisées à Toulouse au Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité - UMR5589 CNRS avec l'aide de M. Baylac. Cette technique permet de mesurer la rugosité d'une surface à partir des caractéristiques des franges d'interférence des ondes réfléchies par l'échantillon (Figure 20). Pour permettre la mesure, les échantillons doivent être suffisamment réfléchissants pour réaliser les réglages conduisant à l'analyse. Les échantillons vieillis, dont la couche d'oxyde est épaisse, ne peuvent donc pas être analysés sans dépôt métallique. Deux zones ont été analysées sur chaque échantillon caractérisé.

### Reconstruction stéréographique

La méthode de reconstruction stéréographique (Boivin 2002) est basée sur la reconstruction 3D d'une surface à partir d'images MEB d'une même zone inclinée. L'angle d'inclinaison est fixé à  $\pm 5^\circ$  et  $\pm 10^\circ$ . Les micrographies sont traitées grâce au logiciel MEX. À partir de cette nappe 3D, des calculs de rugosité peuvent être effectués.

### Comparaison entre les différentes techniques

Le Ra des échantillons sablés à l'état de réception est mesuré par rugosimétrie, profilométrie, interférométrie laser et reconstruction stéréographique (Tableau 4).

	Données Snecma	Rugosimétrie	Profilométrie	Interférométrie	Reconstruction
AM1/NiAlPt sablé	0.8	1	0.7	1	1.7
MCNG/NiAlPt sablé	0.7	1	0.5	0.6	1.5

Tableau 4 : Valeurs de Ra ( $\mu\text{m}$ ) pour les pions sablés à l'état de réception obtenues par différentes méthodes.

Une dispersion de 1  $\mu\text{m}$  est observée entre les différentes mesures obtenues. Connaissant les spécifications de Snecma pour ces échantillons, il apparaît que les valeurs de Ra obtenues par la méthode de reconstruction stéréographique sont très surestimées. Ceci montre que cette technique n'est pas adaptée en cas de faible rugosité.

Les valeurs obtenues par rugosimétrie sont légèrement surestimées tandis que celles obtenues par profilométrie et interférométrie encadrent de manière satisfaisante le Ra théorique.

Le Tableau 5 récapitule l'ensemble des techniques utilisées avec leurs avantages et inconvénients.

	Avantages	Inconvénients	Echantillons
Rugosimétrie	Rapidité	Méthode réservée aux couches adhérentes	non oxydés
Profilométrie	repérage de la zone d'analyse	représentativité	faiblement écaillés
Interférométrie	étendue de la zone d'analyse	difficultés de repérage	non écaillés
Reconstruction 3D	-repérage de la zone avant et après analyse -caractérisation d'échantillons non plans	-longue durée de traitement d'images -rugosité > 2 $\mu\text{m}$	assez rugueux (Ra > 2 $\mu\text{m}$ )

Tableau 5: Spécificités et limitations de chacune des techniques utilisées pour estimer la rugosité de surface.

Dans la suite, le Ra de surface sera estimé par profilométrie ou interférométrie, sauf précision contraire. Les valeurs de Ra seront données avec une précision de 0.2  $\mu\text{m}$  au maximum.

Il est à noter qu'en cas d'écaillage, seules les techniques de profilométrie et de reconstruction 3D peuvent être utilisées puisqu'un contrôle visuel de la zone analysée est possible. Néanmoins en cas d'un trop fort taux surfacique d'écaillage, les zones analysées ne sont pas assez représentatives pour permettre l'estimation du Ra.

### 1.4.3.2. Rugosité de l'interface oxyde/sous-couche

Seule la méthode d'analyse d'images MEB en coupe permet d'obtenir une estimation du Ra d'une interface. La méthode de traitement d'images permet de reconstruire les profils de rugosité de la surface de l'oxyde en cas de non écaillage et de l'interface quel que soit l'écaillage du système.

Deux techniques pour la prise d'images peuvent être utilisées :

- soit des images de grandissement assez faible pour contenir plusieurs périodes du signal de rugosité, sont prises aléatoirement, permettant ainsi d'être représentatif de l'ensemble de l'échantillon,
- soit une zone précise est cartographiée. Dans ce dernier cas, la valeur obtenue sera plus précise mais correspondra à une zone particulière et l'hétérogénéité éventuelle de l'échantillon ne sera pas prise en compte.

Nous avons donc choisi la première technique.

Une fois les micrographies obtenues, l'interface oxyde/sous-couche, définie comme étant la ligne frontière entre deux types de contraste et traversant l'image, est reconstruite par analyse d'images. A partir de cette ligne, une droite de référence est créée par la méthode des moindres carrés. Cette droite sert de référence à la ligne rugueuse de l'interface. Le Ra est calculé comme la somme des aires des ondulations (aire totale entre le profil de rugosité et la droite), divisée par la longueur de la droite de référence.

Le Ra en pixel est ramené à une valeur en micromètre grâce à la connaissance du grandissement (Figure 21). L'incertitude de mesure, indiquée au cas par cas, varie de 0.2 à 0.7  $\mu\text{m}$ .

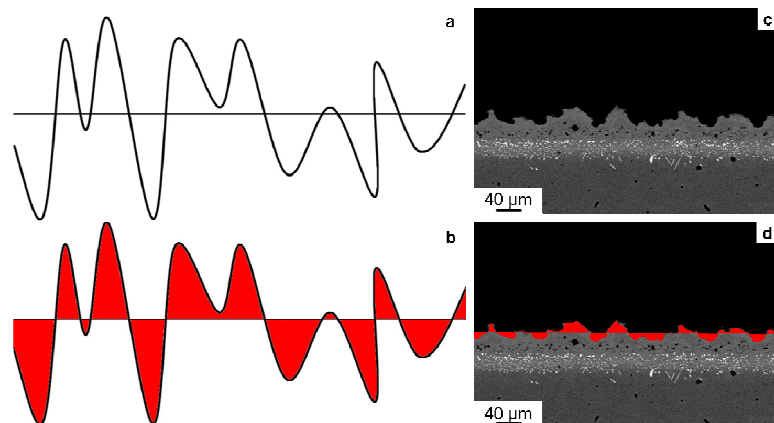


Figure 21 : Schéma (a) d'une ligne rugueuse avec la droite de référence et (b) des aires prises en compte dans le calcul de Ra. (c) Micrographie MEB en coupe et (d) image traitée par analyse d'images.

Cette méthode, utilisée pour estimer le Ra de l'interface sous-couche/oxyde peut également être utilisée pour estimer celui de l'interface oxyde/BT ou celui de la surface de l'oxyde, quand la couche n'est pas écaillée. Dans tous les cas, l'estimation effectuée dépend de la préparation des échantillons, susceptible d'endommager le système.

*Face à la complexité du système, l'étude étant menée sur un système industriel, des méthodologies adaptées ont été mises en place pour palier à l'hétérogénéité des échantillons tout en garantissant la validité des résultats. Les évolutions microstructurales ont été suivies grâce à l'utilisation de moyens de caractérisation et d'analyse complémentaires permettant une étude à différentes échelles.*

## Bibliographie

Bickard, A. (1998). Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

- Boivin, D., Pouchou, J., Poulain, M., Beauchêne, P., Ritti, M., Le Besneray, G., Vignon, F. (2002). Reconstruction 3D de la surface d'une sous-couche à partir de paires d'images stéréoscopiques en MEB, Journée Scientifique Barrières Thermiques ONERA.
- Cadoret, Y., Monceau, D., Bacos, M.P., Josso, P., Maurice, V., Marcus, P. (2005). Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys, Oxidation of Metals **64**: p 185-205.
- Caron, P., Benyoucef, M., Coujou, A., Crestou, J., Clement, N. (2000). Creep behaviour at 1050°C of a re-containing single crystal superalloy, in : International Symposium on Materials Ageing and Life Management (ISOMALM), Kaplakkam, 9 p.
- Das, D., Murphy, K.S., Ma, S., Pollock, T.M. (2008). Formation of secondary reaction zones in diffusion aluminide-coated Ni-Base single-crystal superalloys containing ruthenium, Metallurgical and materials transactions A **39A**: p 1647-1657.
- Damachie, M., Kriege, O., (1972). Phase extraction and analysis in superalloys. Journal of materials **7**: p269-278.
- Garriga-Majo, D.P., Shollock, BA., McPhail, D.S., Chater, R.J., Walker, J.F. (1999). Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys, International Journal of Inorganic Materials **1**: p 325-336.
- Guerre, C. (2004). Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Hanriot, F. (1993). Comportement du superalliage monocristallin AM1 sous sollicitations cycliques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Hayashi, S., Ford, S.I., Young, D.J., Sordelet, D.J., Besser, M.F., Gleeson, B. (2005).  $\alpha$ -NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni–Al–Pt system at 1150 °C, Acta Materialia **53**: p 3319-3328.
- Hobbs, R.A., Zhang, L., Rae, C.M.F., Tin, S. (2008). The effect of ruthenium on the intermediate to high temperature creep response of high refractory content single crystal nickel-base superalloys, Materials Science and Engineering A **489**: p 65-76.
- Ibegazene, F., Mevrel, R., Rio, C., Aranda, L. (2000). Etude des mécanismes d'oxydation d'alliages aluminifères utilisés comme sous-couches de barrières thermiques, Journal de Physique IV **10**: p 155-160.
- Pomeroy, M.J. (2005). Coatings for gas turbine materials and long term stability issues, Materials and Design **26**: p 223-231.
- Préaucht, B. (2001). Elaboration et caractérisation de barrières thermiques à base de zirconium obtenues par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-onde. Mise au point du procédé, propriétés physiques et stabilité des revêtements vis-à-vis du vieillissement thermique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine
- Rouzou, I. (2005). Influence du soufre et de la rugosité sur l'adhérence d'un revêtement barrière thermique EBPVD. Rapport de fin d'études. Evry, SNECMA.
- Sims, C.T., (1987). Prediction of phase composition. In : Superalloys II, Wiley-Interscience: 217-240.

## Chapitre II. Etude préliminaire

*Le présent chapitre est constitué de deux parties : la première partie est dédiée à une synthèse bibliographique des principales causes d'endommagement des systèmes BT en lien avec leur microstructure. La deuxième partie rapporte les résultats d'une étude préliminaire menée sur l'effet de paramètres matériau et environnement sur les évolutions microstructurales de l'oxyde et de la sous-couche.*

Chapitre II. Etude préliminaire.....	31
II.1. Synthèse bibliographique .....	32
II.1.1. Mécanismes d'oxydation de NiAl .....	32
II.1.2. Sources de contraintes.....	33
II.1.3. Evolution de l'interface métal/oxyde.....	34
II.1.4. Mode d'endommagement des systèmes avec BT .....	37
II.2. Etude préliminaire.....	38
II.2.1. Choix des paramètres étudiés.....	38
II.2.2. Systèmes avant traitement d'oxydation .....	39
II.2.3. Système de référence après un traitement d'oxydation de 50 h à 1100°C .....	40
II.2.4. Effet du platine.....	42
II.2.5. Effet de la vitesse de refroidissement .....	45
II.2.6. Effet de la pression partielle d'O <sub>2</sub> .....	47
II.3. Conclusion .....	50
Bibliographie .....	50



## II.1. Synthèse bibliographique

### II.1.1. Mécanismes d'oxydation de NiAl

L'endommagement des systèmes BT est fortement lié à la tenue de la couche d'alumine qui sert de protection contre l'oxydation. Afin d'assurer son rôle protecteur, la couche d'alumine doit être dense, couvrante, auto-cicatrisante et de croissance lente.

Dans le domaine de températures utilisé pour l'étude des systèmes BT (900 - 1200°C), la croissance de la couche d'alumine sur un aluminure de nickel se fait en deux étapes : un régime transitoire, au cours duquel des alumines de transition  $\theta$  et  $\gamma$  se forment, suivi d'un régime stationnaire où se forme et croît la phase stable  $\alpha$  de l'alumine, de croissance plus lente.

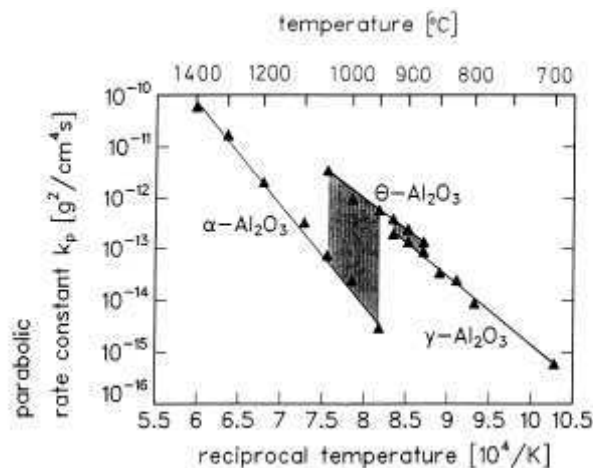


Figure 22 : Diagramme d'Arrhénius pour l'oxydation de NiAl (Grabke 1999). Les régions hachurées indiquent le domaine de transformation de l'alumine.

Les alumines de transition se forment au tout début du processus d'oxydation. Elles ont une vitesse de croissance plus rapide que l'alumine  $\alpha$  (Figure 22) et se développent par un mécanisme de croissance cationique, contrôlée par la diffusion à travers l'oxyde d'un cation métallique qui réagit avec l'oxygène à l'interface oxyde/gaz. Pour chaque atome d'aluminium consommé, une lacune est alors créée à l'interface NiAl/oxyde. Ces lacunes peuvent ensuite coalescer sous forme de cavités interfaciales. Pour des temps courts, une variation de la cinétique en fonction de l'orientation cristallographique du substrat est observée (Oquab 2001). Par ailleurs, une relation d'épitaxie entre le substrat et l'alumine  $\theta$  a été mise en évidence (Doychak 1989) (Yang 1998). La formation des alumines de transition dépend des conditions d'oxydation (température, temps, pression) (Grabke 1999) ainsi que de la composition et de l'état de surface du système. Sur les aluminures de nickel, elles se forment, à pression atmosphérique, pour des températures comprises entre 850 et 950°C ainsi qu'au cours des premiers stades d'oxydation à des températures plus élevées (1000-1100°C).

Lorsque le processus d'oxydation continue, les germes d'alumine  $\alpha$  phase stable de l'alumine, formés à l'interface sous-couche/oxyde croissent latéralement (Yang 1998), conduisant à la formation d'une couche continue d'alumine  $\alpha$  compacte qui bloque la croissance cationique des alumines de transition. Parallèlement, les alumines de transition se transforment en alumine  $\alpha$ , entraînant une réduction de volume comprise entre 9% (Yang 1998) et 14% (Prescott 1992), qui peut donner naissance à des phénomènes de fissuration ou à l'apparition de porosité dans la couche d'oxyde (Rybicki 1989).

La couche d'alumine  $\alpha$ , formée à l'interface, croît avec une cinétique plus lente que les alumines de transition (Figure 22). Son mécanisme de croissance est majoritairement anionique (Hindam 1980; Schumann 1996), c'est-à-dire contrôlé par la diffusion, à travers

l'oxyde, des ions oxygène qui réagissent avec les cations métalliques à l'interface oxyde/métal. La croissance d'une partie de la couche d'alumine  $\alpha$  par mécanisme cationique n'est cependant pas à exclure mais reste minoritaire (Jedlinski 1987; Pint 1993). (Prescott 1992) ont montré que la taille de grains de l'oxyde pouvait avoir une influence sur le mode de croissance, une taille de grain petite favorisant un mode de croissance anionique.

Différents paramètres matériau peuvent avoir un effet sur la formation et la croissance de la couche d'alumine. Ainsi, le sablage est réputé pour promouvoir la forme  $\alpha$  de l'alumine (Monceau 2001). Cependant, cela ne se traduit pas nécessairement par un ralentissement de la cinétique d'oxydation. En effet, (Tolpygo 2001a) observe une croissance plus rapide sur un système sablé que sur un système brut d'aluminisation. Il explique cette différence par l'apport d'impuretés par les particules de sablage. Ces impuretés, incorporées dans la couche d'oxyde, augmenteraient sa cinétique de croissance.

De plus, un fort effet de la composition de la sous-couche sur les mécanismes et la nature des phases d'alumine présentes est observé. Ainsi, l'augmentation de la concentration en aluminium favorise la formation d'alumine  $\alpha$  (Svensson 2004). L'ajout de platine favorise la formation d'une couche continue d'alumine  $\alpha$  et ralentit la transformation de l'alumine  $\theta$  en  $\alpha$  (Cadoret 2005b). Enfin, l'ajout d'élément réactifs (Hf...) conduit à un mécanisme de croissance de l'alumine  $\alpha$  purement anionique (Pint 1996).

La tenue de la couche d'oxyde est un des critères de durée de vie des systèmes BT puisqu'elle permet la protection du système contre l'oxydation. Pourtant sa présence et sa croissance sont également sources de contraintes.

## **II.1.2. Sources de contraintes**

La présence d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique induit des contraintes au cours des traitements d'oxydation. Deux types de contraintes se distinguent : les contraintes d'origine thermique qui se développent lors du refroidissement et les contraintes de croissance qui se développent lors du maintien à haute température.

### II.1.2.1. Contraintes d'origine thermique

Les contraintes thermiques sont générées lors du refroidissement du fait de la différence de coefficient d'expansion thermique entre le métal et l'oxyde. L'alumine  $\alpha$ , de coefficient d'expansion thermique de  $8.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  est en compression tandis que la sous-couche, de coefficient de  $15.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , est en traction (He 2002). La valeur des contraintes de compression dans l'oxyde est mesurée par photoluminescence à 3GPa (Sohn 2001). Les contraintes thermiques sont à l'origine d'une sollicitation en cisaillement de l'interface dans le cas d'une interface plane.

### II.1.2.2. Contraintes de croissance

Pendant le maintien en température, du fait de l'oxydation, la composition de la sous-couche évolue ce qui conduit à des transformations de phases. L'ensemble de ces évolutions conduit au développement de contraintes de croissance pendant le maintien à haute température.

#### **II.1.2.2.1. Oxydation**

La transformation de la sous-couche en alumine induit un changement de volume dû à la différence de volume des mailles cristallographiques de l'alliage et de l'oxyde, caractérisé par le rapport de Pilling-Bedworth (PBR).

Dans le cas d'un mode de croissance cationique, le développement de l'oxyde se fait à l'interface oxyde/gaz. Les contraintes générées par cette différence de volume sont donc inexistantes en l'absence de barrière thermique (Evans 1995). Dans le cas d'un mode de croissance anionique, le développement de l'oxyde s'effectue à l'interface oxyde/métal. Le PBR étant compris entre 1,64 et 1,78, il est supérieur à 1 donc l'oxyde est en compression. L'état de contraintes dues à ces contraintes de croissance est de l'ordre de 1 GPa selon (Chen 2004; Sohn 2001).

L'alumine  $\alpha$  se forme également par transformation des alumines de transition, formées lors des premiers stades d'oxydation. Cette transformation induit une réduction de volume, du fait de la différence de compacité des mailles cristallines (voir chapitre I), comprise entre 8 et 14 % (Gleeson 2006). Elle génère des contraintes de compression de 75 MPa après transformation complète sur  $\beta$ -NiAl à 1100°C, qui s'ajoutent aux contraintes induites par la croissance de la couche.

Certains auteurs ont cependant émis l'hypothèse que cette transformation permettait de relaxer une partie des contraintes présentes dans la couche d'oxyde, (Cadoret 2005a; Ibegazene 2000b).

### II.1.2.2. Transformation de phases et évolution de la sous-couche

La sous-couche évolue au cours des maintiens à hautes températures.

Tout d'abord, la composition de la phase  $\beta$  évolue dans son large domaine d'existence. Ces variations de compositions induisent des variations de propriétés mécaniques qui peuvent jouer sur l'état de contraintes de la sous-couche (Minamino 2000) (Wöllmer 2001) (Vjunitskya 2005). L'ajout de Ru améliore les propriétés en fluage de la sous-couche (Tryon 2005) (Feng 2007; Tryon 2007).

Ensuite, l'appauvrissement en Al de la phase  $\beta$ -NiAlPt conduit à sa transformation en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (Chapitre 1. Fig. 4). Cette transformation induit une diminution de volume du fait de la différence de paramètres de maille entre les deux phases. (Tolpygo 2000) estime la variation de volume à environ 38 %. Cette valeur est néanmoins mise en doute par (Zhang 2003) du fait de l'absence de prise en compte de la stœchiométrie dans le calcul.

En compétition avec cette transformation, une transformation de type martensitique peut être observée lors de refroidissements rapides (Guerre 2004; Zhang 2003). Cette transformation de la phase  $\beta$ -NiAl (B2) en une phase NiAl de structure L1<sub>0</sub>, est observée pour une concentration en aluminium comprise entre 32 et 38 % at. (Chen 2003a). Elle induit une diminution de volume de 2 % sur le système NiAl (Chen 2003b), et est réputée pour jouer un rôle sur les contraintes induites dans la sous-couche lors du refroidissement (Zhang 2003).

Les facteurs présentés ci-dessus s'additionnent pour donner naissance à un état de contrainte de compression de plusieurs GPa dans la couche d'oxyde.

Dans le cas du système avec barrière thermique, les contraintes internes se développent de la même manière et elles sont estimées entre 3 et 5 GPa (Tolpygo 2001b), (Sohn 2001).

### II.1.3. Evolution de l'interface métal/oxyde

Les phénomènes physico-chimiques discutés précédemment contribuent à l'évolution de l'interface sous-couche/oxyde.

#### II.1.3.1. Rugosité

Pour les systèmes superalliage/sous-couche, la rugosité oxyde/sous-couche augmente au cours du temps de traitements isothermes (Tolpygo 1998) et surtout de traitements cycliques (Tolpygo 2000) (Vaidyanathan 2004). Le développement de la rugosité, « rumpling » en anglais, est lié à la déformation plastique de la sous-couche lors du refroidissement, pour relaxer les contraintes de compression et accommoder les déformations du système (Wang 1998).

Plusieurs hypothèses sont proposées dans la littérature pour expliquer le phénomène du « rumpling ». Elles sont synthétisées par (Tolpygo 2000).

- Selon la première hypothèse, le développement de la rugosité proviendrait de la différence de coefficients d'expansion thermique entre la sous-couche et le superalliage ( $\alpha_{\text{sous-couche}} = 15.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{superalliage}} = 18.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), qui induirait des contraintes de compression dans la sous-couche lors du refroidissement. Cette hypothèse repose sur l'observation suivante : le cyclage thermique d'un échantillon massif de NiAl ne conduit à aucune rugosité contrairement à ce qui est observé sur des systèmes superalliage/NiAl.

- La deuxième hypothèse avancée pour expliquer le développement de la rugosité concerne les changements de volume dans la sous-couche induits par la transformation de phases  $\beta \rightarrow \gamma'$  (Tolpygo 2000). et par la transformation de type martensitique (Zhang 2003). Bien que présentant une faible variation de volume (2 %), la transformation martensitique est

souvent évoquée comme hypothèse pour expliquer l'évolution de la rugosité puisqu'elle est observée principalement lors des traitements cycliques, au cours desquels le « rumpling » est le plus important (Balint 2005).

- La troisième hypothèse proposée pour expliquer l'évolution de la rugosité est liée aux phénomènes d'oxydation (Sridharan 2005). Sachant que l'oxyde est à l'origine d'un état de contrainte important, la déformation plastique de la sous-couche est nécessaire pour permettre la relaxation des contraintes dans le système.

Dans l'hypothèse de l'effet des contraintes sur la rugosité, l'effet de rochet est souvent évoqué pour expliquer l'évolution de la rugosité à partir des imperfections initiales présentes à l'interface (Evans 2001) (Courcier 2009). L'effet rochet donne lieu à l'accumulation de déformation plastique, lors de sollicitations de cyclage en contrainte, qui induit une instabilité de l'interface. Ce développement de la rugosité s'initie au niveau des imperfections de surface, qui donne lieu à la localisation de la déformation de la sous-couche.

Les causes et les mécanismes expliquant le développement de la rugosité ne sont pas encore totalement compris. Néanmoins, il apparaît que sur un système revêtu BT, l'évolution de la rugosité est plus modérée (Ibegazene 2000b). La présence de la barrière thermique inhibe donc le développement de la rugosité.

La rugosité de l'interface a une influence sur la répartition des contraintes. En effet, en l'absence de rugosité, dans le cas d'une interface plane, les contraintes thermiques donnent naissance à des sollicitations en cisaillement de l'interface. Mais dans le cas d'une interface rugueuse, des sollicitations en traction existent dans les zones concaves.

(Evans 1997) a estimé l'impact de cet état de contrainte dans le cas d'une interface sinusoïdale.

$$\sigma = \sigma_{plan} A \lambda \cos\left(\frac{2\pi x_1}{L}\right) (-a_3) \quad \text{Eq. 2}$$

Avec

A : l'amplitude de l'ondulation

L : la période de l'ondulation

x<sub>1</sub> : abscisse d'un point considéré sur l'interface

$\lambda = 2\pi/L$

a<sub>3</sub> un paramètre qui dépend des caractéristiques des matériaux (coefficients élastiques, coefficients de poisson  $\nu$  et  $\mu$  de l'oxyde et du métal) et de  $\lambda$  et de h (épaisseur de l'oxyde).

Cette formule met en évidence la variation de l'état de contrainte en fonction de la période et de l'amplitude des ondulations de l'interface mais aussi en fonction de l'épaisseur de l'oxyde.

L'évolution de la rugosité dépend de nombreux paramètres, et en particulier de l'état de contrainte mais elle joue aussi un rôle sur la répartition des contraintes.

### II.1.3.2. Cavités interfaciales

Des cavités interfaciales ont largement été observées après sollicitations thermiques isotherme et cyclique, en particulier sur le système AM1/NiAlPt revêtu ou non BT. Ces cavités peuvent provenir de la coalescence de lacunes et/ou d'un changement de volume dans l'oxyde ou dans la sous-couche.

Les lacunes peuvent provenir :

-soit de la croissance cationique de l'oxyde. Ce type de cavités est observé in-situ par (Oquab 2001) sur un système (Ni,Pd)Al au cours d'un traitement d'oxydation isotherme à 600 °C, et également dans les premiers stades d'oxydation à plus hautes température .

-soit d'un effet Kirkendall, avec l'aluminium qui diffuse vers l'interface et le nickel vers le superalliage. Le nickel diffusant plus vite que l'aluminium dans les aluminures de nickel riches en Ni (>55 %), un flux de lacunes, diffusant vers l'interface, apparaît. Ce phénomène

est accentué par l'augmentation rapide de la différence de coefficients de diffusion entre l'aluminium et le nickel lorsque la teneur en Al diminue (Figure 23).

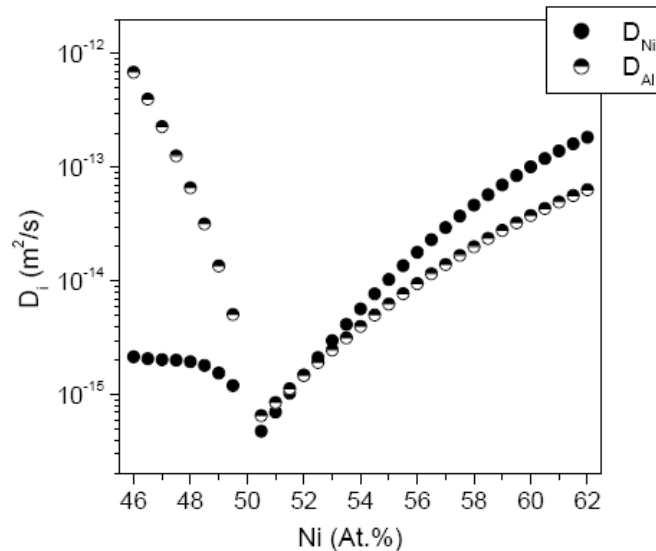


Figure 23 : Coefficients de diffusion de Al et Ni dans  $\beta$ -NiAl à 1000°C (Paul 2004).

Les changements de volume qui peuvent expliquer la formation de cavités sont dus aux transformations de phases, soit dans l'oxyde, soit dans la sous-couche.

- Dans l'oxyde, les alumines de transition se transforment en alumine  $\alpha$  lors d'un maintien prolongé à haute température. Cette transformation s'accompagne d'un changement de volume de 9% à 14% (Gleeson 2006). Dans ce cas, les cavités sont généralement observées au sein de la couche d'oxyde.

- La sous-couche initialement monophasée  $\beta$ -NiAl évolue vers une structure biphasée  $\beta/\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al en raison de la transformation de phase de  $\beta$  en  $\gamma'$  qui induit une différence de volume de 40 % environ. Cette variation de volume peut être responsable de la formation de cavités lors de sollicitation thermique isotherme selon (Tolpygo 2000).

La présence de cavités interfaciales est dans tous les cas reliée à des évolutions microstructurales ou chimiques du système. Elle diminue la surface de contact entre le métal et l'oxyde, « fragilisant » ainsi l'interface.

### II.1.3.3. Ajout d'éléments d'alliage et impuretés

En plus de l'évolution topologique de l'interface sous-couche/oxyde, la chimie de l'interface évolue du fait des phénomènes de ségrégation. Deux types d'éléments sont distingués : les éléments fragilisants (comme le soufre) et les éléments réactifs qui renforcent l'interface.

#### **Les éléments fragilisants**

Le soufre est une impureté souvent mise en jeu dans les phénomènes de fragilisation. Dans le cas des systèmes BT, il a été clairement mis en évidence que le soufre présent dans le superalliage participait à l'endommagement du système en ségrégeant à l'interface oxyde/sous-couche (Smialek 1991) (Guerre 2004; Hou 2000b) et/ou en surface des cavités interfaciales, favorisant ainsi leur croissance (Rivoaland 2003). Une étude bibliographique plus détaillée sur l'effet du soufre est présentée au chapitre V.

D'autres impuretés, telles que le carbone, sont également supposées jouer un rôle néfaste sur l'adhérence (Hou 2003; Tolpygo 2001a).

#### **Les éléments d'addition**

Pour permettre d'améliorer la résistance à l'écaillage et inhiber l'effet négatif du soufre, du platine est ajouté dans la sous-couche. L'effet du platine, qui va bien au-delà de l'augmentation de l'adhérence n'est pas discuté dans le corps du manuscrit. Néanmoins, une énumération de ses effets est faite dans l'étude préliminaire.

De nombreux autres éléments sont présents dans les systèmes BT, et en particulier dans le superalliage. Deux superalliages sont étudiés au cours de la thèse : l'AM1 et le MCNG. Ce dernier diffère du premier par l'absence de cobalt et la présence de rhénium et ruthénium.

Le rhénium permet d'améliorer la résistance au fluage à haute température du superalliage (Caron 1999). Sa présence permet de diminuer la cinétique d'oxydation d'un système superalliage revêtu d'une sous-couche en aluminiure de nickel et d'accélérer la transformation  $\theta \rightarrow \alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$  (Liu 2005).

Le ruthénium ajouté dans le superalliage modifie la répartition des éléments réfractaires entre  $\gamma\text{-Ni}$  et  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  (Feng 2003) et améliore la résistance au fluage du superalliage (Yeh 2005). Par contre, le ruthénium semble augmenter la cinétique d'oxydation du superalliage (Feng 2007; Tin 2006).

Intégré dans une structure type B2 (phase  $\beta\text{-NiAl}$ ), le ruthénium permet la formation d'une couche d' $\alpha$ -alumine adhérente (Vjunitsky 2005). Il permet également de limiter les phénomènes le développement de la rugosité (rumpling) (Tryon 2005; Tryon 2007).

Le MCNG contient également un élément réactif : le hafnium, ajouter pour son effet bénéfique sur l'adhérence a été mis en évidence. En effet, (Pint 1996) a prouvé l'augmentation de l'adhérence de la couche d'oxyde grâce à l'ajout de Hf. L'effet des éléments réactifs est souvent relié celui du soufre :

- soient les éléments réagissent avec le soufre l'empêchant de diffuser (Meier ; Mendis 2006).
- soient ils prennent la place du soufre à l'interface sous-couche/oxyde (Pint 1996).

Les éléments réactifs sont également responsables du ralentissement de la cinétique d'oxydation de la sous-couche (Pint 2010). Ces éléments ségrègent aux joints de grains de l'oxyde, bloquant ainsi la diffusion des cations métalliques et ralentissant la diffusion de l'oxygène. Le mode de croissance anionique est ainsi favorisé. La transformation des alumines de transition en alumine  $\alpha$  est également ralentie (Prescott 1992). Le hafnium a également un effet sur les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde. En diffusant dans la couche, le hafnium augmente sa résistance au fluage (Tolpygo 2008).

Du fait des évolutions physico-chimiques du système, l'interface sous-couche/oxyde évolue au cours du traitement, en termes de topologie mais également de chimie du fait des phénomènes de ségrégation. L'état de l'interface, lieu privilégié de décohésion, a une grande influence sur le mode d'endommagement.

#### ***II.1.4. Modes d'endommagement des systèmes avec BT***

L'ensemble des évolutions microstructurales de l'oxyde et de la sous-couche a une influence sur les modes d'endommagement des systèmes BT. La durée de vie de ces systèmes est limitée par la perte d'adhérence entre les différentes couches, et particulièrement entre la sous-couche et la BT au niveau de l'oxyde (Guerre 2004; Ibegazene 2000b; Thery 2007).

Les interfaces étant les lieux de décohésions privilégiés, dans le système BT, deux lieux d'initiation de l'endommagement sont possibles : l'interface sous-couche/oxyde et l'interface oxyde/BT. L'initiation des décohésions dépend du mode de sollicitation (Gell 1999).

Dans le cas d'une oxydation isotherme, la décohésion est initiée principalement à l'interface sous-couche/oxyde. En effet, le maintien à haute température endommage cette interface (formation de cavités, ségrégation d'éléments fragilisants) et conduit à la perte d'adhérence (Hutchinson 2000).

Dans le cas d'oxydation cyclique, le lieu de décohésion n'est pas clairement identifié. En effet, (Thery 2007) observe un écaillage à l'interface oxyde/sous-couche tandis que (Guerre 2004) note un écaillage principalement à l'interface oxyde/BT. Une compétition entre la résistance des interfaces a lieu.

Pour expliquer cette compétition, (Courcier 2009) suit d'une part l'endommagement de l'interface sous-couche/oxyde et d'autre part l'endommagement de l'interface oxyde/BT.

- L'interface sous-couche/oxyde s'endommage principalement par la ségrégation d'éléments fragilisants, la formation de cavités interfaciales, phénomènes qui se produisent majoritairement au cours du maintien à haute température (Hutchinson 2000).

- L'interface oxyde/BT s'endommage principalement à cause du rumpling qui a lieu principalement lors du refroidissement (Evans 2001) (Evans 2008).

(Courcier 2009) remarque que l'endommagement initial (à l'état de réception) de l'interface oxyde/BT peut être important et qu'il dépend de la rugosité de surface de l'oxyde avant le dépôt de la BT.

Quel que soit le mode de sollicitation et donc le lieu de la décohésion, l'endommagement des systèmes BT (EB-PVD) est composé de 3 étapes (Evans 2001) :

- l'apparition de microfissures (germination de défauts, décohésions initiales)
- la croissance et la coalescence de ces défauts (parallèlement à l'interface / dans le plan de l'interface)
- le flambage de la zone non adhérente, conduisant à son écaillage.

L'énergie disponible pour la propagation de la fissure dépend de l'énergie disponible dans le système. L'énergie disponible, et donc l'avancée de l'endommagement dépendent de l'amplitude de la rugosité, de l'épaisseur de l'oxyde et de l'évolution des transformations de phases (Spitsberg 2005).

Cette étude bibliographique a mis en valeur l'importance des évolutions microstructurales et chimiques sur la tenue des systèmes BT.

## **II.2. Etude préliminaire<sup>1</sup>**

### **II.2.1. Choix des paramètres étudiés**

Pour étayer la revue bibliographique, une étude préliminaire a été menée pour suivre l'influence de paramètres matériau et environnement sur l'évolution microstructurale du système AM1/NiAl(Pt) après un traitement thermique isotherme de 50 h à 1100 °C.

Les paramètres étudiés sont :

1/ l'ajout de platine dans la sous-couche.

Le platine est ajouté pour améliorer la résistance de l'interface oxyde/sous-couche (Cadoret 2005a; Christien 2000; Haynes 1999; Ibegazene 2000b; Zhang 1999). Son action est expliquée par :

- la diminution de l'effet néfaste du soufre. La principale hypothèse est que le platine bloque la ségrégation du soufre, en diminuant sa diffusion (Cadoret 2004; Haynes 1999; Mennicke 2000)

- la diminution de la formation des cavités interfaciales (Cadoret 2004; Hou 2003).

Le platine a également un effet sur les évolutions microstructurales :

- il augmente de la diffusion de l'aluminium (Cadoret 2004; Gleeson 2004; Haynes 1999; Tawancy 2000). L'effet du platine sur la cinétique d'oxydation est controversé. (Pint 2004) ne détecte aucun effet du platine sur la cinétique d'oxydation contrairement à (Tawancy 2000). (Cadoret 2005a) montre que la présence de platine ralentit la transformation de la phase  $\theta$  en alumine  $\alpha$ , permettant au système de se relaxer.

- le platine stabilise la phase  $\beta$  en limitant sa transformation en  $\gamma'$  (Ibegazene 2000b).

Pour permettre la caractérisation fine des systèmes et confirmer le mode d'action du platine, des essais ont été réalisés sur des échantillons sans platine et des échantillons contenant 7 % at. en moyenne.

2/ la vitesse de refroidissement.

Ce paramètre, peu étudié dans la littérature, est pourtant très variable selon le type d'essai. En effet, la vitesse de refroidissement à l'issue des traitements d'oxydation isotherme peut

---

<sup>1</sup> L'ensemble des résultats présentés ci-dessous a fait l'objet d'une publication (Chieux, 2008)

être beaucoup plus lente que celle appliquée à l'issue de traitements d'oxydation cyclique. Ceci peut conduire à des différences dans les transformations de phases dans la sous-couche.

Deux types de refroidissement seront comparés : un refroidissement lent dans le four (3 °C/min entre 1100 °C et 500 °C et inférieure jusqu' à température ambiante) et une trempe à l'eau (500 °C/min jusqu'à température ambiante).

3/ la pression partielle d'oxygène.

Au cours du procédé de fabrication du système BT, une étape de préchauffage sous vide est effectuée avant le dépôt de la BT, durant laquelle la couche d'oxyde est initiée. Cette étape influe sur la structure de l'oxyde et sur sa cinétique de croissance ce qui peut avoir une grande influence sur l'évolution du système et en particulier sur sa durée de vie. En particulier, (Lau 2003; Spitsberg 2006b) (Nijdam 2006b) (Matsumoto M. 2006; Matsumoto M. 2008) proposent des conditions de pression optimisées (toutes inférieures à la pression atmosphérique) pour améliorer la durée de vie en cyclage de leurs systèmes d'étude revêtus BT.

Des traitements thermiques seront réalisés sous air ambiant ( $P(O_2)=0.2$  bar) et sous vide secondaire ( $P(O_2)=0.2 \cdot 10^{-6}$  bar).

Les essais d'oxydation sont menés sur des pions de 24 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, de substrat AM1, recouverts sur une face d'aluminium de nickel modifié Pt ou non. Ces pions, fournis par SNECMA à l'état brut d'aluminisation, ne subissent aucune préparation de surface et ne sont pas revêtus d'une barrière thermique. Le traitement d'oxydation isotherme est effectué à 1100°C pendant 50h (à pression atmosphérique ou sous vide secondaire). La température de 1100 °C correspond à la température maximale vue par la sous-couche des aubes de turbine en service. Le temps de traitement de 50 h correspond à un temps intermédiaire permettant de mettre en évidence rapidement les évolutions de la sous-couche. Un traitement sous vide secondaire a permis d'effectuer un traitement en condition de basse pression d'oxygène.

L'ensemble des différents paramètres testés pour chacun des échantillons est rapporté dans le Tableau 6. Le traitement de référence est réalisé sur un échantillon contenant une teneur en platine de 7 % at., sous pression atmosphérique et suivi d'un refroidissement lent dans le four (3 °C/min).

	Echantillons			
	Référence	Sans Pt	Trempé	Basse P
Teneur en Pt [%at.]	7	0	7	7
Pression partielle d'O <sub>2</sub> [bar]	0,2	0,2	0,2	0,2.10 <sup>-6</sup>
Vitesse de refroidissement [°C/min]	3	3	500	3

Tableau 6 : Teneur en Pt et conditions de traitement thermique utilisées pour chacun des échantillons étudiés

Pour chacun des échantillons, la microstructure de la sous-couche et de l'oxyde est observée au MEB et au MET. L'évolution de la composition de la sous-couche est suivie par microsonde de Castaing.

### **II.2.2. Systèmes avant traitement d'oxydation**

Deux systèmes de sous-couches différentes sont étudiés avant traitement d'oxydation : un système AM1/NiAlPt et un système AM1/NiAl sans platine. Dans tous les cas, la sous-couche est composée d'une zone externe (ZE) monophasée  $\beta$ -NiAlPt ou  $\beta$ -NiAl et d'une zone interne (ZI) de même matrice que la zone externe et contenant des précipités TCP (topologically close packed) riches en éléments lourds (W, Mo ...) (Figure 24).

Le système AM1/NiAlPt présenté à la Figure 24 est décrit au chapitre 1.



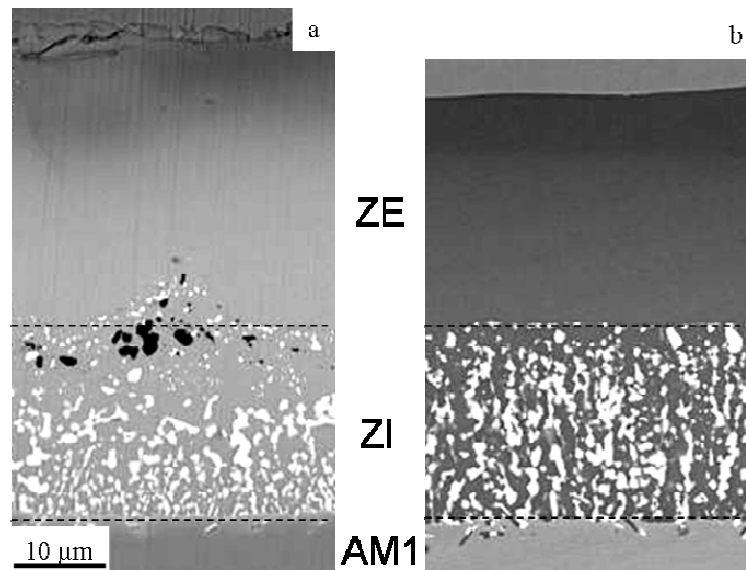


Figure 24 : Micrographies MEB en coupe (a) de l'échantillon AM1/NiAlPt et (b) de l'échantillon AM1/NiAl, bruts d'aluminisation.

Sur le système AM1/NiAl, la sous-couche a une épaisseur de 45 µm. La différence de 5 µm avec le système contenant du Pt correspond à l'épaisseur de platine déposée sur l'AM1 avant l'aluminisation pour la création d'une sous-couche NiAlPt.

	Al		Ni		Pt	
	Surface	ZE/ZI	Surface	ZE/ZI	Surface	ZE/ZI
NiAl	49	34	49	44		
NiAlPt	47	33	43	43	4	9.5

Tableau 7 : Teneurs (%at.) en éléments principaux de la sous-couche des systèmes AM1/NiAl et AM1/NiAlPt bruts d'aluminisation près de la surface et à l'interface ZE/ZI.

D'un point de vue microstructural, la sous-couche du système sans platine est constituée d'une zone externe monophasée  $\beta$ -NiAl et d'une zone interne, de matrice  $\beta$ -NiAl contenant des précipités TCP. La zone interne de l'échantillon sans platine est de même épaisseur que celle de l'échantillon avec Pt. Par contre, les précipités de la zone interne de l'échantillon sans platine y sont répartis de manière plus homogène que dans la zone interne de l'échantillon avec Pt. Enfin, l'interface ZE/ZI est beaucoup mieux définie sur un système sans Pt, et ne contient aucun précipité d'alumine.

Comme dans le cas du système avec Pt, un gradient de composition est observé dans la zone externe de la sous-couche du système sans Pt. La teneur en aluminium est supérieure à la surface de la sous couche par rapport à l'interface ZE/ZI (Tableau 7) contrairement à celle en nickel, qui est légèrement inférieure à la surface.

Il apparaît que les échantillons avec platine ont une concentration en aluminium et en nickel moins importante. Ceci est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le platine est en substitution du nickel, hypothèse déjà validée en tenant compte des rayons atomiques (Tawancy 2000).

### II.2.3. Système de référence après un traitement d'oxydation de 50 h à 1100°C

Le système de référence est le système AM1/NiAlPt dont la sous-couche a une teneur en Pt de 7 % at., brut d'aluminisation, traité 50 h à 1100°C sous pression atmosphérique et refroidi lentement dans le four (3 °C/min).

#### Oxyde

Après le traitement d'oxydation, une couche d'alumine de 1,5 µm d'épaisseur s'est formée en surface de la sous-couche. D'après les résultats de la littérature (Guerre 2004), il s'agit d'une

couche duplex composée d'une couche interne colonnaire constituée d'alumine  $\alpha$  et d'une couche externe équiaxe,  $\theta$ .

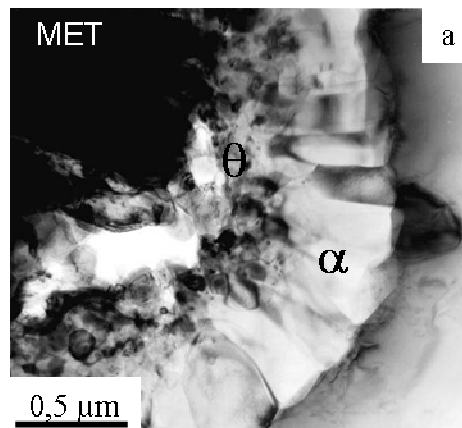


Figure 25 : Micrographie MET de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'AM1/NiAlPt/BT oxydé 50 h à 1100°C (Guerre 2004).

**Sous-couche :**

Du fait de l'oxydation et des phénomènes d'interdiffusion entre la sous-couche et l'AM1, la concentration évolue dans la zone externe. Les profils de concentration s'homogénéisent dans la zone externe de la sous-couche (Figure 26).

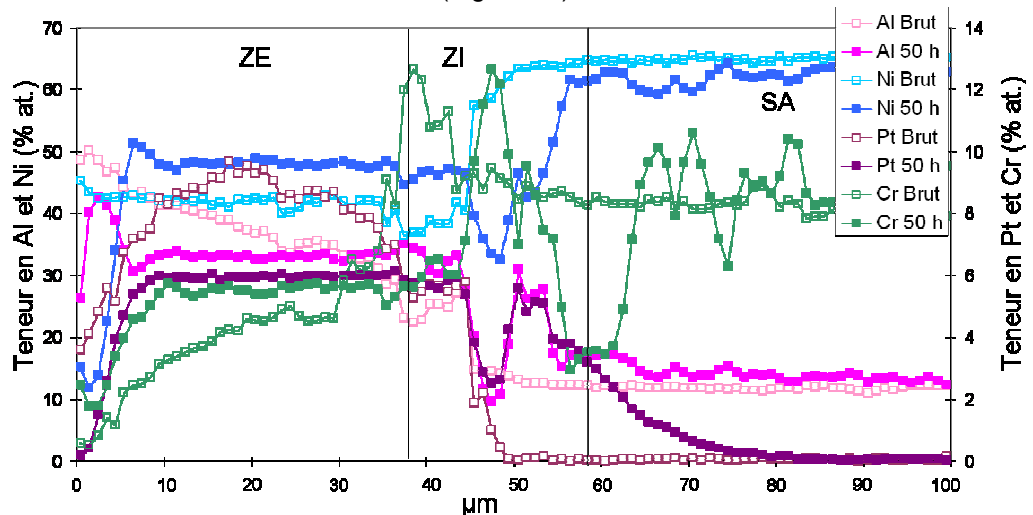


Figure 26 : Profils de concentration en Al, Ni, Pt et Cr des échantillons à l'état de réception et traité thermiquement, traversant le système de la surface (à gauche) jusqu'au superalliage (à droite).

La teneur en aluminium dans la zone externe est de 33 % at., celle en nickel de 48 % at. et celle en platine et en chrome 5 % at.

Du fait de ces phénomènes de diffusion, des transformations de phases ont lieu dans la sous-couche (Figure 27a). La phase  $\beta$ -NiAlPt se transforme en  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al. Cette transformation a lieu au niveau des joints de grains de  $\beta$  et dans les grains de  $\beta$  (Figure 27b). Des précipités riches en chrome ( $\alpha$ -Cr) sont également détectés dans la phase  $\beta$  (diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres).

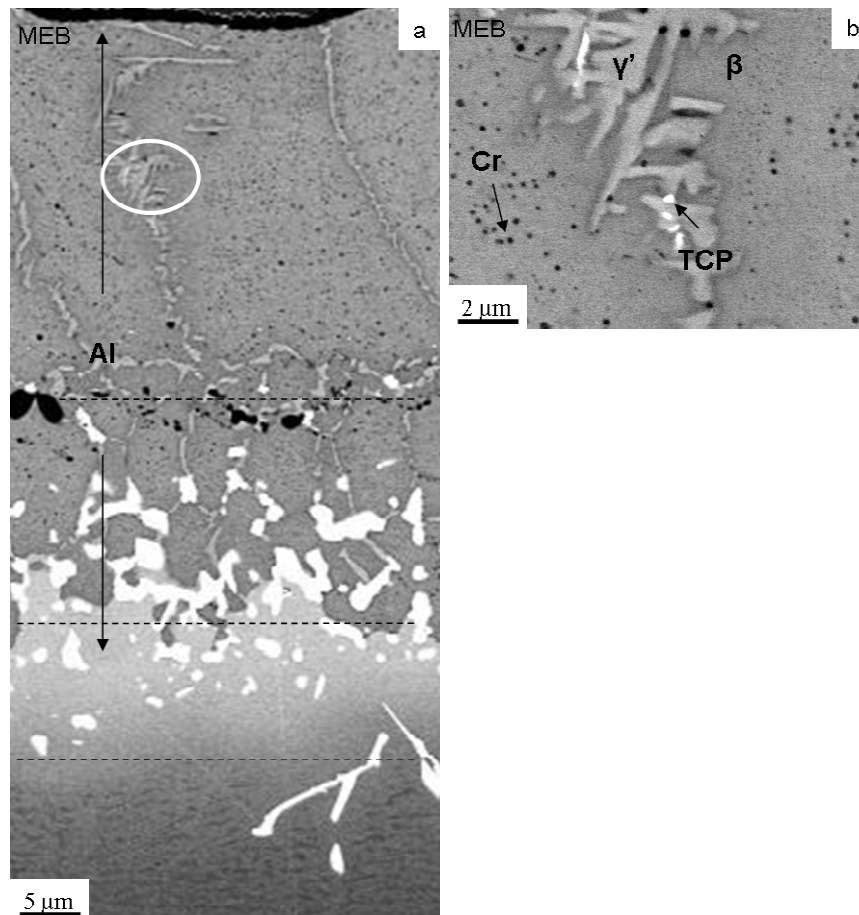


Figure 27 : Micrographie MEB (a) du système de référence AM1/NiAlPt traité thermiquement 50 h à 1100°C et (b) zoom au niveau du joint de grains entouré sur la micrographie (a).

Dans la zone interne, beaucoup de transformations de phases de  $\beta$ -NiAlPt en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al ont lieu, accompagnées de la croissance et la coalescence des phases TCP (Figure 27a), du fait de la diffusion d'éléments lourds comme le tungstène et le molybdène depuis le superalliage vers la sous-couche.

Dans le superalliage, des transformations de phases ont également lieu. La diffusion de l'aluminium de la sous-couche vers le superalliage et le flux inverse d'éléments du superalliage (en particulier du nickel) conduisent à une déstabilisation de l'AM1 (Figure 27a). La percolation des domaines de phase  $\gamma'$  est observée. La déstabilisation se traduit également par la précipitation de phases TCP, riches en éléments lourds (Mo, W) peu solubles dans  $\gamma'$ .

### II.2.4. Effet du platine

Un échantillon AM1/NiAl est traité 50h à 1100 °C sous pression atmosphérique et est refroidi lentement dans le four.

#### Oxyde

Après le maintien en température, une couche d'alumine de 1,5 μm d'épaisseur est observée en surface de la sous-couche. Des observations en MET montrent que l'oxyde est constitué d'une unique couche composée d'un mélange de petits grains équiaxes d'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  (Figure 28).

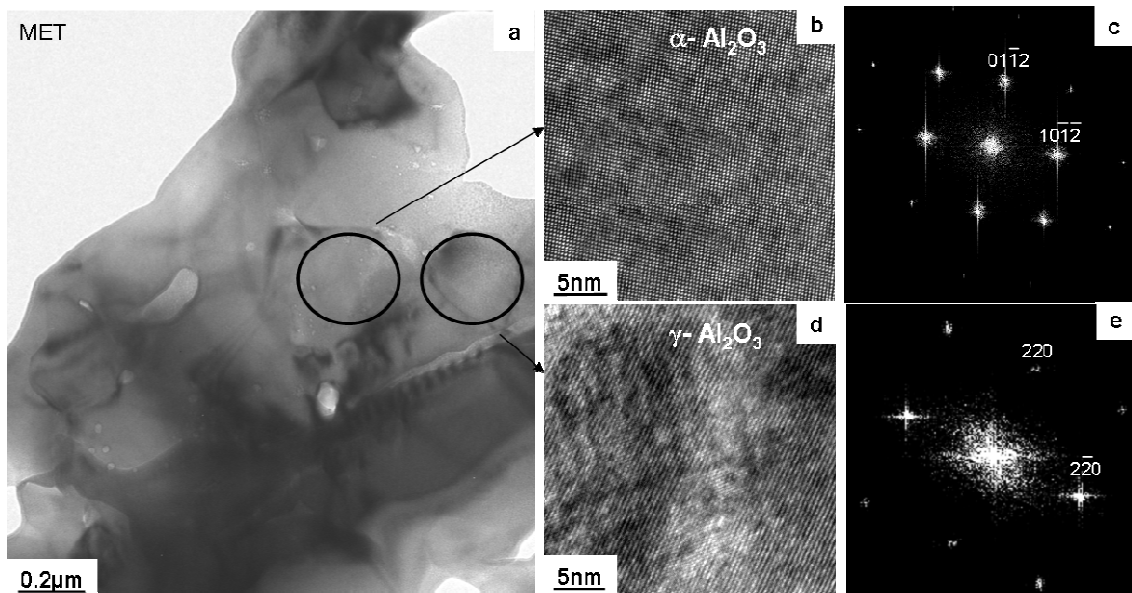


Figure 28 : Micrographies MET de l'oxyde formé sur l'échantillon sans Pt traité 50 h à 1100°C (a) en champ clair. (b) Micrographie en haute résolution d'un grain d'alumine  $\alpha$  et (c) la transformée de Fourier correspondante. (d) Micrographie en haute résolution d'un grain d'alumine  $\gamma$  et (e) sa transformée de Fourier.

### Sous-couche

Après un traitement thermique de 50 h à 1100°C, la zone externe de la sous-couche contient 33 % at. d'aluminium, 50 % at. de nickel et 4,5 % at. de chrome.

Dans la zone externe de la sous-couche, de nombreuses aiguilles de  $\gamma'$  sont observées dans les grains et les joints de grains de la phase  $\beta$ . (Figure 29a). Par contre, aucun précipité de Cr n'est détecté au MEB (Figure 29b). Cependant, des cartographies par perte d'énergie au MET permettent de les mettre en évidence. Il s'agit soit de précipités ronds de 20 nm de diamètre en moyenne, soit de précipités carrés d'une centaine de nm de côté (Figure 29d). Leur petite taille, ainsi que la forte densité d'aiguilles de  $\gamma'$  (Figure 29c), permettent d'expliquer pourquoi ces précipités n'ont pas été détectés au MEB.

En ce qui concerne la zone interne, les TCP ont grossi et coalescé. La transformation de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$  a eu lieu aux joints de grains et entre les TCP. Un collier de  $\gamma'$  se forme à l'interface zone interne/zone externe (Figure 29a).

Proche de la zone interne, il existe une zone de déstabilisation de l'AM1 en  $\gamma'$ .

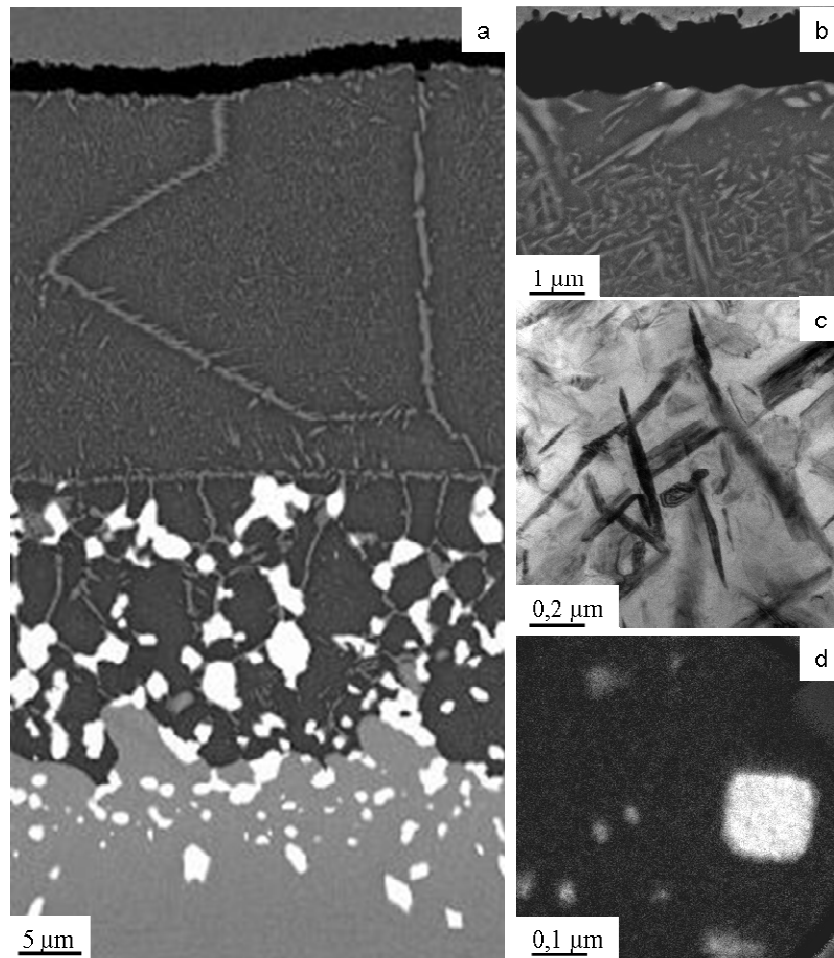


Figure 29 :(a) Micrographie MEB en coupe du système sans Pt traité thermiquement. Micrographies (b) MEB et (c) MET des aiguilles  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. (d) Cartographie en imagerie filtrée (EFTEM) des précipités de Cr.

#### Comparaison des systèmes avec et sans Pt :

Sur tous les échantillons AM1/NiAlPt et AM1/NiAl traités sous pression atmosphérique, un mélange d'alumine de transition et d'alumine  $\alpha$  est observé après 50 h de traitement thermique isotherme à 1100°C. Par contre, la nature de ces alumines de transition ainsi que leur morphologie dépendent de la teneur en Pt de la sous-couche. Sans Pt, l'oxyde est composé d'un mélange de grains équiaxes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alors que l'ajout du Pt conduit à la formation d'un oxyde duplex avec des grains colonnaires  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recouverts par une couche de grains équiaxes  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La forme  $\gamma$  de l'alumine de transition est observée en général pour des températures inférieures à 900 °C (Doychak 1989). Sur la base de ces résultats, on peut supposer que l'évolution de la couche d'oxyde pour des temps d'oxydation plus longs, sera différente pour un système NiAl avec et sans Pt.

Les études de l'effet du Pt sur l'oxydation décrites dans la littérature, concernent principalement les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde (Gleeson 2004; Sureau 2006). En particulier, il a été montré que l'addition de Pt conduisait à une croissance plus rapide d'alumines de transition dans les premiers stades d'oxydation mais ralentissait la transformation de  $\theta$ - en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cadoret 2005b). Dans notre cas, la cinétique de croissance n'a pas été étudiée. Cependant, les épaisseurs des couches d'oxydes formées après 50 h à 1100°C sur des échantillons avec et sans Pt sont égales. Ceci laisse à penser que la cinétique globale d'oxydation sur 50 h est similaire pour les deux échantillons.

Un autre effet du Pt rapporté dans la littérature, est qu'il réduirait la germination et la croissance des pores formés par coalescence des lacunes créées durant la croissance cationique des alumines de transition (Haynes 2000). Des alumines de transition se sont formées sur les deux types de systèmes (avec et sans Pt), mais les grains équiaxes d'  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne sont présents que sur le système sans Pt. Au contraire, des grains colonnaires  $\alpha$ , observés sur le système avec Pt, se sont formés par croissance anionique. Ceci tend à montrer que le Pt favorise la croissance anionique de l'oxyde. La couche d'oxyde colonnaire

ainsi formée est réputée plus adhérente qu'une couche équiaxe, puisque ce mode de croissance ne crée pas de lacunes.

Concernant l'effet du Pt sur la microstructure de la sous couche, les teneurs en Ni et Al sont équivalentes dans les systèmes avec et sans Pt. Or la microstructure de ces deux échantillons est différente : les aiguilles de  $\gamma'$  sont plus nombreuses dans la sous-couche du système sans Pt que dans celle du système contenant du Pt. Cela suggère que le Pt stabilise la phase  $\beta$ -NiAlPt, en augmentant son domaine d'existence. Les diagrammes d'équilibre thermodynamique NiAlPt à basse température (inférieure à 700°C) n'étant pas disponibles, cette hypothèse ne peut être confirmée. Néanmoins, plusieurs auteurs ont conclu également sur l'effet du Pt stabilisateur de la phase  $\beta$  (Cadoret 2004; Gleeson 2006; Haynes 2000).

Du point de vue de la diffusion, l'aluminium est consommé par l'oxydation qui a lieu à la surface de la sous-couche mais aussi par diffusion, du fait des gradients d'activité entre la sous-couche et l'AM1. Or, la teneur en Al de la zone externe de la sous-couche est la même quelle que soit la quantité de Pt contenue dans le système, pour des systèmes à l'état de réception, comme pour des systèmes traités 50 h à 1100°C (Tab 2). De plus, les épaisseurs des alumines formées sur les deux systèmes (avec ou sans Pt) sont identiques (1.5  $\mu\text{m}$ ). Il semblerait donc que le Pt n'ait pas d'effet sur la diffusion de l'aluminium au bout de 50 h. Pour l'échantillon sans Pt, il semblerait que ce soit la diffusion des éléments lourds qui compense celle de l'aluminium. Par contre, pour un échantillon avec Pt, le nickel semble remplir ce rôle. Le Pt aurait alors un rôle non sur la diffusion de l'aluminium, mais sur celle des autres éléments.

D'autres essais seraient cependant nécessaires pour conclure, dans le cadre de cette étude préliminaire, quant à l'effet de cet élément sur la diffusion.

Son effet est d'ailleurs controversé dans la littérature. L'augmentation du coefficient de diffusion de l'aluminium avec l'augmentation de la teneur en Pt est mise en évidence par Bouchet, sur un système NiAl pour une quantité d'aluminium constante (Bouchet 2003). Un enrichissement en Al à l'interface métal/oxyde a été observé en présence de Pt (Hou 2006a). Au contraire, aucun effet du Pt sur la diffusion d'Al n'a été identifié par (Angenete 2004).

### ***II.2.5. Effet de la vitesse de refroidissement***

Un échantillon AM1/NiAlPt a été oxydé 50 h à 1100°C, sous pression atmosphérique, puis trempé à l'eau.

#### **Oxyde**

La couche d'oxyde formée sur la sous-couche après traitement d'oxydation a une épaisseur de 1,5 $\mu\text{m}$  et est composée d'une couche duplex. La couche interne, de 0.3 à 0.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est constituée de grains colonnaires (Figure 30). La couche externe, deux fois plus épaisse, est constituée de grains équiaxes. A l'interface entre la couche externe et la couche interne, de nombreux pores pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres sont observés (Fig. 26 c).

Des images MET en haute résolution ont permis de déterminer la structure cristallographique de chacune de ces couches : la couche interne est constituée d' $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tandis que la couche externe est formée de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

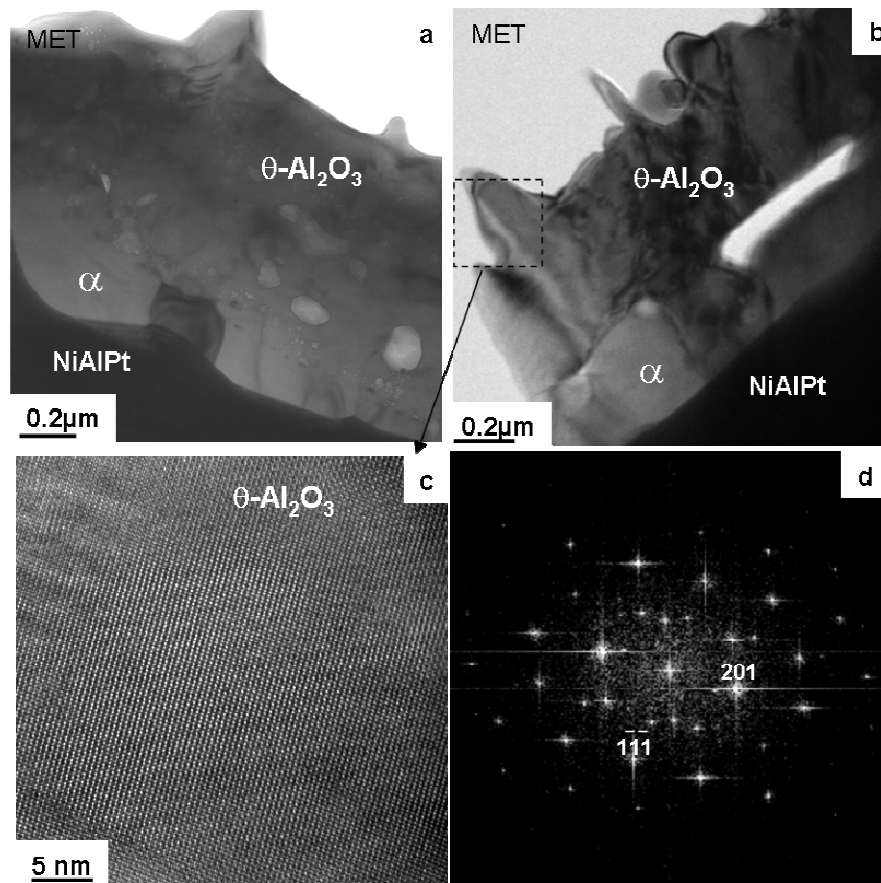


Figure 30 : Micrographies MET de l'oxyde formé sur le système trempé (a) et (b) en champ clair et (c) en haute résolution avec (d) la transformée de Fourier associée.

#### Sous-couche :

Les analyses réalisées en microsonde de Castaing montrent que la zone externe de la sous-couche contient en moyenne 29 % at. d'Al, 51% at. de Ni et 5.5 % at. de Cr. (Seuls les teneurs des principaux éléments, obtenues à partir des analyses en microsonde de Castaing, sont données ici.)

Par contre, les Figure 31a et b montrent qu'aucune transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$  n'est observée ni en MEB, ni en MET dans la zone externe. Seule une transformation de type martensitique peut être supposée aux vues des contrastes particuliers de certaines observations en MET (Figure 31c). De plus, aucun précipité de Cr n'est présent dans la zone externe. Seuls quelques précipités TCP se forment aux joints de grains (Figure 31b).

La zone interne, quant à elle, a subi des transformations localisées : des domaines  $\gamma'$  très larges sont apparus, principalement à l'interface ZE/ZI (Figure 31a).

Enfin, une zone  $\gamma'$  riche en TCP apparaît près de l'interface ZI / superalliage.

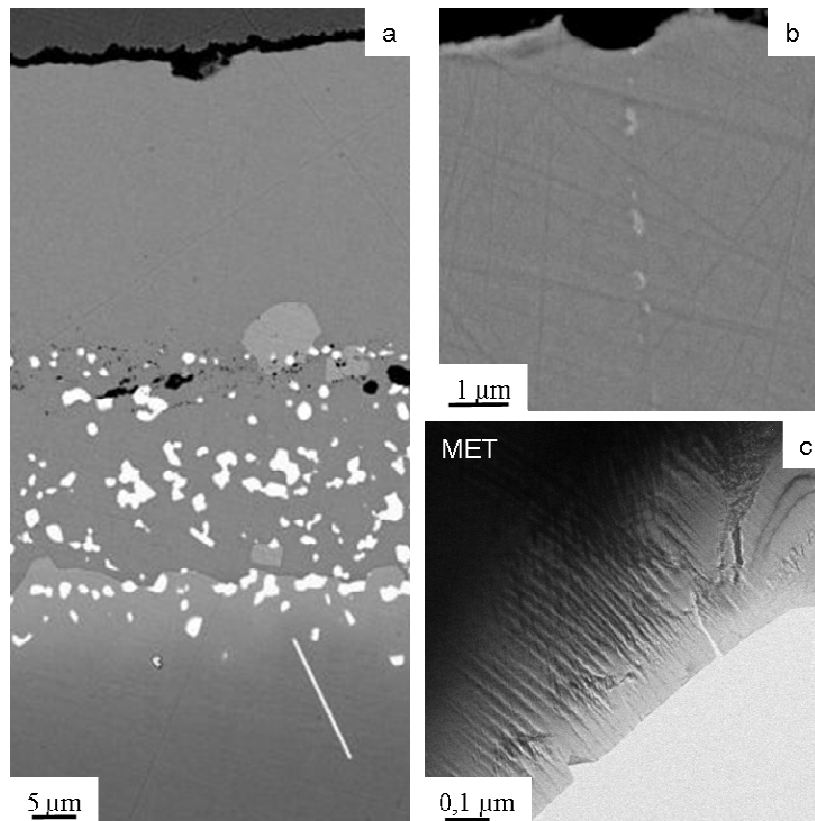


Figure 31 : Système trempé à l'eau (a) Micrographie MEB en coupe ; micrographies (b) MEB et (c) MET de la zone externe de la sous couche.

#### Comparaison des systèmes de référence et trempé :

Au niveau de l'oxyde, la seule différence entre les deux systèmes semble résider dans la présence de nombreux pores à l'interface couche externe / couche interne sur le système trempé. Ces pores provenant de la croissance cationique de l'oxyde sont localisés à la surface initiale de la sous-couche. Ils fragilisent donc l'interface alumine  $\alpha$  colonnaire/ alumine de transition, et pourraient, en cas de fortes contraintes thermo-mécaniques, coalescer et générer des décohésions dans la couche d'oxyde.

Cependant, la principale différence entre un système trempé et un système refroidi dans le four concerne les transformations de phases dans la sous-couche.

Dans le cas d'une trempe à l'eau, la microstructure haute température est figée. A 1100°C, la zone externe reste monophasée  $\beta$ . Aucune aiguille  $\gamma'$  et aucun précipité de Cr ne sont détectés. Ceci prouve que la transformation  $\beta$  en  $\gamma'$  et la précipitation du Cr ont lieu pendant le refroidissement. L'absence de précipités de Cr, dans le système trempé, peut être justifiée thermodynamiquement. En effet, la solubilité maximale du Cr dans  $\beta$  à 1100°C est autour de 10% at, ce qui est bien au-dessus des 5% at. mesurés dans notre système (Rogl 1991). Dans le cas d'une trempe, la structure à haute température est conservée donc aucun précipité de chrome n'est présent. Au contraire, dans le cas d'un refroidissement lent, les précipités de chrome se forment du fait de la diminution de la solubilité du chrome dans  $\beta$  avec la température. Dans le cas de la trempe, une transformation de type martensitique peut être rencontrée. Ce type de transformation a déjà été rapportée pour la phase  $\beta$ -NiAl contenant plus de 61% at. de Ni et trempée depuis une température supérieure à 1000°C (Smialek 1971).

#### II.2.6. Effet de la pression partielle d'O<sub>2</sub>

Un échantillon AM1/NiAlPt est traité 50 h à 1100 °C sous vide secondaire ( $P(O_2)=0.2 \times 10^{-6}$  bar) puis refroidi dans le four éteint.

#### Oxyde



L'oxyde formé sur l'échantillon oxydé sous faible pression d'oxygène, a une épaisseur faible de l'ordre de 0.3 - 0.4  $\mu\text{m}$  (Figure 32a). Il est composé principalement d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mais aussi d'oxydes contenant du Cr et du Ni, comme le montrent les analyses en STEM-EDS (Figure 32c). Ces derniers sont situés en majorité à la surface de l'oxyde, sous forme de précipités quelquefois maclés. L'identification exacte de cette phase n'a pas été possible, bien que les analyses EDS et par haute résolution laissent penser à de la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Figure 32b et c). De plus, un dépôt vert a été remarqué sur le porte échantillon après traitement sous basse pression. Cette observation va dans le sens de la présence de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , qui se transforme à haute température en  $\text{CrO}_3$  lui-même volatil à la température de travail.

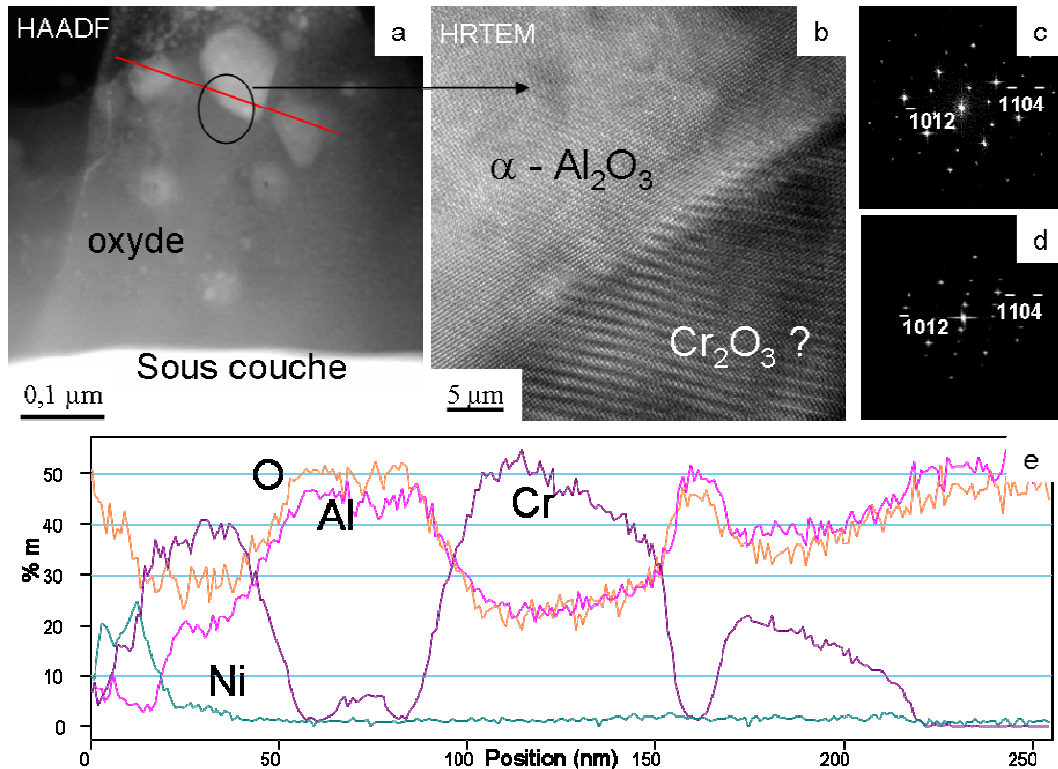


Figure 32 : Micrographies MET de l'oxyde d'un échantillon traité thermiquement sous basse pression partielle d'oxygène (a) en contraste de Z HAADF et (b) en haute résolution. (c) et (d) Transformées de Fourier associées à chacune des phases. La phase inconnue peut être indexée de la même manière que la phase  $\alpha$ , or la chromine a la même structure. (e) Profil d'analyse EDS traversant les précipités présents à la surface de l'oxyde le long du profil de la micrographie (a).

### Sous-couche

Les concentrations moyennes dans la zone externe, calculées à partir de profils réalisés en microsonde de Castaing, permettent d'évaluer la composition moyenne de la zone externe à 30 % en aluminium, 48 % at. en nickel, 6,5 % at. en platine et 4,5 % at. en chrome.

Dans la zone externe, la Figure 33 montre que seuls des précipités de Cr sont détectés au MEB dans la matrice  $\beta$  (Figure 33b). Leur taille, estimée à partir des cartographies en perte d'énergie au MET, varie entre 100 et 200 nm. Des observations MET mettent également en évidence la présence d'aiguilles  $\gamma'$  très fines résultant de la transformation de la phase  $\beta$  (Figure 33c).

La zone interne subit les mêmes transformations que la zone externe. Par contre, des domaines de phases  $\gamma'$  très étalés apparaissent près de l'interface ZI / superalliage.

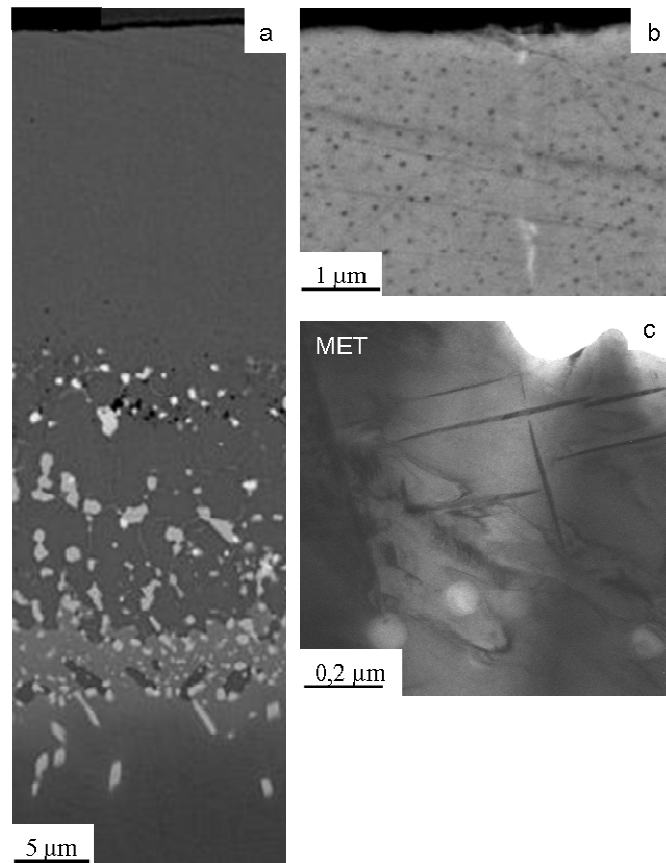


Figure 33 : Système traité sous basse pression d'oxygène (a) Micrographie MEB en coupe ; micrographies (b) MEB et (c) MET de la zone externe de la sous couche.

#### Comparaison des systèmes de référence et oxydé à faible pression d'oxygène

Une diminution de la pression partielle d'oxygène lors du traitement thermique favorise la formation de l'alumine stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En effet, aucune alumine de transition n'a été détectée sous des conditions de basse pression. Ceci confirme les données de la littérature (Monceau 2001). Par ailleurs, une épaisseur plus fine d'oxyde ( $0.4\ \mu\text{m}$ ) est formée dans ces conditions à la surface de la sous-couche en comparaison des échantillons traités sous pression atmosphérique (épaisseur moyenne de  $1.5\ \mu\text{m}$ ). Ce résultat va dans le sens de celui de (Monceau 2000) qui a montré qu'une diminution de la pression partielle d'oxygène conduit à la diminution de la constante de vitesse parabolique. D'autres types d'oxydes sont également détectés dans la couche d'alumine lors de traitement isotherme sous faible pression partielle d'oxygène, comme la chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Plusieurs auteurs ont déjà observé des oxydes riches en nickel et/ou en chrome lors de traitements sous faible pression partielle d' $\text{O}_2$ , en plus de l'alumine (Monceau 2001). Habituellement, il s'agit de spinelles. La présence de chromine est plus surprenante. Elle peut être bénéfique puisque, du fait de l'isomorphisme entre les 2 structures,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  peut favoriser la formation d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . De plus, il a été montré que, sur un alliage NiAlCr, la formation de chromine accélère la transformation de l'alumine de transition  $\theta$ - en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Grabke 1991a).

Concernant la sous-couche, les transformations de phases semblent être à un stade moins avancé dans la zone externe sur un échantillon traité sous basse pression d'oxygène par rapport à un système traité sous air ambiant. Ce résultat semble cohérent avec le fait que l'oxyde formé à basse pression est plus fin que pour un système traité sous pression atmosphérique. Or, les zones externes des deux systèmes ont une composition similaire. Aucune explication satisfaisante n'a pu être trouvée pour justifier ce moindre avancement de la transformation de la phase  $\beta$  dans le système oxydé sous faible pression partielle d'oxygène. Dans la zone interne, des domaines de phases  $\gamma'$  très étalés apparaissent à l'interface zone interne / superalliage lors d'un traitement sous basse pression. Ce phénomène laisse supposer une diffusion vers le superalliage plus importante que sur le système traité à pression atmosphérique.

### II.3. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de trois paramètres que sont l'effet du Pt, la vitesse de refroidissement, et la pression partielle d'oxygène sur l'oxydation et les transformations de phases de la sous-couche à l'état de surface brut, après un traitement d'oxydation isotherme à 1100°C pendant 50 h. L'effet de ces paramètres sur l'évolution de la sous-couche est synthétisé sur la Figure 34.

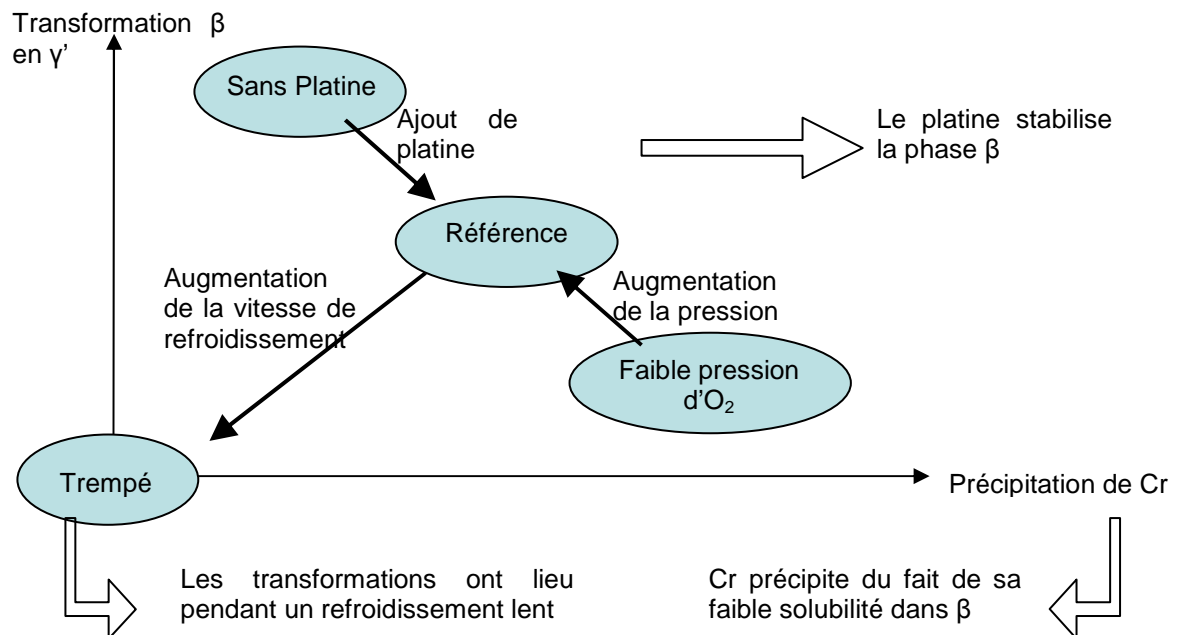


Figure 34 : Schéma récapitulatif des transformations de phases dans la sous-couche en fonction des paramètres matériau et environnement.

Nous avons montré que :

- le Pt stabilise la phase  $\beta$  et conduit à la formation d'une couche d'alumine duplex composée d'une couche d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> colonnaire et d'une couche externe de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> équiaxe.
- la réduction de la pression partielle d'O<sub>2</sub> conduit à un oxyde fin principalement composé d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aucune alumine de transition n'est observée. Par contre de la chromine est détectée. La diminution de pression partielle d'O<sub>2</sub> semble ralentir la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$  dans la sous-couche.
- les transformations de phases ont lieu pendant un refroidissement lent. Une faible transformation de phase de  $\beta$  en  $\gamma'$  conduit à une forte précipitation de Cr dans la phase  $\beta$  pendant le refroidissement.

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que de nombreux paramètres affectent les évolutions microstructurales du système barrière thermique. D'un point de vue industriel, le contrôle de tous ces paramètres et la compréhension de leurs effets pendant le procédé de fabrication sont essentiels pour augmenter la durée de vie de ces systèmes.

### Bibliographie

Angenete, J., Stiller, K., Bakchinova, E. (2004). Microstructural and microchemical development of simple and Pt-modified aluminide diffusion coatings during long term oxidation at 1050°C, *Surface and Coatings Technology* **176**: p 272-283

Balint, D.S., Hutchinson, J.W. (2005). An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **53**: p 949-973.

- Bouchet, R., Mevrel, R. (2003). Calculating the composition-dependent diffusivity matrix along a diffusion path in ternary systems. Application to  $\beta$ -NiAl(Pt), Calphad **27**: p 295-303
- Brumm, M.W., Grabke, H.J. (1992). The oxidation behaviour of NiAl-I : Phase transformation in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale during oxidation of NiAl and NiAlCr alloys, Corrosion Science **33**: p 1677-1690.
- Cadoret, Y., Bacos, M.P., Josso, P., Maurice, V., Marcus, P., Zanna, S. (2004). Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides, Materials Science Forum **461-464**: p 247-254.
- Cadoret, Y. (2005a). Effet du platine et du soufre sur l'oxydation des revêtements protecteurs  $\beta$ -NiAl à haute température. Application aux barrières thermiques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
- Cadoret, Y., Monceau, D., Bacos, M.P., Josso, P., Maurice, V., Marcus, P. (2005b). Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys, Oxidation of Metals **64**: p 185-205.
- Cavaletti, E. (2009). Etude et développement de barrière de diffusion pour les sous couches de système barrière thermique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001039/>
- Chen, M.W., Glynn, M.L., Ott, R.T., Hufnagel, T.C., Hemker, K.J. (2003a). Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings, Acta Materialia **51**: p 4279-4294.
- Chen, M.W., Ott, R.T., Hufnagel, T.C., Wright, P.K., Hemker, K.J. (2003b). Microstructural evolution of platinum modified nickel aluminide bond coat during thermal cycling, Surface and Coatings Technology **163-164**: p 25-30.
- Chen, W.R., Wu, X., Marple, B.R., Patnaik, P.C. (2004). Influence of heat treatment on the bond coat cyclic oxidation behaviour in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating system, Transactions of Materials and Heat Treatment **25**: p 923-929.
- Chieux, M., Molins, R., Duhamel, C., Rémy, L. (2006). Etude de l'évolution microstructurale et localisation du soufre dans un système superalliage/aluminiure après traitements de vieillissement. Rapport de stage.
- Christien, F., Pouteau, P., Le Gall, R., Saindrenan, G., Jaslier, Y. (2000). Ségrégation du soufre à la surface d'un matériau multicouche. Rôle du Pt dans l'écaillage des couches d'oxyde protectrices, (42<sup>ème</sup> colloque de métallurgie) Journal de Physique IV PR-4 : p173-178.
- Courcier, C. (2009). Modélisation de la durée de vie à l'écaillage des barrières thermiques pour aubes de turbine, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Doychak, J., Smialek, J.L., Mitchell, T.E. (1989). Transient oxidation of single crystal  $\beta$ -NiAl, Metallurgical transactions A **20A**: p 499-518.
- Evans, A.G., He, M.Y., Hutchinson, J.W. (1997). Effect of interface undulations on the thermal fatigue of thin films and scales on metal substrates, Acta Materialia **45**: p 3543-3554.
- Evans, A.G., Mumm, D.R., Hutchinson, J.W., Meier, G.H., Pettit, F.S. (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, Progress in Materials Science **46**: p 505-553.
- Evans, A.G., Clarke, D.R., Levi, C.G. (2008). The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines, Journal of the European Ceramic Society **28**: p 1405-1419.

- Evans, H.E. (1995). Stress effects in high temperature oxidation of metals, International Materials Reviews **40**: p 1-40.
- Felten, E.J., Pettit, F.S. (1976). Development, growth, and adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on platinum-aluminum alloys, Oxidation of Metals **10**: p 189-223.
- Feng, Q., Nandy, T.K., Tin, S., Pollock, T.M. (2003). Solidification of high-refractory ruthenium-containing superalloys, Acta Materialia **51**: p. 269-284.
- Feng, Q., Tryon, B., Carrol, L.J., Pollock, T.M. (2007). Cyclic oxidation of Ru-containing single crystal superalloys at 1100°C, Materials Science and Engineering A **458**: p 184-194.
- Gleeson, B. (2006). Thermal barrier coatings for aeroengine application, Journal of Propulsion and Power **22**: p 375-383.
- Gleeson, B., Wang, W., Hayashi, S., Sordelet, D. (2004). Effects of platinum on the interdiffusion and oxidation behavior of Ni-Al based alloys, Materials Science Forum **461-464**: p 213-222.
- Grabke, H.J., Kurbatov, G., Schmoltzer, H.J. (1991a). Segregation beneath oxide scales, Oxidation of Metals **43** p 97-114.
- Grabke, H. J. (1999). Oxidation of NiAl and FeAl, Intermetallics **7**: p. 1153-1158
- Guerre, C. (2004). Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Haynes, J.A., Zhang, Y., Lee, W.Y., Pint, B.A., Wright, I.G., Cooley, K.M. (1999). Effects of platinum additions and sulfur impurities on the microstructure and scale adhesion behavior of single phase CVD aluminide bond coatings, in : Elevated Temperature coatings : science and technology III, ed. J.M. Hampikian, Minerals, metals and materials society: p 185-196.
- Haynes, J.A., Lance M.J., Pint, B.A., Wright, I.G. (2000). Characterization of commercial EB-PVD TBC system with CVD (Ni, Pt) Al bond coatings, Surface and Coatings Technology **146-147**: p 140-146.
- Haynes, J.A., Zhan, Y., Cooley, K.M., Walker, L., Reeves, K.S., Pint, B.A. (2004). High-temperature diffusion barriers for protective coatings, Surface and Coatings Technology **188-189**: p 153-157.
- He, M.Y., Hutchinson, J.W., Evans, A.G. (2003). Simulation of stresses and delamination in a plasma-sprayed TBC upon thermal cycling, Materials Science and Engineering A **345**: p 172-178.
- Hindam, H.M., Smeltzer, W.W. (1980). Growth and microstructure of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on β-NiAl, Journal of Electrochemical Society **127**: p 1630-1635.
- Hou, P.Y., Wang, Z., Prüssner, K., Alexander, K.B., Brown, I.G. (2000b). Sulfur segregation to oxide/metal interfaces : a comparison of thermally grown and plasma deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Materials at High Temperatures **17**: p 140-149.
- Hou, P.Y. (2003). Impurity effects on alumina scale growth, Journal of the American Ceramic Society **38**: p 660-668.
- Hou, P.Y., McCarty, K. (2006a). Surface and interface segregation in NiPtAl alloys, Scripta Metallurgica **54**: p 937.

- Hutchinson, J.W., He, M.Y., Evans, A.G. (2000). The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **48**: p 709-734.
- Ibegazene, F., Mevrel, R., Rio, C., Aranda, L. (2000b). Etude des mécanismes d'oxydation d'alliages aluminifères utilisés comme sous-couches de barrières thermiques, Journal de Physique IV **10**: p 155-160.
- Jedlinski, J., Mrowec, S. (1987). The influence of implanted yttrium on the oxidation behaviour of  $\beta$ -NiAl, Materials Science and Engineering **87**: p 281-287
- Lau, H., Leyens, C., Schulz, U., Friedrich, C. (2003). Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs, Surface and Coatings Technology **165**: p 217-223.
- Liu, C.T., Sun, X.F., Guan, H.R., Hu, Z.Q. (2005). Effect of rhenium addition to a nickel-base single crystal superalloy on isothermal oxidation of the aluminide coating, Surface and Coatings Technology **194**: p 111-118.
- Matsumoto M., Hayakawa K., Kitaoka S., Matsubara H., Takayama H., Kagiya Y., Sugita Y. (2006). The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings, Materials science and engineering A **441**: p 119-125
- Matsumoto M., Kato T., Hayakawa K., Yamaguchi N., Kitaoka S., Matsubara H. (2008). The effect of pre-oxidation atmosphere on the durability of EB-PVD thermal barrier coatings with CoNiCrAlY bond coats, Surface and coatings technology **202**: p 2743-2748
- Meier, G.H., Pettit, F.S., Smialek, J.L. (1995). The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe- base alloys, Materials and Corrosion **46**: p 232-240.
- Mendis, B.G., Livi, K.J.T., Hemker, K.J. (2006). Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide pegs, Scripta Materialia **55**: p 589-592
- Mennicke, C., Schumann, E., Le Coze, J., Smialek, J.L., Meier, G.H., Rühle, M. (1997). SEM and TEM studies of the oxidation of FeCrAl, in : Microscopy of Oxidation **3**, ed. S.B Newcomb, J.A. Little, Institute of materials, p 95-104.
- Minamino, Y., Koizumi, Y., Tsuji, N., Morioka, M., Hirao, K., Shirai, Y. (2000). Pt diffusion in B2-type ordered NiAl intermetallic compound and its diffusion mechanisms, Science and Technology of Advanced Materials **1**: p 237-249.
- Monceau, D., Bouhanek, K., Peraldi, R., Malie, A., Pieraggi, B. (2000). Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings : Role of oxygen partial pressure, heating rate and surface treatment, Journal of Materials Research **15**: p 665-675.
- Monceau, D., Crabos, F., Malié, A., Pieraggi, B. (2001). Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems, Materials science forum **369-372**: p 607-614
- Nijdam T.J., Sloof W.G. (2006). Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings (TBCs) on NiCoCrAlY bond coatings, Surface and coatings technology **201**: p. 3894-3900.
- Oquab, D., Monceau, D. (2001). In-situ SEM study of cavity growth during high temperature oxidation of  $\beta$ -(Ni,Pd)Al, Scripta Materialia **44**: p 2741-2746.

- Paul, A. (2004). The Kirkendall effect in solid state diffusion, Thèse de doctorat, Eindhoven University of Technology
- Pint, B.A., Martin, J.R., Hobbs, L.W. (1993). 18O/SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxidation of Metals **39**: p 167-195.
- Pint, B.A. (1996). Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect, Oxidation of Metals **45**: p 1-37.
- Pint, B.A. (2004). The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings, Surface and Coatings Technology **188-189**: p 71-78.
- Prescott, R., Graham, M.J. (1992). The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys, Oxidation of Metals **38**: p 233-254.
- Rivoaland, L., Maurice, V., Josso, P., Bacos, M.P., Marcus, P. (2003). The effect of sulfur segregation on the adherence of the TGO on NiAl - I : Sulfur segregation on the metallic surface of NiAl(001) single crystals and at NiAl (001) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces, Oxidation of Metals **60**: p 137-157.
- Rogl, P. (1991). Ternary Alloys, Wiley.
- Rybicki, G., Smialek, J. (1989). Effect of the  $\beta$ - $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation on the oxidation behavior of  $\beta$ -NiAl+Zr, Oxidation of Metals **31**: p 275-304.
- Schumann, E., Yang, J.C., Rühle, M., Graham, M.J., (1996). High resolution SIMS and analytical TEM evaluation of alumina scales on  $\beta$ -NiAl containing Zr or Y, Oxidation of metals, **46**: p 37-49.
- Smialek, J.L. (1971). Martensite in NiAl oxidation-resistant coatings, Metallurgical Transactions **2**: p 913-915.
- Smialek, J.L. (1991). Effects of sulphur removal on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale adhesion Metallurgical Transactions A **22A**: p 739-752.
- Sohn, Y.H., Lee, E.Y., Nagaraj, B.A., Biederman, R.R., Sisson, R.D. (2001). Microstructural characterization of thermal barrier coatings on high pressure turbine blades, Surface and Coatings Technology **146-147**: p 132-139.
- Spitsberg, I.T., Mumm, D.R., Evans, A.G. (2005). On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings, Materials Science and Engineering A **394**: p 176-191.
- Sridharan, S., Xie, L., Jordan, E.H., Gell, M., Murphy, K.S. (2005). Damage evolution in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating as a function of cycle temperature and time, Materials Science and Engineering A **393**: p 51-62.
- Sureau, S. (2006). Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique d'alliage aluminiformeur : modélisation Monte Carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de thermogravimétrie cyclique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse
- Svensson, H., Angenete, J., Stiller, K. (2004). Microstructure of oxide scales on aluminide diffusion coatings after short time oxidation at 1050°C, Surface and Coatings Technology **177-178**: p 152-157.
- Tawancy, H.M., Sridhar, N., Abbas, N.M., Rickerby D.S. (2000). Comparative performance of the selected bond coats in advanced TBC System, Journal of Materials Science **35**: p 3615-3629.

- Thery, P.Y. (2007). Adhérence de barrières thermiques pour aubes de turbine avec couche de liaison b-(Ni, Pt)Al ou NiAl(Zr), Thèse de doctorat, ONERA
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R. (1998). Wrinkling of  $\alpha$ -alumina films grown by thermal oxidation, I. Quantitative studies on single crystals of Fe-Cr-Al alloy, Acta Materialia **46**: p 5153-5166.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R. (2000). Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, Acta Materialia **48**: p 3283-3293.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R., Murphy, K.S. (2001a). The effect of grit-blasting on the oxidation behavior of a platinum-modified nickel-aluminide coating, Metallurgical and Materials Transactions A **33 A**: p 1467-1478.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R., Murphy, K.S. (2001b). Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology **146-147**: p 124-131.
- Tryon, B. (2005). Multi-layered ruthenium-containing bond coats for thermal barrier coatings, Thèse de doctorat, University of Michigan
- Tryon, B., Murphy, K.S., Yang, J.Y., Levi, C.G., Pollock, T.M. (2007). Hybrid intermetallic Ru/Pt-modified bond coatings for thermal barrier systems, Surface and Coatings Technology **202**: p 349-361.
- Vaidyanathan, K., Jordan, E.H., Gell, M. (2004). Surface geometry and strain energy effects in the failure of a (Ni, Pt)Al/EB-PVD thermal barrier coating, Acta Materialia **52**: p 1107-1115.
- Vjunitsky, I., Bandyopadhyay, P.P., Siegmund, S., Dvorak, M., Schonfeld, E., Kaiser, T., Steurer, W., Shklover, V (2005). Thermophysical properties and deposition of B2 structure based Al-Ni-Ru-M alloys, Surface and Coatings Technology **192** p131-138.
- Wang, J.S., Evans, A.G. (1998). Effects of strain cycling on buckling cracking and spalling of a thermally grown alumina on a Ni based bond coat, Acta Materialia **47**: p 699-710.
- Wöllmer, S., Mack, T., Glatzel, U. (2001). Influence of tungsten and rhenium concentration on creep properties of a second generation superalloy, Materials Science and Engineering A **319-321**: p 792-795.
- Yang, J.C., Schumann, E., Levin, I., Rühle, M. (1998). Transient oxidation of NiAl, Acta Materialia **46**: p 2195-2201.
- Zhang, Y.H., Withers, P.J., Fox, M.D., Knowles, D.M. (1999). Damage mechanisms of coated systems under TMF, Materials Science and Technology **15**: p 1031-1036.
- Zhang, Y., Haynes, J.A., Pint, B.A., Wright, I.G., Lee, W.Y. (2003). Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni, Pt)Al bond coatings, Surface and Coatings Technology **163-164**: p 19-24.





## Chapitre III. Etude de vieillissement

*Ce chapitre est dédié à l'étude physico-chimique de l'évolution du système Barrière Thermique sous traitements d'oxydation isothermes et cycliques.*

Chapitre III. Etude de vieillissement .....	57
III.1. Oxydation isotherme .....	58
III.1.1. L'interface sous-couche/oxyde .....	58
III.1.2. La couche d'oxyde .....	65
III.1.3. La sous-couche .....	69
III.1.4. Synthèse de l'étude sur le vieillissement sous oxydation isotherme.....	85
III.2. Oxydation cyclique des systèmes revêtus BT .....	87
III.2.1. L'interface sous-couche/oxyde .....	87
III.2.2. La couche d'oxyde des échantillons endommagés .....	89
III.2.3. Cinétique d'oxydation des échantillons non écaillés .....	95
III.2.4. La sous-couche .....	96
III.2.5. Synthèse de l'étude de vieillissement sous oxydation cyclique .....	102
III.3. Synthèse générale .....	103
Bibliographie.....	104

L'endommagement des systèmes barrière thermique est fortement dépendant de la stabilité et de la cohésion des couches le constituant. La tenue de la couche d'oxyde est particulièrement importante, puisque l'endommagement des systèmes BT s'effectue en grande partie au niveau de cette couche. Outre l'oxyde, l'ensemble du système subit en service des évolutions microstructurales qui génèrent et/ou relaxent les contraintes du système. Ces évolutions sont donc des facteurs clés des modes d'endommagement des systèmes BT et donc de leur durée de vie. La complexité du système est telle que l'endommagement diffère selon la nature chimique et microstructurale du système, ainsi que selon le type de sollicitation.

Pour apporter des éléments de compréhension à l'évolution microstructurale du système BT, deux études de vieillissement sont menées : une étude sous oxydation isotherme sur des systèmes avec et sans BT, et une étude sous oxydation cyclique sur des systèmes avec BT.

L'étude de vieillissement concerne quatre systèmes sablés :

- le système AM1/ NiAlPt sablé sans BT
- le système AM1 / NiAlPt sablé revêtu BT
- le système MCNG/ NiAlPt sablé sans BT
- le système MCNG/ NiAlPt sablé revêtu BT

Les essais d'oxydations isothermes et cycliques ont été réalisés selon le protocole décrit dans le chapitre I. Les essais sont effectués à 1100°C pour des durées de 10, 50, 500 et 1000 h. Le Tableau 8 rassemble l'ensemble des essais effectués. Il est à noter que seuls les échantillons avec barrière thermique ont été testés en conditions cycliques.

		Isotherme				Cyclique			
		10 h	50 h	500 h	1000 h	10 cycles	50 cycles	500 cycles	1000 cycles
AM1	Sans BT	X	X	X	X				
	Avec BT	X	X	X	X	X	X	X	X
MCNG	Sans BT	X	X	X	X				
	Avec BT	X	X	X	X	X	X	X	X

Tableau 8 : Plan d'expérience de l'étude de vieillissement.

### III.1. Oxydation isotherme

Dans cette partie, les résultats concernant les oxydations isothermes sont décrits. Après la description de l'interface sous-couche/oxyde, l'attention est portée sur l'évolution de la couche d'oxyde et de la sous-couche<sup>2</sup>.

#### III.1.1. L'interface sous-couche/oxyde

L'interface a été caractérisée par sa résistance à l'écaillage, sa rugosité et sa morphologie.

##### III.1.1.1. Ecaillage

Après un traitement d'oxydation isotherme, certaines couches d'oxyde se sont écaillées. Leur taux d'écaillage est mesuré par analyse d'images selon le protocole décrit au chapitre I. (Tableau 9).

		10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Sans BT	< 2	4	36	18 max /2 min
MCNG/NiAlPt	Sans BT	0	0	33	32
AM1/NiAlPt	Avec BT	0	Bord	100	Bord
MCNG/NiAlPt	Avec BT	0	0	Bord	0

Tableau 9: Taux surfacique d'écaillage (%) à l'interface oxyde/sous-couche à la sortie du four.

Les pions sans BT ont été systématiquement observés en MEB (Figure 35) en sortie du four.

<sup>2</sup> A l'issue des essais d'oxydations isothermes, l'échantillon AM1/NiAlPt sablé, non revêtu BT, traité 1000 h présente un comportement surprenant. Un seul échantillon étant traité par condition, un problème de reproductibilité est probable. Ainsi, si les résultats concernant cet échantillon sont indiqués dans ce chapitre, ils ne sont commentés qu'en annexe.

Pour les oxydations de 10 h et 50 h, l'écaillage est quasi inexistant (Figure 35a, b, e et f). Aucun écaillage n'est détecté sur les pions de superalliage MCNG et 4 % maximum sur le système de superalliage AM1.

Après 500 h de traitement, les pions sont écaillés à hauteur de 36 et 33 % respectivement sur les systèmes de substrat AM1 et MCNG (Figure 35c et g).

Après 1000 h de traitement, le pion de superalliage MCNG est écaillé à 32 %, soit un taux équivalent à celui du pion traité 500 h, bien que la distribution des zones écaillées soit différente (Figure 35h).

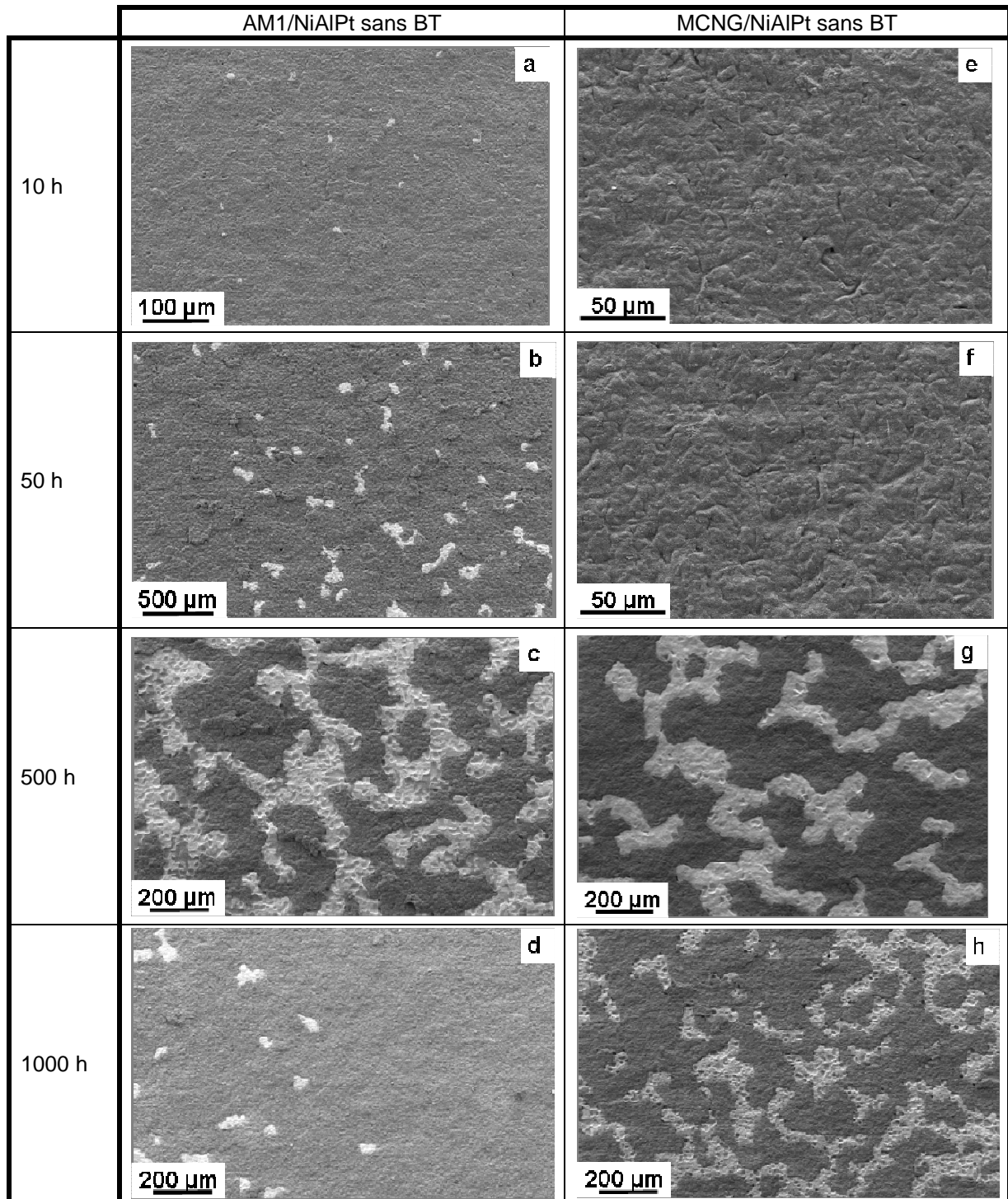


Figure 35: Micrographies MEB de surface des échantillons AM1/NiAlPt sans BT traités (a) 10 h, (b) 50 h, (c) 500 h et (d) 1000 h, et des échantillons MCNG/NiAlPt sans BT traités (e) 10 h, (f) 50 h, (g) 500 h et (h) 1000 h.

Dans la littérature, un taux d'écaillage seuil est généralement choisi entre 20 et 30 % pour définir l'endommagement critique des systèmes BT soumis à des traitements d'oxydation cyclique (Monceau

2001; Nijdam 2006a; Spitsberg 2006a). Dans le cadre de ces travaux, le taux de 30 % est choisi comme le seuil critique à partir duquel le système est considéré endommagé quel que soit le type de sollicitation.

D'après les résultats, il apparaît que, pour des traitements jusqu'à 50 h, le taux d'écaillage critique n'est pas atteint. Par contre, les pions MCNG/NiAlPt traités 500 h et 1000 h et le pion AM1/NiAlPt traité 500 h se sont écaillés au-delà de ce seuil.

Concernant **les systèmes avec BT**, en sortie du four, les pions sont :

- soit non écaillés : c'est le cas de l'échantillon AM1/NiAlPt traité 10h et des échantillons MCNG/NiAlPt traités 10 h et 50 h.

- soit écaillés au niveau des bords : c'est le cas des pions de superalliage AM1 traités 50 h et 1000 h et de superalliage MCNG traité 500 h (Figure 36a). Ce type d'écaillage est souvent observé car les bords des pions sont des lieux de décohésion privilégiés. Dans ce cas, les zones écaillées présentent une surface lisse et non ré-oxydée, signe d'un écaillage à basse température, probablement pendant le refroidissement (Figure 36b).

- soit totalement écaillé : seul le pion de superalliage AM1 maintenu 500 h à 1100°C s'est totalement écaillé au niveau de l'interface sous-couche/oxyde (Figure 36c). L'observation MEB de cet échantillon montre que la sous-couche est visible sur 32 % de la surface du pion (Figure 36d). Ces zones non oxydées attestent de l'écaillage tardif de la barrière thermique survenu sans doute en fin de refroidissement. Le reste de la surface écaillée est recouvert d'une très fine couche d'oxyde à l'aspect cotonneux. L'oxyde formé est composé de grains très fins et d'aiguilles de quelques dizaines de nanomètres, qui suggèrent une ré-oxydation de la sous-couche pendant le traitement d'oxydation ou pendant le refroidissement.

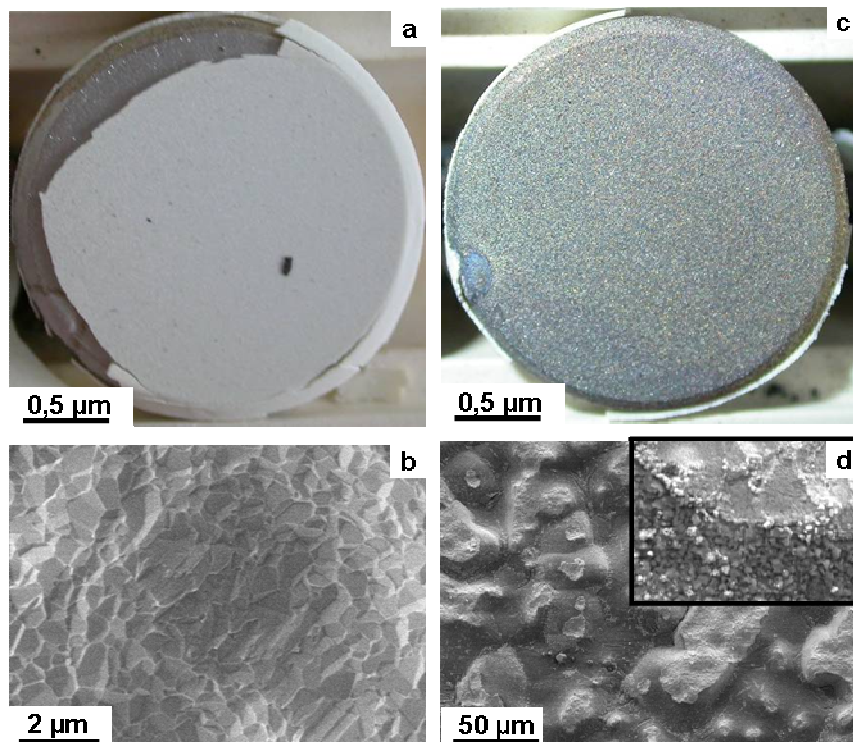


Figure 36 : (a) Photographie et (b) micrographie MEB de surface du pion MCNG/NiAlPt/BT écaillé au niveau des bords et (c) photographie et (d) micrographie du pion AM1/NiAlPt/BT totalement écaillé, après 500h d'oxydation.

Lors de la découpe des pions revêtus d'une barrière thermique à la micro-tronçonneuse pour des observations ultérieures en coupe, des phénomènes d'écaillage supplémentaire ont lieu. Ainsi, les pions initialement écaillés sur les bords, s'écaillent totalement. Il s'agit des pions AM1/NiAlPt/BT traités 50 h et 1000 h, ainsi que du pion MCNG/NiAlPt/BT traité 500 h. Le pion de superalliage MCNG traité 1000 h, initialement non écaillé, s'écaille partiellement au niveau des bords (Tableau 10).

		10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Avec BT	0	100	*	100
MCNG/NiAlPt	Avec BT	0	0	100	Bord

Tableau 10: Taux d'écaillage (en %) des systèmes avec BT après découpe et \* 100% avant découpe.

L'écaillage s'amorce soit lors du placement de l'échantillon dans les étaux du porte-échantillon, soit lors de la découpe proprement dite. Malgré l'arrêt de l'action en cours, l'écaillage continue, le plus souvent jusqu'au détachement total de la barrière thermique. Cet écaillage a lieu à l'interface sous-couche/oxyde exclusivement, et résulte probablement d'une fragilisation préexistante de l'interface.

III.1.1.2. Rugosité

L'évolution de la rugosité a été suivie grâce à des mesures de Ra.

Le Tableau 11 présente les valeurs de Ra de la surface de l'oxyde et de l'interface entre la sous-couche et l'oxyde pour les **systèmes sans BT**.

		0 h	10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Surface		1,4 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1 ± 0,2
MCNG/NiAlPt	Surface		0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2	1 ± 0,2
AM1/NiAlPt	Sous-couche/oxyde	0,7 *	1,4 ± 0,2	1,3 ± 0,3	2,6 ± 0,3	0,8 ± 0,3
MCNG/NiAlPt	Sous-couche/oxyde	0,5 *	1 ± 0,3	1,5 ± 0,3	1,8 ± 0,5	2 ± 0,6

Tableau 11 : Mesures des Ra (µm) de la surface des échantillons obtenues par profilométrie (ou \* rugosimétrie) et calculs des Ra de l'interface sous-couche/oxyde par analyse d'images. A 0h, la rugosité mesurée est en fait celle de la surface de la sous-couche.

La valeur du Ra de surface de l'oxyde augmente avec le temps de traitement sur le système de superalliage AM1, alors qu'elle est constante après 50 h de traitement sur le système de superalliage MCNG.

Quel que soit le superalliage, la valeur du Ra de l'interface oxyde/sous-couche augmente avec le temps de traitement.

Quel que soit le temps de traitement, les valeurs de Ra de la surface de l'oxyde et de l'interface sous-couche/oxyde sont globalement supérieures sur le système de superalliage AM1 par rapport au système de superalliage MCNG.

La Figure 37 permet de comparer l'évolution du Ra de surface de l'oxyde à celui de l'interface sous-couche/oxyde.

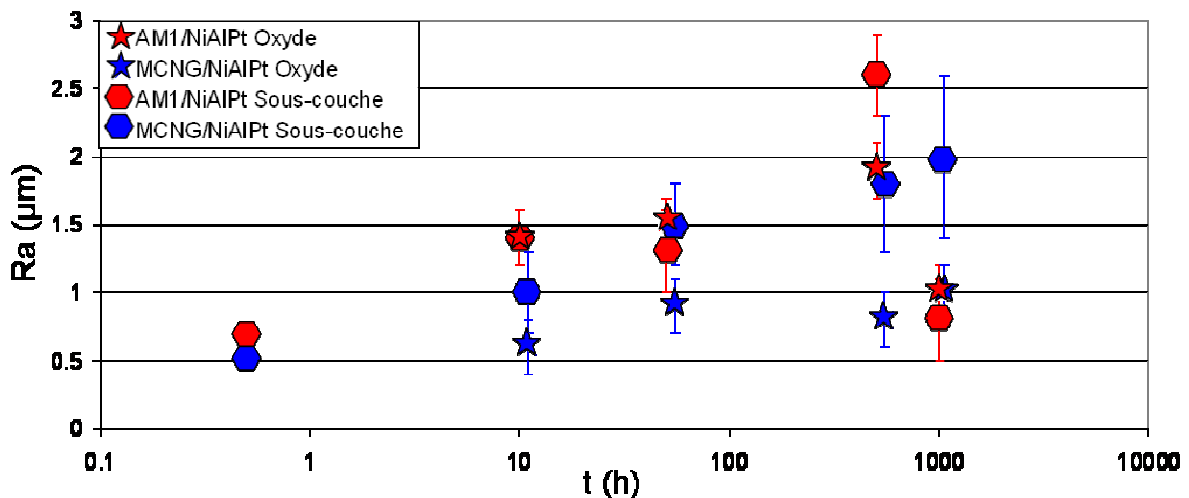


Figure 37 : Evolution du Ra de la surface et de l'interface oxyde/sous-couche des systèmes de superalliage AM1 et MCNG, non revêtus BT.

Sur le système AM1/NiAlPt, la valeur des Ra de la surface de l'oxyde est du même ordre de grandeur que celle de l'interface jusqu'à 50 h de traitement, puis elle est inférieure. Sur le système MCNG/NiAlPt la valeur du Ra de surface est toujours inférieure à celle de l'interface.

Le Tableau 12 présente les valeurs de Ra des interfaces oxyde/BT et sous-couche/oxyde, calculées par analyse d'images sur les **systèmes revêtus BT**.

		10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt/BT	Oxyde/BT	$1 \pm 0,5$	/	/	/
MCNG/NiAlPt/BT	Oxyde/BT	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	/	$0,5 \pm 0,2$
AM1/NiAlPt/BT	Sous-couche/oxyde	$0,9 \pm 0,2$	$1,2 \pm 1$	$2,2 \pm 1$	$1,7 \pm 0,5$
MCNG/NiAlPt/BT	Sous-couche/oxyde	$0,6 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$

Tableau 12 : Résultats des calculs des Ra ( $\mu\text{m}$ ) des interfaces oxyde/BT et sous-couche/oxyde obtenus par analyse d'images. L'analyse d'images n'a pas été effectuée sur les échantillons non oxydés et le calcul de la valeur de Ra de l'interface oxyde/BT n'a pas été possible sur les échantillons totalement écaillés après découpe (cases marquées d'un /).

La valeur du Ra de l'interface sous-couche/oxyde augmente avec le temps de traitement (jusqu'à 500 h) sur le système de superalliage AM1, alors qu'elle est constante après 50 h de traitement sur le système de superalliage MCNG. Pour ce dernier, la valeur de Ra de l'interface oxyde/BT ne semble pas évoluer avec le temps de traitement (Figure 38).

Pour l'ensemble des échantillons, les valeurs de Ra des deux interfaces sont inférieures pour les systèmes de superalliage MCNG par rapport à celles de superalliage AM1.

La comparaison entre les valeurs de Ra des deux interfaces est limitée puisque toutes les données ne sont pas disponibles. Néanmoins, il semble que, sur le système de superalliage MCNG, la valeur du Ra de l'interface sous-couche/oxyde est supérieure à celle de l'interface oxyde/BT (Tableau 12).

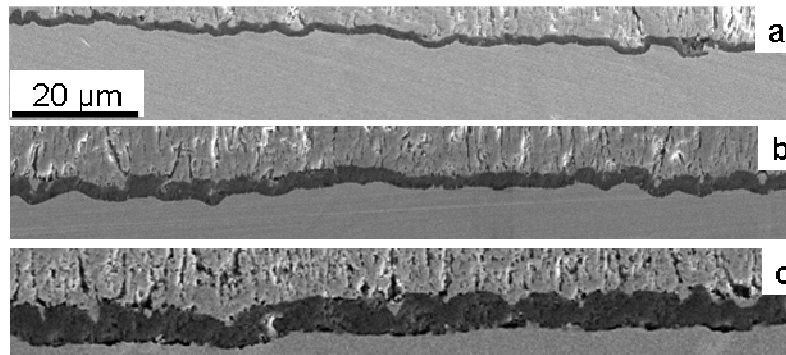


Figure 38: Micrographies MEB en coupe des échantillons MCNG/NiAlPt/BT (a) oxydé 10 h, (b) oxydé 50 h et (c) oxydé 1000 h. Sur la micrographie (c), des décohésions à l'interface oxyde/sous-couche sont visibles.

Quels que soient le superalliage et le temps de traitement, les valeurs de Ra de la surface de l'oxyde et de l'interface sous-couche/oxyde sont supérieures sur les systèmes non revêtus BT par rapport aux systèmes revêtus BT, sur l'intervalle de temps [0 h, 500 h].

### III.1.1.3. Morphologie de l'interface oxyde/sous-couche

La surface de la sous-couche mise à nue suite à l'écaillage présente des empreintes de grains et des cavités. Les empreintes correspondent aux grains d'alumine de la couche d'oxyde en contact avec la sous-couche avant écaillage.

La taille des cavités présentes sur **les systèmes sans BT**, a été estimée à la main à partir de micrographies MEB (Tableau 13).

		10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Sans BT	/	10	20-50 (75)	~ 5
MCNG/NiAlPt	Sans BT	/	/	20 (25)	20 (75)

Tableau 13 : Estimations de la taille moyenne des cavités interfaciales ( $\mu\text{m}$ ) et, entre parenthèses, de leur taux surfacique (%) à la main à partir de micrographies MEB. Sur les échantillons notés d'un /, aucune cavité n'a été observée.

Sur le système de superalliage AM1, la taille des cavités augmente de 10  $\mu\text{m}$  à 20-50  $\mu\text{m}$  entre 50 h et 500 h de traitement. Une estimation du taux surfacique des cavités n'a été possible que sur le système traité 500 h, où les cavités sont facilement détectables. Sur cet échantillon, elles représentent environ 75 % des zones écaillées (Figure 39a) (valeur estimée à la main à partir de micrographies MEB).

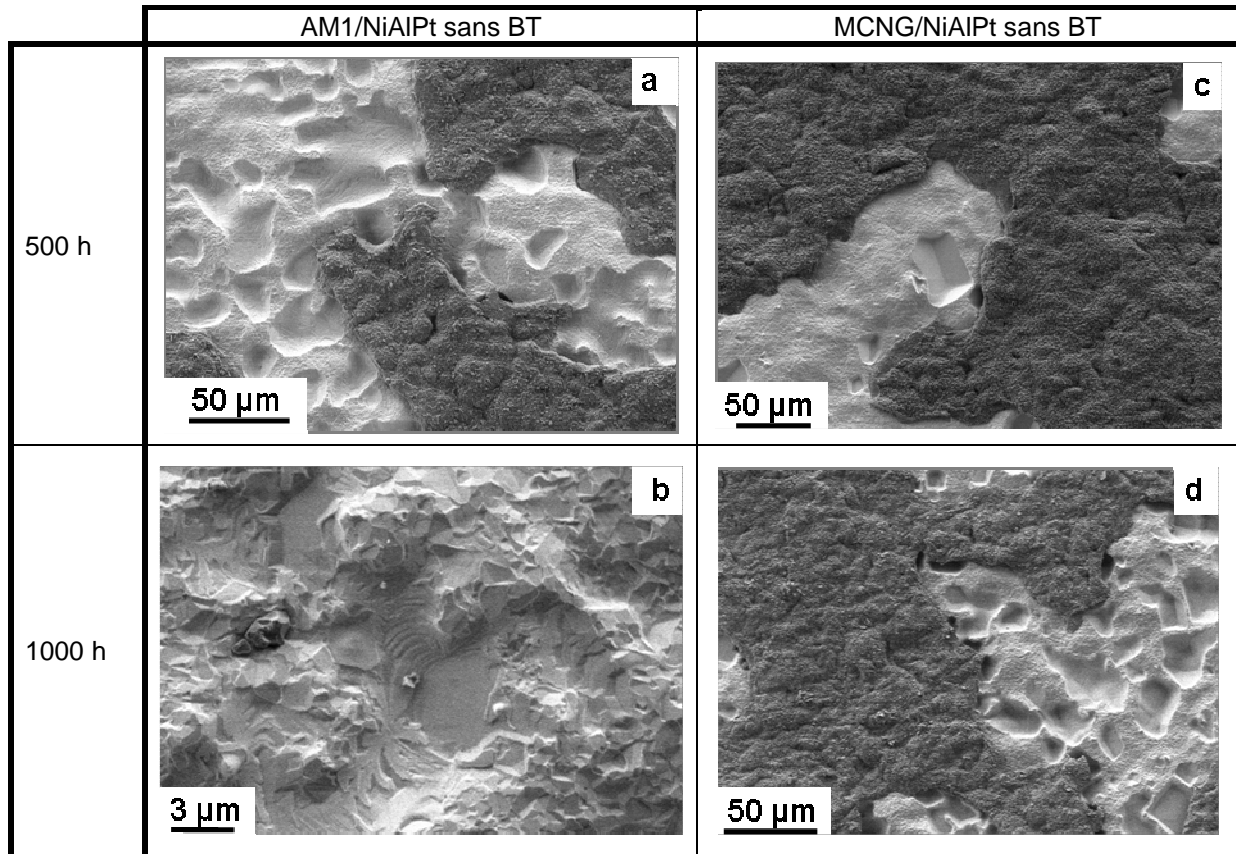


Figure 39 : Micrographies MEB de surface des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sans BT traités 500h et 1000h à 1100°C.

Sur le système de superalliage MCNG, des cavités sont observées sur les pions écaillés, traités 500 h et 1000 h. Sur ces deux pions, les cavités sont très facettées et ont une taille d'environ 20  $\mu\text{m}$  (Tableau 13). Par contre, le taux surfacique de cavités augmente de 25 % à 75 % entre 500 h et 1000 h (Figure 39 c et d).

En ce qui concerne **les échantillons revêtus BT**, les cavités ont pu être observées sur les échantillons totalement écaillés après découpe, c'est à dire sur les échantillons AM1/NiAlPt/BT traités 50 h, 500 h et 1000 h et l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 500 h (Tableau 14).

		10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Avec BT	/	10-20 (50)	*	30-50 (30)
MCNG/NiAlPt	Avec BT	/	/	20 (10)	/

Tableau 14: Estimations de la taille moyenne des cavités interfaciales ( $\mu\text{m}$ ) et entre parenthèses, du taux surfacique (%). Sur les échantillons notés d'un /, aucune cavité n'a pu être observée. Sur l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 h, noté \*, aucune cavité n'a été observée sur la surface non ré-oxydée de l'échantillon.

Sur l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 h, écaillé à la sortie du four, la surface non ré-oxydée présente uniquement des empreintes de grains. Par contre, la surface ré-oxydée, en creux, peut résulter de la coalescence de cavités (Figure 40).



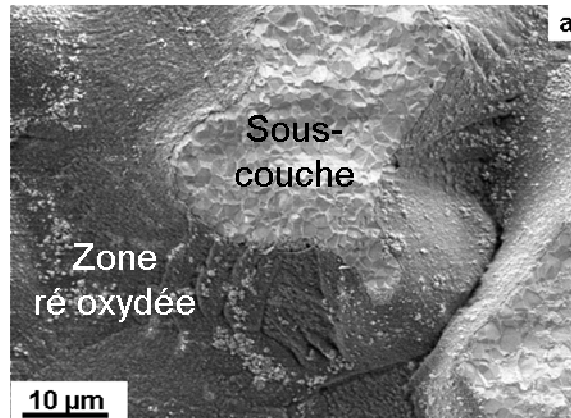


Figure 40 : Micrographie MEB de surface de l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 h.

Sur les autres échantillons de superalliage AM1, les cavités, de 10 à 20 µm de diamètre après 50 h de traitement, grossissent jusqu'à 30 à 50 µm de diamètre sur l'échantillon traité 1000 h (Figure 41 a et b). Par contre, le taux surfacique est estimé à 50 % sur l'échantillon traité 50 h et à 30 % sur l'échantillon traité 1000 h (Figure 41 a et b).

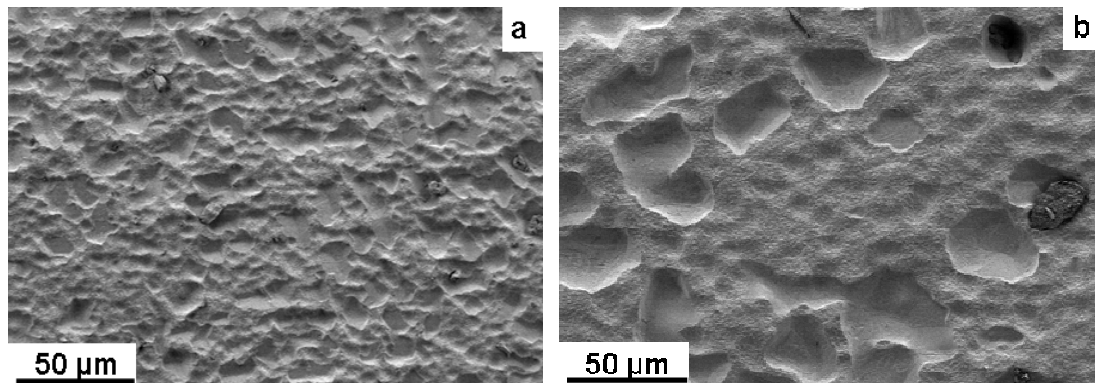


Figure 41 : Micrographies MEB de surface des échantillons AM1/NiAlPt/BT traités (a) 50 h et (b) 1000 h.

Sur le pion MCNG/NiAlPt/BT oxydé 500h, les cavités, de 20 µm de diamètre, recouvrent 10 % de la surface (Figure 42).

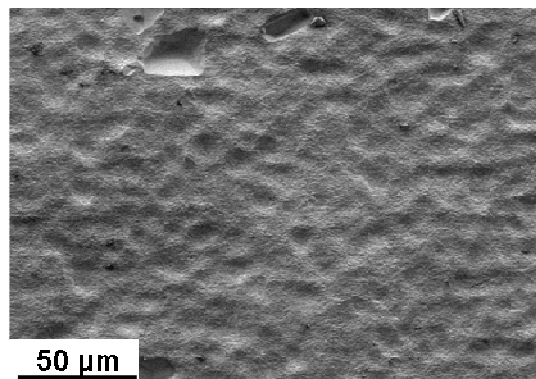


Figure 42 : Micrographie MEB de surface de l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 500h.

Les ordres de grandeurs des diamètres des cavités observées sur les systèmes revêtus BT sont donc les mêmes que sur les échantillons non revêtus BT.

Un seul état de comparaison est disponible entre échantillons avec et sans BT : il s'agit du système de superalliage MCNG traité 500 h. Pour cet état, le taux surfacique de cavités est plus faible sur le système avec BT que sur le système sans BT.

### III.1.2. La couche d'oxyde

#### III.1.2.1. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX - mode  $\theta$ - $2\theta$ ) ont été réalisées sur les **pions sans BT** (Figure 43).

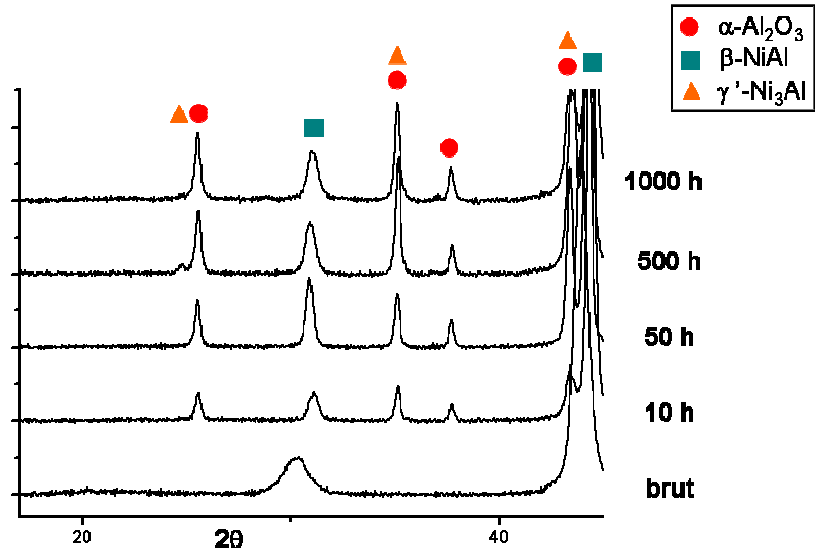


Figure 43 : Diagrammes de DRX des échantillons AM1/NiAlPt non revêtus BT. L'indexation des raies n'est pas indiquée pour permettre une meilleure lisibilité.

Quel que soit le système, en plus des phases  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al de la sous-couche, seule l'alumine  $\alpha$  a été identifiée : il s'agit donc de la phase majoritaire.

Des observations MEB de surface ont été réalisées sur chaque **pion sans BT** à la sortie du four (Figure 44).

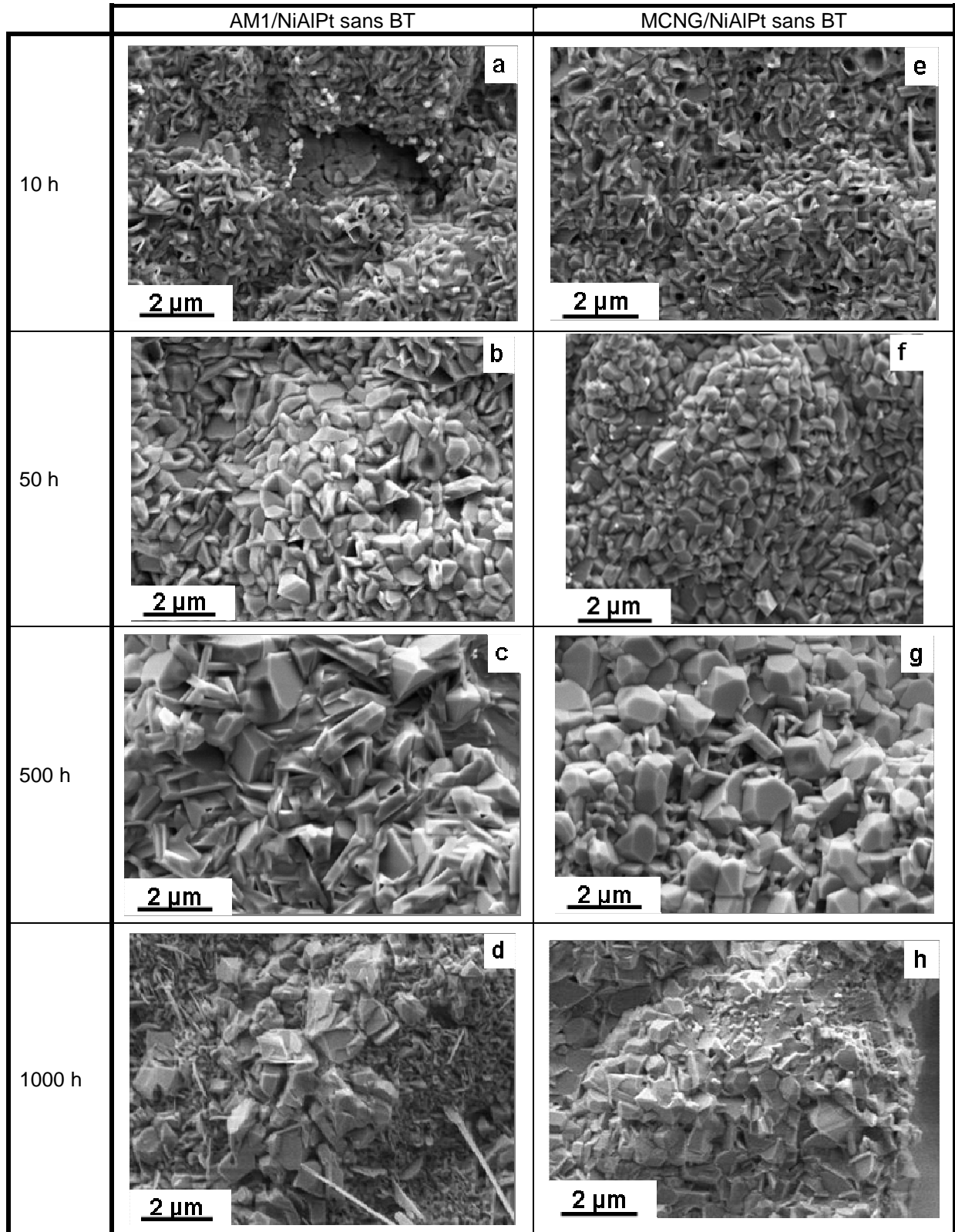


Figure 44 : Micrographies MEB de surface des échantillons sans BT de superalliage AM1 oxydés (a) 10h, (b) 50h, (c) 500h et (d) 1000h. Micrographies MEB de surface des échantillons MCNG/NiAlPt oxydés (e) 10h, (f) 50h, (g) 500h et (h) 1000h.

Après 10h de traitement, la couche d'oxyde est composée de plaquettes et de grains équiaxes facettés (de quelques centaines de nm) (Figure 44a et e). Des grains équiaxes à porosité interne débouchante sont également observés. Sur le système de superalliage AM1, des « rosaces »

d'environ 5 µm de diamètre, constituées de plaquettes ou d'aiguilles, sont quelquefois visibles (Figure 45a), ainsi que des fissures sur les parties convexes de la couche d'oxyde (Figure 45b).

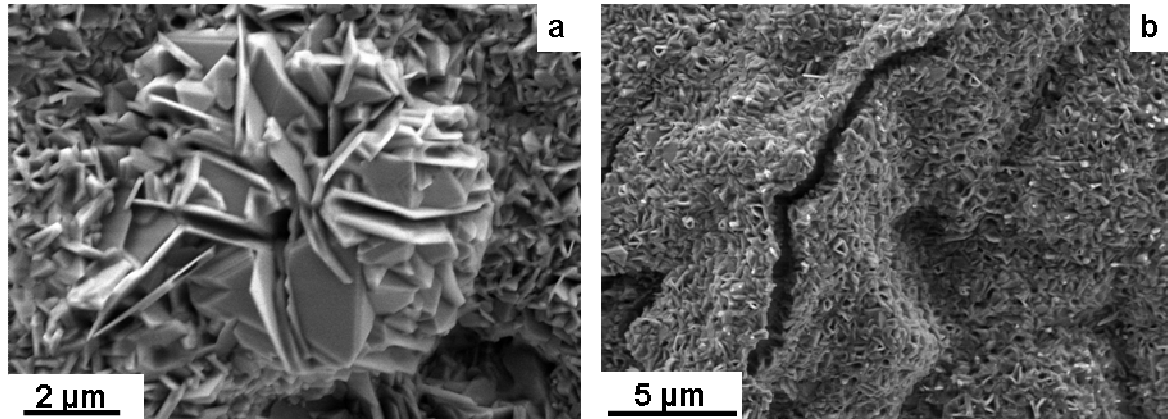


Figure 45 : (a) et (b) micrographies MEB de surface de l'échantillon sans BT de superalliage AM1 oxydé 10 h.

Pour des temps d'oxydation plus longs, la morphologie de la couche est similaire : la couche est principalement composée de grains équiaxes facettés dont la taille augmente avec le temps de traitement. De l'ordre du micron après 50h, les grains atteignent 2 µm de côté après 500h d'oxydation. Les pores intragranulaires tendent à disparaître après 50h de traitement d'oxydation (Figure 44b et f).

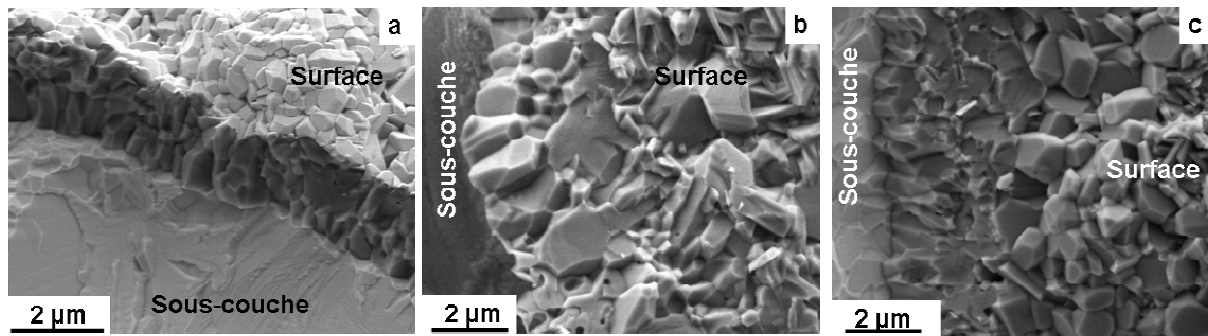


Figure 46 : Micrographies MEB de surface des échantillons sans BT (a) de superalliage AM1 oxydé 50 h, et (b) de superalliage AM1 et (c) de superalliage MCNG, oxydés 500 h.

A partir de 50 h de traitement sur le système de superalliage AM1 et 500 h sur le système de superalliage MCNG, l'écaillage de la couche d'oxyde permet de mettre en évidence sa structure duplex (Figure 46). Celle-ci est constituée d'une couche externe équiaxe et d'une couche interne dense composée de grains colonnaires, plus petits sur le système de superalliage MCNG (Figure 46 b et c).

### III.1.2.2. Cinétique d'oxydation

Sur les systèmes sans BT, des variations d'épaisseur de l'ordre du micron sont observées sur la couche d'oxyde formée sur un échantillon. De ce fait, seule l'épaisseur d'oxyde formé sur les systèmes traités 500 h a pu être estimée à 4 µm pour le système de superalliage AM1. Sur le système de superalliage MCNG, la couche est plus homogène, permettant une meilleure estimation des épaisseurs d'oxyde formé après traitement de 10, 50 et 500 h.

		10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Sans BT	/	/	4 ± 0,5	/
MCNG/NiAlPt	Sans BT	1 ± 0,5	2 ± 0,5	3 ± 0,5	/

Tableau 15 : Estimation des épaisseurs (µm) d'oxyde formé sur les échantillons non revêtus BT à partir de micrographies MEB en coupe. Sur les échantillons notés d'un /, les épaisseurs n'ont pas pu être estimées du fait de la forte hétérogénéité de la couche.

Pour une durée de traitement de 500h, le système AM1/NiAlPt a une couche d'oxyde plus épaisse que le système MCNG/NiAlPt.

L'épaisseur de la couche d'oxyde développée sur **les systèmes revêtus BT** a été estimée sur tous les pions non totalement écaillés après préparation (Tableau 16).

		0 h	10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	Avec BT	0,4 ± 0,2	2,2 ± 0,2	/	/	/
MCNG/NiAlPt	Avec BT	0,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,4 ± 0,2	5 ± 0,5	5,2 ± 0,7

Tableau 16 : Estimation des épaisseurs (µm) d'oxyde sur les échantillons revêtus BT à partir de micrographies MEB en coupe. Sur les échantillons notés d'un /, les épaisseurs n'ont pas pu être estimées du fait de l'écaillage de la couche.

L'épaisseur de l'oxyde augmente avec le temps de traitement. Sur le système de superalliage AM1, l'augmentation entre 0 et 10 h est plus importante que sur le système de superalliage MCNG, alors que les épaisseurs initiales sont similaires.

Pour comparer les épaisseurs d'oxyde formé sur les systèmes avec et sans BT, l'épaisseur de l'oxyde mesurée à l'état de réception est soustraite sur les systèmes avec BT. Les épaisseurs d'oxydes formés sur le système MCNG/NiAlPt après 10 h et 50 h d'oxydation sont similaires sur les systèmes avec et sans BT. Par contre, l'oxyde est plus fin sur un système sans BT traité 500h (3 µm) que celui formé sur le système MCNG/NiAlPt/BT traité 500h (5 µm).

Pour étudier la cinétique d'oxydation des échantillons revêtus BT en fonction du temps de traitement, la différence du carré des épaisseurs mesurées au temps t et au temps initial est tracée en fonction du temps de traitement (Figure 47).

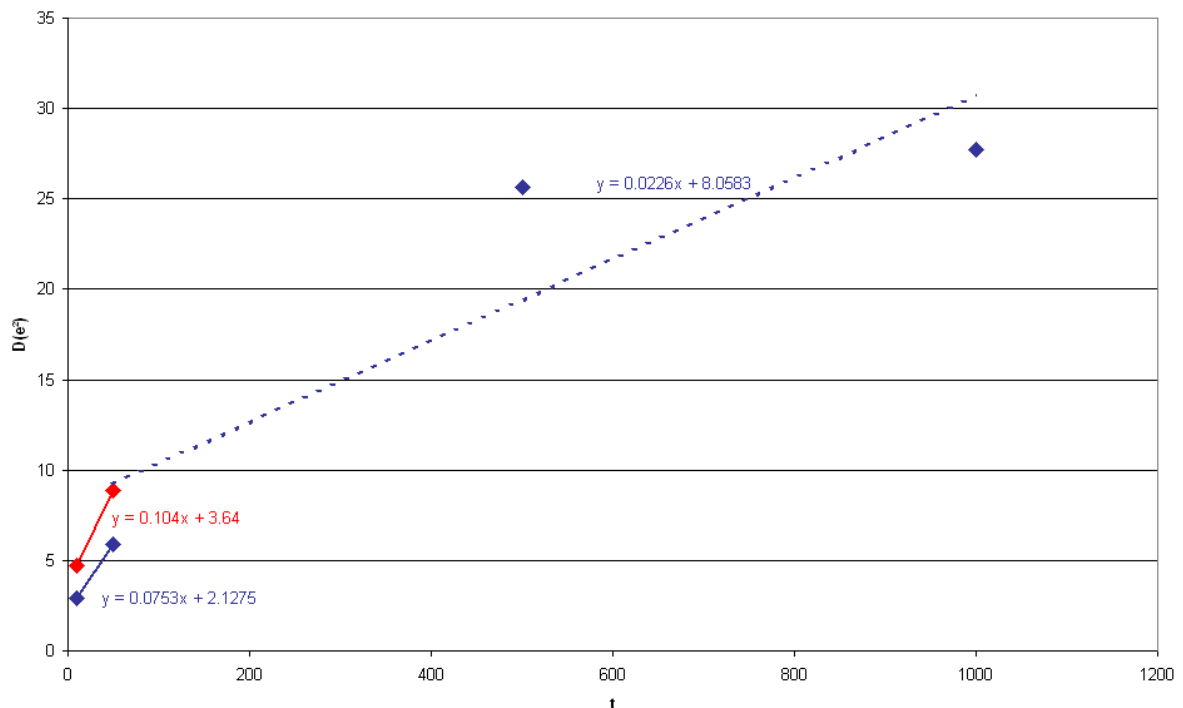


Figure 47: Evolution de la différence des carrés des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps pour les systèmes MCNG/NiAlPt/BT (bleu) et AM1/NiAlPt/BT (rouge).

Pour le système de superalliage MCNG, il apparaît que la cinétique d'oxydation est plus rapide pour les oxydations de courtes durées (< 50h) et inférieure pour les temps d'oxydation plus longs.

Sachant que l'oxyde majoritaire est l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sa croissance est modélisée par deux cinétiques paraboliques (une au temps courts, et une autre au temps longs).

La Figure 47 permet de calculer les coefficients apparents  $k_c$  défini comme les pentes des droites.

$$\left(\frac{e}{S}\right)^2 - \left(\frac{e_0}{S}\right)^2 = k_c \Delta t \quad \text{Eq. 3}$$

Avec

$k_c$  : coefficient de cinétique ( $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$S$  : surface ( $\text{cm}^2$ )

$\Delta t$  : temps (s)

$e$  : épaisseur (cm)

L'épaisseur de la couche étant reliée à la masse de comme suit :

$$e = \frac{3M_{Al_2O_3} m}{M_o \rho S} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec

$m$  : masse de l'oxygène contenue dans l'oxyde

$M_o$  : masse molaire de l'oxygène ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$M_{Al_2O_3}$  : masse molaire de l'alumine ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$e$  : variation d'épaisseur de la couche d'oxyde (cm)

$S$  : surface ( $\text{cm}^2$ )

$\rho$  : masse volumique de l'alumine  $\alpha$  ( $3.97 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

Le coefficient apparent  $k_c$  est relié au coefficient  $k_p$  par la relation :

$$k_p = k_c \left( \frac{M_o \rho}{3M_{Al_2O_3}} \right)^2 \quad \text{Eq. 5}$$

Pour les temps courts, le  $k_p$  calculé pour chacun des systèmes est :

$k_p(\text{AM1/NiAlPt/BT}) = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'intervalle de temps [0, 50h]

$k_p(\text{MCNG/NiAlPt/BT}) = 9 \cdot 10^{-13} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$  dans l'intervalle de temps [0, 50h]

Le système de superalliage MCNG a une cinétique plus lente d'un facteur deux par rapport à celle du système de superalliage AM1. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles de la littérature (Cavaletti 2010).

Pour les temps longs, les données sont disponibles jusqu'à 1000 h d'oxydation que pour le système de superalliage MCNG. Le  $k_p$  estimé est dans l'intervalle de temps [50 h, 1000 h] :

$k_p(\text{MCNG/NiAlPt/BT}) = 2,7 \cdot 10^{-13} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

Cette valeur est inférieure, presque d'un facteur trois, à celle calculée dans l'intervalle de temps [0,50h]. Ce résultat va dans le sens de (Liu 2005) qui a observé une diminution de la cinétique d'oxydation pour des temps longs d'oxydation et non des temps courts et qui l'a attribuée à l'effet du Re.

### III.1.3. La sous-couche

Des coupes transverses ont été réalisées afin de suivre les transformations de phases qui ont lieu dans la sous-couche. Les systèmes de superalliage AM1, sans et avec BT, seront d'abord décrits puis ceux de superalliage MCNG.

#### III.1.3.1. Evolution du système de superalliage AM1

##### III.1.3.1.1. Système AM1/NiAlPt sans BT

La Figure 48 présente les évolutions microstructurales des systèmes AM1/NiAlPt sans BT, oxydés 10 h, 50 h, 500 h, 1000 h (les échantillons n'ont pas été observés à l'état de réception).

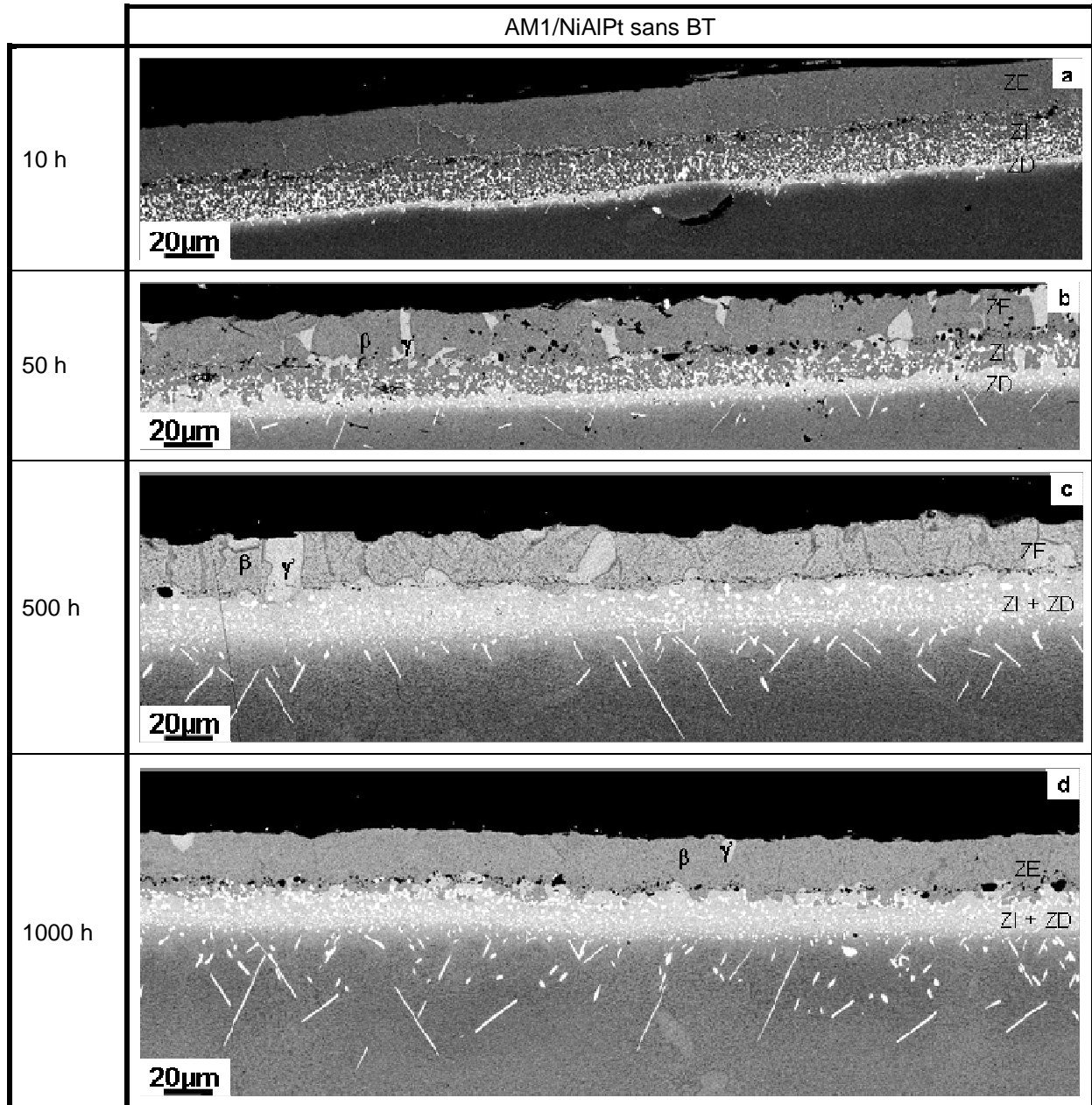


Figure 48 : Micrographies MEB en coupe en contraste rétrodiffusé des échantillons AM1/NiAlPt sans BT traités (a) 10 h, (b) 50 h, (c) 500 h et (d) 1000 h.

Après 10 h de maintien à 1100°C, l'épaisseur de la zone externe<sup>3</sup> est de 36 µm. Les profils de concentration sont homogènes dans la zone externe avec 31.8 % at. en aluminium, 49.6 % at. en nickel, 5 % at. en platine et 5 % at. en Cr (Tableau 17). L'évolution de la composition de la zone externe conduit à la transformation de la phase β en phase γ' et à la précipitation de particules de α-Cr dans les grains de β. La germination de la phase γ' se fait au niveau des joints de grains de la phase β. (Figure 49a).

Dans la zone interne, de 25 µm d'épaisseur, la phase β se transforme en γ' aux joints de grains et entre les précipités TCP (cf Chapitre 1). La zone déstabilisée, riche en précipités TCP, a une épaisseur de 7 µm.

<sup>3</sup> L'ensemble des données sur l'épaisseur des zones est regroupé en annexe.

		Al	Ni	Pt	Cr
AM1/NiAlPt	10 h	31,8 ± 0,5	49,6 ± 0,5	5,0 ± 0,5	5,0 ± 0,5
AM1/NiAlPt	50 h	30,3 ± 0,5	51,0 ± 1	4,7 ± 1	6,1 ± 0,5
AM1/NiAlPt	500 h	31,0 ± 0,5	50,1 ± 1	6,5 ± 1	6,9 ± 0,5
AM1/NiAlPt	1000 h	33,2 ± 0,5	50,9 ± 0,5	5,5 ± 0,5	6,1 ± 0,5

Tableau 17 : Concentrations moyennes (% at.) des éléments principaux dans la ZE, mesurées à partir de fenêtres d'analyse WDS pour les systèmes AM1/NiAlPt non revêtus BT. (Les concentrations de tous les éléments n'étant pas données, la somme des fractions atomiques n'est pas égale à 100 %.)

Après 50 h d'oxydation, la zone externe de 32  $\mu\text{m}$  d'épaisseur voit sa concentration en Ni augmenter de 1 % at., tandis que celle en Al diminue de 2 % at. par rapport au système traité 10 h (Tableau 17). La phase  $\beta$  de la sous-couche continue sa transformation en  $\gamma'$  aux joints de grains (Figure 49b). De larges domaines  $\gamma'$  sont aussi présents entre les grains de  $\beta$ . Des aiguilles, germes de  $\gamma'$ , apparaissent également au cœur des grains  $\beta$  de la zone externe (Figure 49b).

Dans la zone interne, de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la transformation de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$  s'accroît (Figure 48b). La zone déstabilisée s'étend sur 8,5  $\mu\text{m}$  et les TCP, de plus en plus allongés, continuent de croître dans l'AM1.

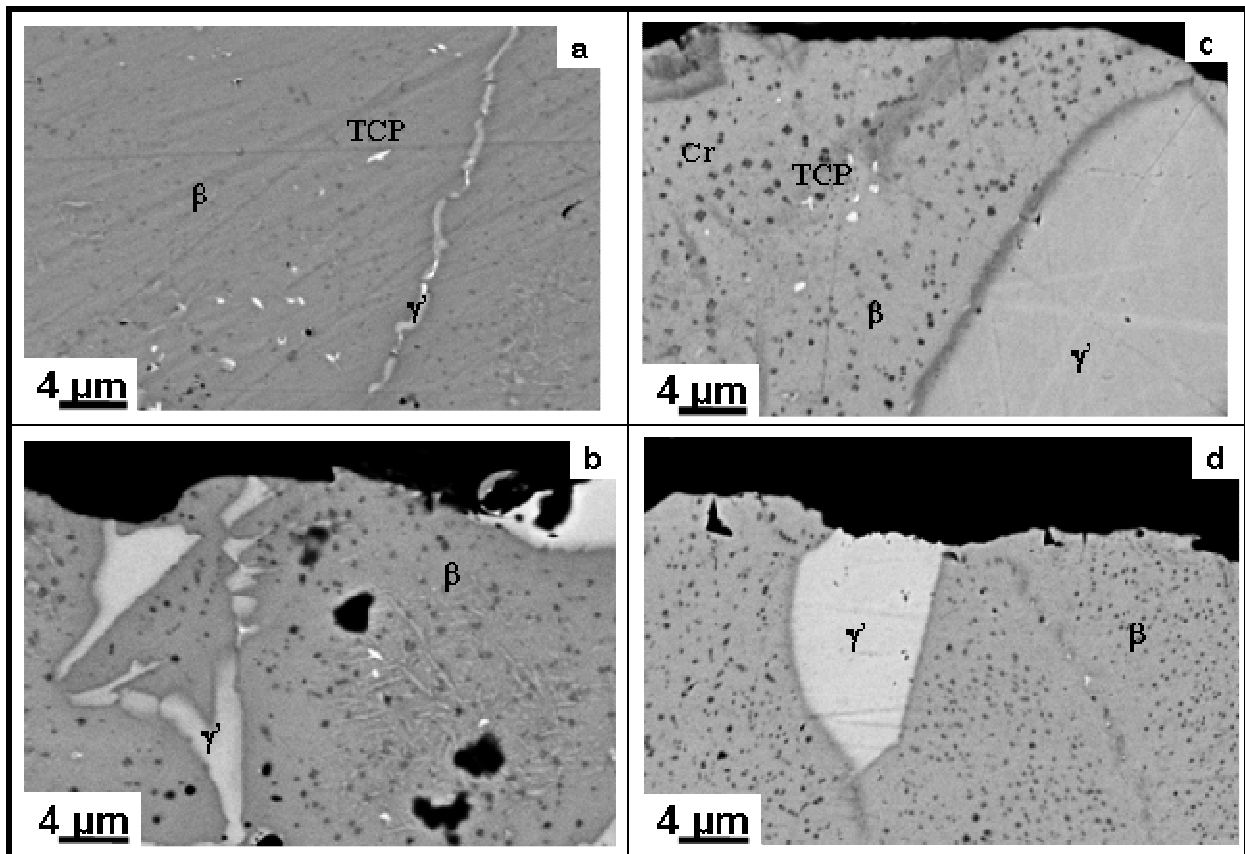


Figure 49 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés en coupe des échantillons de superalliage AM1, sans BT, traités (a) 10h, (b) 50h, (c) 500h et (d) 1000h.

Après 500 h d'oxydation, la zone externe a une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ . Sa composition évolue peu par rapport à l'état précédemment décrit (Tableau 17). La zone externe est composée de grains de phase  $\beta$  riches en précipités de Cr, et de grains de phase  $\gamma'$  traversant l'épaisseur de la zone externe (Figure 48c). A la frontière entre les domaines  $\beta$  et  $\gamma'$ , des zones de contraste sombre sont observées (Figure 49c). D'après les analyses WDS, ces zones ont une composition proche de la phase  $\gamma'$  mais enrichie en chrome (Tableau 18).



		Al	Ni	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
AM1/NiAlPt 500 h	$\beta$	34.6	49.5	6.5	4	4.1	0.6	0	0	0
AM1/NiAlPt 500 h	$\gamma'$	19	61.1	4.3	4.8	5.1	1.4	2	1	0.4
AM1/NiAlPt 500 h	Interface	21.2	60.2	4.5	6.5	5	1.1	0.1	0.3	0.6

Tableau 18 : Pointés WDS (% at.) dans les différentes phases de la zone externe du système AM1/NiAlPt traité 500h. (L'incertitude est de 0.1 % at.).

La zone interne et la zone déstabilisée ne sont pas discernables (Figure 48c). Toutefois, l'épaisseur de ces deux zones réunies est estimée à 39  $\mu\text{m}$ , ce qui montre l'augmentation de l'épaisseur d'une des deux zones ou des deux simultanément. Les deux zones sont désormais constituées d'une matrice  $\gamma'$  et de précipités TCP (Figure 48c).

Les phases présentes dans la zone externe de la sous-couche ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure 50). Ces analyses donnent des informations sur environ 5 à 10  $\mu\text{m}$  en profondeur de la zone externe. Elles confirment la présence des phases  $\beta$  et  $\gamma'$  dans la sous-couche. La présence des précipités de Cr n'est pas mise en évidence en DRX, probablement du fait de leur petite taille et de la superposition des pics de la phase  $\alpha$ -Cr avec ceux de la phase  $\beta$ -NiAlPt. Les analyses DRX ne montrent pas la présence de martensite, qui n'avait pas été observée. L'analyse DRX a permis de mettre en évidence que, contrairement à celui de la phase  $\beta$ , le paramètre de maille de la phase  $\gamma'$ , composé défini, varie très peu avec le temps de traitement (autour de 3,600 Å).

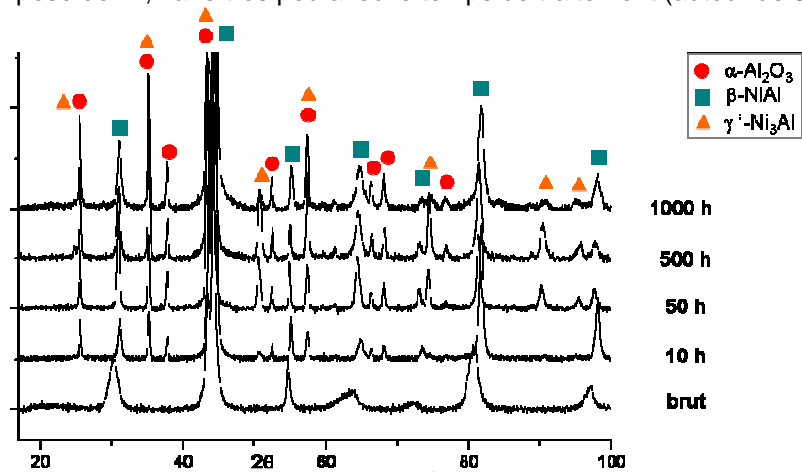


Figure 50 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons AM1/NiAlPt. (Pour cause de commodité, l'indexation des raies n'est pas indiquée sur le diagramme.)

D'après la Figure 51, il apparaît que le paramètre de maille de la phase  $\beta$  augmente linéairement avec l'augmentation du rapport Al/Ni, ce qui est cohérent avec les résultats de (Paul).

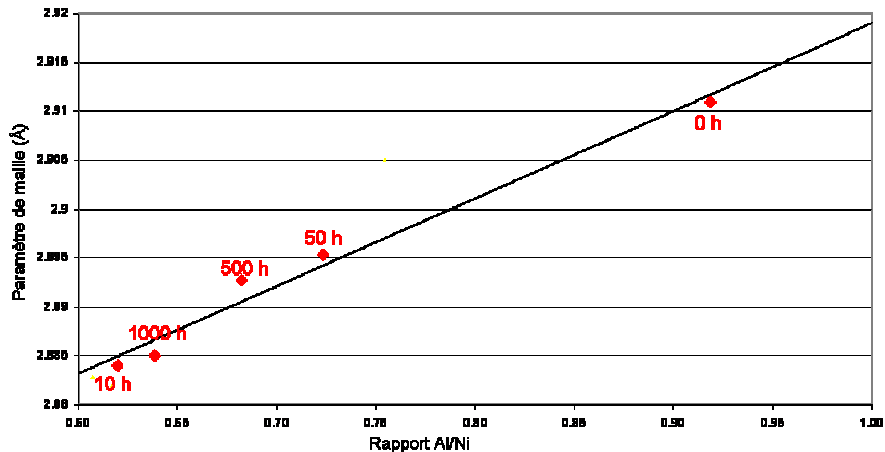


Figure 51 : Evolution du paramètre de maille (en Å) de la phase  $\beta$  en fonction du rapport Al/Ni déterminé à partir de pointés WDS effectués dans les phases proches de la surface de la ZE. La durée d'oxydation est indiquée pour chaque point.

Aucune tendance sur l'évolution du paramètre de maille avec le temps d'oxydation (indiqué sur la Figure 51) n'apparaît. Il est à noter que l'analyse est effectuée à la surface du pion. Ainsi, plus le temps d'oxydation est important, plus la couche d'oxyde est épaisse donc la profondeur de la sous-couche analysée est faible (de l'ordre de quelques microns). Près de l'interface sous-couche/oxyde, un appauvrissement marqué en aluminium est détecté après 10 h de traitement, probablement lié aux premiers stades d'oxydation.

### III.1.3.1.2. Système AM1/NiAlPt/BT

Les micrographies MEB de la sous-couche des systèmes revêtus BT depuis l'état de réception jusqu'à 1000h d'oxydation sont présentées sur la Figure 52.

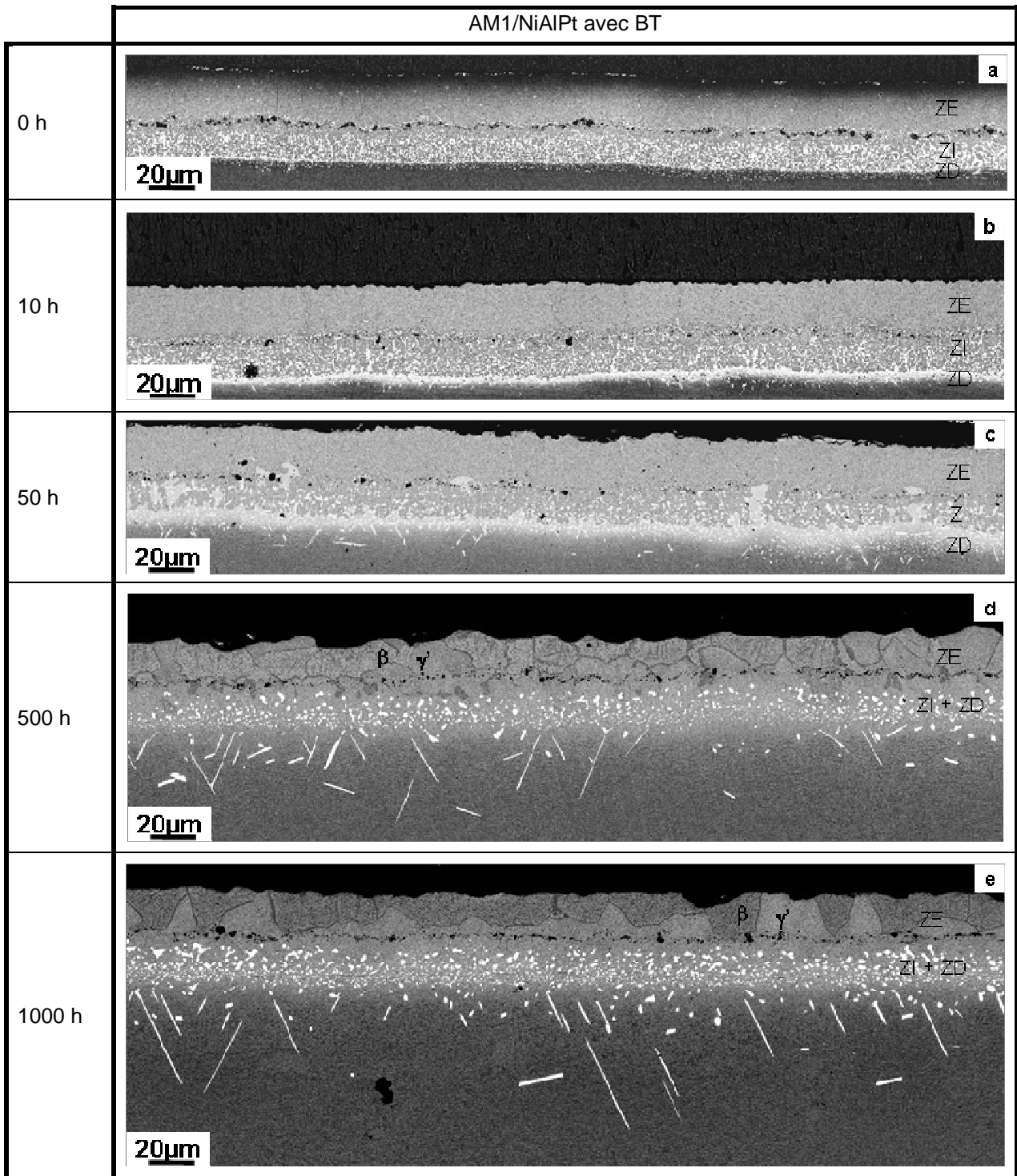


Figure 52 : Micrographies MEB en coupe, en électrons rétrodiffusés, des échantillons AM1/NiAlPt avec BT.

A l'état de réception, la zone externe s'étend sur 35  $\mu\text{m}$ . Du fait du procédé de dépôt, un gradient de composition est observé entre l'interface ZE/ZI et la surface de la ZE. Ainsi, la teneur en Ni varie de 43 à 49 % at., celle en Al de 36 à 44 % at. de l'interface ZE/ZI à la surface de la zone externe (Figure 53). La ZE est uniquement constituée de la phase  $\beta$ -NiAlPt.

La zone interne a une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  et contient des précipités TCP et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al dans une matrice  $\beta$ -NiAlPt (Figure 52a). La zone déstabilisée, de quelques microns d'épaisseur, est composée d'une matrice  $\gamma'$  et de précipités TCP.

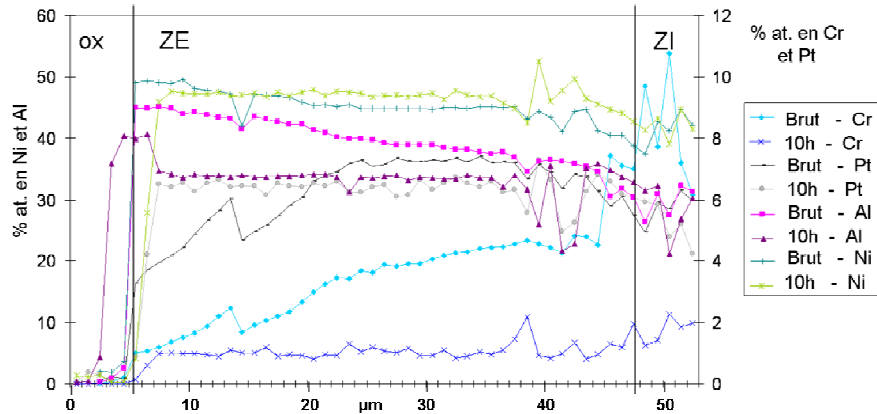


Figure 53 : Profils de concentration traversant la ZE des systèmes AM1 revêtus BT (depuis l'interface oxyde/ZE à gauche jusqu'à l'interface ZE/ZI) en Al, Ni, Pt et Cr pour un système à l'état de réception, et un système oxydé 10 h.

Après 10 h de maintien à 1100°C, l'épaisseur de la zone externe est de 32  $\mu\text{m}$ . Les profils de concentration s'homogénéisent (Figure 53). Les concentrations moyennes en nickel et en chrome augmentent de quelques pourcents tandis que celle en aluminium diminue fortement de 7 % at. par rapport à celle de l'état de réception, du fait de l'oxydation (Tableau 19). L'évolution de la composition de la ZE conduit à la transformation de la phase  $\beta$  en phase  $\gamma'$  et à la précipitation de particules de  $\alpha$ -Cr dans les grains de  $\beta$ . La germination de la phase  $\gamma'$  se fait au niveau des joints de grains de la phase  $\beta$ . (Figure 54a).

La zone interne, de 23  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, subit également des transformations de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$  aux joints de grains et entre les TCP. La zone déstabilisée, de 6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, s'enrichit en précipités TCP.

		Al	Ni	Pt	Cr
AM1/NiAlPt/BT	0 h	39,0 ± 2	45,0 ± 3	6,5 ± 0,5	3,5 ± 0,5
AM1/NiAlPt/BT	10 h	33,6 ± 0,5	47,1 ± 0,5	6,3 ± 0,5	5,1 ± 0,5
AM1/NiAlPt/BT	50 h	31,6 ± 0,2	50,2 ± 0,5	4,8 ± 0,5	5,8 ± 0,5
AM1/NiAlPt/BT	500 h	25,3 ± 0,5	54,6 ± 2	5,0 ± 0,5	6,3 ± 1
AM1/NiAlPt/BT	1000 h	29,0 ± 0,5	54,4 ± 1	5,7 ± 0,5	6,5 ± 0,5

Tableau 19 : Concentrations moyennes (% at.) des éléments principaux dans la ZE, mesurées à partir de fenêtres d'analyse WDS pour les systèmes AM1/NiAlPt revêtus BT. (Les concentrations de tous les éléments n'étant pas données, la somme des fractions atomiques n'est pas égale à 100 %.)

Après 50h d'oxydation, la zone externe de 32,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur voit sa concentration en Ni augmenter de 3 % at., tandis que celle en Al diminue de 2 % at. par rapport au système traité 10 h (Tableau 19). La phase  $\beta$  de la sous-couche continue sa transformation en  $\gamma'$  : les domaines  $\gamma'$  présents aux joints de grains s'étendent (Figure 54b). Des aiguilles, germes de  $\gamma'$ , apparaissent également au cœur des grains  $\beta$  de la zone externe.

La zone interne, de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, se transforme en  $\gamma'$ . La zone déstabilisée s'étend sur 12  $\mu\text{m}$  et les TCP, de plus en plus allongés, continuent de croître.

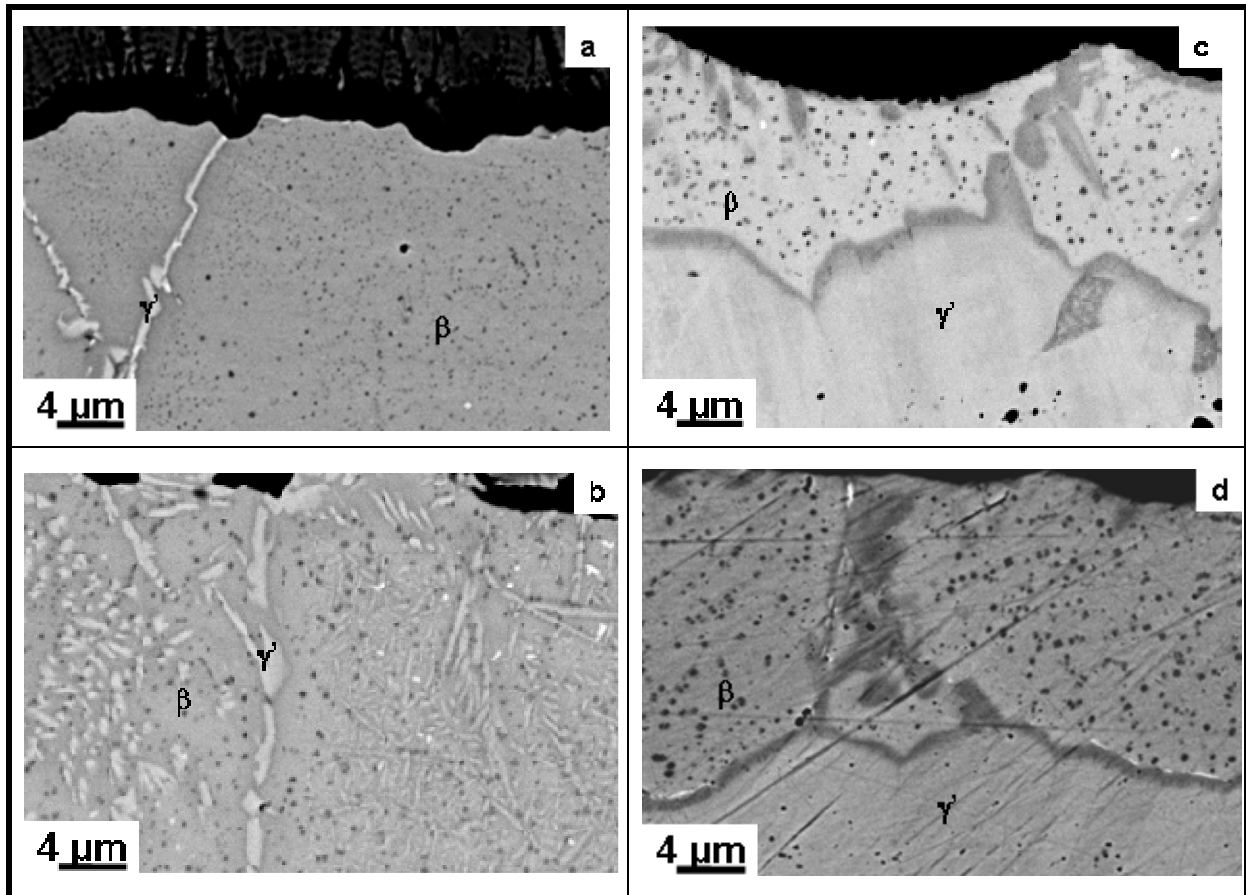


Figure 54 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés en coupe des échantillons de superalliage AM1, avec BT, traités (a) 10h, (b) 50h, (c) 500h et (d) 1000h.

Après 500 h d'oxydation, l'épaisseur de la zone externe n'est plus que de 25  $\mu\text{m}$ . La concentration en aluminium chute de 5 % at. et celle en nickel augmente de 4 % at. par rapport au système traité 50 h (Tableau 19). La zone externe est composée de larges domaines de phase  $\gamma'$  près de la zone interne, et de grains de phase  $\beta$  riches en précipités de Cr en surface de la zone externe (Figure 52d). A la frontière entre les domaines  $\beta$  et  $\gamma'$ , une zone de contraste sombre, enrichie en Cr, est observée (Figure 54c).

La zone interne et la zone déstabilisée ne sont pas discernables (Figure 52d). L'épaisseur de ces deux zones réunies est estimée à 38,5 $\mu\text{m}$ . Les deux zones sont désormais constituées d'une matrice  $\gamma'$  et de précipités TCP.

Après 1000 h d'oxydation, l'épaisseur de la zone externe est de 27  $\mu\text{m}$ . De manière surprenante, la concentration en aluminium augmente de 4 % at. tandis que celle en nickel évolue peu (Tableau 19). La zone externe est composée de larges domaines  $\gamma'$  près de la zone interne (Figure 52e) et de grains  $\beta$  riches en précipités de Cr (Figure 54d).

Pour cet échantillon, une attaque chimique (30% acide lactique, 20% acide chlorhydrique, 10% acide nitrique) a permis de révéler les phases présentes dans la zone externe. Elle met en évidence les nombreux précipités de Cr présents dans les grains de  $\beta$ -NiAlPt. Elle révèle également la présence d'aiguilles  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, non visibles sans attaque, à l'intérieur de ces grains (Figure 55). Cette observation laisse penser que la plupart des grains de  $\beta$  présents également sur d'autres échantillons contiennent des aiguilles  $\gamma'$  bien qu'elles ne soient pas visibles au MEB (cf. annexe B).

La zone interne et la zone déstabilisée ont une épaisseur de 29  $\mu\text{m}$  et sont composées d'une matrice  $\gamma'$  contenant des TCP. Certains TCP s'étendent jusqu'à 45  $\mu\text{m}$  en profondeur dans l'AM1.

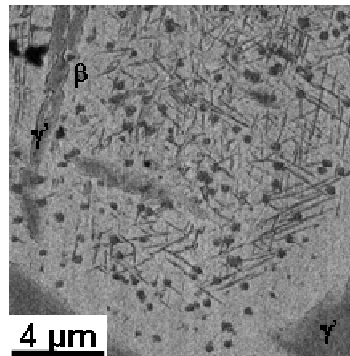


Figure 55 : Micrographie MEB de la sous-couche de l'échantillon AM1/NiAlPt traité 1000 h et attaqué.

### III.1.3.1.3. Comparaison des systèmes AM1/NiAlPt avec et sans BT

Avec ou sans la présence de la barrière thermique, les phénomènes d'interdiffusion et d'oxydation sont à l'origine des modifications microstructurales et chimiques de la sous-couche.

Le suivi de l'épaisseur des différentes zones de la sous-couche pour le système AM1 est présenté sur la Figure 56.

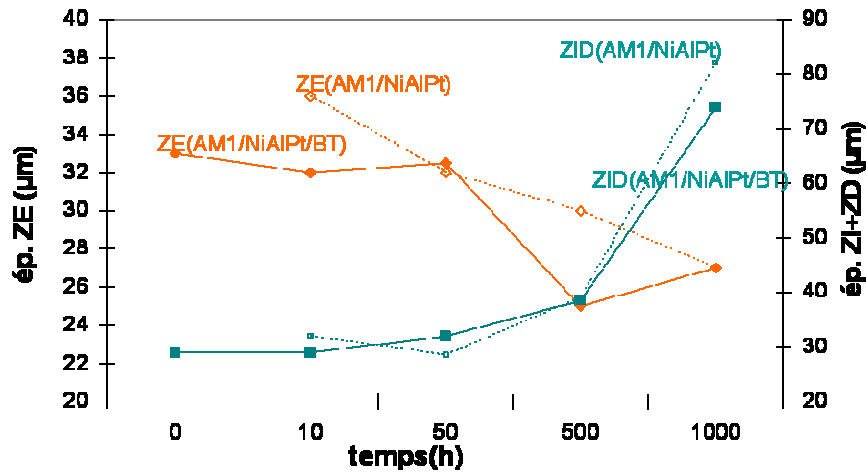


Figure 56 : Evolution de l'épaisseur de la zone externe et des épaisseurs de la zone interne et de la zone déstabilisée cumulée (μm) sur le système de superalliage AM1.

L'épaisseur de la zone externe diminue globalement avec le temps de traitement. Par contre, il est difficile de conclure quant à un effet de la BT sur l'épaisseur de la ZE puisqu'une différence d'épaisseur peut exister à l'état de réception.

L'épaisseur cumulée de la zone interne et de la zone de diffusion, notée ZID, augmente avec le temps de traitement. Aucune influence de la présence de la BT n'est détectée.

L'augmentation de la concentration en Ni et en Cr, ainsi que la diminution de la concentration en Al dans la sous-couche avec le temps d'oxydation expliquent la transformation de la phase  $\beta$ -NiAlPt en  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al et également la précipitation du chrome dans la phase  $\beta$  (cf. chapitre II).

Néanmoins, les transformations de phases apparaissent plus avancées sur le système avec BT que sans BT. Ceci est cohérent avec la diminution beaucoup plus rapide du rapport Al/Ni dans le cas des systèmes revêtus BT. Au contraire, ce rapport tend à rester constant pour les systèmes sans BT.

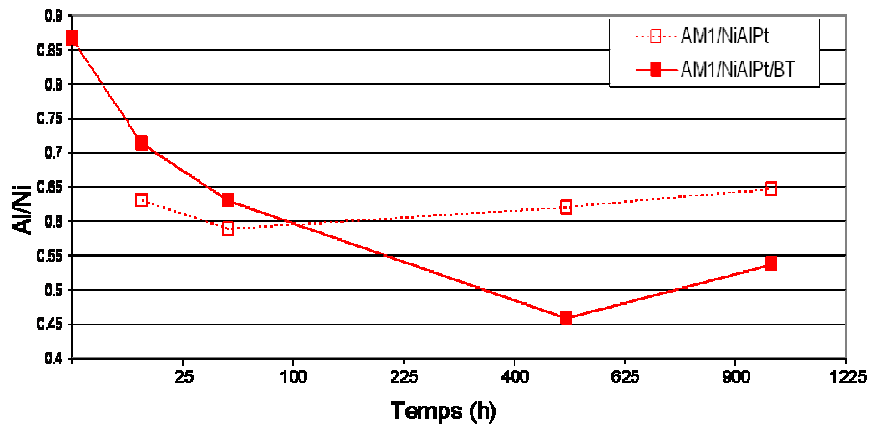


Figure 57 : Evolution du rapport Al/Ni dans la zone externe en fonction du temps de traitement.

### III.1.3.2. Evolution du système MCNG/NiAlPt

#### III.1.3.2.1. Système MCNG/NiAlPt

L'évolution de la microstructure avec le temps d'oxydation est mise en évidence sur la Figure 58. Dans la suite, les systèmes traités de 10 h à 1000 h sont décrits (aucun échantillon MCNG/NiAlPt sablé n'a été observé à l'état de réception).

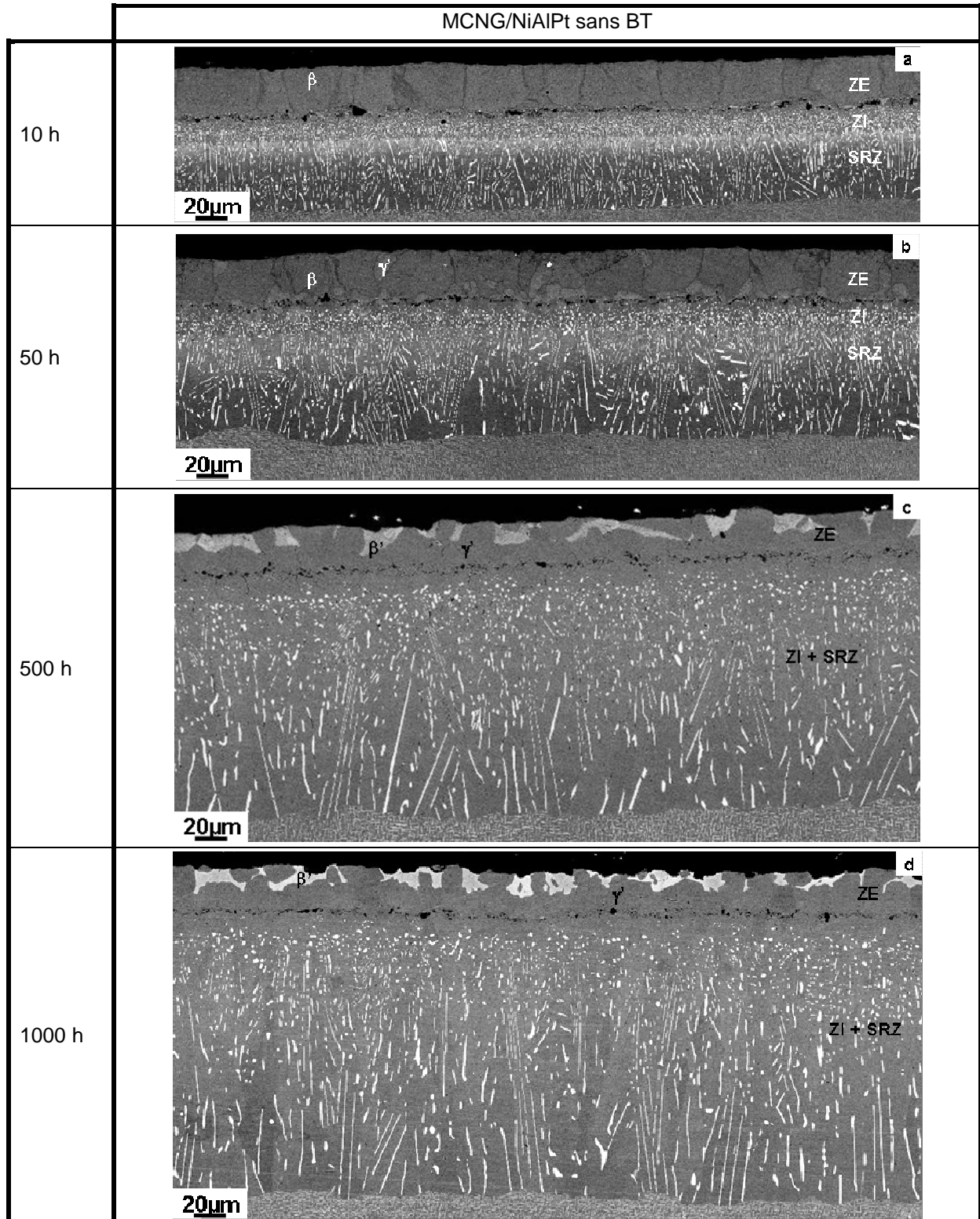


Figure 58 : Micrographies MEB en coupe des échantillons de superalliage MCNG, sans BT, traités (a) 10h, (b) 50h, (c) 500h et (d) 1000h.

Après 10 h de traitement à 1100°C, la zone externe, de 33  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, a une concentration moyenne de 34 % at. en aluminium, 56 % at. en nickel, 4,5 % at. en platine et 2,5 % at. en chrome (Tableau 20). Des transformations de phases, mises en évidence par attaque chimique, ont lieu dans la ZE, initialement monophasée  $\beta$  (Figure 59a). Des aiguilles de type  $\gamma'$  sont détectées aux joints et à l'intérieur des grains  $\beta$ .

Dans la zone interne, de 21  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la phase  $\gamma'$  se développe entre les TCP dans une matrice  $\beta$ . La SRZ, de 51  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est constituée d'une matrice  $\gamma'$  et de précipités TCP.

		Al	Ni	Pt	Cr	Ru
MCNG/NiAlPt	10 h	34,0 $\pm$ 1	56,0 $\pm$ 1	4,5 $\pm$ 0,5	2,5 $\pm$ 0,5	0,6 $\pm$ 0,5
MCNG/NiAlPt	50 h	31,5 $\pm$ 1	56,5 $\pm$ 1,5	3,6 $\pm$ 0,5	3,4 $\pm$ 0,5	2,3 $\pm$ 0,5
MCNG/NiAlPt	500 h	25,4 $\pm$ 3	58,7 $\pm$ 4	2,7 $\pm$ 0,5	4,0 $\pm$ 0,5	5,8 $\pm$ 2
MCNG/NiAlPt	1000 h	21,4 $\pm$ 0,5	64,7 $\pm$ 2	2,2 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,5	3,7 $\pm$ 1

Tableau 20 : concentrations moyennes (% at.) des éléments principaux dans la ZE, mesurées à partir de fenêtres d'analyse WDS pour les systèmes MCNG/NiAlPt non revêtus BT. (Les concentrations de tous les éléments n'étant pas données, la somme des fractions atomiques n'est pas égale à 100 %.)

Après 50 h d'oxydation, la zone externe, de 36  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, perd 2.5 % at. en Al mais s'enrichit en Cr et en Ru à hauteur de 1 % et 2 % at. respectivement par rapport au système traité 10 h (Tableau 20). Dans la zone externe, des domaines  $\gamma'$  croissent entre les grains  $\beta$  et près de la ZI. Entre les grains  $\beta$  et  $\gamma'$ , une zone de contraste plus sombre est observée (Figure 59b).

La zone interne, de 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, devient majoritairement  $\gamma'$ . La SRZ s'étend sur 82  $\mu\text{m}$ .

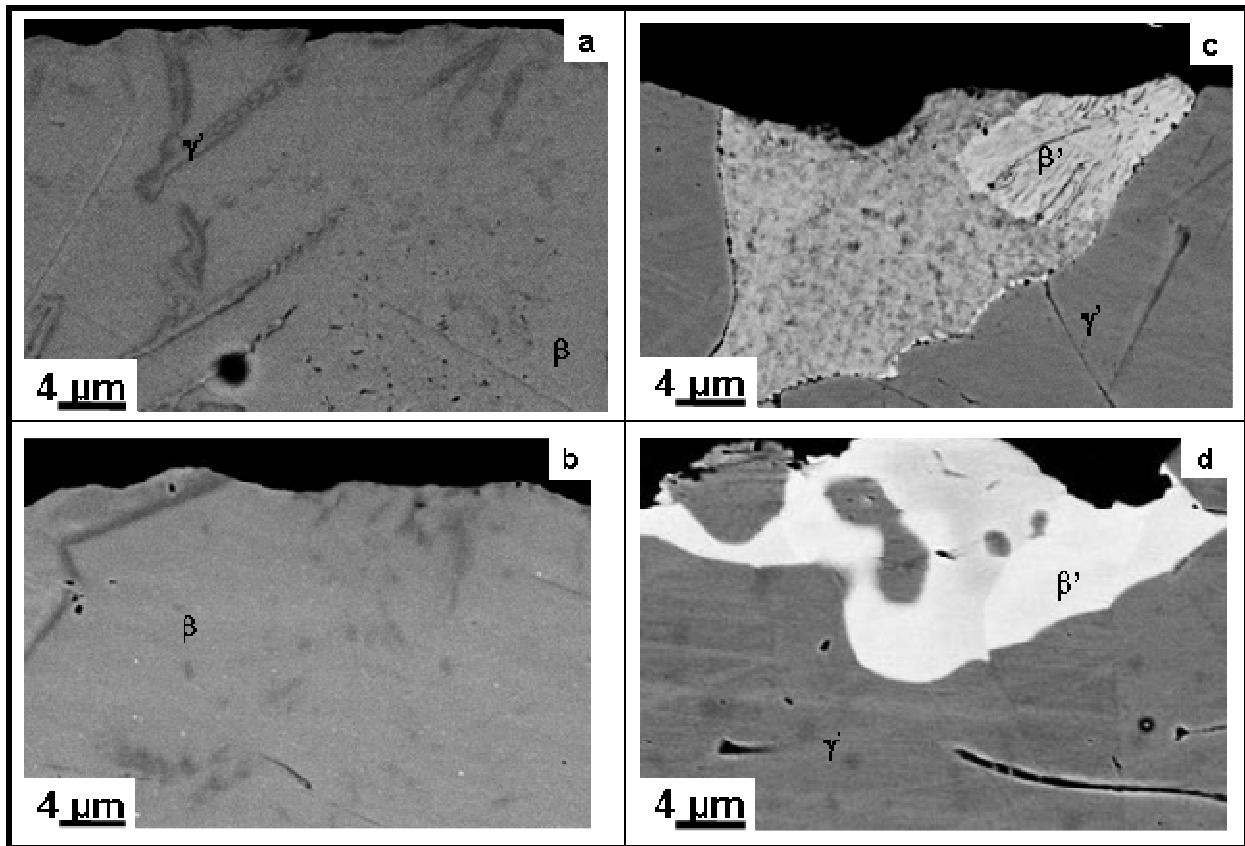


Figure 59 : Micrographies MEB en coupe des échantillons de superalliage MCNG, sans BT, (a) traité 10 h et attaqué, (b) traité 50 h, (c) 500 h, et (d) 1000 h. La micrographie (a) et (c) présente des traces d'une précédente attaque chimique.

Après 500 h d'oxydation, l'épaisseur de la zone externe est de 33  $\mu\text{m}$ . Les concentrations moyennes sont de 25,4 % at. en Al, 58,7 % at. en Ni, 2,7 % at. en Pt, 4 % at. en Cr et 5,8 % at. en Ru. La zone externe est majoritairement constituée de la phase  $\gamma'$ . En surface de la zone externe, la phase  $\beta$ , s'enrichit fortement en Ru, et présente un contraste très clair (Figure 58c et Figure 59c). Sa composition est donnée dans le Tableau 21. Aucun précipité n'est détecté dans la phase  $\beta$  au MEB, même après attaque chimique (Figure 60a et b).



		Al	Ni	Pt	Cr	Ti	Ta	W	Mo	Re	Ru
MCNG/NiAlPt 500 h	$\beta$	34,8	39	3,8	5,4	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	14,5
MCNG/NiAlPt 500 h	$\gamma'$	20,7	67,9	2,3	3,6	0,5	1	0,8	0,3	0,3	1,6

Tableau 21 : pointés WDS (% at.) dans les phases formées sur le système MCNG/NiAlPt traité 500h.

La zone interne et la SRZ, d'épaisseur cumulée 174  $\mu\text{m}$ , sont difficilement différenciables, toutes deux ayant une matrice  $\gamma'$ . Sous les inclusions d'alumine marquant la frontière entre ZE et ZI, une bande de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ne contient aucun TCP (Figure 58c).

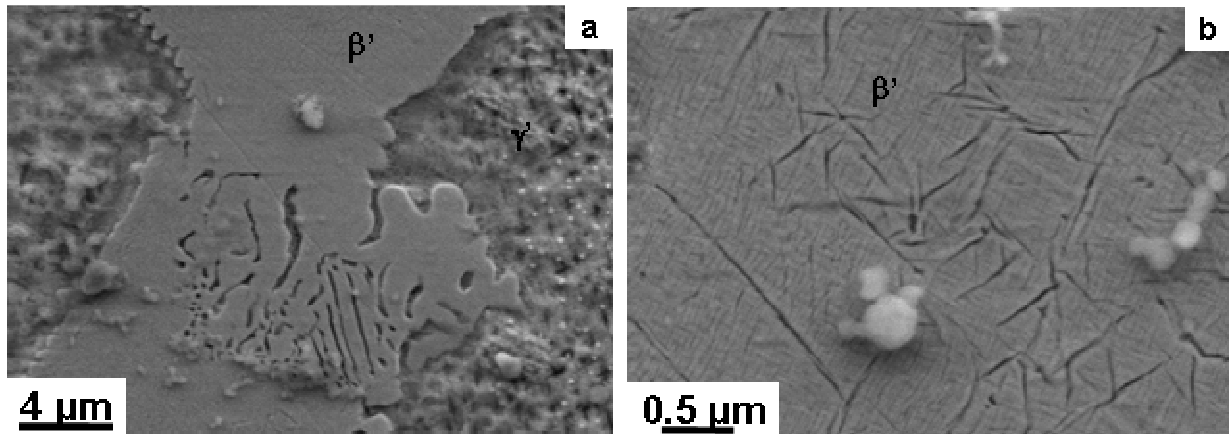


Figure 60 : Micrographies MEB après attaque chimique de la phase  $\beta'$  présente sur le système MCNG/NiAlPt oxydé 500 h.

Après 1000 h d'oxydation, la zone externe, de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est similaire à celle formée après 500 h de traitement. Sa teneur en aluminium diminue de 4 % at. tandis que celle en nickel augmente de 6 % at. par rapport au système traité 500 h (Tableau 20). La diminution de la teneur en Ru provient de la localisation de la phase  $\beta$  en surface de la zone externe (Figure 59d). Cette zone externe est constituée majoritairement de la phase  $\gamma'$  et contient des domaines  $\beta$  proches de l'interface sous-couche/ oxyde. A cette interface, des cavités de forme géométrique, exclusivement localisées dans la phase  $\beta$ , sont visibles (Figure 58d et Figure 61a). La micrographie en électrons secondaires, permet d'observer la couche d'oxyde qui surplombe la cavité (Figure 61b).

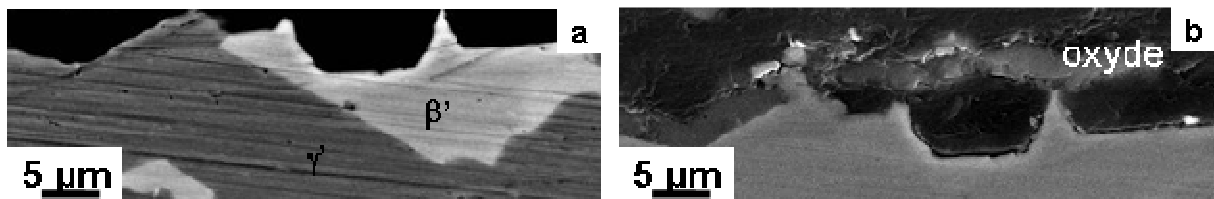


Figure 61 : Micrographies MEB de l'échantillon MCNG/NiAlPt traité 1000h (a) en électrons rétrodiffusés, et (b) en électrons secondaires.

Le regroupement de la zone interne et de la SRZ atteint 210  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 58d). La zone sous les précipités de corindon ne contenant pas de TCP a une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$  environ.

L'étude des systèmes non revêtus BT a permis la caractérisation des phases présentes sur environ 5 à 10  $\mu\text{m}$  de profondeur dans la zone externe par diffraction des rayons X (Figure 62).

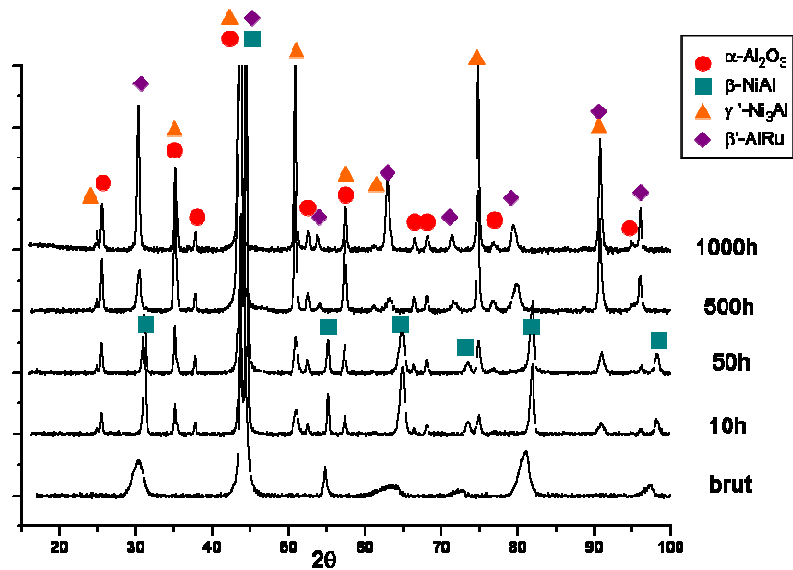


Figure 62 : Diagrammes de DRX des échantillons MCNG/NiAlPt.

Les phases  $\beta$  et  $\gamma'$  sont détectées pour des durées de traitements de 10 h à 1000 h. La martensite n'est pas détectée. Après 500 h de traitement, la phase  $\beta$  voit son paramètre de maille augmenter (2,943 et 2,955 Å pour un traitement de 500 et 1000h respectivement). La structure de la phase  $\beta$  est proche de celle d'une phase de type AIRu (cf. annexe B).

### III.1.3.2.2. Système MCNG/NiAlPt/BT

Le système revêtu BT subit les mêmes évolutions que le système non revêtu BT (Figure 63).

A l'état de réception, la zone externe a une épaisseur de 34  $\mu\text{m}$  et présente un gradient de composition. La teneur en Ni varie de 49.8 à 52.5 % at. et celle en Al de 38.5 à 40.9 % at. de l'interface ZE/ZI à la surface de la zone externe de la sous-couche. La zone externe est monophasée  $\beta$ -NiAlPt (Figure 63a).

La zone interne, de 16  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, contient des précipités TCP ainsi que quelques domaines  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al au sein d'une matrice  $\beta$ . La SRZ de matrice  $\gamma'$  s'étend sur 37  $\mu\text{m}$  et contient des précipités allongés riches en éléments lourds dont la longueur peut être de l'ordre de l'épaisseur de la SRZ.

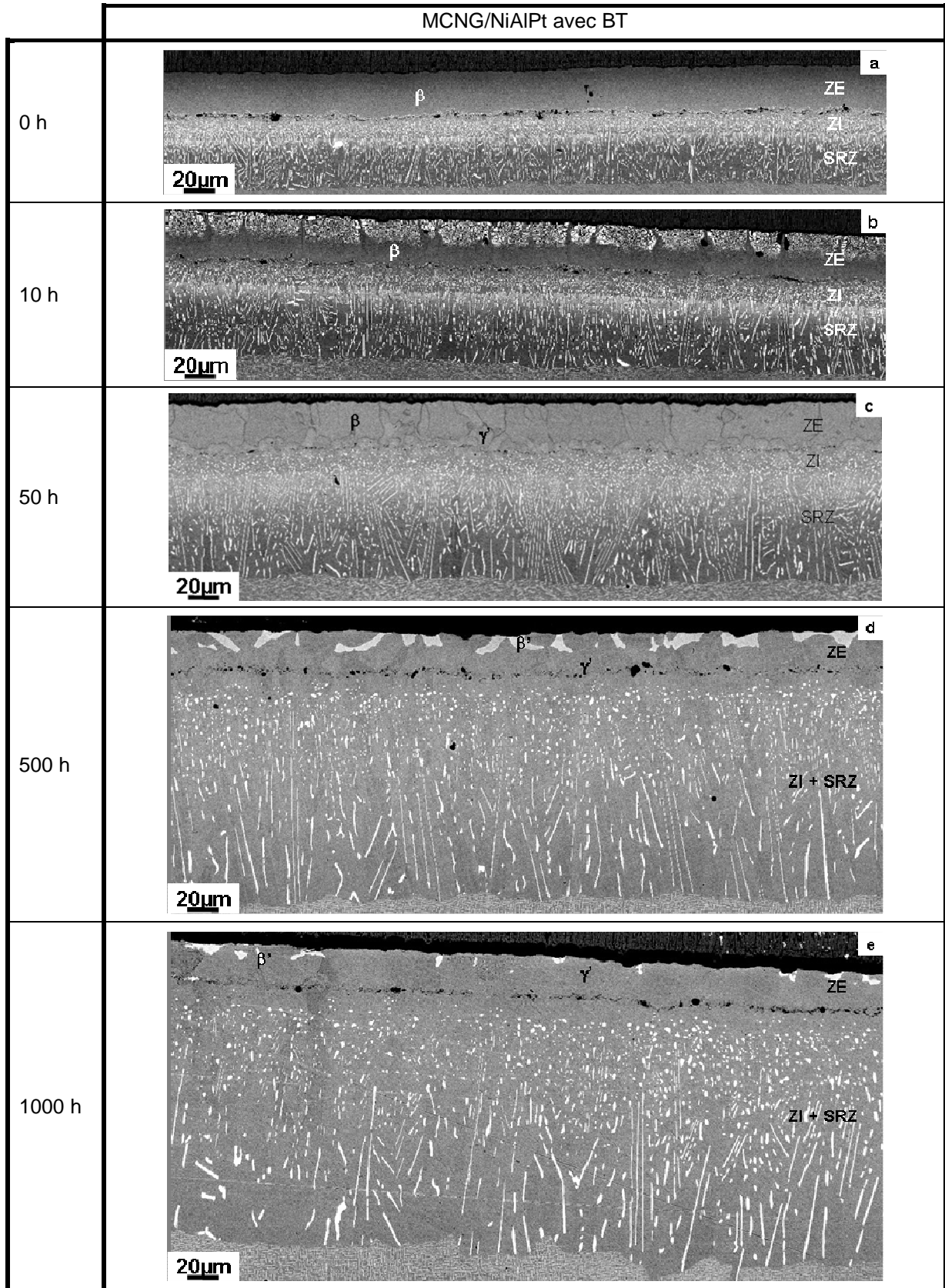


Figure 63 : Micrographies MEB en coupe des échantillons de superalliage MCNG, avec BT, (a) non oxydé, et oxydés (b) 10 h, (c) 50 h, (d) 500 h et (e) 1000 h.

Après 10 h, la zone externe, de 34  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, voit sa concentration en aluminium diminuer de 4 %at. et celles du nickel et du chrome augmenter de 5 % at. et 1.5 % at. respectivement par rapport à

l'état de réception (Tableau 22). Des transformations de phases, mises en évidence par attaque chimique, ont lieu dans la zone externe initialement monophasée  $\beta$ . Des aiguilles de type  $\gamma'$  sont détectées à l'intérieur des grains de  $\beta$ . Par contre, aucun précipité de Cr n'est visible (Figure 64a). Dans la zone interne, de 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la phase  $\gamma'$  se développe entre les TCP dans une matrice  $\beta$ . La SRZ présente peu d'évolution. Elle s'étend sur 54  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

		Al	Ni	Pt	Cr	Ru
MCNG/NiAlPt/BT	0 h	39,0 $\pm$ 0,5	50,0 $\pm$ 2	4,0 $\pm$ 0,5	1,0 $\pm$ 0,5	0
MCNG/NiAlPt/BT	10 h	34,6 $\pm$ 0,1	55,0 $\pm$ 0,5	4,9 $\pm$ 0,2	2,6 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,1
MCNG/NiAlPt/BT	50 h	33,0 $\pm$ 1	54,0 $\pm$ 1,5	4,3 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,2	2,6 $\pm$ 0,2
MCNG/NiAlPt/BT	500 h	21,3 $\pm$ 2	65,2 $\pm$ 5	2,2 $\pm$ 0,5	3,9 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 2
MCNG/NiAlPt/BT	1000 h	19,1 $\pm$ 0,5	67,7 $\pm$ 2	2,0 $\pm$ 0,5	3,9 $\pm$ 0,5	2,9 $\pm$ 0,5

Tableau 22 : Concentrations moyennes (% at.) des éléments principaux dans la ZE, mesurées à partir de fenêtres d'analyse WDS pour les systèmes MCNG/NiAlPt revêtus BT. (Les concentrations de tous les éléments n'étant pas données, la somme des fractions atomiques n'est pas égale à 100 %.)

Après 50 h d'oxydation, la zone externe, de 35  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, a une composition proche de celle du système traité 10h. Néanmoins, un enrichissement de 1 % at. en Cr et de 2 % at. en Ru est détecté par rapport au système traité 10 h (Tableau 22). Dans la zone externe, des domaines  $\gamma'$  croissent entre les grains  $\beta$  (Figure 64b).

La zone interne, de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, devient majoritairement  $\gamma'$ . La SRZ s'étend sur 84  $\mu\text{m}$ .

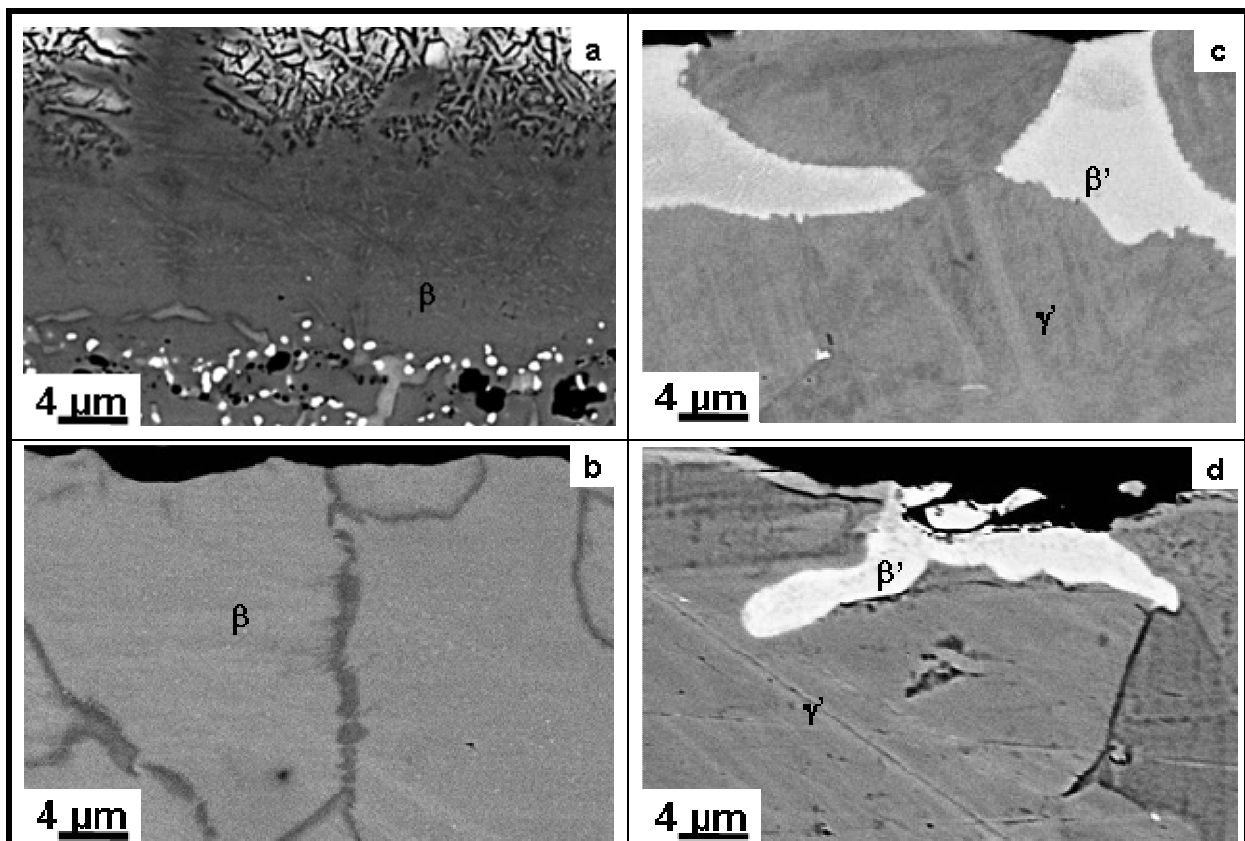


Figure 64 : Micrographies MEB en coupe des échantillons de superalliage MCNG (a) traité 10 h et attaqué, (b) traité 50 h, (c) traité 500 h, et (d) traité 1000 h, avec BT.

Après 500 h d'oxydation, l'épaisseur de la zone externe n'est plus que de 30  $\mu\text{m}$ . Les concentrations moyennes sont de 21 %at. en Al, 65 %at. en Ni, 2,2 % at. en Pt, 3,9 % at. en Cr et 3,1 % at. en Ru. Ces valeurs sont proches de la concentration de la phase  $\gamma'$  majoritaire dans la zone externe (Figure 63d). En surface de la ZE, la phase  $\beta$ , riche en Ru et de contraste très clair est observée (Figure 64c et Figure 65). Localement, la teneur en Ru de cette phase peut atteindre 27 % at.

La zone interne et la SRZ, d'épaisseur cumulée 165  $\mu\text{m}$ , sont difficilement différenciables, toutes deux ayant une matrice  $\gamma'$ .

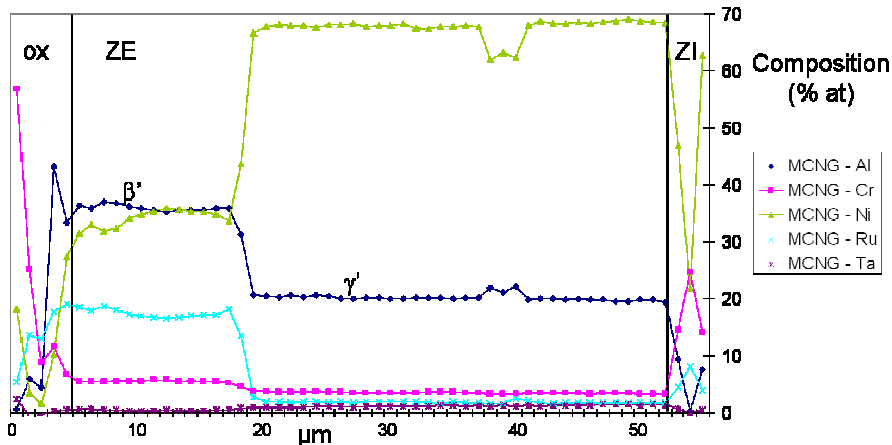


Figure 65 : Profils de concentrations (% at.) traversant la ZE du système MCNG/NiAlPt revêtu BT traité 500 h.

Après 1000h d'oxydation, la zone externe, de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, a une teneur moyenne de 19,1 % at. en aluminium et 67,7 % at. en nickel (Tableau 22). Les transformations de phases sont similaires à celles observées après 500 h de traitement. La zone externe a une matrice  $\gamma'$  et des domaines  $\beta$  en surface (Figure 64d).

La zone externe, de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, est biphasée  $\gamma' / \beta$ . Le regroupement de la zone interne et de la SRZ atteint 210  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### III.1.3.2.3. Comparaison des systèmes MCNG/NiAlPt avec et sans BT

La Figure 66 présente le suivi de l'épaisseur des différentes zones de la sous-couche pour le système de superalliage MCNG.

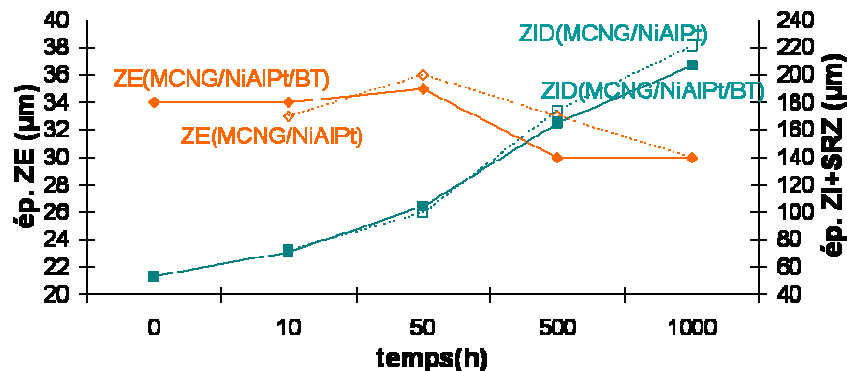


Figure 66 : Evolution des épaisseurs des zones de la sous-couche avec le temps d'oxydation.

L'épaisseur de la zone externe diminue globalement entre 0 et 1000 h. Aucun effet de la présence de la BT n'est visible. L'épaisseur de la ZID, (zone interne + SRZ), augmente avec le temps de traitement de la même façon pour les systèmes avec et sans BT. Quelle que soit la durée de traitement, les valeurs d'épaisseur sont similaires pour les systèmes revêtus ou non revêtus BT (Figure 66).

L'enrichissement en Ni et en Ru ainsi que l'appauvrissement en Al sont à l'origine des transformations de phases. L'évolution du rapport Al/Ni avec le temps de traitement est similaire sur les systèmes avec et sans BT (Figure 67), bien que la valeur du rapport soit inférieure sur le système revêtu BT, après 500 h et 1000 h de traitement.

Pour les systèmes MCNG/NiAlPt avec et sans BT, la transformation de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$  est observée quelle que soit la durée d'oxydation. Aucun précipité de Cr n'est visible. Entre 50h et 500h d'oxydation, la phase  $\beta$  s'enrichit fortement en Ru, et voit son paramètre de maille légèrement augmenter. Après 1000h d'oxydation, le système MCNG/NiAlPt avec BT présente beaucoup moins de domaines  $\beta$  que le système MCNG/NiAlPt sans BT. Ce résultat va dans le sens d'une accélération des transformations de phases dans la sous-couche en présence de BT.

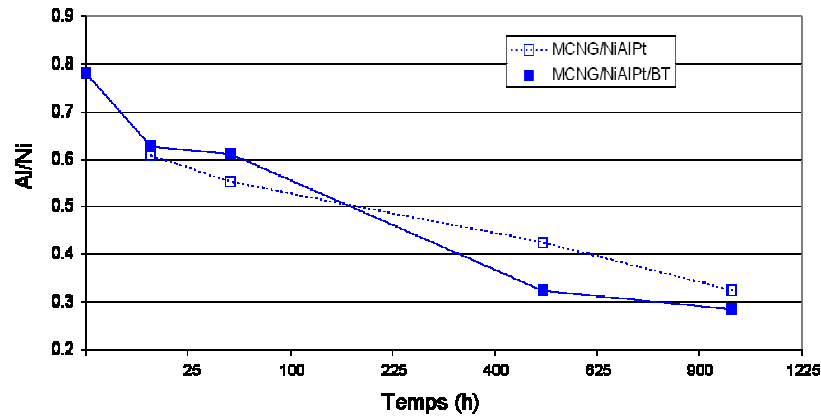


Figure 67 : Evolution du rapport des concentrations Al/Ni en fonction du temps de traitement.

### III.1.4. Synthèse de l'étude sur le vieillissement sous oxydation isotherme

Les évolutions microstructurales des systèmes AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sablés avec et sans barrière thermique ont été suivies lors de sollicitations d'oxydation isotherme pour des durées comprises entre 10 h et 1000 h.

Les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau 23.

A l'issue de ces traitements de vieillissement, il apparaît que :

- quand il existe, un saut du taux d'écaillage (de moins de 30% à plus de 30 %) est détecté à 500 h. L'épaisseur de l'oxyde, majoritairement composé d'alumine  $\alpha$ , augmente avec le temps de traitement et la concentration en aluminium diminue avec le temps tandis que celles en Ni, Cr et Ru (sur le système MCNG) augmentent.

Dans la zone externe, la phase  $\beta$  se transforme en  $\gamma'$  d'abord aux joints de grains puis dans les grains de  $\beta$ . Quel que soit le système, la rugosité augmente avec le temps de traitement jusqu'à 500 h.

- les échantillons de superalliage MCNG subissent un écaillage plus faible que ceux de superalliage AM1, quels que soient le temps de traitement et la présence de la BT. L'épaisseur de l'oxyde est inférieure sur le système de superalliage MCNG. Dans la sous-couche, les évolutions des concentrations sont les mêmes, mais le système de superalliage MCNG a une teneur en nickel supérieure, une teneur en platine inférieure et d'autres éléments sont présents, dont le ruthénium. Cette différence de composition se manifeste par des différences de contrastes sur les micrographies MEB en coupe. La phase  $\beta$  se transforme en  $\gamma'$  sur les deux systèmes, mais aucun précipité de Cr n'est présent sur le système de superalliage MCNG. Sur ce système, une phase  $\beta$  s'enrichit fortement en Ru partir de 500 h de traitement.

La rugosité de l'interface oxyde/sous-couche est supérieure sur les systèmes de superalliage AM1, et ce système présente un taux surfacique de cavités interfaciales supérieur.

- en présence de la barrière thermique, l'écaillage est très différent. Il est soit situé uniquement au niveau des bords de l'échantillon, soit total. La cinétique d'oxydation des systèmes revêtus BT est plus rapide que sur les systèmes non revêtus. En accord avec la cinétique d'oxydation, davantage de transformations de phases ont lieu sur les systèmes revêtus BT. Après 500h de traitement, la rugosité est inférieure sur les systèmes revêtus BT par rapport aux systèmes non revêtus.

*L'étude de vieillissement sous oxydation isotherme a permis de mieux comprendre l'influence des évolutions microstructurales des systèmes avec et sans BT sur l'adhérence. Après cette étude, une étude en cyclage est menée pour se rapprocher des conditions de sollicitation thermique du système BT en service.*

		Ecaillage (%)	Epaisseur d'oxyde (µm)	ZE (µm)	Al/Ni	Paramètre de maille β (Å)	Ra sous-couche/ oxyde (µm)	Cavités µm (%)
AM1/NiAlPt	10 h	2		36	32/50	2.884	1.4	-
AM1/NiAlPt	50 h	4		32	30/51	2.895	1.3	10
AM1/NiAlPt	500 h	36	4	30	29/50	2.893	2.6	20-50(75)
AM1/NiAlPt	1000 h	18-2		27	33/51	2.885	0.8	5
AM1/NiAlPt/BT	0 h	0	0.4	35	39/45	2.911	0.7	-
AM1/NiAlPt/BT	10 h	0	2.2	32	34/47		0.9	-
AM1/NiAlPt/BT	50 h	Bord		32.5	32/50		1.2	10-20 (50)
AM1/NiAlPt/BT	500 h	100		25	25/55		2.2	*
AM1/NiAlPt/BT	1000 h	Bord		27	29/54		1.7	30-50 (30)
MCNG/NiAlPt	10 h	0	1	33	34/56	2.883	1	-
MCNG/NiAlPt	50 h	0	2	36	32/57	2.882	1.5	-
MCNG/NiAlPt	500 h	33	3	33	25/59	2.943	1.8	20 (25)
MCNG/NiAlPt	1000 h	32		30	21/65	2.955	2	20 (75)
MCNG/NiAlPt/BT	0 h	0	0.5	34	39/50	2.905	0.5	-
MCNG/NiAlPt/BT	10 h	0	1.7	34	35/55		0.6	-
MCNG/NiAlPt/BT	50 h	0	2.4	35	33/54		1.3	-
MCNG/NiAlPt/BT	500 h	Bord		30	21/65		1.2	20 (10)
MCNG/NiAlPt/BT	1000 h	0	5.2	30	19/68		1.3	-

Tableau 23 : Bilan des principaux résultats de l'étude de vieillissement isotherme

## III.2. Oxydation cyclique des systèmes revêtus BT

Le vieillissement des systèmes AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt revêtus BT a été étudié sous oxydation cyclique (cf. chapitre I.). Comme dans le cas des traitements d'oxydation isotherme, l'interface sous-couche/oxyde est tout d'abord décrite. La morphologie de surface des systèmes écaillés est présentée, puis la cinétique d'oxydation des systèmes non écaillés est étudiée. Enfin, les évolutions microstructurales de la sous-couche sont présentées pour l'ensemble des systèmes traités.

### III.2.1. L'interface sous-couche/oxyde

#### III.2.1.1. Ecaillage

L'écaillage de la BT est déterminé à la sortie du four (Tableau 24).

	10 cycles	50 cycles	500 cycles	1000 cycles
AM1/NiAlPt/BT	0	Bord	100	100
MCNG/NiAlPt/BT	0	0	Bord	Bord

Tableau 24 : Taux surfacique d'écaillage de la BT (%) après traitement d'oxydation cyclique.

En sortie du four, les pions sont :

- soit non écaillés : c'est le cas des échantillons AM1/NiAlPt/BT traité 10 cycles et MCNG/NiAlPt/BT traités 10 cycles et 50 cycles,
- soit écaillés au niveau des bords : c'est le cas des pions de superalliage AM1 traité 50 cycles et de superalliage MCNG traités 500 et 1000 cycles (Figure 68a). Ce type d'écaillage est couramment observé car les bords des pions sont des lieux de décohésion privilégiée,

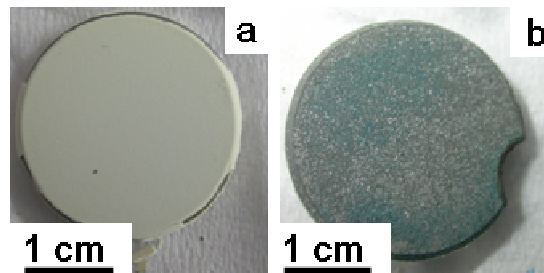


Figure 68 : Photographies des échantillons de superalliage AM1 (a) oxydé 50 cycles et écaillé au niveau des bords du pion et (b) oxydé 500 cycles, totalement écaillé.

- soit totalement écaillés : c'est le cas des échantillons AM1/NiAlPt/BT traités 500 et 1000 cycles (Figure 68b). Un contrôle visuel a permis de détecter que l'écaillage de ces échantillons s'est produit durant le cyclage, à environ 200 cycles et 400 cycles respectivement. Néanmoins, le cyclage a été poursuivi jusqu'à 500 cycles et 1000 cycles, ce qui explique qu'ils soient majoritairement recouverts d'oxyde.

L'observation MEB en surface des échantillons AM1/NiAlPt/BT oxydés 500 et 1000 cycles, totalement écaillés, met en évidence trois types de contraste (Figure 69) :

- un contraste clair (Figure 69- zone 1) correspondant aux zones écaillées où la sous-couche est visible. Ces zones sont peu étendues et leur fraction surfacique n'excède pas 2 %.
- un contraste sombre (Figure 69- zone 2) correspondant aux zones recouvertes d'oxyde.
- un contraste intermédiaire, gris clair (Figure 69- zone 3), correspondant à des zones oxydées (ou ré-oxydées) pour lesquelles l'épaisseur d'oxyde est plus fine que dans les zones les plus sombres (zone 2). Ce type de contraste peut s'expliquer par un écaillage partiel ou la ré-oxydation d'une surface écaillée. Cependant il n'est pas possible de localiser l'écaillage pendant le traitement, à l'une ou l'autre des interfaces ou dans la couche d'oxyde.



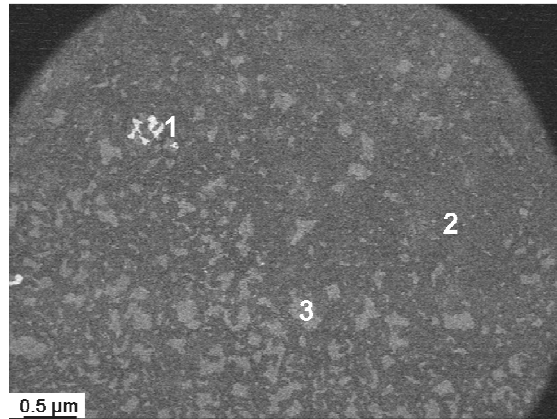


Figure 69 : Micrographie MEB de la surface du pion AM1/NiAlPt/BT oxydé 500 cycles en électrons rétrodiffusés. Les numéros indiquent les différents types de contraste.

A l'issue du cyclage, la surface des pions est imprégnée par une colle liquide (type MBond) pour limiter l'endommagement dû à la découpe. Grâce à cette technique, aucun écaillage n'est observé pendant la découpe. Néanmoins, l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 1000 cycles a subi un écaillage le lendemain de la découpe. Un retard à l'écaillage a déjà été observé par (Pint 2006) qui relie ce phénomène à l'effet de l'humidité.

### III.2.1.2. Rugosité

Les valeurs de Ra de l'interface entre la sous-couche et l'oxyde ont été calculées par analyse d'images (Tableau 25).

		10 cycles	50 cycles	500 cycles	1000 cycles
AM1/NiAlPt/BT	Sous-couche/oxyde	<i>0,5 ± 0,3</i>	<i>0,7 ± 0,2</i>	<i>6,0 ± 1</i>	<i>4,2 ± 1</i>
MCNG/NiAlPt/BT	Sous-couche/oxyde	<i>0,8 ± 0,2</i>	<i>1,0 ± 0,2</i>	<i>1,7 ± 0,5</i>	<i>1,0 ± 0,3</i>

Tableau 25: Valeurs de Ra ( $\mu\text{m}$ ) calculées par analyse d'images (MEB en coupe). Sont indiquées en italique les valeurs du Ra des échantillons écaillés en cours de cyclage.

Sur le système de superalliage AM1, les valeurs de Ra sont similaires après 10 et 50 cycles. Pour les systèmes traités 500 et 1000 cycles, la valeur de Ra est beaucoup plus importante, du fait de l'écaillage total de ces systèmes en cours de cyclage.

Sur le système de superalliage MCNG, la valeur du Ra augmente 10 à 500 cycles, mais diminue pour 1000 cycles.

Concernant la nature du superalliage, seuls les échantillons oxydés 10 et 50 cycles peuvent être comparés puisque n'étant pas écaillés. Pour ces deux échantillons, la valeur de Ra des systèmes de superalliage MCNG est légèrement supérieure à celle des systèmes de superalliage AM1 (Figure 70).

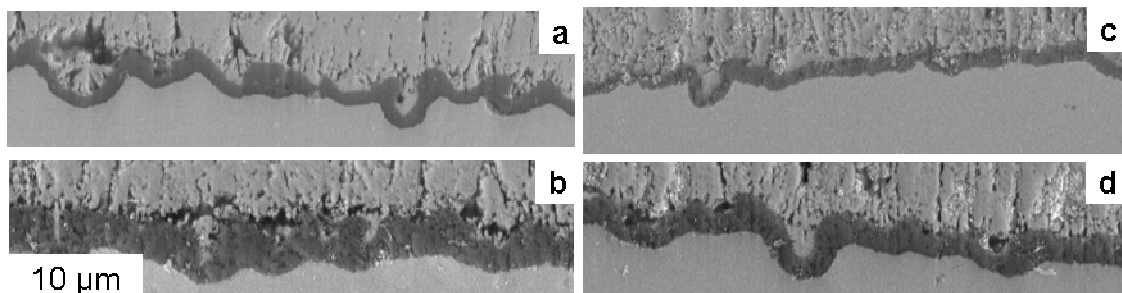


Figure 70 : Micrographies MEB des systèmes AM1/NiAlPt/BT oxydés (a) 10 cycles et (b), 50 cycles, et des systèmes MCNG/NiAlPt/BT oxydés (c) 10 cycles et (d), 50 cycles. Un endommagement est repéré à l'interface oxyde/BT dès 50 cycles d'oxydation.

Dès 10 cycles, des endommagements sont observés entre l'oxyde et la BT sur le système de superalliage AM1 (Figure 70).

### III.2.2. La couche d'oxyde des échantillons endommagés

Des informations sur la nature et la morphologie de la couche d'oxyde ont été obtenues sur les échantillons totalement écaillés, c'est-à-dire les échantillons AM1/NiAlPt/BT traités 500 cycles et 1000 cycles et l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 1000 cycles.

#### III.2.2.1. Echantillons AM1/NiAlPt/BT cyclés 500 et 1000 cycles

Un contrôle visuel a permis de repérer qu'un écaillage de la BT des échantillons oxydés pendant 500 et 1000 cycles s'est produit au cours du cyclage à environ 200 et 400 cycles, respectivement. Le traitement a toutefois été poursuivi jusqu'à 500 et 1000 cycles. Au terme de ces traitements, la couche d'oxyde formée sur ces échantillons, pendant le cyclage du système complet puis après écaillage de la barrière thermique, est caractérisée.

##### III.2.2.1.1. Nature des phases

La nature des phases présentes au sein de la couche d'oxyde a été déterminée par diffraction des rayons X (Figure 71).

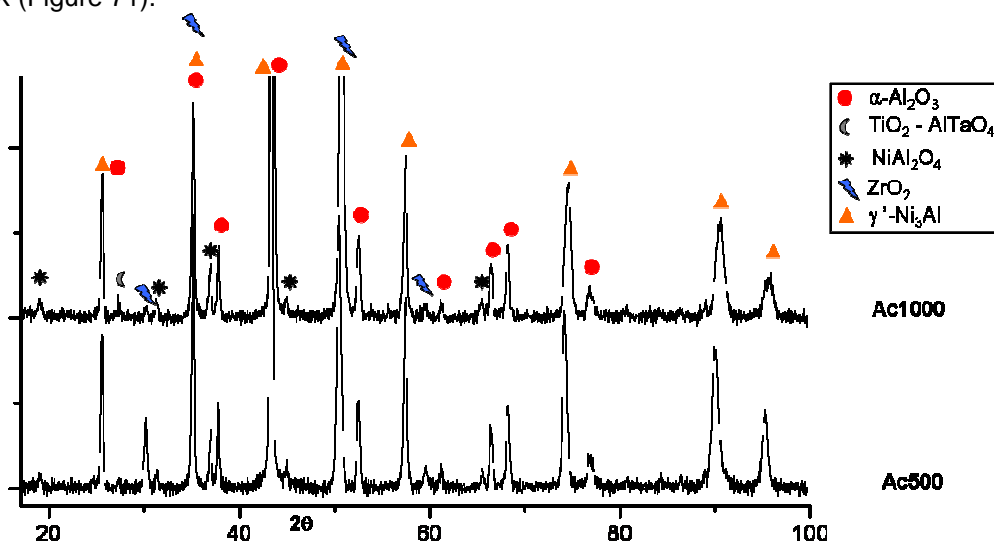


Figure 71 : Diagrammes de DRX des échantillons AM1/NiAlPt/BT oxydés 500 et 1000 cycles.

La phase d'oxyde majoritaire détectée sur ces échantillons est l'alumine  $\alpha$ . Toutefois, le spectre DRX des deux échantillons (Figure 71), met en évidence la présence d'un oxyde de type  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{AlTaO}_4$  après 1000 cycles et d'un oxyde de type spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  dès 500 cycles. Ces dernières phases n'ont pas été observées lors des traitements isothermes.

La zirconite a aussi été détectée mais ses raies peuvent provenir du bord non écaillé de l'échantillon.

##### III.2.2.1.2. Morphologie de la couche d'oxyde

La majorité de la surface (plus de 90%) des échantillons de superalliage AM1 traités 500 et 1000 cycles est recouverte d'une couche d'oxyde, qui a, en partie, crû après écaillage du système.

La surface oxydée du pion traité 500 cycles présente trois types de morphologies :

- une zone très rugueuse (constituée de bourrelets) (Figure 72- zone 1)
- une zone à l'aspect granuleux (Figure 72- zone 2)
- une zone lisse plus fine (Figure 72- zone 3)

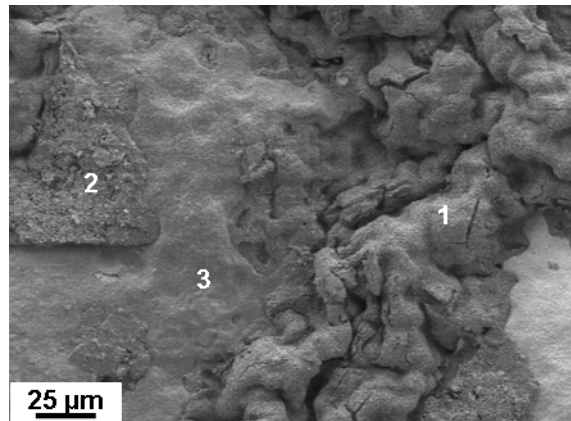


Figure 72 : Micrographie de surface de l'échantillon de superalliage AM1 traité 500 cycles, en électrons secondaires, où les différentes zones sont repérées par un système de numérotation.

La zone majoritaire, notée (1), est fortement rugueuse. De nombreuses fissures sont présentes au sommet des parties convexes (Figure 73a). La surface de l'oxyde est composée de grains équiaxes d'environ 1 µm. Certains présentent de la porosité interne (Figure 73b), d'autres sont facettés (Figure 73c).

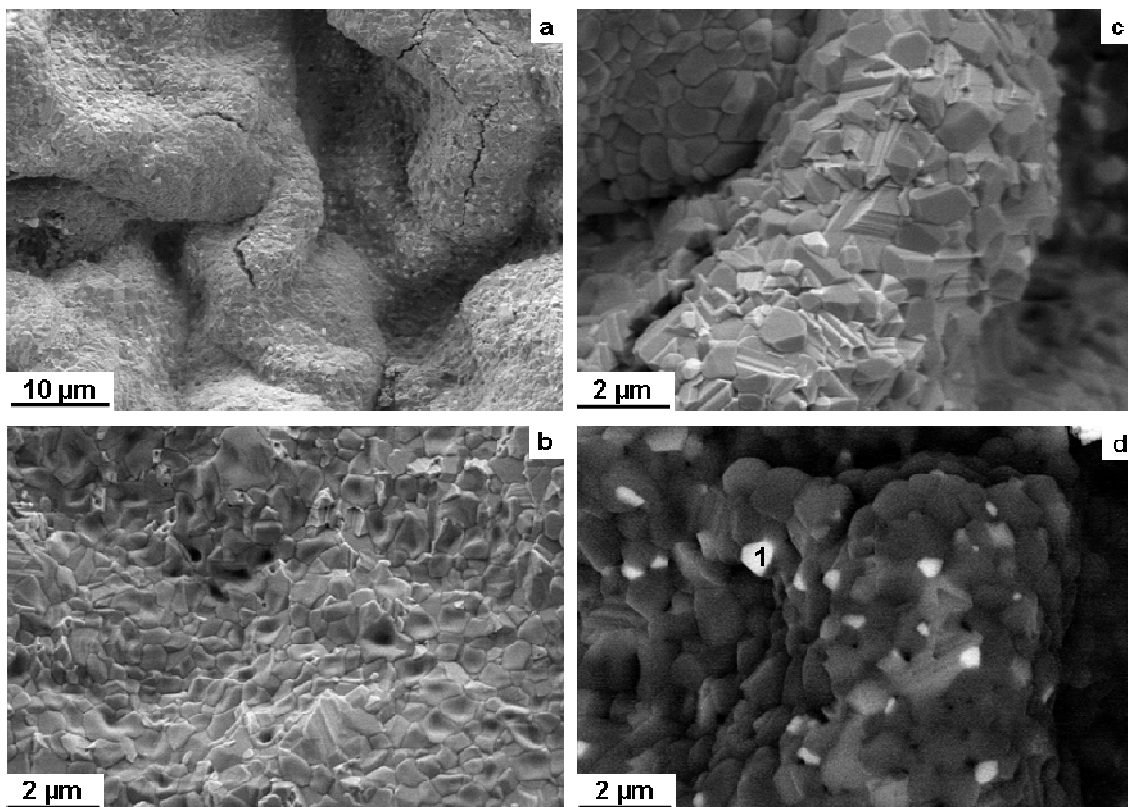


Figure 73 : Micrographie de surface de la zone 1 de l'échantillon de superalliage AM1 traité 500 cycles (a), (b) et (c) en électrons secondaires et (d) en électrons rétrodiffusés. Le grain noté (1) a été analysé en EDS.

De plus, l'observation en électrons rétrodiffusés révèle deux types de contraste chimique (Figure 73d). Le plus clair correspond à des grains équiaxes plus petits (0.5 µm) présents en surface de la couche d'oxyde. Des analyses EDS de ces grains mettent en évidence un enrichissement en Ti et Ta (Figure 74).

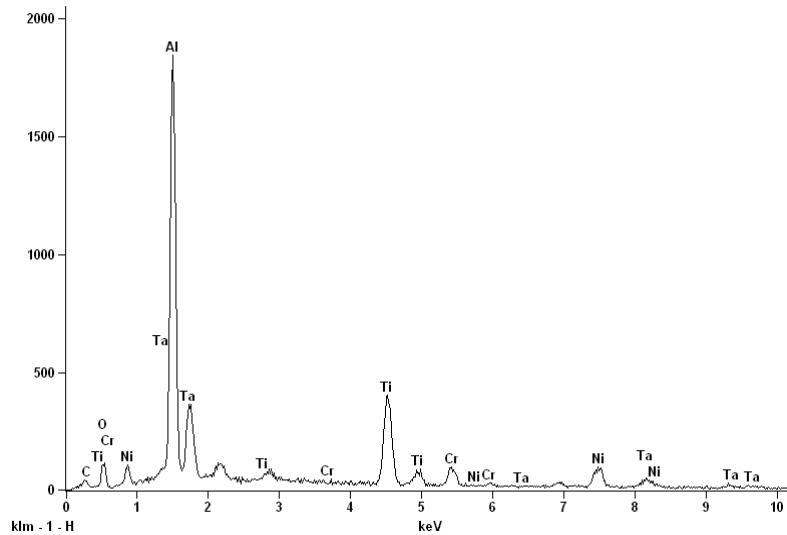


Figure 74 : Analyse EDS réalisée sur le grain noté (1) de la Figure 73d, qui montre un enrichissement en Ti, Ta.

La deuxième zone, notée (2), est plus lisse que la première et correspond à un oxyde à l'aspect cotonneux (Figure 75a et b).

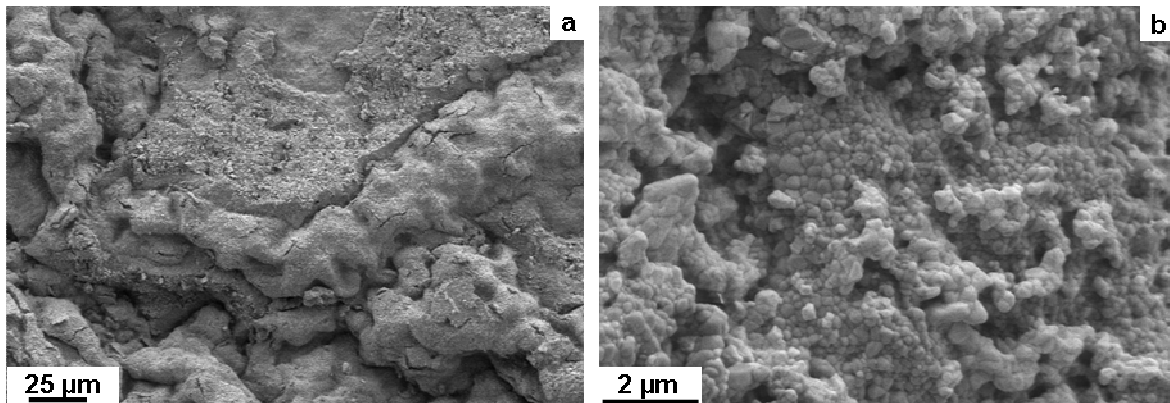


Figure 75 : Micrographie de surface de la zone 2 de l'échantillon de superalliage AM1 traité 500 cycles (a) et (b) en électrons secondaires.

Deux types de contrastes sont visibles en électrons rétrodiffusés (Figure 76), révélant une différence de nature chimique.

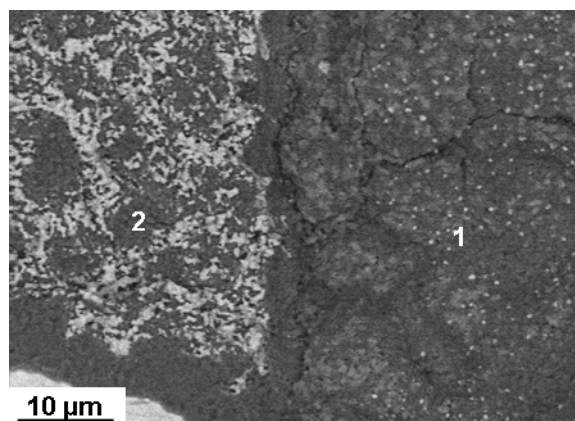


Figure 76 : Micrographie de surface de l'échantillon de superalliage AM1 traité 500 cycles en électrons rétrodiffusés. Les zones (1) et (2) correspondent aux zones définies à la Figure 72. Un pointé d'analyse a été effectué dans la zone (2).

Des analyses EDS révèlent que les grains de contraste clair sont des grains de zircon (Figure 77), provenant de la barrière thermique. Ce résultat permet d'affirmer que l'écaillage a eu lieu, au moins partiellement, à l'interface oxyde/barrière thermique.

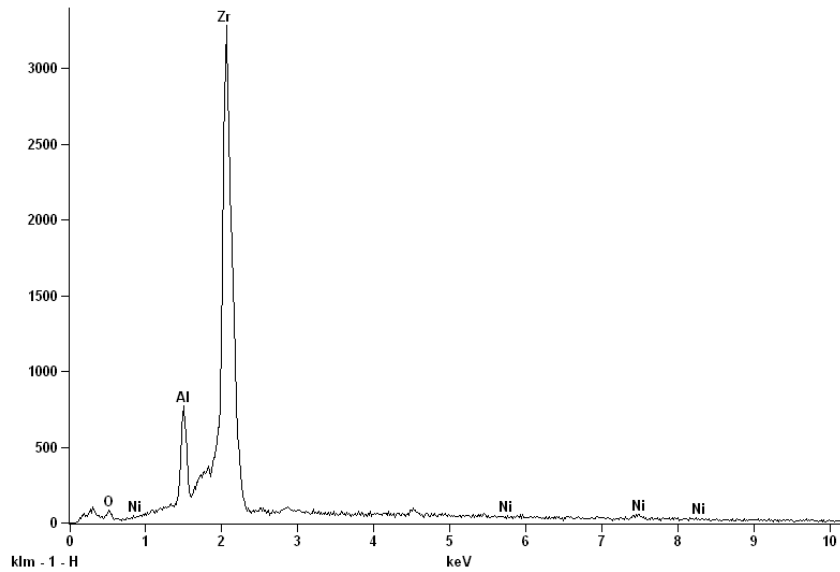


Figure 77 : Analyse EDS réalisée sur un grain de contraste clair de la zone (2) de la Figure 76, qui montre un enrichissement en Zr.

La dernière zone, notée (3) est plus fine que les deux zones précédentes et également moins rugueuse. Elle est composée d'un ensemble dense de petits grains équiaxes d'une centaine de nanomètres (Figure 78).

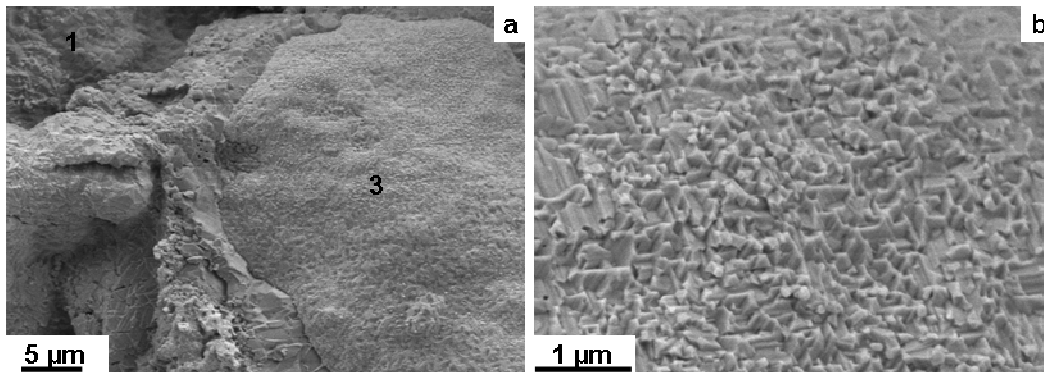


Figure 78 : Micrographie de surface de l'échantillon de superalliage AM1 traité 500 cycles en électrons secondaires.

Cette zone présente un contraste homogène en électrons rétrodiffusés, plus clair que les zones précédentes (Figure 79). Cette différence de contraste peut être attribuée à la plus fine épaisseur de l'oxyde ou à la présence d'une autre phase que l'alumine. Une spinelle ayant été détectée par DRX, il pourrait s'agir de cette phase.

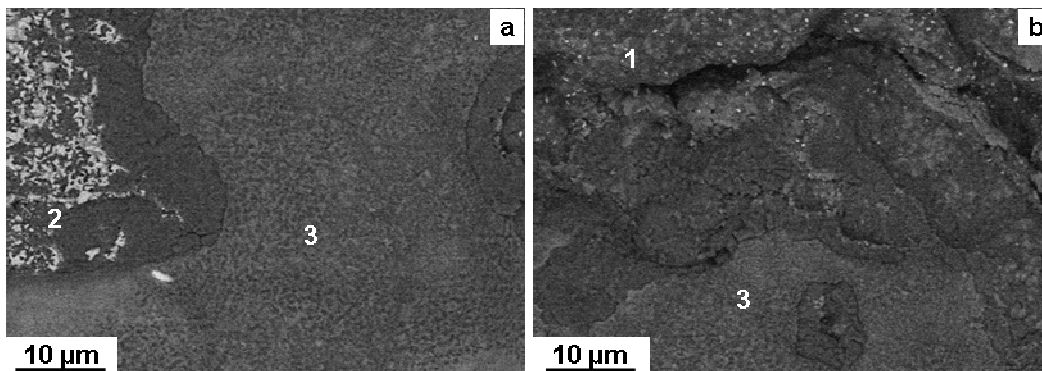


Figure 79 : Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 cycles. Elles présentent les différences de contraste entre (a) les zones (2) et (3) et (b) les zones (1) et (3).

Pour résumer, l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 cycles présente une couche d'oxyde majoritairement composée d'alumine  $\alpha$ . Trois zones sont distinguées : une zone (1) très rugueuse contenant des oxydes riches en Ti et Ta à la surface, une zone (2) d'aspect granuleux qui contient des inclusions de zircon, provenant de la BT et une zone (3), plus fine dont la nature chimique n'a pas été déterminée (alumine ou spinelle).

La Figure 80 présente l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 1000 cycles.

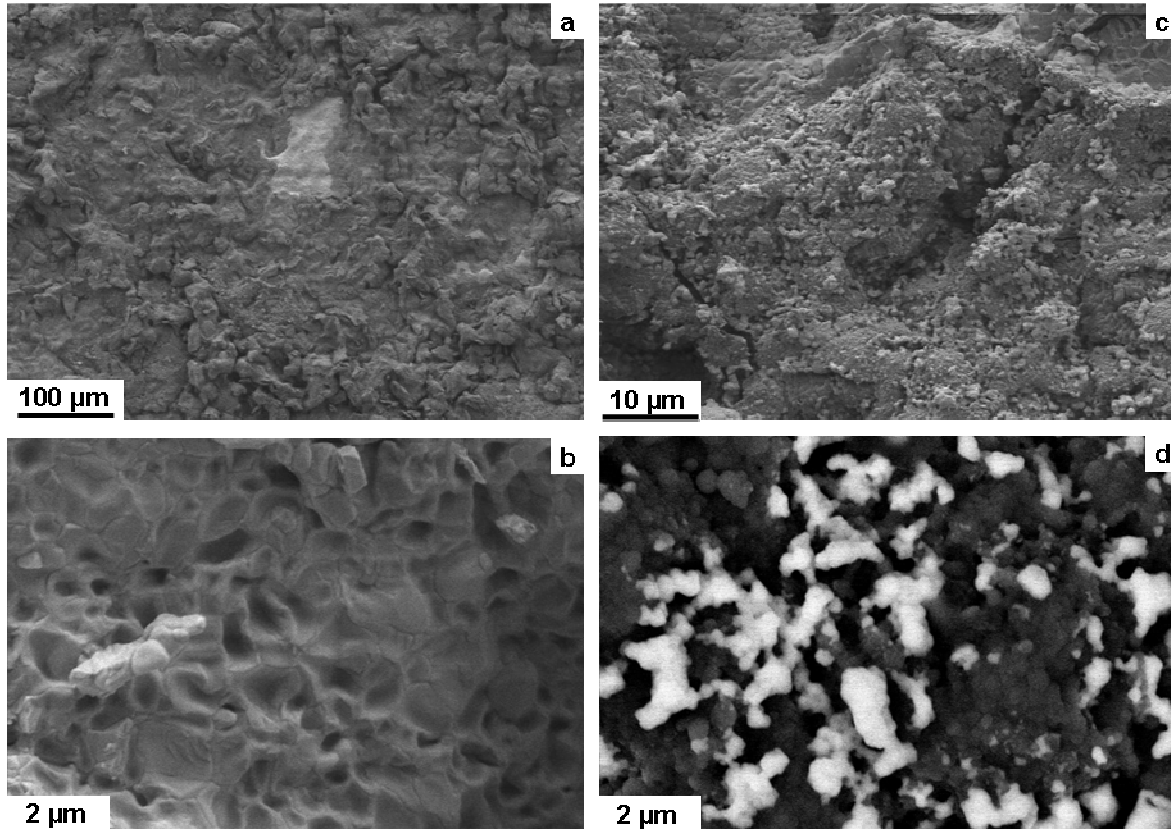


Figure 80 : Micrographie MEB de surface de l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 1000 cycles (a) vue d'ensemble, (b) zone (1) et (c) zone (2) en électrons secondaires. (d) Micrographie de la zone (2) en électrons rétrodiffusés.

En reprenant la numérotation des différentes zones définies précédemment, il apparaît que cet échantillon présente uniquement les zones (1), de forte rugosité et dont les grains contiennent des pores intragranulaires (Figure 80b) et (2), à l'aspect granuleux (Figure 80c). La zone (3) n'a pas été observée.

### III.2.2.1.3. Morphologie de l'interface oxyde/sous-couche

L'observation MEB de la surface de la sous-couche des échantillons AM1/NiAlPt/BT oxydés 500 et 1000 cycles, totalement écaillés, est possible sur seulement 2 % de la surface totale. Les zones où la sous-couche est visible (Figure 81a et c) montrent, pour les deux échantillons, des empreintes de grains d'alumine (de 1 à 2 µm).

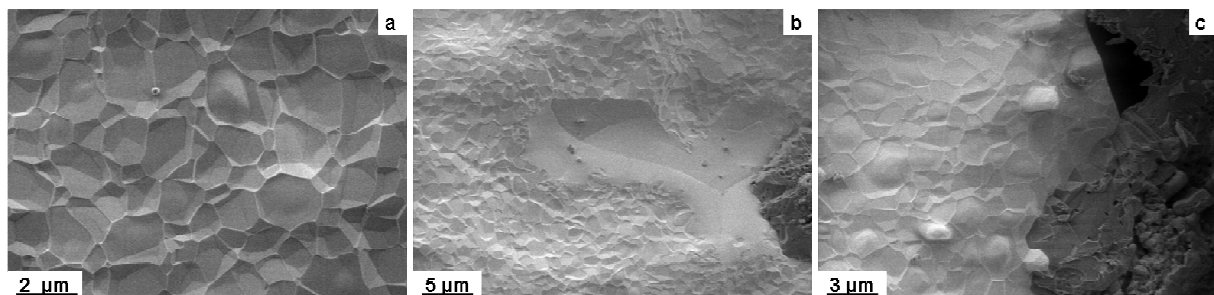


Figure 81 : Micrographies MEB de la sous-couche des échantillons AM1/NiAlPt/BT (a) et (b) oxydé 500 cycles et (c) oxydé 1000 cycles.

Sur l'échantillon traité 500 cycles (Figure 81b), quelques pores de 10 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre, sont également visibles. Sur l'échantillon oxydé 1000 cycles, peu de cavités ont été observées, mais des protubérances ont été détectées (Figure 81c).

#### III.2.2.1.4. Morphologie en coupe de la couche d'oxyde

Pour les échantillons AM1/NiAlPt/BT oxydés 500 et 1000 cycles, des écailles d'oxyde arrachées de la couche ont été observées (Figure 82).

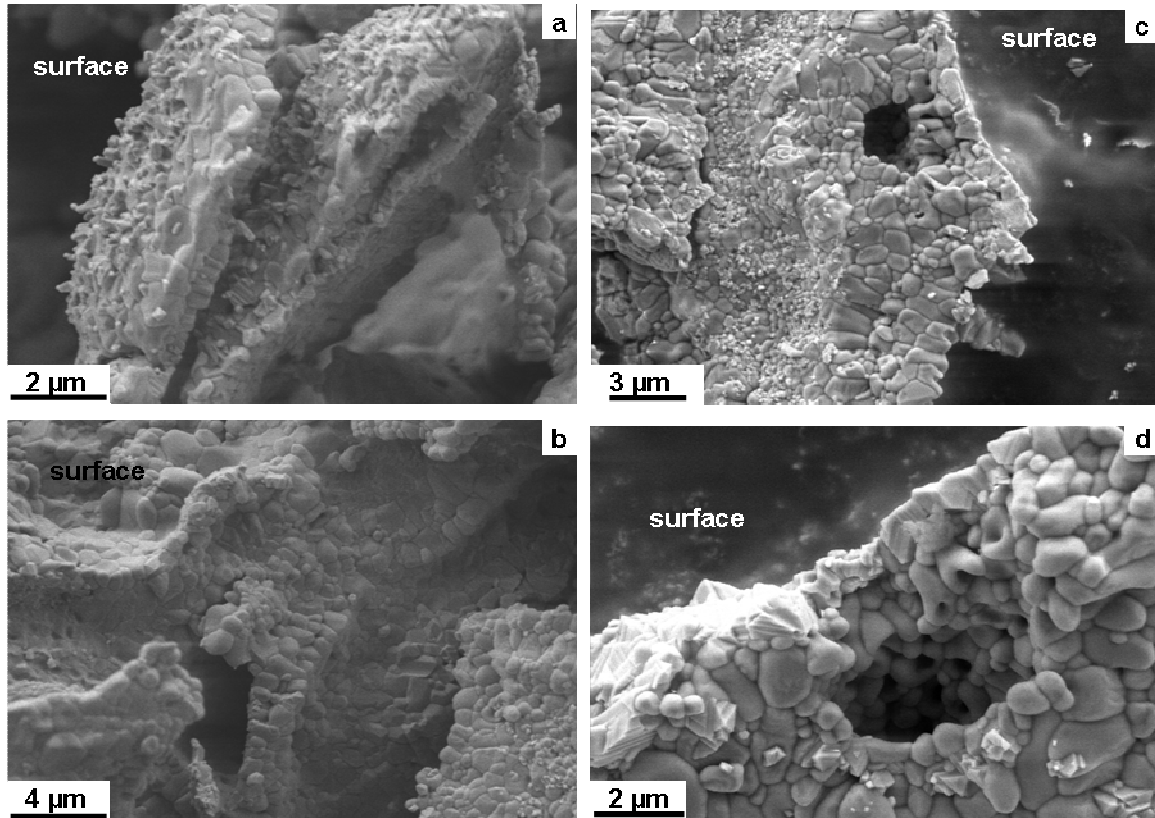


Figure 82 : Micrographies MEB en fractographie de l'oxyde formé sur l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 cycles.

La Figure 82 présente des écailles observées en fractographie. La couche d'oxyde est composée de plusieurs couches, séparées par des pores micrométriques (Figure 82c). Cette structure a déjà été observée par (Guerre 2004) qui l'attribue à des phénomènes d'écaillage et de ré-oxydation successifs.

Des observations en coupe ont également été effectuées (Figure 83).

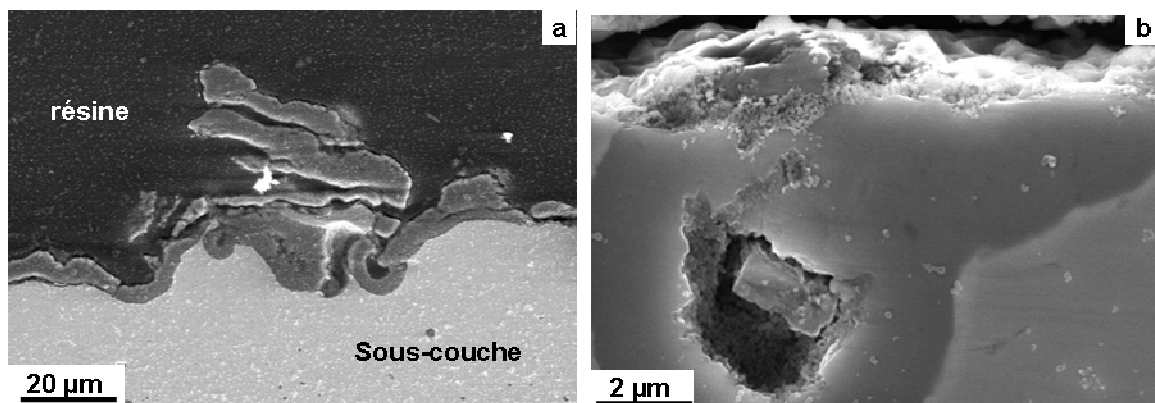


Figure 83 : Micrographie en coupe de l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 cycles.

La Figure 83a permet de mettre en évidence la structure multicouches de l'oxyde, dont les dernières couches se sont écaillées pendant la préparation. Cette micrographie montre également que

l'ensemble de la surface de la sous-couche est ré-oxydé. La ré-oxydation des cavités interfaciales a lieu après la fissuration de la couche d'oxyde, et donne naissance à un oxyde multicouches (Figure 83b).

### III.2.2.2. Echantillon MCNG/NiAlPt/BT cyclé 1000 cycles

L'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 1000 cycles est le seul échantillon à s'être écaillé après cyclage, pendant la préparation en coupe. Cet écaillage à froid s'est effectué à l'interface sous-couche/oxyde exclusivement, comme le prouvent les observations MEB de surface (Figure 84).

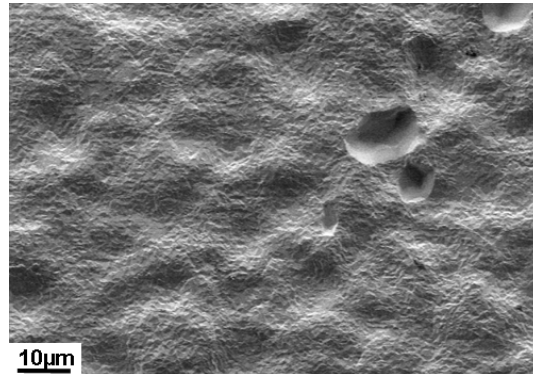


Figure 84 : Micrographie MEB de surface de l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT oxydé 1000 cycles.

Aucune zone oxydée n'est présente en surface. La sous-couche est recouverte majoritairement d'empreintes de grains. Des cavités, de 10 à 20 µm de diamètre, sont également présentes sur 10 % de la surface.

Des écailles de barrière thermique ont été observées au MEB (Figure 85).

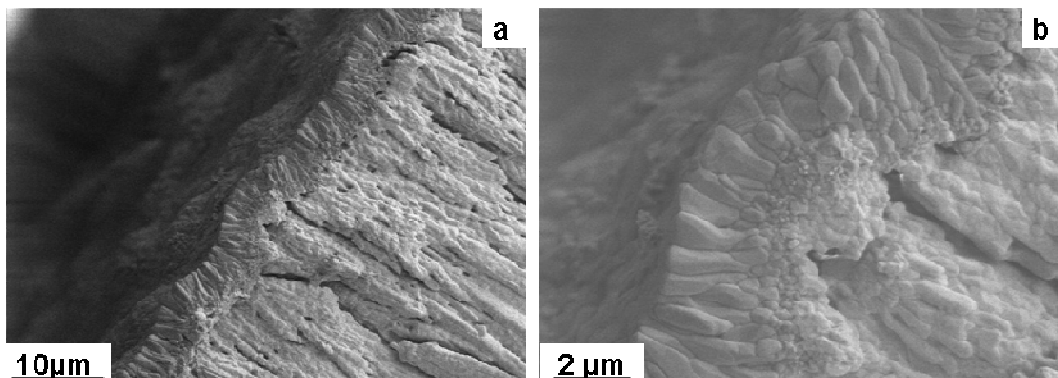


Figure 85 : Micrographies MEB de l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 1000 cycles

L'observation de l'écaillage sur la tranche permet de révéler que la couche d'oxyde est constituée, pour deux tiers, d'une couche interne colonnaire et pour un tiers, d'une couche externe équiaxe (Figure 85b). Entre la barrière thermique et la couche d'oxyde, des pores sont visibles.

### **III.2.3. Cinétique d'oxydation des échantillons non écaillés**

L'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée, d'après des micrographies en coupe, pour les systèmes non écaillés ou écaillés sur les bords est présentée dans le Tableau 26.

	0 cycle	10 cycles	50 cycles	500 cycles	1000 cycles
AM1/NiAlPt/BT	0,4 ±0,2	1,3 ±0,3	3,4 ±0,5	/	/
MCNG/NiAlPt/BT	0,6 ±0,5	1,1 ±0,5	3 ±0,5	4,7 ±1	6,7 ±4

Tableau 26 : Epaisseur de l'oxyde (en µm). Le signe / signifie que les estimations n'ont pas pu être faites du fait de l'écaillage total de la couche.



L'épaisseur de la couche d'oxyde augmente avec le nombre de cycles. Peu de différences sont observées selon la nature du superalliage.

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps permet de déterminer la cinétique d'oxydation. Pour tracer cette évolution, le temps durant lequel l'échantillon est à la température de consigne, est calculé. Celui-ci correspond à un temps équivalent à 1100°C, défini par SNCEMA comme 70 % de la durée totale du cycle.

La Figure 86 présente l'évolution de la différence des carrés des épaisseurs (au temps t et initiale) en fonction du temps équivalent.

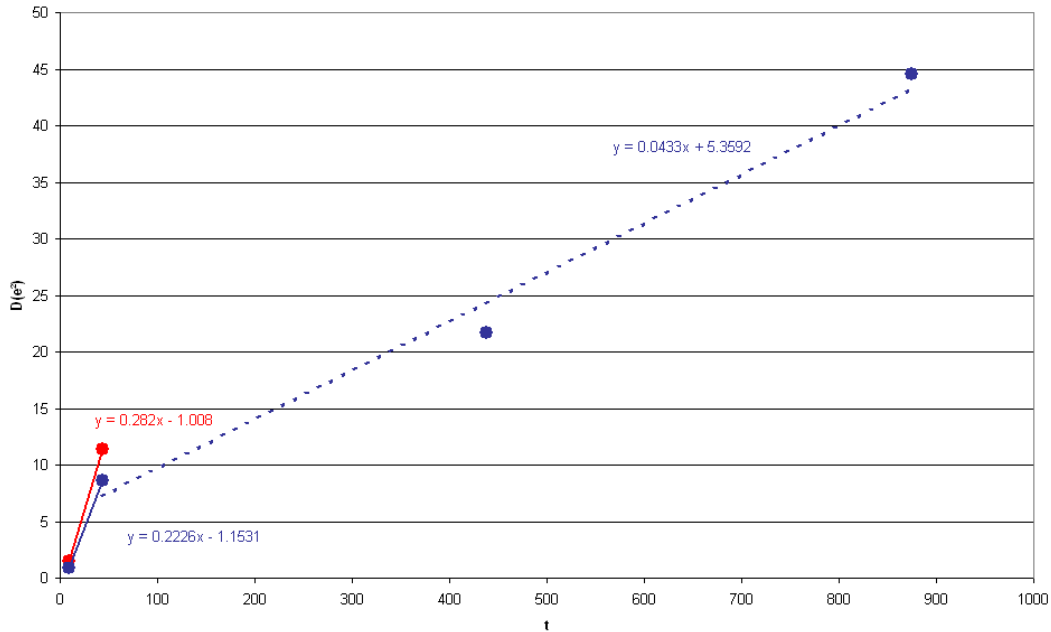


Figure 86 : Différences des carrés des épaisseurs ( $\mu\text{m}^2$ ) de la couche d'oxyde en fonction de  $t_{\text{eq}}$ .

Comme dans le cas d'une oxydation isotherme, deux régimes apparaissent : un au temps courts (<50 h) et un au temps longs (>50 h).

Pour les temps courts, le  $k_p$  calculé pour chacun des systèmes grâce à la relation (Eq. 5) est :

$$k_p(\text{AM1}) = 3,4 \cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1} \text{ calculé dans l'intervalle } [0, 50 \text{ cycles}]$$

$$k_p(\text{MCNG}) = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1} \text{ calculé dans l'intervalle de } [0, 50 \text{ cycles}]$$

La valeur du coefficient  $k_p$  pour le système de superalliage AM1 est supérieure à celle du système de superalliage MCNG, mais du même ordre de grandeur.

Les données sont disponibles pour les temps longs pour le système de superalliage MCNG. Un deuxième calcul est donc mené pour les temps plus longs (de 50 à 1000 cycles) (Figure 86). Le coefficient  $k_p$  obtenu est de :

$$k_p(\text{MCNG}) = 5,2 \cdot 10^{-13} \text{g}^2 / \text{cm}^4 \cdot \text{s} \text{ calculé dans l'intervalle de } [50, 1000 \text{ cycles}]$$

Cette valeur est inférieure à celle calculée pour des temps plus courts, comme dans le cas d'une oxydation isotherme.

Ces valeurs de  $k_p$  sont légèrement supérieures à celles calculées dans le cas d'une oxydation isotherme.

### III.2.4. La sous-couche

Des observations en coupe transverse ont été réalisées afin de suivre les transformations de phases qui ont lieu dans la sous-couche. Tout comme dans le cas des traitements isothermes, le système de superalliage AM1 sera d'abord présenté, puis le système de superalliage MCNG.

### III.2.3.1. Evolution du système AM1/NiAlPt/BT

Les évolutions microstructurales des systèmes traités de 10 à 1000 cycles sont décrites, le système à l'état de réception ayant été décrit précédemment (Figure 87).

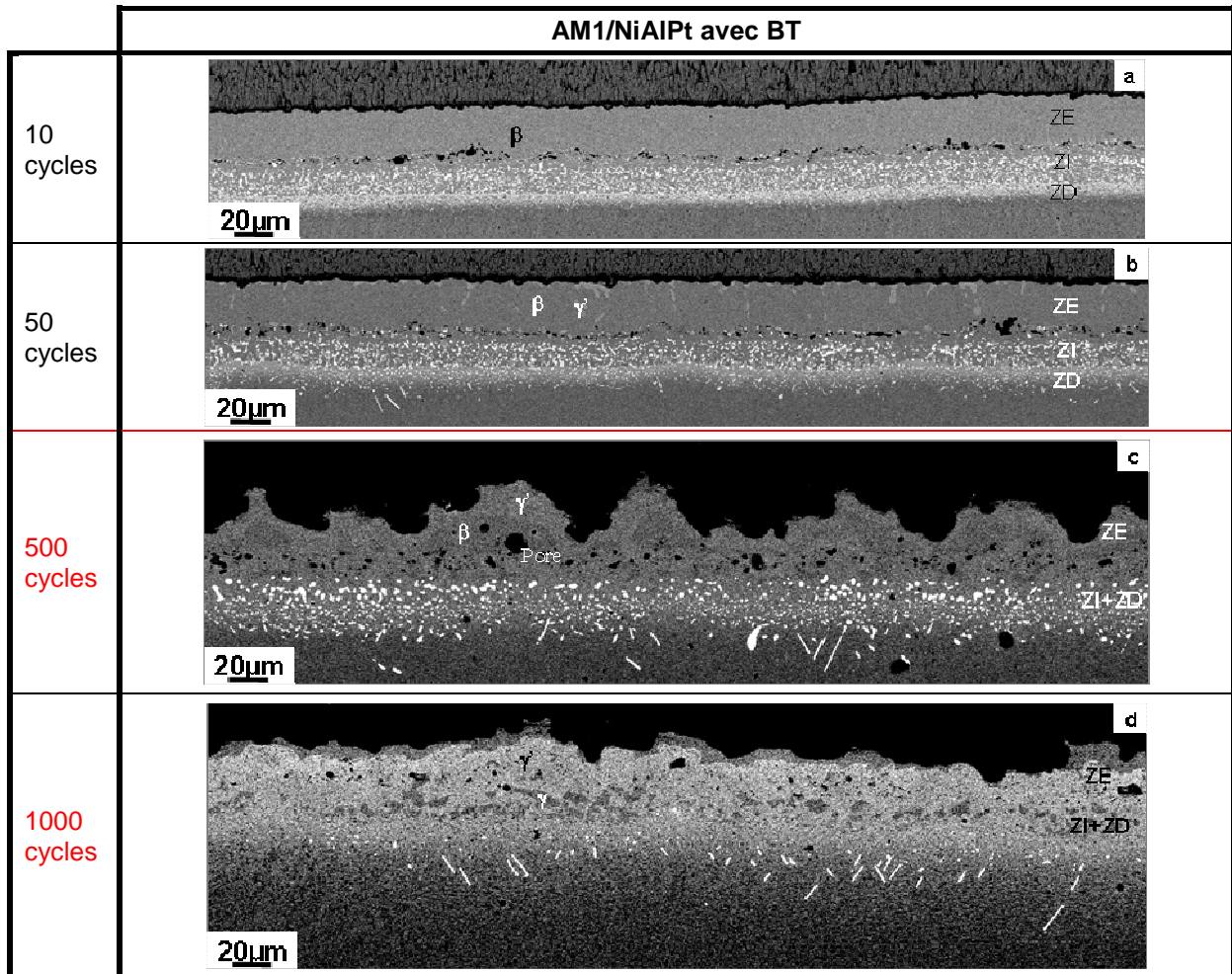


Figure 87 : Micrographies MEB en coupe des échantillons de superalliage AM1 traités (a) 10 cycles, (b) 50 cycles, (c) 500 cycles et (d) 1000 cycles. Les échantillons traités 500 cycles et 1000 cycles, notés en rouge, ont perdu leur BT au cours du traitement.

Après 10 cycles, la zone externe a une épaisseur de 28,7  $\mu\text{m}$ . Les concentrations en nickel et en chrome augmentent de 5 et 1,5 % at. respectivement, tandis que celle en aluminium diminue fortement de 5 % at. par rapport à l'état de réception (Tableau 27). Aucune transformation de phases n'est observée à l'échelle du MEB (Figure 88a).

La zone interne, de 20,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ne présente pas non plus d'évolution en termes de transformations de phases. La zone déstabilisée s'étend sur 8  $\mu\text{m}$ .

		Al	Ni	Pt	Cr
AM1/NiAlPt/BT	0 cycles	39 $\pm$ 2	45 $\pm$ 3	6.5 $\pm$ 0.5	3.5 $\pm$ 0.5
AM1/NiAlPt/BT	10 cycles	33.5 $\pm$ 0.5	50.5 $\pm$ 0.5	4.5 $\pm$ 0.5	5 $\pm$ 0.5
AM1/NiAlPt/BT	50 cycles	32 $\pm$ 0.5	50 $\pm$ 0.5	5 $\pm$ 0.5	5.5 $\pm$ 0.5
AM1/NiAlPt/BT	500 cycles	22 $\pm$ 0.5	59,7 $\pm$ 0.5	4,9 $\pm$ 0.5	5,9 $\pm$ 0.5
AM1/NiAlPt/BT	1000 cycles	16.5 $\pm$ 1	62 $\pm$ 0.5	5.2 $\pm$ 0.5	5.2 $\pm$ 0.5

Tableau 27 : Concentrations moyennes (% at.) des principaux éléments de la ZE mesurées sur une fenêtre d'analyse par microsonde de Castaing. En rouge sont indiqués les échantillons écaillés au cours du cyclage. (Les concentrations de tous les éléments n'étant pas données, la somme des fractions atomiques n'est pas égale à 100 %.)

Après 50 cycles, la zone externe de 28  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a une composition très proche de celle mesurée après 10 cycles (Tableau 27). La phase  $\beta$  commence à se transformer en  $\gamma'$ . La transformation a lieu à la surface de la zone externe, au niveau des joints de grains et au niveau de l'interface ZE/ZI. Aucune autre phase n'est observée à l'échelle du MEB (Figure 88b).

La zone interne, de 23  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, présente également des domaines  $\gamma'$  proches de la ZD. La zone déstabilisée s'étend sur 15  $\mu\text{m}$ .

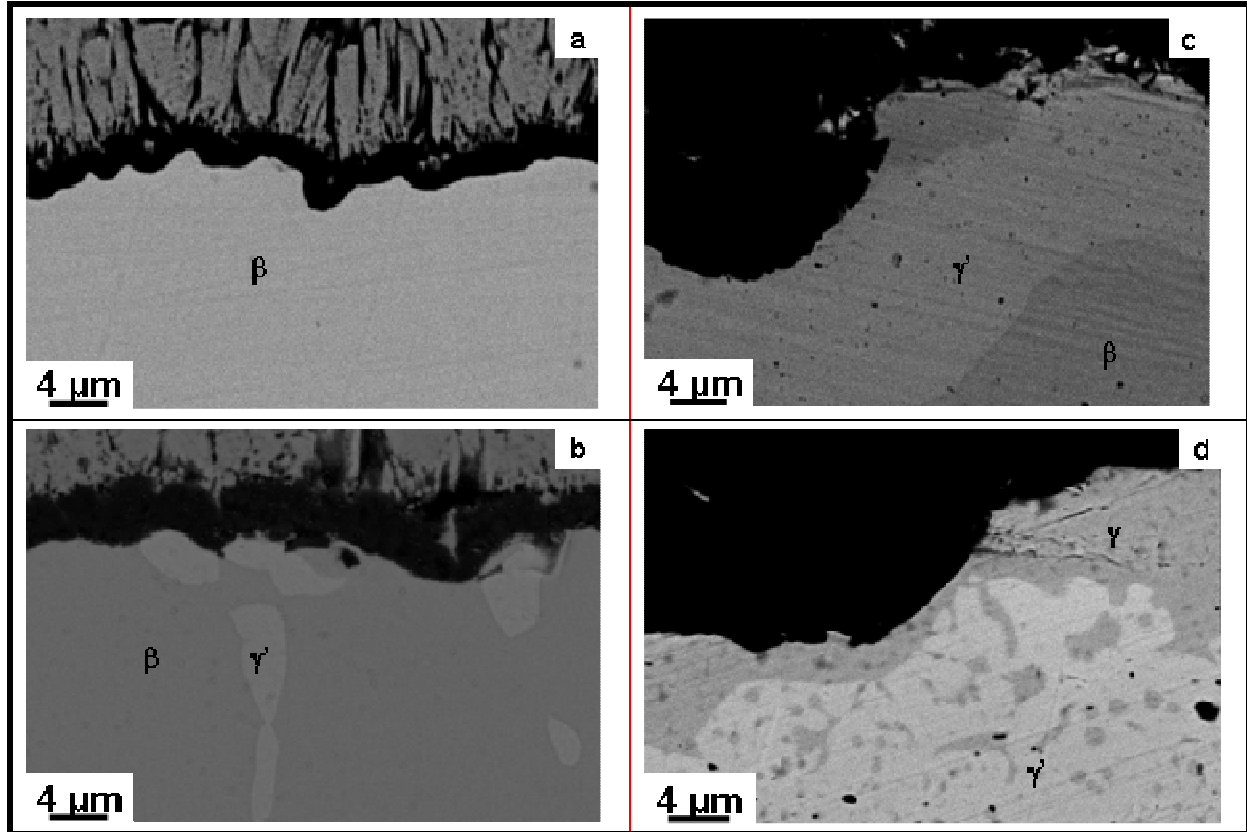


Figure 88 : Micrographies MEB en coupe des échantillons de superalliage AM1 traités (a) 10 cycles, (b) 50 cycles, (c) 500 cycles et (d) 1000 cycles.

Après 500 cycles, la zone externe a une épaisseur variable, de 23  $\mu\text{m}$  en moyenne. La concentration en Al chute à 22 % at. tandis que celle en Ni augmente jusqu'à 60 % at. entre 50 et 500 cycles. La zone externe, principalement composée de phase  $\gamma'$ , contient des domaines  $\beta$  (Figure 87c et Figure 88c), de contraste plus sombre, dont la composition est donnée dans le Tableau 28. La localisation des domaines  $\beta$  au milieu de la zone externe justifie que seule la phase  $\gamma'$  soit détectée en DRX.

A l'interface entre la zone externe et la zone interne, des pores apparaissent dans la sous-couche.

La zone interne et la zone déstabilisée deviennent difficilement différenciables. Ces deux zones réunies, de matrice  $\gamma'$ , s'étendent sur 34  $\mu\text{m}$ . Des TCP se développent en profondeur dans l'AM1 jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ .

		Al	Ni	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
AM1/NiAlPt/BT 500 cycles	$\gamma'$	18,1	64,1	4,1	5,1	4,9	1,3	1,7	0,8	0,5
AM1/NiAlPt/BT 500 cycles	$\beta$	29,6	53,6	5,7	6,5	3,9	0,5	0	0,3	0,3

Tableau 28: Composition (%at.) des phases présentes dans la ZE de l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 500 cycles.

Après 1000 cycles, l'épaisseur de la zone externe atteint 20  $\mu\text{m}$  en moyenne. La teneur moyenne en Al est de 16 % at. et celle en Ni atteint 62 % at. (Tableau 27). La phase  $\gamma$  de contraste sombre apparaît en surface et sous forme de nodules à l'intérieur de la ZE de matrice  $\gamma'$  (Figure 88d).

		Al	Ni	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
AM1/NiAlPt/BT 1000 cycles	$\gamma'$	17,1	63,2	4,5	5	4,6	1,2	1,7	1,4	1,1
AM1/NiAlPt/BT 1000 cycles	$\gamma$	9,2	54,5	3,3	16,5	8,2	0,5	0	1,7	3,8

Tableau 29 : Composition (%at.) des phases présentes dans la ZE de l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 1000 cycles.

A l'interface entre la zone externe et la zone interne, des pores sont de nouveau détectés. La zone interne et la zone déstabilisée, non discernables (Figure 87d), ont une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  et une matrice  $\gamma'$ . Dans une zone de 25  $\mu\text{m}$  sous les inclusions de corindon, seuls des nodules de phase  $\gamma$  sont présents, tandis que plus en profondeur, des TCP moins nombreux et de forme circulaire sont encore visibles.

Au cours des traitements d'oxydation cyclique, l'oxydation et les phénomènes d'interdiffusion entre la sous-couche et le superalliage conduisent à la transformation de la zone externe, initialement monophasée  $\beta$ , en  $\gamma'$  puis  $\gamma$ . Aucune transformation martensitique n'a été observée, mais des analyses complémentaires, par DRX par exemple, sont nécessaires pour valider ce résultat. Les échantillons qui présentent le plus de transformations de phases, oxydés 500 et 1000 cycles se sont écaillés en cours d'oxydation.

Ces transformations s'accompagnent d'une évolution des épaisseurs des différentes zones (Figure 89).

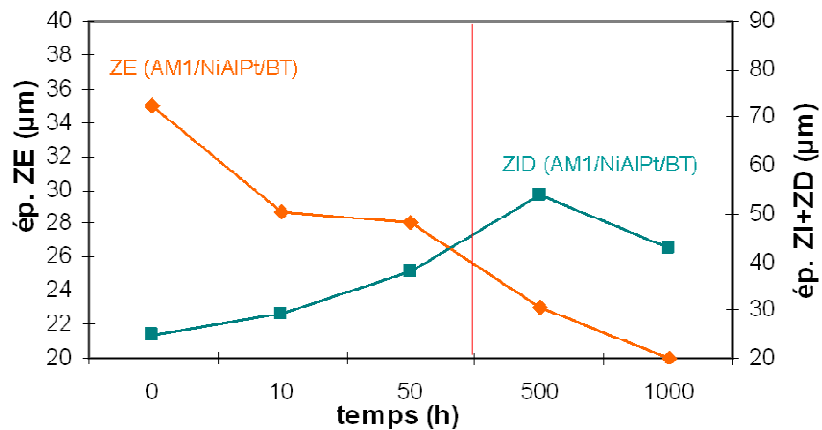


Figure 89 : Evolution des épaisseurs de la ZE et de la ZI+ZD en fonction du temps équivalent. La ligne rouge symbolise l'écaillage des échantillons au cours du traitement entre 50 et 500 cycles.

L'épaisseur de la zone externe diminue avec le nombre de cycles, tandis que celle de la zone interne et de la zone déstabilisée augmente. Les plus fortes variations sont observées jusqu'à 50 cycles, puis les épaisseurs évoluent plus lentement.

### III.3.2.2. Evolution du système MCNG/NiAlPt/BT

Comme dans le cas du système de superalliage AM1, les évolutions microstructurales de la sous-couche des systèmes traités de 10 à 1000 cycles sont décrites (Figure 90), l'état de réception ayant été décrit précédemment.

		Al	Ni	Pt	Cr	Ru
MCNG/NiAlPt/BT	0 cycle	39 $\pm$ 0.5	50 $\pm$ 2	4 $\pm$ 0.5	1 $\pm$ 0.5	0
MCNG/NiAlPt/BT	10 cycles	35.7 $\pm$ 0.5	55 $\pm$ 0.5	5 $\pm$ 0.5	2.4 $\pm$ 0.2	0.5 $\pm$ 0.5
MCNG/NiAlPt/BT	50 cycles	32.5 $\pm$ 0.2	55.5 $\pm$ 0.5	5 $\pm$ 0.1	3.3 $\pm$ 0.2	1.8 $\pm$ 0.1
MCNG/NiAlPt/BT	500 cycles	19 $\pm$ 3	69 $\pm$ 5	2 $\pm$ 0.5	3,4 $\pm$ 0.5	2 $\pm$ 1
MCNG/NiAlPt/BT	1000 cycles	19 $\pm$ 2	68 $\pm$ 4	2 $\pm$ 0.5	3,6 $\pm$ 0.5	4 $\pm$ 2

Tableau 30 : Concentrations moyennes (% at.) des principaux éléments de la ZE mesurées par microsonde de Castaing. (Les concentrations de tous les éléments n'étant pas données, la somme des fractions atomiques n'est pas égale à 100 %.)

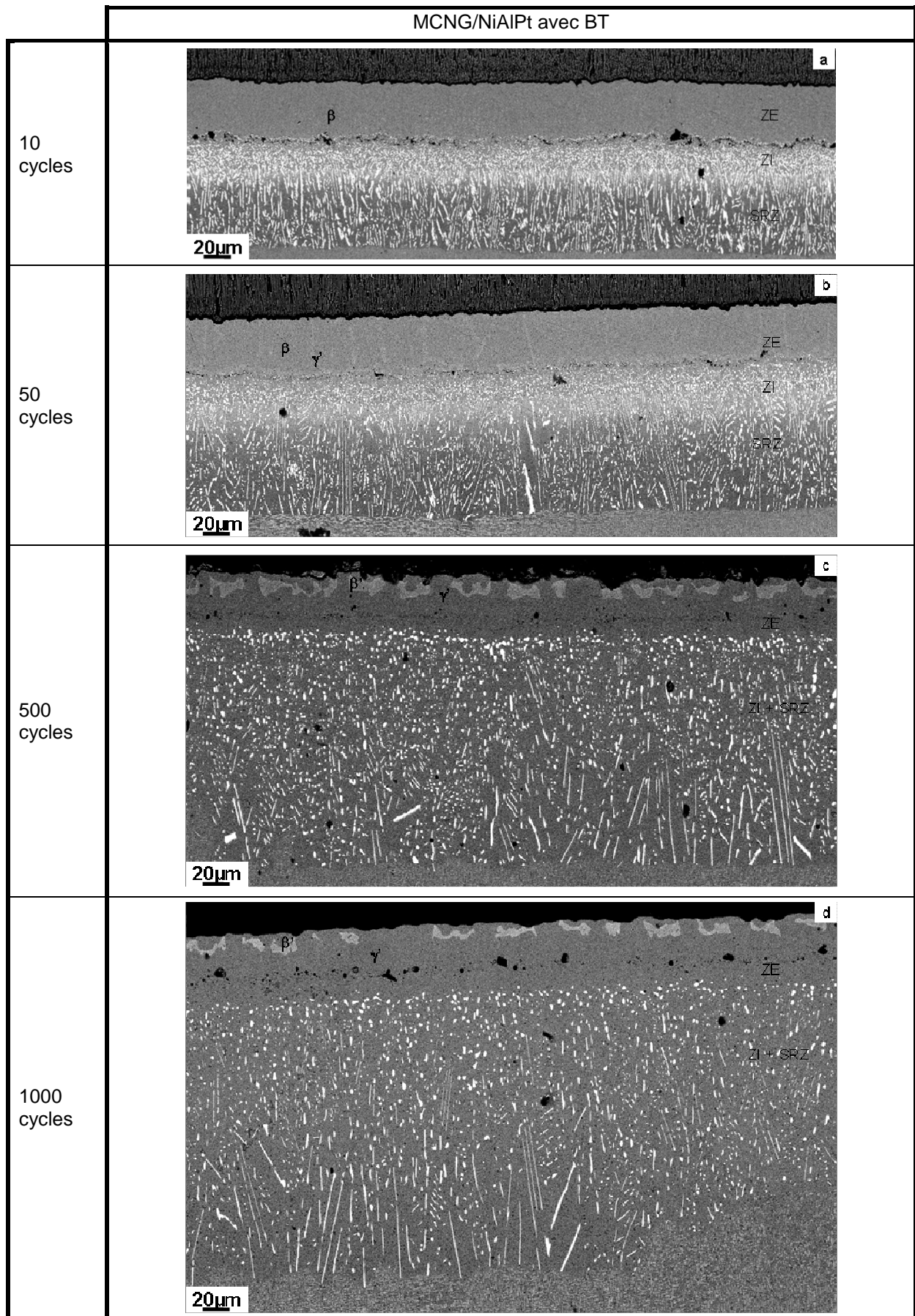


Figure 90 : Micrographies MEB en coupe du système MCNG/NiAlPt/BT traité (a) 10 cycles, (b) 50 cycles, (c) 500 cycles et (d) 1000 cycles.

Après 10 cycles, la zone externe a une épaisseur de 35  $\mu\text{m}$ . La concentration en Al diminue de 3 % at. tandis que celle du Ni augmente de 7 % at. par rapport à l'état de réception (Tableau 30). Dans la zone externe, seule la phase  $\beta$  est observée (Figure 91a).

L'épaisseur de la zone interne augmente de 5  $\mu\text{m}$ . Les phases  $\beta$ ,  $\gamma'$  et les TCP sont toujours observables. La SRZ s'étend sur 52  $\mu\text{m}$ .

Après 50 cycles, l'épaisseur de la zone externe est de 37  $\mu\text{m}$ . La teneur en Al diminue de 3 % at. alors que la teneur en Ni reste constante par rapport au système traité 10 cycles. Celle du Ru passe de 0,5 à 1,8 % at. de 10 à 50 cycles (Tableau 30). De larges domaines  $\gamma'$  (de composition 28 % at. en Al et 61 % at. en Ni) se forment aux joints de grains de la zone externe et près du liseré de corindon de sablage (Figure 91b).

Dans la zone interne, de 17  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la phase  $\beta$  se transforme également en  $\gamma'$ . La SRZ s'étend sur 85  $\mu\text{m}$ .

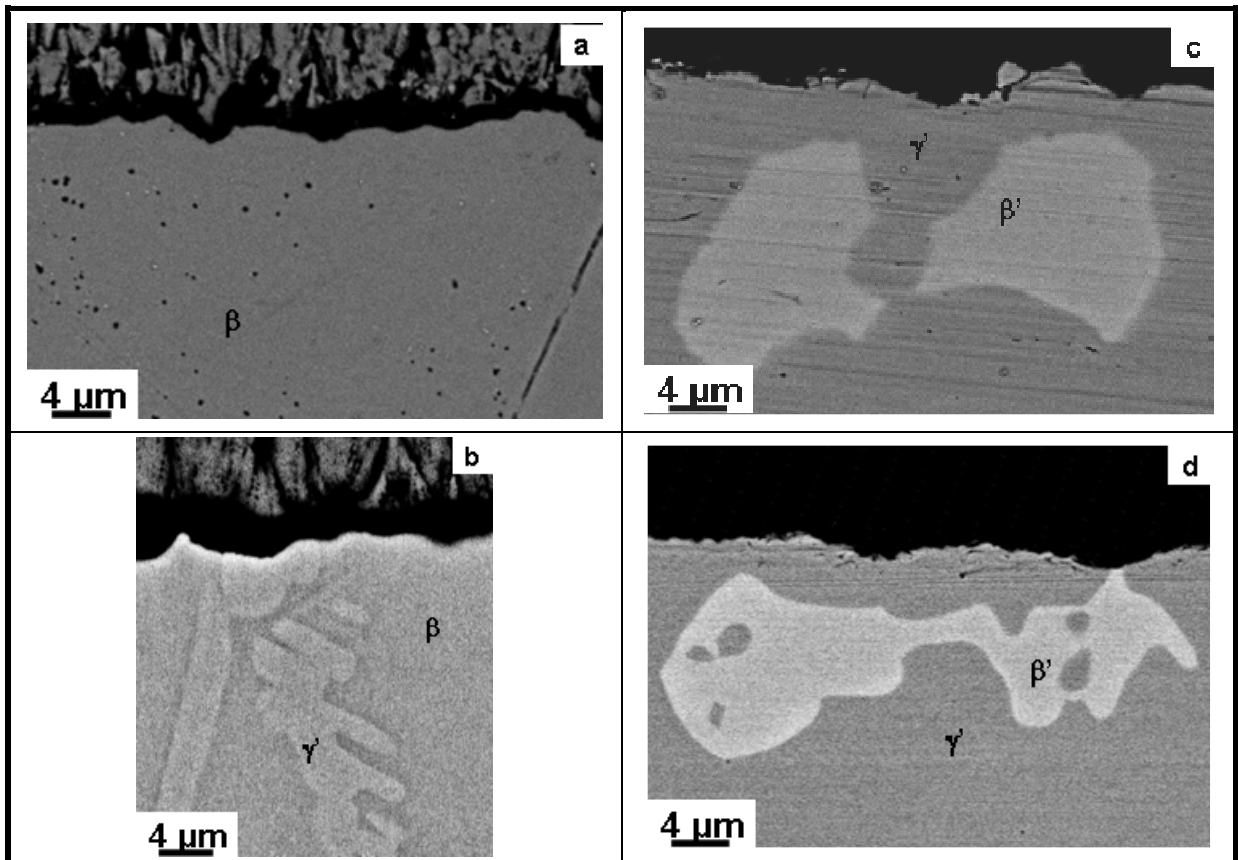


Figure 91 : Micrographies MEB en coupe du système MCNG/NiAlPt /BT traité (a) 10 cycles, (b) 50 cycles, (c) 500 cycles et (d) 1000 cycles. Les points noirs présents sur la micrographie (a) sont dus à la préparation de l'échantillon.

Après 500 cycles, l'épaisseur de la zone externe est de 32  $\mu\text{m}$ . La teneur en Al est de 19 % at. et celle en Ni atteint 68 % at. (Tableau 30). Des îlots de phase  $\beta$  de contraste clair dont la composition est donnée au Tableau 31, se forment en surface de la zone externe (Figure 91c).

		Al	Ni	Pt	Cr	Ti	Ta	W	Mo	Re	Ru
MCNG/NiAlPt 500 cycles	$\beta$	33	44	3,4	5,5	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	13,4
MCNG/NiAlPt 500 cycles	$\gamma'$	19,2	71,7	2,2	3,5	0,5	1,2	1	0,4	0,2	1.6

Tableau 31 : Pointés WDS (%at.) dans les phases de la zone externe de la sous-couche de l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 500 cycles.

La zone interne et la SRZ ont la même matrice  $\gamma'$  (Figure 90c). L'épaisseur de ces deux zones cumulées est de 159  $\mu\text{m}$ . Sur une zone de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sous les particules de corindon (marquant l'interface ZE/ZI), aucun précipité n'est observé tandis qu'en-dessous, des TCP sont présents dans la matrice  $\gamma'$  (Figure 90c).

Après 1000 cycles, l'épaisseur de la zone externe est de 31  $\mu\text{m}$  tandis que sa composition est de 19 % at. en Al, 70 % at. en Ni et 2 % at. en Ru (Tableau 30). La zone externe reste biphasée  $\beta/\gamma'$  (Figure 91d). La concentration en Ni de la phase  $\beta$  diminue et celle en Ru augmente (Tableau 32).

		Al	Ni	Pt	Cr	Ti	Ta	W	Mo	Re	Ru
MCNG/NiAlPt 1000 cycles	$\beta$	35	32,6	3,1	5,7	0,7	0,5	0,4	0,1	0,1	20
MCNG/NiAlPt 1000 cycles	$\gamma'$	18,6	70	1,8	3,5	0,5	1,3	1,1	0,4	0,3	1.9

Tableau 32 : Pointés WDS (%at.) dans les phases de la zone externe de la sous-couche de l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité 1000 cycles.

La zone composée de la zone interne et de la SRZ, de 181  $\mu\text{m}$  d'épaisseur conserve une matrice  $\gamma'$  et contient des TCP à partir d'une profondeur de 10  $\mu\text{m}$  sous les particules de corindon (Figure 90d).

Au cours du traitement d'oxydation cyclique, l'oxydation et les phénomènes d'interdiffusion entre la sous-couche et le superalliage conduisent à la transformation de la zone externe, initialement monophasée  $\beta$ , en  $\beta/\gamma'$ . La encore aucune transformation martensitique n'a été observée. Ces transformations s'accompagnent d'une évolution des épaisseurs des différentes zones (Figure 92).

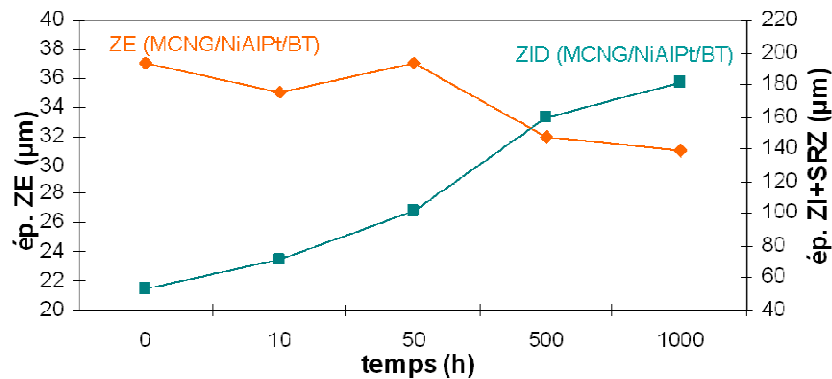


Figure 92 : Evolution des épaisseurs de la ZE et de la ZI+SRZ en fonction du temps équivalent.

L'épaisseur de la zone externe diminue avec le nombre de cycles, tandis que celle de la zone interne et de la SRZ augmente. Les variations de l'épaisseur de la ZE sont limitées à 6  $\mu\text{m}$ . La valeur de l'épaisseur de la ZE du système traité 50 cycles est supérieure mais reste dans la fourchette de mesure de l'épaisseur de la ZE du système traité 10 cycles. Par contre, les variations de la ZI et de la SRZ sont très importantes (amplitude de l'ordre de 130  $\mu\text{m}$ ) tout au long du traitement.

### III.2.5. Synthèse de l'étude de vieillissement sous oxydation cyclique

Les évolutions microstructurales des systèmes AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sablés avec barrière thermique ont été suivies lors de sollicitations d'oxydation cyclique pour des durées comprises entre 10 cycles et 1000 cycles.

Les principaux résultats sont rappelés dans le Tableau 33.

	Nombre de cycles	Ecaillage (%)	Epaisseur d'oxyde (μm)	ZE (μm)	Al/Ni (% at.)	Ra (μm) interface	Taille (μm) des cavités
AM1/NiAlPt/BT	0	0	0.4	35	39/45		
AM1/NiAlPt/BT	10	0	1.3	28.7	34/51	0.5	
AM1/NiAlPt/BT	50	Bord	3.4	28	32/50	0.7	
AM1/NiAlPt/BT	500	100		23	22/60	6	10-20
AM1/NiAlPt/BT	1000	100		20	17/62	4.2	
MCNG/NiAlPt/BT	0	0	0.6	34	39/50		
MCNG/NiAlPt/BT	10	0	1.1	35	36/55	0.8	
MCNG/NiAlPt/BT	50	0	3	37	33/56	1	
MCNG/NiAlPt/BT	500	Bord	4.7	32	19/69	1.7	
MCNG/NiAlPt/BT	1000	Bord		31	19/68	1	10-20 (10)

Tableau 33 : Bilan des principaux résultats de l'étude de vieillissement sous oxydation cyclique.

A l'issue de ces traitements de vieillissement cyclique, il apparaît que :

-un saut d'écaillage est détecté entre 50 et 500 cycles sur les échantillons de superalliage AM1. L'épaisseur de la couche d'oxyde croît entraînant une diminution de la concentration en aluminium. Dans la sous-couche a lieu la transformation de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$ , puis en  $\gamma$  sur les systèmes écaillés. Aucun précipité de chrome n'est détecté. La rugosité de l'interface oxyde/sous-couche augmente avec le nombre de cycles, et des cavités sont détectées à cette interface.

-le système de superalliage MCNG n'a pas subi d'écaillage contrairement au système de superalliage AM1. Les transformations de phases sont plus avancées sur les systèmes de superalliage AM1 qui se sont écaillés totalement. La rugosité de l'interface sous-couche/oxyde est supérieure sur le système de superalliage MCNG pour des durées de traitements de 10 et 50 cycles, bien que proches des valeurs mesurées pour l'autre système. Après 500 cycles, le système de superalliage AM1 s'est totalement écaillé. La rugosité des échantillons écaillés est largement supérieure à celle des autres échantillons.

### III.3. Synthèse générale

L'objectif de cette étude était de suivre les évolutions microstructurales des systèmes barrière thermique lors d'oxydations isotherme et cyclique pour des durées comprises entre 10 h et 1000 h. Pour relier ces évolutions à l'état d'endommagement du système, l'écaillage spontané a été choisi comme critère d'adhérence.

Le Tableau 34 présente le taux d'écaillage pour l'ensemble des échantillons testés.

	Oxydation	10	50	500	1000
AM1/NiAlPt	Isotherme	< 2	4	36	18 max /2 min
MCNG/NiAlPt	Isotherme	0	0	33	32
AM1/NiAlPt/BT	Isotherme	0	Bord	100	Bord
MCNG/NiAlPt/BT	Isotherme	0	0	Bord	0
AM1/NiAlPt/BT	Cyclique	0	Bord	100	100
MCNG/NiAlPt/BT	Cyclique	0	0	Bord	Bord

Tableau 34 : Taux d'écaillage (%) selon la durée d'oxydation (en h ou en nombre de cycles).

Sous sollicitation isotherme, les systèmes non revêtus BT dépassent le seuil critique d'écaillage fixé à 30% à partir de 500 h d'oxydation quelle que soit la nature du superalliage. Pour les systèmes revêtus BT, seul le système de superalliage AM1 est endommagé, et le saut d'écaillage a lieu également entre 50 h et 500 h.



En ce qui concerne les échantillons non écaillés (revêtu BT), la cinétique d'oxydation est similaire quel que soit le type de sollicitation, de même que les transformations de phases. La valeur de Ra est supérieure sur les systèmes cyclés, mais l'interface présente moins de cavités. Les échantillons écaillés en cours de cyclage permettent de comparer l'effet des sollicitations isotherme et cyclique sur des échantillons non revêtus BT. Sur les échantillons cyclés et écaillés, l'oxyde comporte des oxydes de type spinelles non présents sur les systèmes traités de manière isotherme. Les transformations de phases sont donc plus avancées sur les systèmes cyclés, et la valeur de Ra est plus grande.

D'après ces résultats, il apparaît que des différences de comportement existent entre les systèmes de différents superalliages AM1 ou MCNG, revêtus ou non BT, et selon le mode de sollicitation isotherme ou cyclique. Ces différences seront discutées au chapitre VI.

## ***Bibliographie***

- Guerre, C. (2004). Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Liu, C.T., Sun, X.F., Guan, H.R., Hu, Z.Q. (2005). Effect of rhenium addition to a nickel-base single crystal superalloy on isothermal oxidation of the aluminide coating, Surface and Coatings Technology **194**: p 111-118.
- Monceau, D., Crabos, F., Malié, A., Pieraggi, B. (2001). Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems, Materials science forum **369-372**: p 607-614
- Nijdam, T.J., Marijnissen, G.H., Vergeldt, E., Kloosterman, A.B., Sloof, W.G. (2006a). Development of a pre-oxidation treatment to improve the adhesion between thermal barrier coatings and NiCoCrAlY bond coatings, Oxidation of Metals **66**: p 269-294.
- Paul, A. (2004). The Kirkendall effect in solid state diffusion, Thèse de doctorat, Eindhoven University of Technology
- Pint, B.A., Haynes, J.A., Zhang, Y., More, K.L., Wright, I.G. (2006). The effect of water vapor on the oxidation behavior of Ni-Pt-Al coatings and alloys, Surface and Coatings Technology **201**: p 3852-3856.
- Spitsberg, I., More, K. (2006a). Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with NiAlPt diffusion bond coats, Materials Science and Engineering A **417**: p 322-333.

## Chapitre IV. Effet de la pré-oxydation sur l'adhérence à long terme

*Ce chapitre est dédié à l'étude de l'influence de la pré-oxydation sur la tenue de la couche d'oxyde à long terme.*

Chapitre IV. Effet de la pré-oxydation sur l'adhérence à long terme .....	105
IV.1. Etape de pré-oxydation-1h .....	107
IV.1.1. Caractérisation de l'oxyde formé sur les échantillons bruts d'aluminisation.....	107
IV.1.2. Caractérisation de l'oxyde formé sur les échantillons sablés .....	115
IV.1.3. La sous-couche des échantillons bruts et sablés .....	118
IV.1.4. Synthèse de la pré-oxydation.....	122
IV.2. Vieillissement isotherme de 1000h à 1100°C de s échantillons pré-oxydés.....	123
IV.2.1. Caractérisation de l'oxyde des échantillons bruts d'aluminisation.....	123
IV.2.2. Caractérisation de l'oxyde des échantillons sablés .....	128
IV.2.3. La sous-couche des échantillons bruts et sablés .....	133
IV.2.4. Synthèse du vieillissement.....	138
Bibliographie.....	139

L'évolution de la couche d'alumine et donc ses propriétés dépendent de sa nature initiale. Plusieurs études ont déjà été effectuées pour déterminer les conditions optimales pour la formation d'alumine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dès les premiers stades d'oxydation (Matsumoto 2006; Monceau 2001; Nijdam 2005). Mais aujourd'hui, plusieurs théories s'affrontent quant à la structure cristalline de l'alumine (transition ou stable) à créer en début de vie de la pièce pour assurer la meilleure adhérence entre barrière thermique et sous couche tout au long de la vie de la pièce (Spitsberg 2006a). (Cadoret 2005b) a émis l'hypothèse que la transformation lente de l'alumine métastable  $\theta$  en alumine stable  $\alpha$  permettait de relaxer les contraintes dans la couche. (Levi 2004) détecte un effet positif des aluminés de transition qui du fait de leur transformation, modèrent l'évolution de la rugosité.

Le but de cette partie est de déterminer l'influence des premiers stades d'oxydation et de l'état de surface sur la tenue du système après un traitement de vieillissement isotherme (1000 h à 1100°C). En particulier, l'objectif est d'étudier l'effet de la **nature cristalline et de la morphologie de l'alumine créée pendant les premiers stades d'oxydation sur les mécanismes d'endommagement et l'adhérence à long terme** de l'interface oxyde/sous-couche (Figure 93).

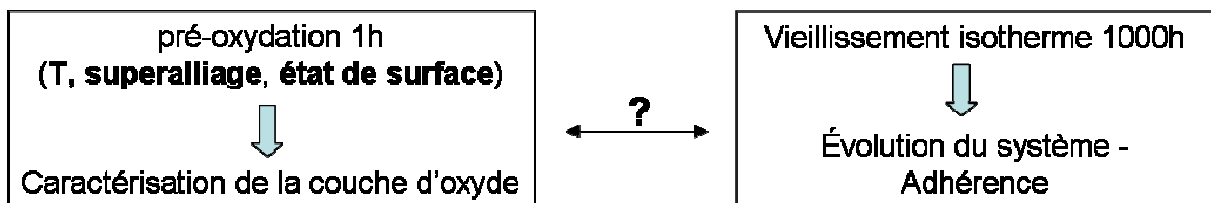


Figure 93 : schéma du principe de l'étude de pré-oxydation

Pour cela, un traitement de pré-oxydation est effectué en laboratoire pour initier une couche d'oxyde. Ce traitement isotherme d'une heure sous air synthétique (1 bar) est réalisé sous trois températures différentes sur des systèmes de nature et d'état de surface différents, de sorte à faire varier la nature et la morphologie de la couche d'oxyde formée.

Quatre systèmes sont pré-oxydés à 900°C, 1000°C et 1100°C:

- le système AM1/NiAlPt brut d'aluminisation,
- le système MCNG/ NiAlPt brut d'aluminisation,
- le système AM1/NiAlPt sablé,
- le système MCNG/NiAlPt sablé.

Après avoir caractérisé la couche d'oxyde formée sur chaque système à l'issue de la pré-oxydation, un traitement de vieillissement sous air de 1000h à 1100°C est effectué sur les échantillons pré-oxydés. La résistance à l'écaillage est comparée pour voir l'influence de la microstructure initiale de l'oxyde sur la tenue du système.

L'état de surface à la réception des échantillons bruts d'aluminisation et sablés est présenté sur la Figure 94. Le sablage réalisé par Snecma correspond à celui systématiquement effectué sur la sous-couche lors du processus de fabrication du système barrière thermique complet.

A l'état brut d'aluminisation, la rugosité de surface est uniquement due aux joints de grains de la sous-couche (Figure 94a). Elle est mesurée à l'aide d'un rugosimètre et est caractérisée par une valeur de Ra de 1  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne des grains de sous-couche, estimée à partir des micrographies MEB, est inférieure pour les échantillons de substrat MCNG (30 $\mu\text{m}$ ) comparée aux systèmes AM1 (40  $\mu\text{m}$ ).

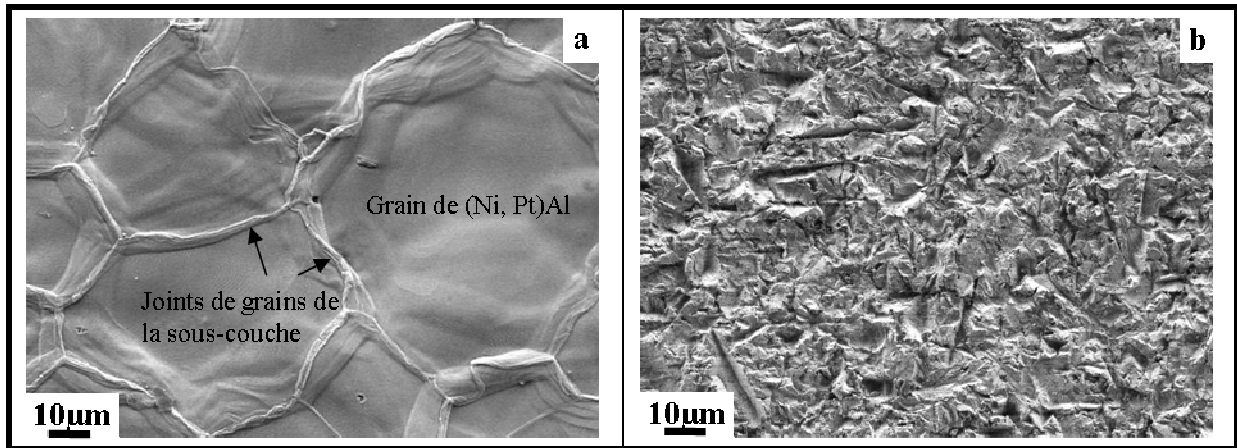


Figure 94 : Micrographies MEB de surface des pions d'AM1 revêtus NiAlPt, (a) brut d'aluminisation et (b) sablé.

A l'état sablé, la valeur du Ra est inférieure à celle des échantillons bruts ( $Ra=0.6\mu\text{m}$ ) et la topologie de surface est très différente. Les joints de grains de la sous-couche ne sont plus visibles. La rugosité est uniquement due à l'impact des particules de corindon lors du sablage (Figure 94b).

## ***IV.1. Etape de pré-oxydation-1h***

### ***IV.1.1. Caractérisation de l'oxyde formé sur les échantillons bruts d'aluminisation***

#### ***IV.1.1.1. Etat de surface***

##### **IV.1.1.1.1. Ecaillage**

Les micrographies MEB de la surface des échantillons à l'issue du traitement de pré-oxydation sont présentées sur la Figure 95. Sur les images en électrons rétrodiffusés, les zones écaillées, où la sous-couche est mise à nue, apparaissent en contraste clair, alors que les zones où l'oxyde est toujours présent, apparaissent en contraste sombre.

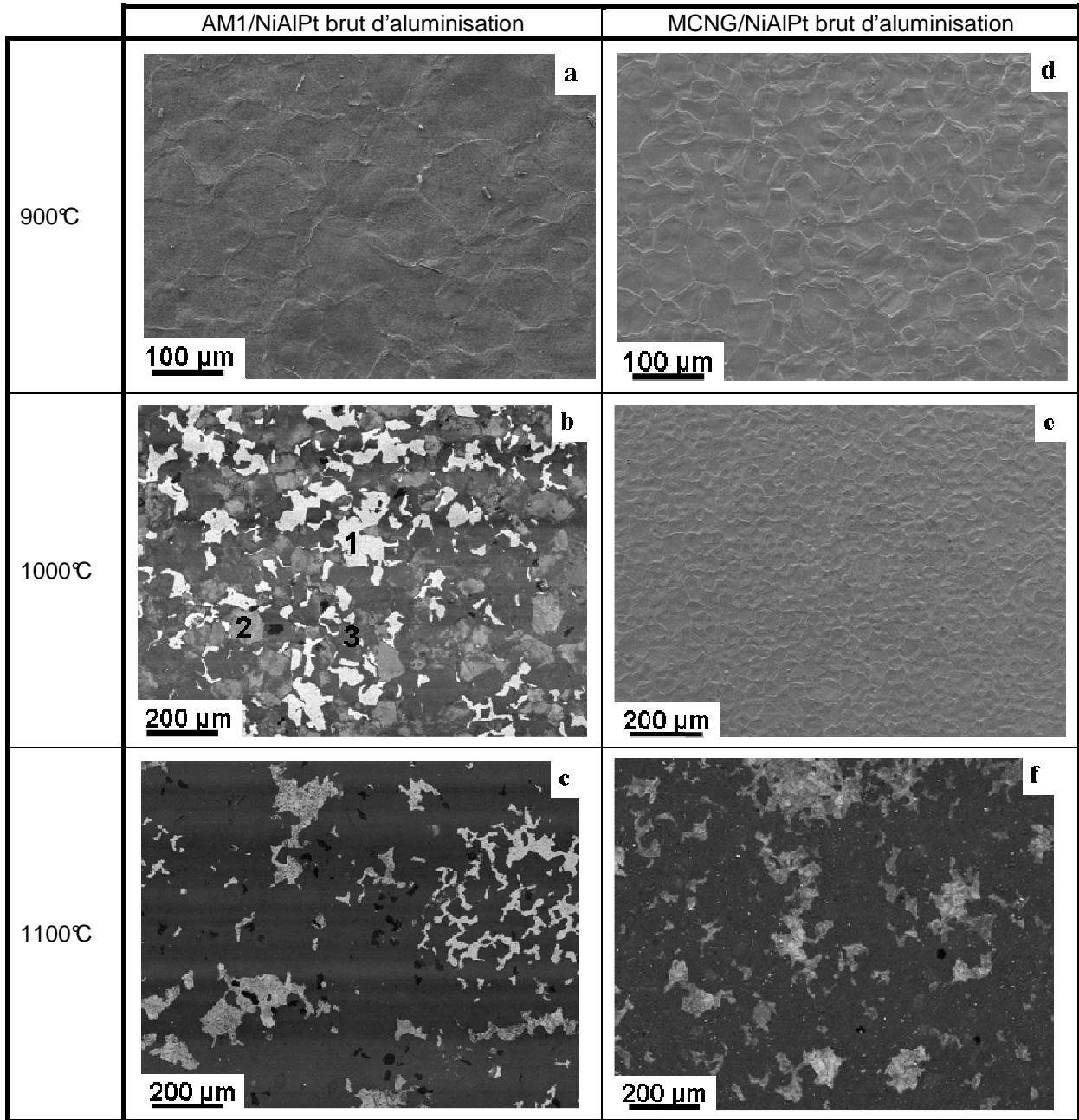


Figure 95 : Micrographies MEB de surface des échantillons bruts après pré-oxydation, (a), (d) et (e) en électrons secondaires, et (b), (c) et (f) en électrons rétrodiffusés. Les zones numérotées sur la micrographie (b) correspondent à : 1-une zone écaillée ; 2- une zone oxydée ; et 3-une zone cloquée.

Les taux d'écaillage déterminés par analyse d'images à partir des micrographies MEB sont rassemblés dans le Tableau 35.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	0	16	14
MCNG/NiAlPt	Brut	0	0	10

Tableau 35 : Taux surfacique d'écaillage en % déterminés par analyse d'images MEB de surface.

Après un traitement à 900°C, ni l'échantillon de su peralliage AM1, ni celui de superalliage MCNG ne sont écaillés (Figure 95a et d).

Après traitement à 1100°C, les deux échantillons, de substrat AM1 et MCNG, sont écaillés à hauteur de 14% et 10%, respectivement (Figure 95c et f). Sur l'échantillon MCNG/NiAlPt traité à 1100°C, la

faible différence de contraste entre les zones écaillées et les zones non écaillées, vraisemblablement due à des phénomènes de ré-oxydation, rend l'analyse d'images délicate. En particulier, les contours des zones écaillées ne sont pas clairement définis, d'où une sous-estimation probable du taux d'écaillage.

Après traitement d'une heure à 1000°C, seul le pion AM1/NiAlPt est écaillé à hauteur de 16%. Sur cet échantillon, des zones plus sombres sont également observées. Elles correspondent à un décollement de la couche d'oxyde mais sans écaillage (Figure 95b- zone 3). Ces zones cloquées n'ont pas été prises en compte dans le calcul du taux d'écaillage. Cependant, le taux de cloquage semble à peu près équivalent au taux d'écaillage.

#### IV.1.1.1.2. Rugosité

Quels que soient la température de pré-oxydation et le superalliage, la rugosité de la surface des échantillons est de l'ordre de 1 µm, comme à l'état de réception, avant traitement de pré-oxydation.

#### IV.1.1.1.3. Morphologie de l'interface oxyde/sous-couche

La surface de la sous-couche, visible sur les échantillons présentant des zones écaillées, révèle des cavités micrométriques (Figure 96).

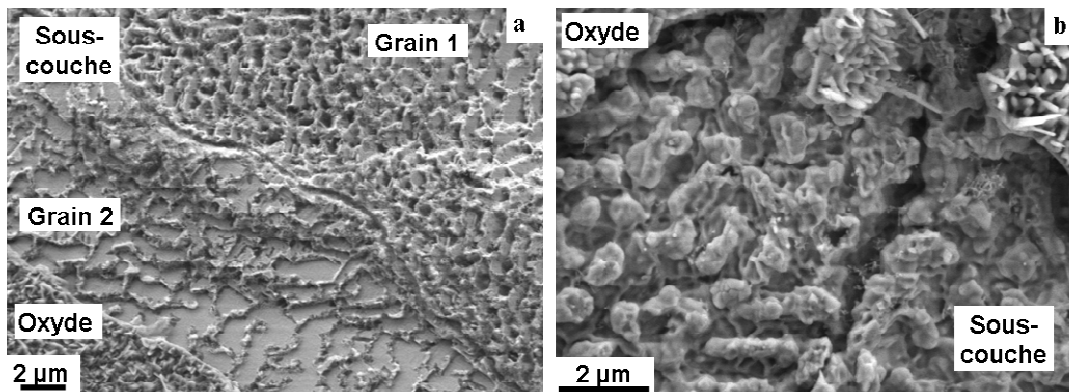


Figure 96 : Micrographies MEB présentant des cavités interfaciales sur les échantillons (a) AM1/NiAlPt brut pré-oxydé à 1000°C et (b) MCNG/NiAlPt brut pré-oxydé à 1100°C . La surface de la sous-couche de l'échantillon de superalliage MCNG présente un aspect granuleux, signe d'une ré-oxydation.

La taille et le taux surfacique des cavités dépendent de l'orientation du grain sous-jacent (Figure 96a). Sur le système MCNG/NiAlPt pré-oxydé à 1100°C, les zones écaillées présentent une morphologie particulière (Figure 96b), signe d'une ré-oxydation et à l'origine de la faible différence de contraste entre les zones oxydées et les zones écaillées (Figure 95f).

#### IV.1.1.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

##### IV.1.1.2.1. Nature de la couche d'oxyde

Des analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées pour déterminer la nature des phases d'oxyde formées à la surface des échantillons (Figure 97).

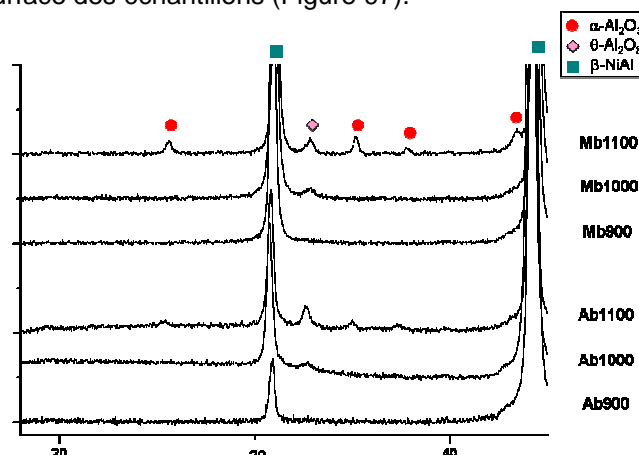


Figure 97 : Diagrammes de DRX des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt d'état de surface brut.

Les diagrammes de DRX montrent l'évolution de la nature de l'oxyde avec la température de pré-oxydation pour les deux superalliages. Aucune phase n'a pu être détectée par DRX sur les échantillons pré-oxydés à 900°C, du fait de la faible épaisseur de la couche d'oxyde. Après une pré-oxydation à 1000°C, seule la phase  $\theta$  est détectée. Sur les échantillons pré-oxydés à 1100°C, les alumines  $\alpha$  et  $\theta$  sont détectées.

#### IV.1.1.2.2. Morphologie de la couche d'oxyde

La Figure 98 présente la surface de la couche d'oxyde formée sur les échantillons bruts selon la température de pré-oxydation.

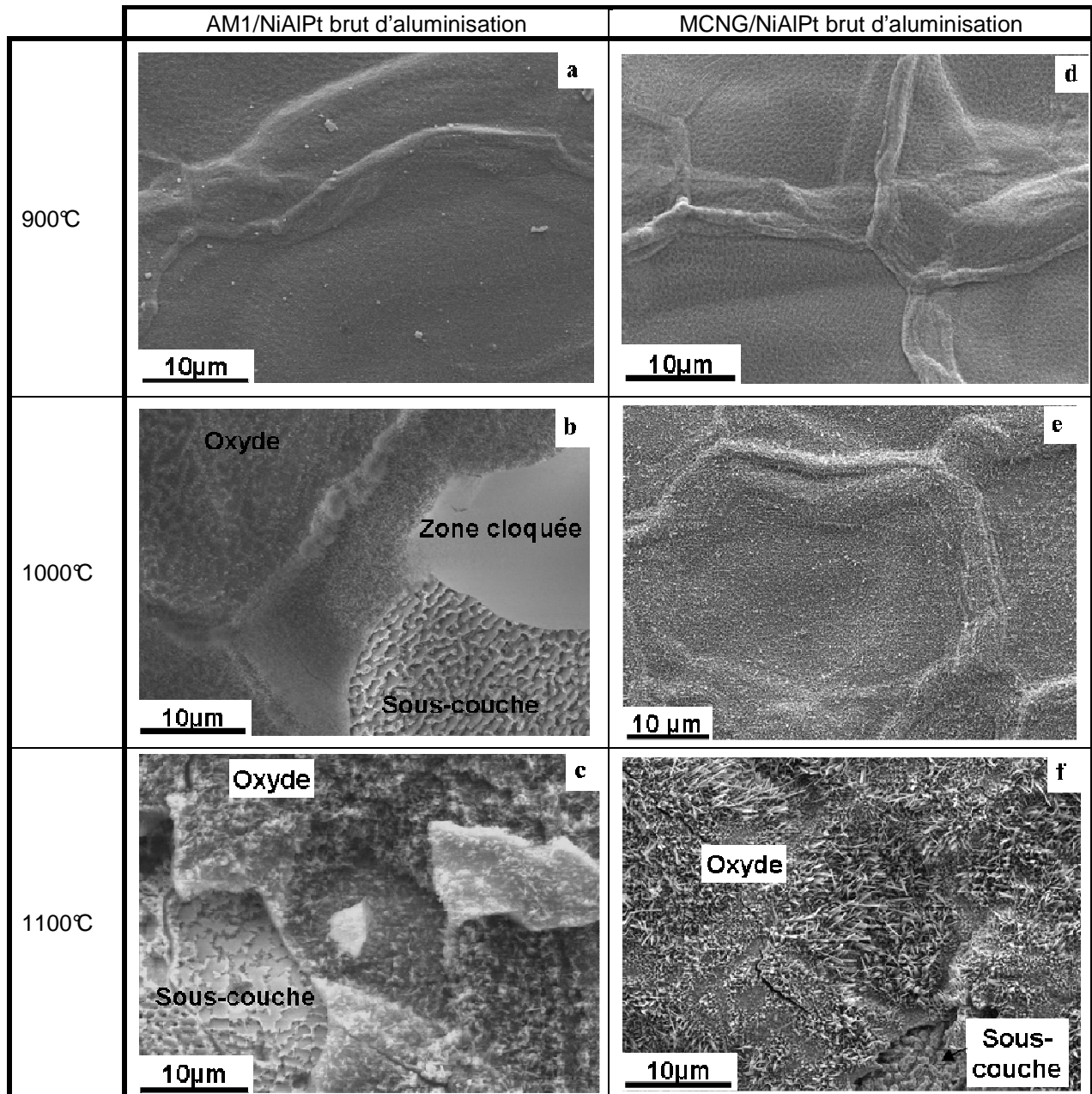


Figure 98: Micrographies MEB de surface, en électrons secondaires, des échantillons à l'état brut d'aluminisation (a), (b), (c) de substrat AM1 pré-oxydés respectivement à 900°C, 1000°C et 1100°C, et (d), (e), (f) de substrat MCNG pré-oxydés respectivement à 900°C, 1000°C et 1100°C.

Après un traitement de pré-oxydation à 900°C, la topologie de surface des échantillons non oxydés est conservée : les joints de grains de la sous-couche sont visibles (Figure 98a et d). Quel que soit le superalliage, l'oxyde est majoritairement constitué de grains très fins, de taille nanométrique (Figure

99a et d), excepté à l'aplomb des joints de grains de la sous-couche où des grains d'oxyde plus gros, de l'ordre du micron, sont observés (Figure 100a).

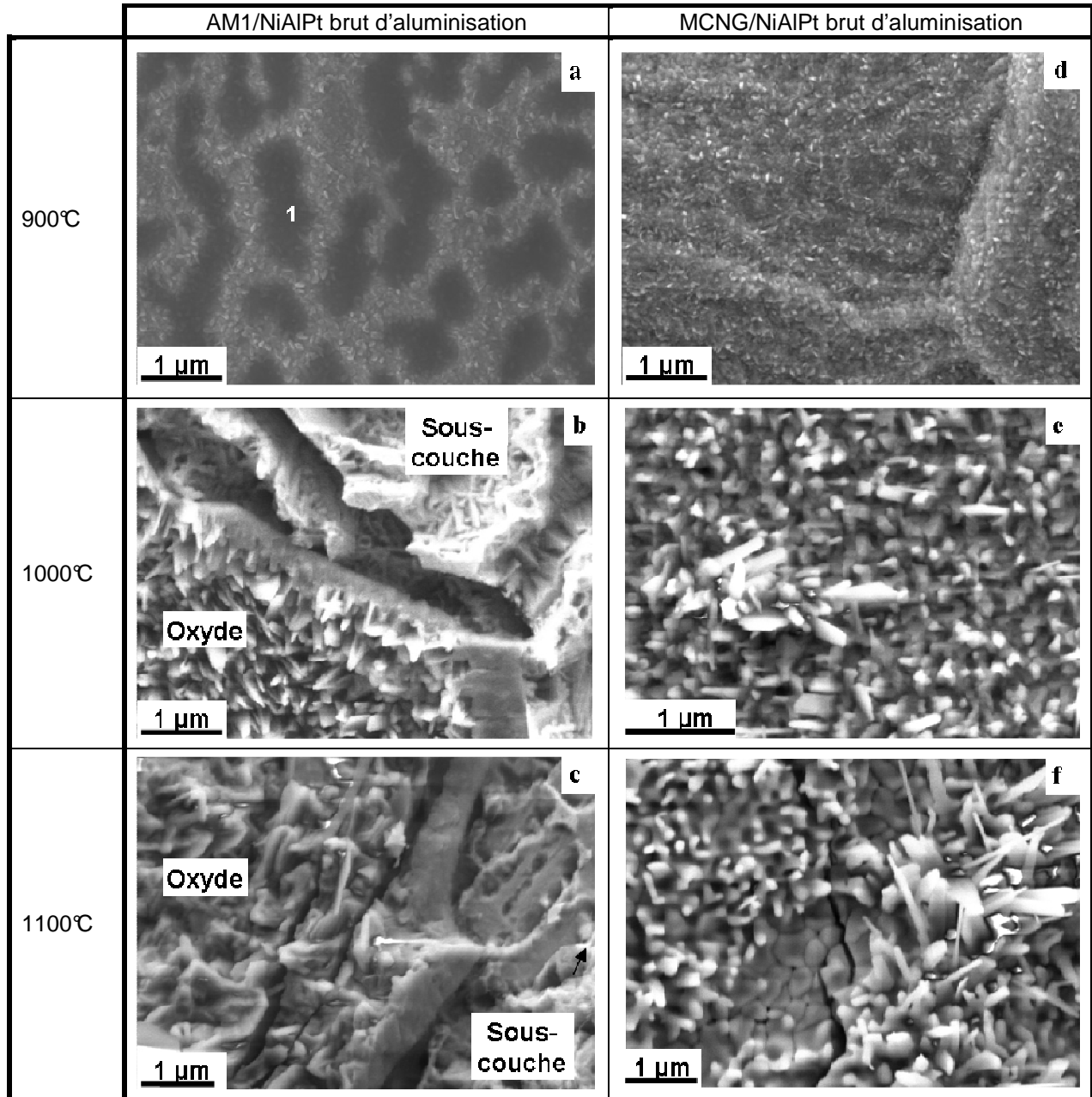


Figure 99 : Micrographies MEB de surface, en électrons secondaires, des échantillons (a), (b) et (c) AM1/NiAlPt bruts traités à 900°C, 1000°C et 1100°C respectivement, e t des échantillons (d), (e) et (f) MCNG/NiAlPt bruts traités à 900°C, 1000°C et 1100°C respectivement. Le mode d'analyse particulier (en électrons secondaires « in-lens ») de la micrographie (a) permet de détecter par transparence la présence de cavités interfaciales (notées 1).

L'utilisation du détecteur d'électrons secondaires in-lens permet d'observer par transparence la présence de cavités interfaciales (Figure 99a et Figure 100a), dont la taille et l'orientation dépendent de l'orientation du grain de sous-couche sous-jacent (Figure 100a).

Les observations MET en coupe confirment la présence de ces cavités interfaciales et montrent l'homogénéité de la couche d'oxyde en épaisseur, estimée à 100 nm quel que soit le superalliage (Figure 100b).



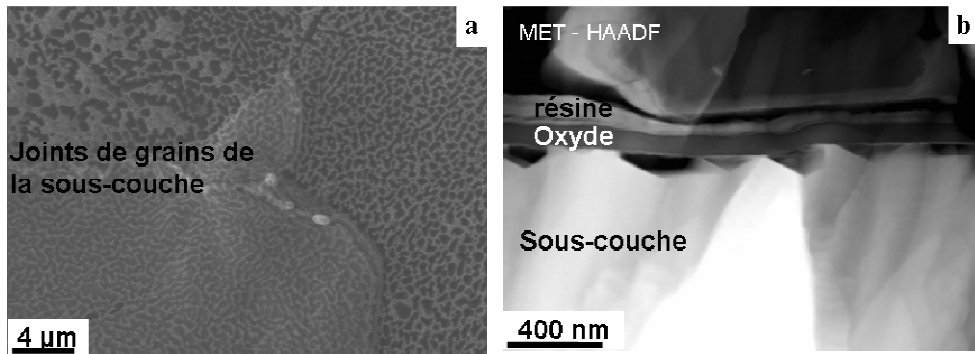


Figure 100 : Micrographies (a) MEB de surface en électrons secondaires (détecteur in-lens) et (b) MET en coupe de l'échantillon AM1/NiAlPt brut pré-oxydé à 900°C. Les différences de contraste de la micrographie (a) mettent en évidence la différence de taille et d'orientation des cavités interfaciales visibles par transparence.

Des analyses MET en haute résolution permettent d'identifier la nature de l'oxyde comme étant principalement de l'alumine  $\gamma$  (Figure 101). L'alumine  $\theta$  est également détectée.

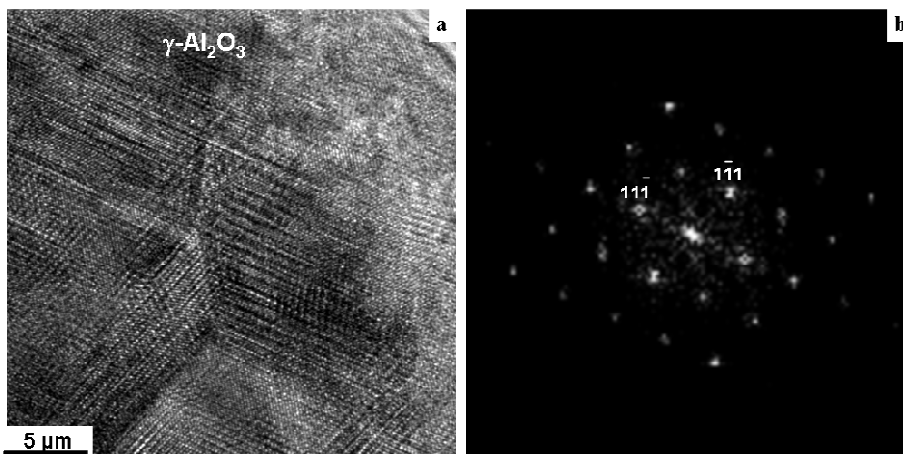


Figure 101 : (a) Micrographie MET en haute résolution de l'oxyde formé sur l'échantillon AM1/NiAlPt brut pré-oxydé à 900°C et (b) transformée de Fourier associée.

Après un traitement de pré-oxydation à 1100°C, quel que soit le superalliage, la topologie de surface de l'état non oxydé est moins visible sur les zones non écaillées (Figure 102a). Les zones écaillées permettent de voir la fractographie de la couche d'oxyde constituée d'une couche interne dense et d'une couche externe composée d'aiguilles et de plaquettes (Figure 99c et Figure 102b). Sur l'échantillon de substrat MCNG, des grains équiaxes sont également visibles en surface (Figure 99f). L'envers d'écaillures retournées montre principalement des zones lisses (Figure 102c et d).

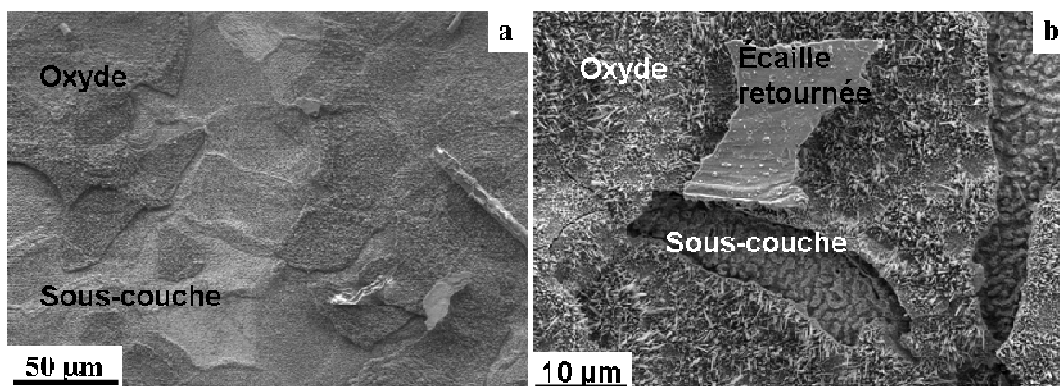


Figure 102 : Micrographies MEB de surface des échantillons (a) AM1/NiAlPt et (b) MCNG/NiAlPt, bruts pré-oxydés à 1100°C.

Les observations MET, effectuées sur l'échantillon de superalliage AM1, mettent en évidence la structure multicouche de la couche d'oxyde, d'environ 500 nm d'épaisseur et la présence de cavités

interfaciales. Des analyses en haute résolution permettent d'identifier les aiguilles externes comme étant de l'alumine  $\theta$  (Figure 103).

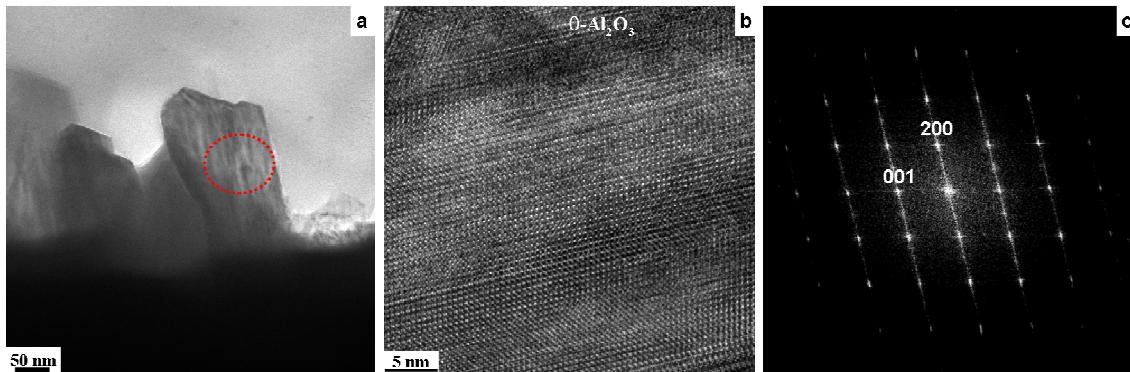


Figure 103 : (a) Micrographie MET des aiguilles d'oxyde présentes en surface de la couche formée sur l'échantillon AM1/NiAlPt pré-oxydé à 1100°C et (b) cliché en haute résolution et (c) transformée de Fourier associée.

La couche interne est composée d'un mélange d'alumines  $\gamma$  et  $\theta$  (Figure 104a et c). A certains endroits, une couche interne supplémentaire semble avoir crû depuis la surface initiale de la sous-couche, matérialisée par une ligne pointillée sur la Figure 104b. Il s'agit vraisemblablement de l'alumine  $\alpha$  détectée en DRX.

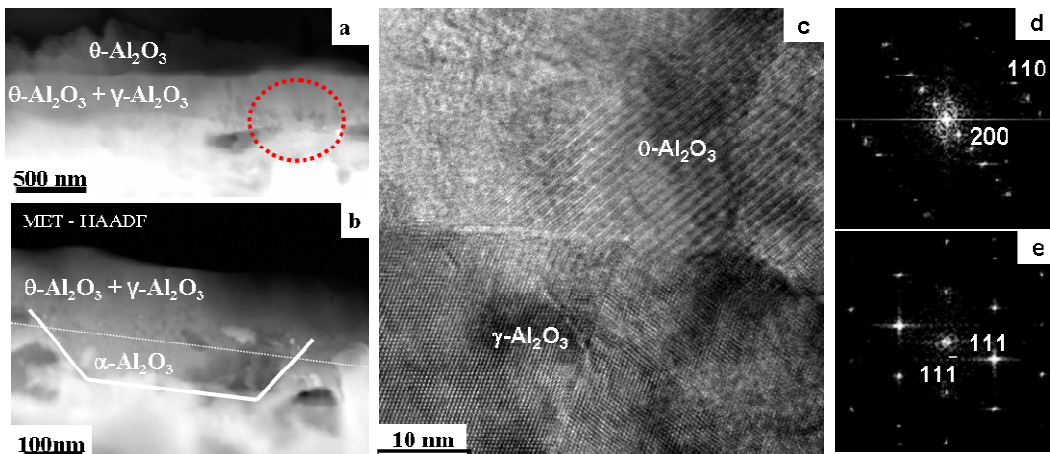


Figure 104 : (a) et (b) Micrographies MET de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon AM1/NiAlPt pré-oxydé à 1100°C. Sur la micrographie (b) seule la couche interne est visible, les aiguilles de la couche externe ne sont pas visibles. La ligne en pointillés marque la surface initiale de la sous-couche. La micrographie (c) en haute résolution correspond à l'analyse de la zone entourée de la micrographie (a) (avec (d) et (e) les transformées de Fourier correspondantes).

Pour le système MCNG/NiAlPt, une seule couche interne, composée de grains d'alumine  $\alpha$  et  $\gamma$  existe et a pu être identifiée (Figure 105).

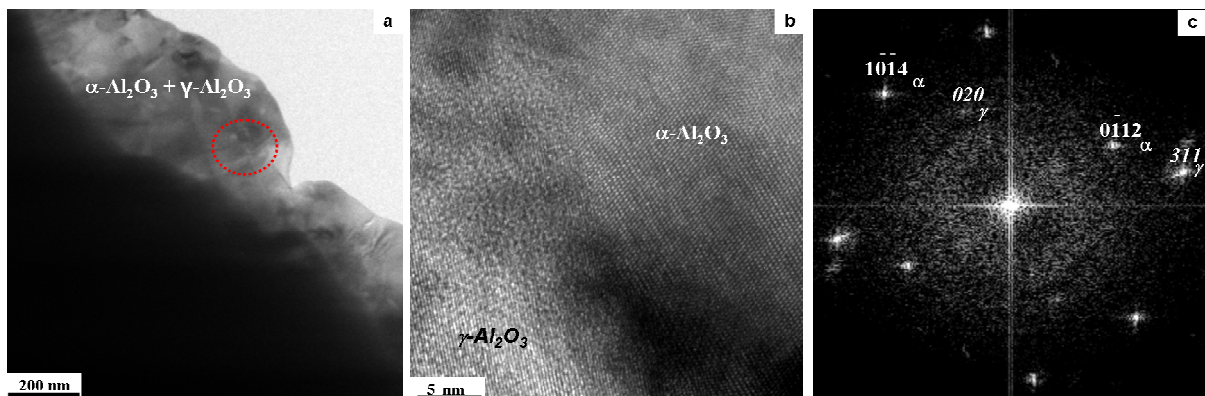


Figure 105 : (a) Micrographie MET de la couche interne de l'oxyde formée sur le système MCNG/NiAlPt pré-oxydé à 1100°C et (b) micrographie en haute résolution associée (et (c) transformée de Fourier correspondante).

Après un traitement à 1000°C, la couche d'oxyde présente une morphologie intermédiaire entre celles observées à 900°C et 1100°C. La topologie de surface de l'échantillon brut est conservée quel que soit le superalliage. L'utilisation du mode « in-lens » en MEB permet de mettre en évidence la différence d'épaisseur de l'oxyde formé selon l'orientation du grain de la sous-couche sous-jacent (Figure 106b).

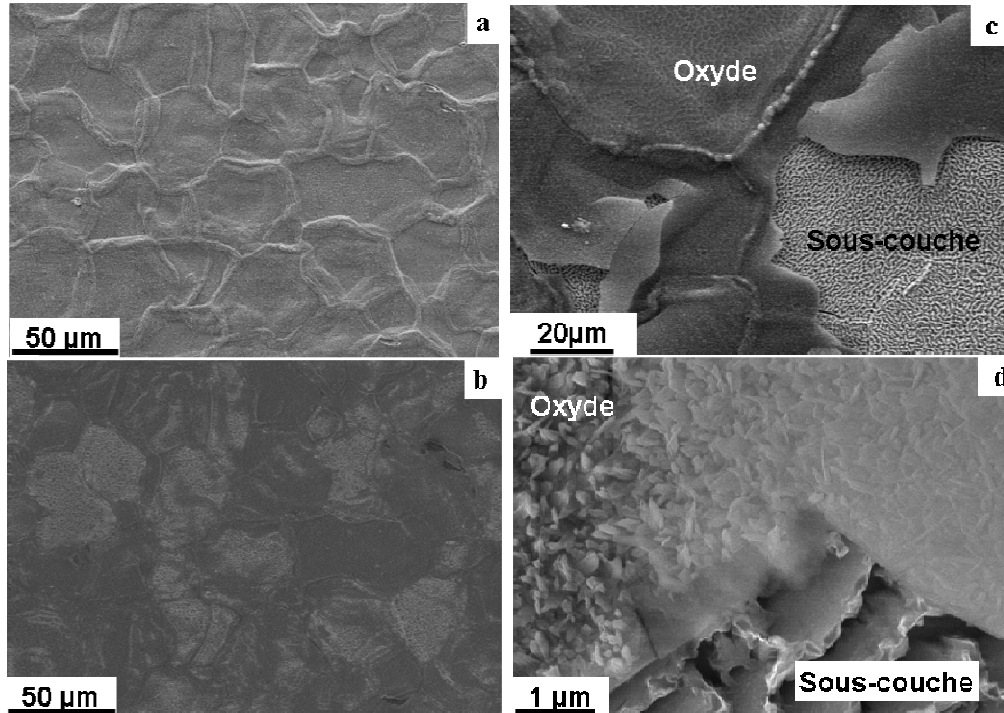


Figure 106 : Micrographies MEB de surface de l'échantillon MCNG/NiAlPt pré-oxydé à 1000°C (a) en électrons secondaires et (b) en électrons secondaires in-lens. (c) et (d) Micrographies MEB de surface de l'échantillon AM1/NiAlPt pré-oxydé à 1000°C en électrons secondaires

La surface de la couche d'oxyde est composée d'aiguilles (Figure 99b et e). Au niveau des joints de grains de l'aluminium, des grains d'oxyde équiaxes, beaucoup plus gros sont observés (Figure 106c). Sur l'échantillon AM1/NiAlPt, le seul étant écaillé à cette température, une couche dense interne est visible sous les aiguilles de surface. La présence de cavités interfaciales est également détectée (Figure 106d).

Le Tableau 36 rassemble l'ensemble des caractéristiques des couches d'oxydes formées sur les systèmes bruts après pré-oxydation.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt brut	Ecaillage (%)	0	16	14
	Morphologie	Petits grains (quelques nm)	Couche duplex : - aiguilles (~ 100 nm) - couche interne dense	Couche duplex : - aiguilles (~ 100 nm) - couche interne dense (~ 200 nm)
	Epaisseur (nm)	100	-	500
	Nature cristalline	$\gamma, \theta$	$\theta$	$\alpha / \theta + \gamma / \theta$
MCNG/NiAlPt brut	Ecaillage (%)	0	0	10
	Morphologie	Petits grains (quelques nm)	Aiguilles en surface (~ 100 nm)	Couche duplex : - aiguilles (~ 100 nm) - grains équiaxes (~ 200 nm)
	Epaisseur (nm)	100	-	500
	Nature cristalline	$\theta, \gamma$	$\theta$	$\alpha + \gamma / \theta$

Tableau 36 : Bilan des caractérisations effectuées sur les échantillons bruts pré-oxydés. Les phases d'oxyde majoritairement observées sont indiquées en gras.

## IV.1.2. Caractérisation de l'oxyde formé sur les échantillons sablés

### IV.1.2.1. Etat de surface

#### IV.1.2.1.1. Ecaillage

Aucun écaillage n'a lieu sur les échantillons sablés après une heure de traitement thermique quels que soient la température et le superalliage (Figure 107).

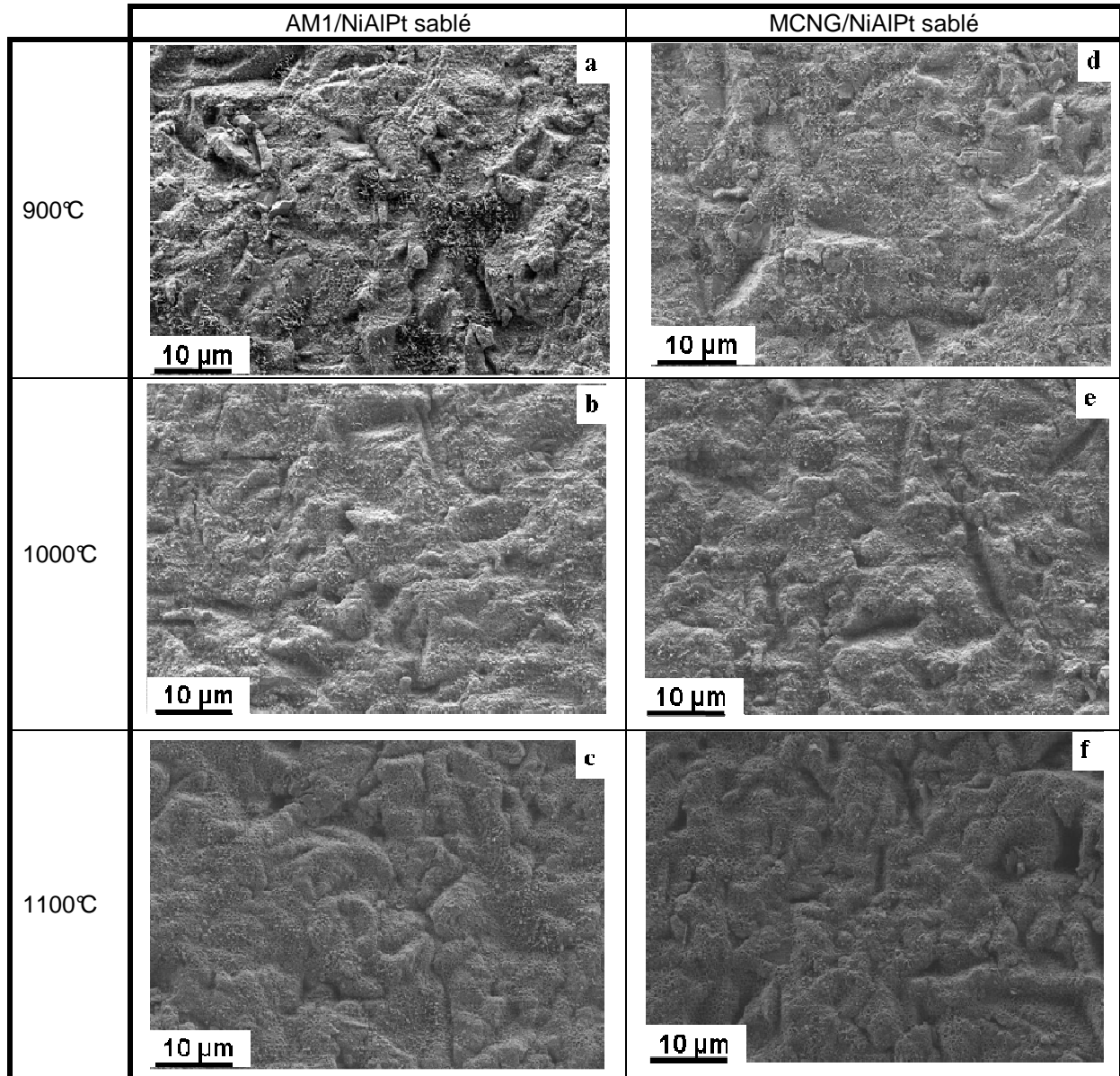


Figure 107 : Micrographies MEB de surface en électrons secondaires des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sablés pré-oxydés à 900°C, 1000°C et 1100°C.

#### IV.1.2.1.2. Rugosité

Le traitement de pré-oxydation ne modifie pas la topologie de surface des échantillons sablés. Les valeurs de  $R_a$  des échantillons pré-oxydés (autour de 0,8 µm pour les échantillons de substrat MCNG et 1 µm pour les échantillons de substrat AM1) sont du même ordre de grandeur que celles des échantillons non oxydés (0,6 µm).

#### IV.1.2.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

##### IV.1.2.2.1. Nature de l'oxyde

Des analyses en DRX ont été effectuées pour déterminer la structure cristalline de la couche d'oxyde formée.

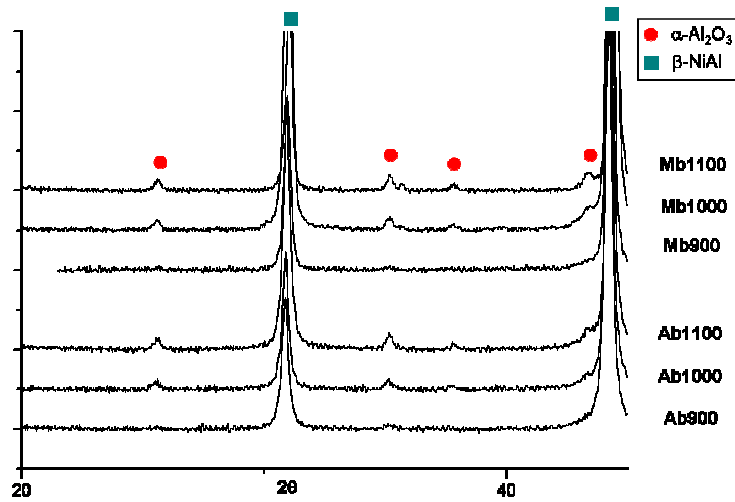


Figure 108 : Spectres DRX des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt d'état de surface sablé.

Quels que soient le superalliage et la température de pré-oxydation, seule la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est détectée en DRX.

##### IV.1.2.2.2. Morphologie de la couche d'oxyde

Après un traitement à 900°C, quel que soit le super alliage, la topologie de surface est proche de celle de l'état de réception (Figure 94b et Figure 107a et d). Par contre, la surface de la couche d'oxyde a une morphologie hétérogène : certaines zones présentent à leur surface des aiguilles, tandis que d'autres semblent constituées uniquement de grains équiaxes (Figure 109a et d).

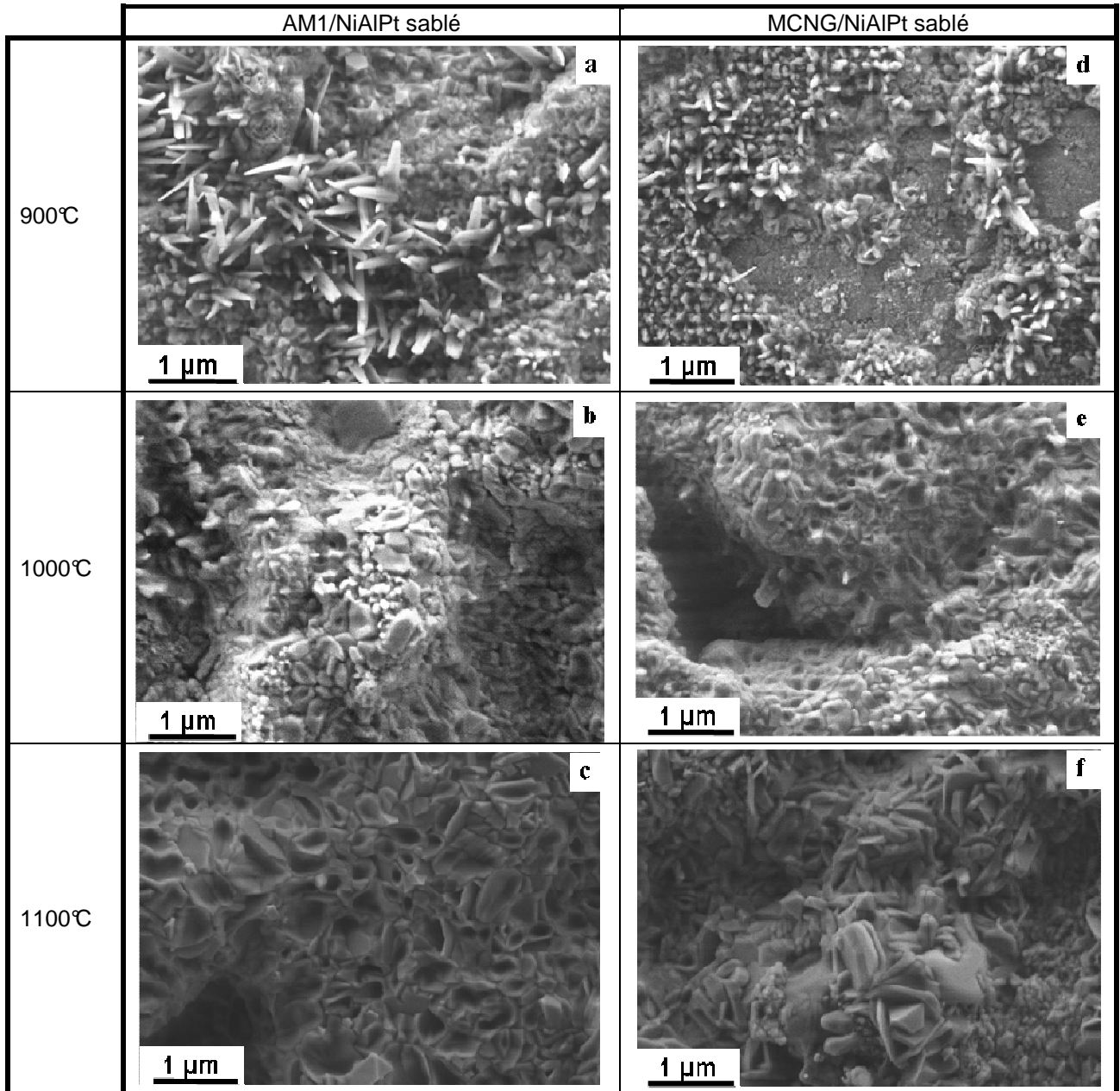


Figure 109 : Micrographies MEB de surface, en électrons secondaires, des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sablés pré-oxydés à 900°C, 1000°C et 1100°C.

Des observations MET ont permis de mesurer l'épaisseur de la couche d'oxyde (de 100 à 200 nm) et des analyses en haute résolution ont permis d'identifier la présence des phases  $\alpha$  et  $\theta$ .

Après un traitement à 1100°C, la topologie de surface présente un aspect plus lisse et émoussé qu'à l'état de réception (Figure 94b et Figure 107c et f). Quel que soit le superalliage, la surface de l'oxyde est alors composée d'une couche dense de grains contenant des pores intragranulaires (Figure 109c). Des plaquettes sont également visibles en surface (Figure 109f).

Les analyses MET permettent de révéler la présence de la forme  $\theta$  de l'alumine en plus de la forme stable  $\alpha$  déjà détectée en DRX (Figure 110).

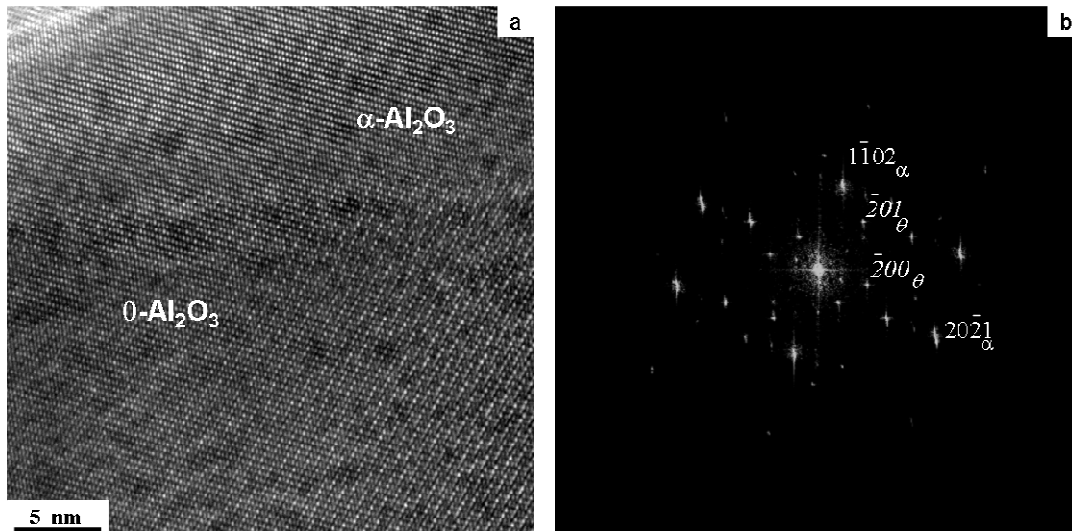


Figure 110 : Micrographies MET en haute résolution (a) de l'échantillon AM1/NiAlPt sablé et (b) de l'échantillon MCNG/NiAlPt sablé, pré-oxydé à 1100°C.

Après un traitement à 1000°C, la couche d'oxyde a une morphologie intermédiaire. Quel que soit le superalliage, des grains d'oxyde équiaxes et/ou des plaquettes sont observés en surface (Figure 109b et e).

L'ensemble des résultats concernant les échantillons sablés est reporté dans le Tableau 37.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/ NiAlPt sablé	Morphologie	- aiguilles - grains équiaxes (200 nm)	- aiguilles - grains à porosité interne (400nm)	- grains à porosité interne (500 nm) - plaquettes
	Épaisseur (nm)	100-200	-	-
	Nature cristalline	$\theta, \alpha$	$\alpha$	$\alpha, \theta$
MCNG/ NiAlPt sablé	Morphologie	- aiguilles - grains compacts (100 nm)	- grains à porosité interne (300 nm) - plaquettes	- grains à porosité interne (400 nm) - plaquettes
	Épaisseur (nm)	100-200	-	-
	Nature cristalline	$\theta, \alpha$	$\alpha$	$\alpha, \theta$

Tableau 37 : Bilan des observations effectuées sur les échantillons d'AM1/NiAlPt et de MCNG/NiAlPt sablés pré-oxydés à 900°C, 1000°C et 1100°C. Les épaisseurs des couches d'oxyde n'ont pas pu être déterminées sur les échantillons pré-oxydés à 1000°C et 1100°C (notées -) pour les raisons évoquées au chapitre 1. Les phases d'oxydes notées en gras sont les phases majoritaires de la couche d'oxyde.

### IV.1.3. La sous-couche des échantillons bruts et sablés

Dans cette partie, seule la zone externe de la sous-couche est décrite.

Comme dans le cas de l'étude de vieillissement, une partie des données est reportée en annexe.

#### IV.1.3.1. Systèmes AM1/NiAlPt bruts et sablés

Quels que soient la température de pré-oxydation et l'état de surface, l'épaisseur de la zone externe de la sous-couche est de l'ordre de 33  $\mu\text{m}$ , comme à l'état de réception. Aucune évolution de l'épaisseur n'est mise en évidence, ni avec l'état de surface ni avec la température de pré-oxydation.

Quels que soient la température de pré-oxydation et l'état de surface, la zone externe est composée d'une matrice  $\beta$ -NiAlPt, comme à l'état de réception (Figure 111) et de précipités de Cr (Figure 112).

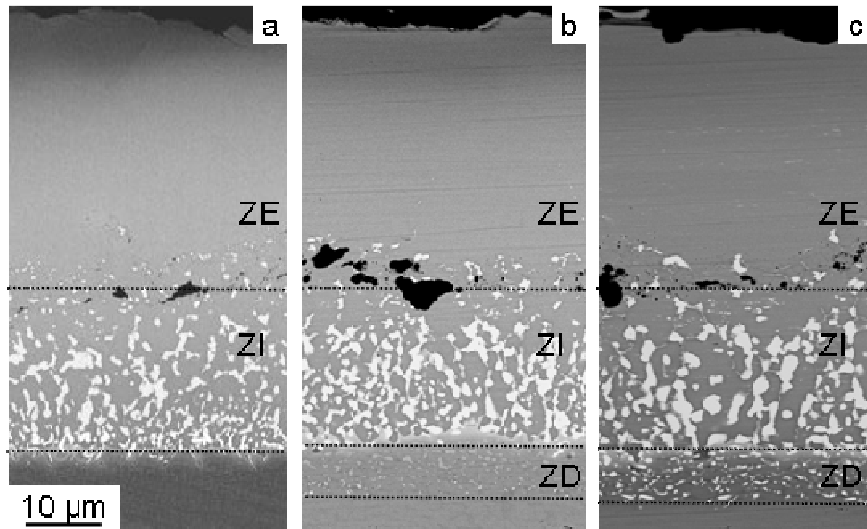


Figure 111 : Micrographies MEB en coupe en électrons rétrodiffusés des échantillons AM1/NiAlPt (a) sablé non oxydé (état de réception), (b) brut pré-oxydé 1h à 1100°C et (c) sablé pré-oxydé 1h à 1100°C.

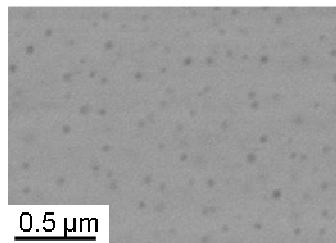


Figure 112 : Micrographie MEB de la ZE de l'échantillon AM1/NiAlPt brut pré-oxydé 1h à 1100°C montrant des précipités de Cr.

Après 1 h de traitement, la zone externe présente un gradient de composition entre sa surface et l'interface ZE/ZI (Figure 113), comme à l'état de réception (cf. Chapitre I.).

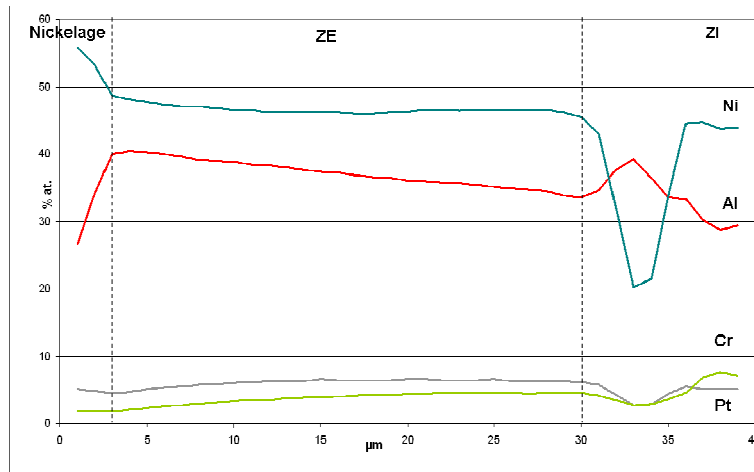


Figure 113 : Profils de concentration (%at.) dans la ZE de l'échantillon AM1/NiAlPt sablé pré-oxydé à 1000°C.

Les concentrations moyennes dans la sous-couche ont été déterminées ainsi que la variation de concentration dans la zone externe (Tableau 38).



			Al	Ni	Pt	Cr
AM1/NiAlPt	Brut	900 °C	41 (8)	41 (3)	7 (3)	3 (2)
AM1/NiAlPt	Brut	1000 °C	40 (5)	42 (1)	6 (1)	5 (2)
AM1/NiAlPt	Brut	1100 °C	39 (7)	43 (2)	5 (1)	4 (2)
AM1/NiAlPt	Sablé	900 °C	40 (6)	46 (1,5)	6 (1)	3 (1)
AM1/NiAlPt	Sablé	1000 °C	37 (4)	46 (1)	6 (1)	4 (1)
AM1/NiAlPt	Sablé	1100 °C	37 (4)	47 (2)	6 (0,5)	4 (1)

Tableau 38: Teneurs moyennes en éléments principaux (% at.) et variation dans la ZE (entre parenthèses) obtenues grâce à des profils traversant la ZE effectués par microsonde de Castaing.

La teneur moyenne en aluminium diminue avec la température de traitement.

Avec le sablage, la concentration en aluminium est inférieure dans la zone externe et celle en nickel est supérieure par rapport aux systèmes bruts.

Le Tableau 39 présente l'évolution du paramètre de maille de la phase  $\beta$  en fonction de la température de pré-oxydation pour les systèmes bruts et sablés, déterminé par DRX.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	-	2.900	2.892
AM1/NiAlPt	Sablé	2.898	2.896	2.895

Tableau 39 : Paramètres de maille (Å) calculés à partir de diagrammes de DRX.

Le paramètre de maille diminue de 2.900Å à 2.892Å, pour les échantillons bruts et de 2.898Å à 2.895 Å pour les échantillons sablés avec l'augmentation de la température de pré-oxydation. Cette diminution peut être reliée à la diminution du rapport Al/Ni (Tableau 40).

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	1	0,95	0,90
AM1/NiAlPt	Sablé	0,87	0,80	0,79

Tableau 40 : Rapport Al/Ni déterminé à partir des valeurs moyennes des concentrations mesurées par pointés WDS.

Cette tendance est cohérente avec l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde observée avec la température de pré-oxydation.

#### IV.1.3.2. Systèmes MCNG/NiAlPt bruts et sablés

Quels que soient la température de pré-oxydation et l'état de surface des échantillons, la zone externe a une épaisseur de 37  $\mu\text{m}$ .

La zone externe reste entièrement  $\beta$  (Figure 114). Aucun précipité de Cr n'est détecté.

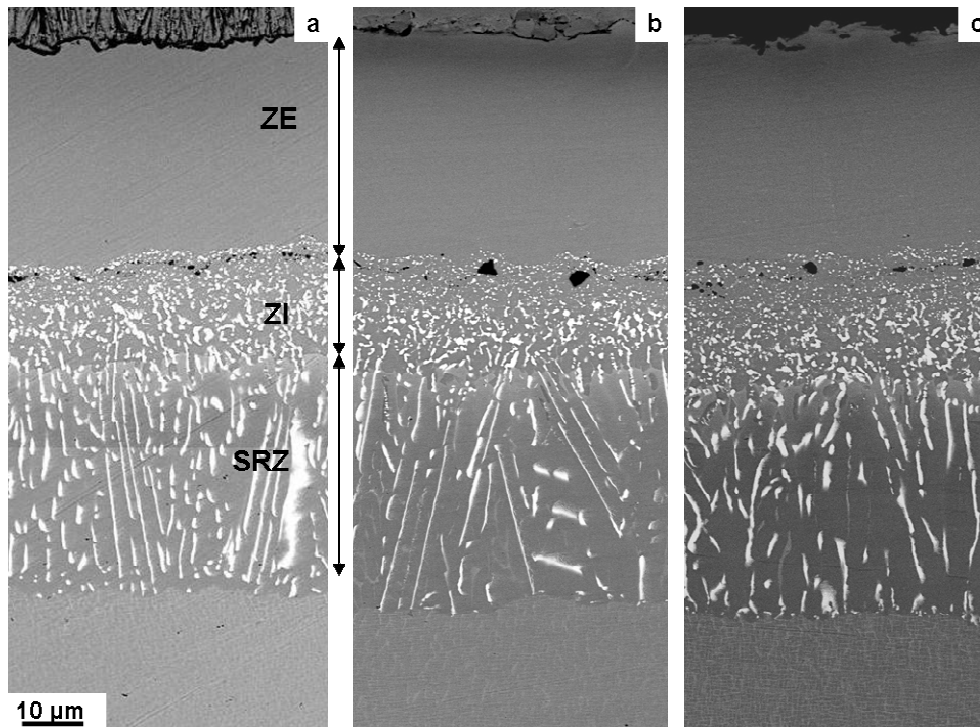


Figure 114 : Micrographies MEB en coupe en électrons rétrodiffusés des échantillons MCNG/NiAlPt (a) à l'état de réception, (b) brut d'aluminisation et pré-oxydé 1 h à 900°C et (c) sablé et pré-oxydé 1 h à 900 °C.

Un gradient de composition est encore présent dans la zone externe après 1 h de traitement (Figure 115).

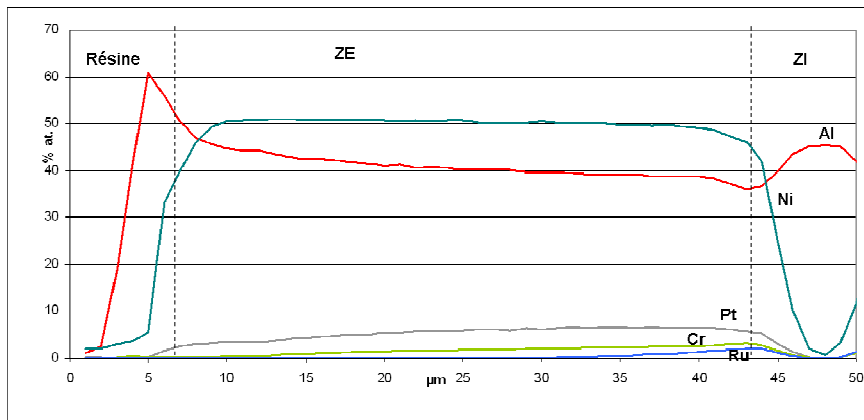


Figure 115 : Profils de concentrations (%at.) de l'échantillon MCNG/NiAlPt sablé pré-oxydé à 1000°C.

En particulier, la Figure 115 montre un enrichissement en aluminium en surface de la zone externe ainsi qu'un appauvrissement en Pt, Cr et Ru.

La composition moyenne de la zone externe est calculée pour chaque échantillon (Tableau 41).

			Al	Ni	Pt	Cr	Ru
MCNG/NiAlPt	Brut	900°C	43 (7)	46 (4)	6 (1)	2 (1)	<1
MCNG/NiAlPt	Brut	1000°C	45 (5)	47 (2)	5 (3)	2 (2)	<1
MCNG/NiAlPt	Brut	1100°C	40 (3)	52 (2)	5 (1)	2 (1)	<1
MCNG/NiAlPt	Sablé	900°C	43 (4)	52 (5)	5 (1)	1.5 (1)	<1
MCNG/NiAlPt	Sablé	1000°C	40 (3)	51 (1)	6 (1)	2 (1)	<1
MCNG/NiAlPt	Sablé	1100°C	40 (2)	52 (2)	5 (1)	2 (1)	<1

Tableau 41 : Teneurs moyennes en éléments principaux (%at) et variation dans la ZE (entre parenthèses) obtenues grâce à des profils traversant la ZE effectués par microsonde de Castaing.

Aucune tendance n'apparaît quels que soient la température de traitement et l'état de surface.

Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  diminue de 2.898 Å à 2,886 Å pour un système brut d'aluminisation et de 2.894 Å à 2.887 Å pour un système sablé avec l'augmentation de la température (Tableau 42).

		900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	Brut	2.898	2.891	2.886
MCNG/NiAlPt	Sablé	2.894	2.892	2.887

Tableau 42 : Paramètres de maille (Å) calculés à partir des diagrammes de DRX.

La diminution du paramètre de maille de la phase  $\beta$  peut être globalement reliée à une diminution du rapport Al/Ni (Tableau 43).

		900 °C	1000 °C	1100 °C
MCNG/NiAlPt	Brut	0.94	0.96	0.77
MCNG/NiAlPt	Sablé	0.87	0.78	0.77

Tableau 43 : Rapport Al/Ni déterminé à partir des valeurs moyennes des concentrations mesurées par pointés WDS.

Sur les systèmes MCNG/NiAlPt, aucune tendance sur l'évolution de la concentration de la zone externe en fonction de l'état de surface n'apparaît.

En résumé, quel que soit le superalliage, il y a peu d'effet de la température et de l'état de surface sur la morphologie de la sous-couche. Les principales différences observées sur les échantillons pré-oxydés proviennent de la nature du superalliage. Ainsi, la sous-couche du système MCNG /NiAlPt présente des teneurs plus élevées en Al (de 1 à 3%at.) et en Ni (de 5 à 7 %at.) et plus faibles en Cr (de 1 à 3 %at.) comparées au système AM1/NiAlPt. Ceci est en accord avec les compositions des deux superalliage (en considérant le procédé d'aluminisation identique).

#### IV.1.4. Synthèse de la pré-oxydation

Un traitement de pré-oxydation d'une heure à différentes températures (900°C, 1000°C et 1100°C) a été réalisé sur des échantillons de substrat AM1 ou MCNG revêtus NiAlPt bruts d'aluminisation ou sablés, pour permettre la formation de différents types d'oxyde.

Le Tableau 44 dresse le bilan des phases d'oxydes détectées sur les différents échantillons.

	900°C	1100°C
AM1/NiAlPt brut	$\theta + \gamma$	$\theta + \alpha + \gamma$
AM1/NiAlPt sablé	$\theta + \alpha$	$\alpha + \theta$
MCNG/NiAlPt brut	$\theta + \gamma$	$\theta + \alpha$
MCNG/NiAlPt sablé	$\alpha + \theta$	$\alpha$

Tableau 44 : Bilan sur la nature de la couche d'oxyde formée à l'issu des traitements de pré-oxydation. Les phases notées en gras correspondent aux phases majoritairement détectées.

Après pré-oxydation, il apparaît que :

-l'augmentation de la température favorise la formation d'alumine  $\alpha$  et la croissance de la couche d'oxyde. En lien avec la croissance de la couche d'oxyde, le rapport Al/Ni diminue ainsi que le paramètre de maille de la phase  $\beta$ , principale phase de la zone externe de la sous-couche.

-le sablage favorise la formation de l'alumine stable  $\alpha$ . La morphologie de la couche d'oxyde en surface indique que la transformation des phases métastables en phase  $\alpha$  commence. Cependant

aucune différence en termes d'épaisseur n'est mise en évidence. La zone externe de la sous-couche des systèmes sablés présente une concentration supérieure en Ni, signe de phénomènes diffusifs plus avancés par rapport aux systèmes bruts.

*Quelles vont être les conséquences de l'étape de pré-oxydation sur les évolutions du système au cours d'un traitement de vieillissement ? En effet, en service, l'oxyde continue de croître et d'évoluer. En particulier, les alumines de transition formées dans les premiers stades de l'oxydation vont se transformer en alumine stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La structure cristalline ainsi que la morphologie de l'oxyde initial peuvent-elles avoir une influence sur l'évolution de la couche en cours d'oxydation et donc sur sa morphologie et sa résistance à l'écaillage ? Des traitements thermiques de vieillissement isotherme ont donc été réalisés pendant 1000 h à 1100°C pour voir l'influence des premiers stades d'oxydation sur l'adhérence à plus long terme.*

## **IV.2. Vieillissement isotherme de 1000h à 1100°C de s échantillons pré-oxydés**

Afin d'étudier l'influence du type d'alumine formée durant les premiers stades d'oxydation sur l'adhérence à long terme du système, les échantillons précédemment pré-oxydés sont soumis à un traitement isotherme de vieillissement à 1100°C pendant 1000h. Le critère retenu pour évaluer l'adhérence, est le taux surfacique d'écaillage déterminé par analyse d'images MEB, selon la méthode décrite au chapitre I. Matériaux et Méthodes. Comme défini au chapitre III., un taux d'écaillage de 30% a été retenu comme seuil critique.

### **IV.2.1. Caractérisation de l'oxyde des échantillons bruts d'aluminisation**

#### IV.2.1.1. Etat de surface et écaillage

##### **IV.2.1.1.1. Ecaillage**

La Figure 116 rassemble les micrographies MEB de surface des échantillons bruts d'aluminisation après vieillissement.

Les taux d'écaillage, déterminés par analyse d'images, varient entre 8 et 18 % (Tableau 45).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	8	10	18
MCNG/NiAlPt	Brut	17	10	14

Tableau 45 : Taux surfacique d'écaillage (en %) calculé par analyse d'images à partir de micrographies MEB de surface

Tous les échantillons ont un taux d'écaillage du même ordre de grandeur et inférieur à la valeur critique de 30%. (Tableau 45). L'écaillage se produit le plus souvent sur les parties convexes de la couche, très rugueuse (Figure 116).

Des mesures de Ra indiquent que la rugosité est plus forte sur les systèmes AM1/NiAlPt (5  $\mu\text{m}$  en moyenne) que sur les systèmes MCNG/NiAlPt (3  $\mu\text{m}$  en moyenne).

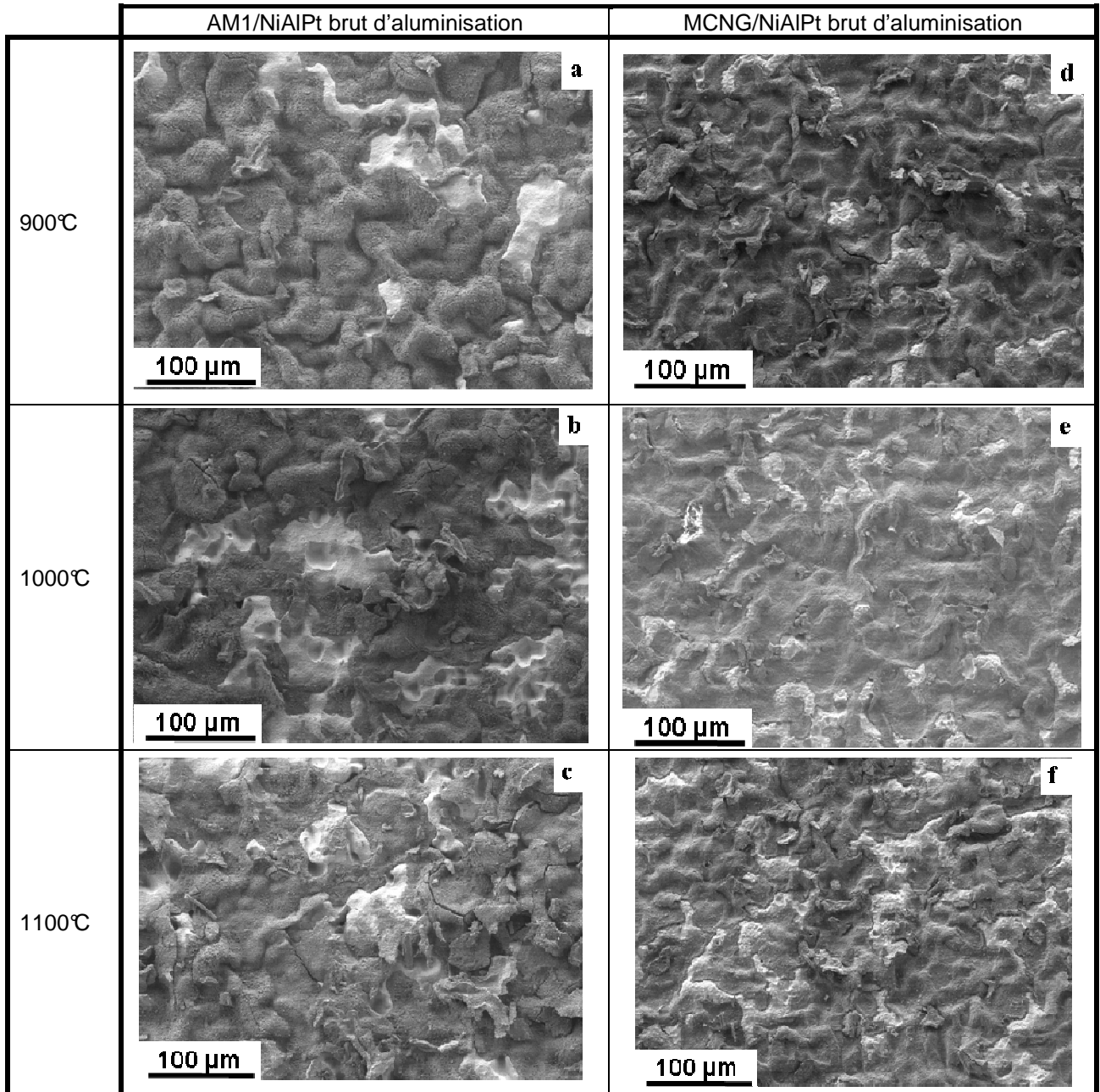


Figure 116 : Micrographies MEB de surface des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt bruts pré-oxydés à 900°C, 1000°C et 1100°C, et vieillis 1000h à 1100°C.

#### IV.2.1.1.2. Morphologie de l'interface oxyde/sous-couche

Les zones écaillées et fissurées permettent de voir la sous-couche mise à nue. La surface de la sous-couche est principalement constituée d'empreintes de grains. Des cavités sont aussi présentes mais, du fait de la rugosité de l'interface, elles sont difficilement quantifiables en termes de taille et de taux surfacique.

#### IV.2.1.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

##### IV.2.1.2.1. Nature de la couche d'oxyde

Les analyses par DRX montrent que la couche d'oxyde est principalement constituée d'alumine  $\alpha$  (Figure 117).

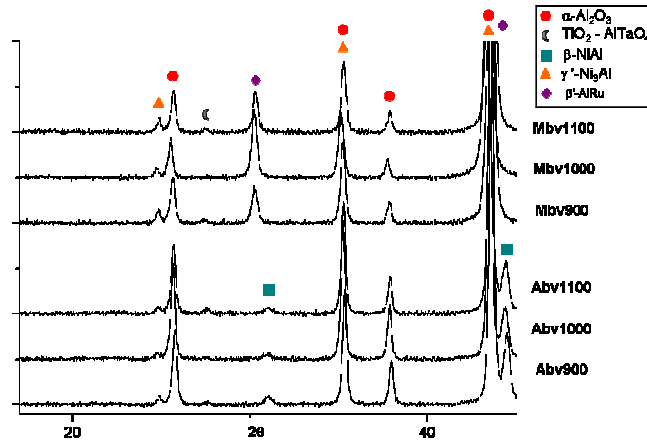


Figure 117 : Diagrammes de DRX des échantillons bruts pré-oxydés et vieillis.

Une raie supplémentaire de faible intensité est détectée sur les deux systèmes, à  $2\theta = 27^\circ$ . Elle ne correspond à aucune des phases d'alumine mais peut correspondre à des oxydes de type  $TiO_2$  ou  $AlTaO_4$ .

#### IV.2.1.2.2. Morphologie de surface

La Figure 118 présente la morphologie de surface des échantillons à l'état brut d'aluminisation après vieillissement.

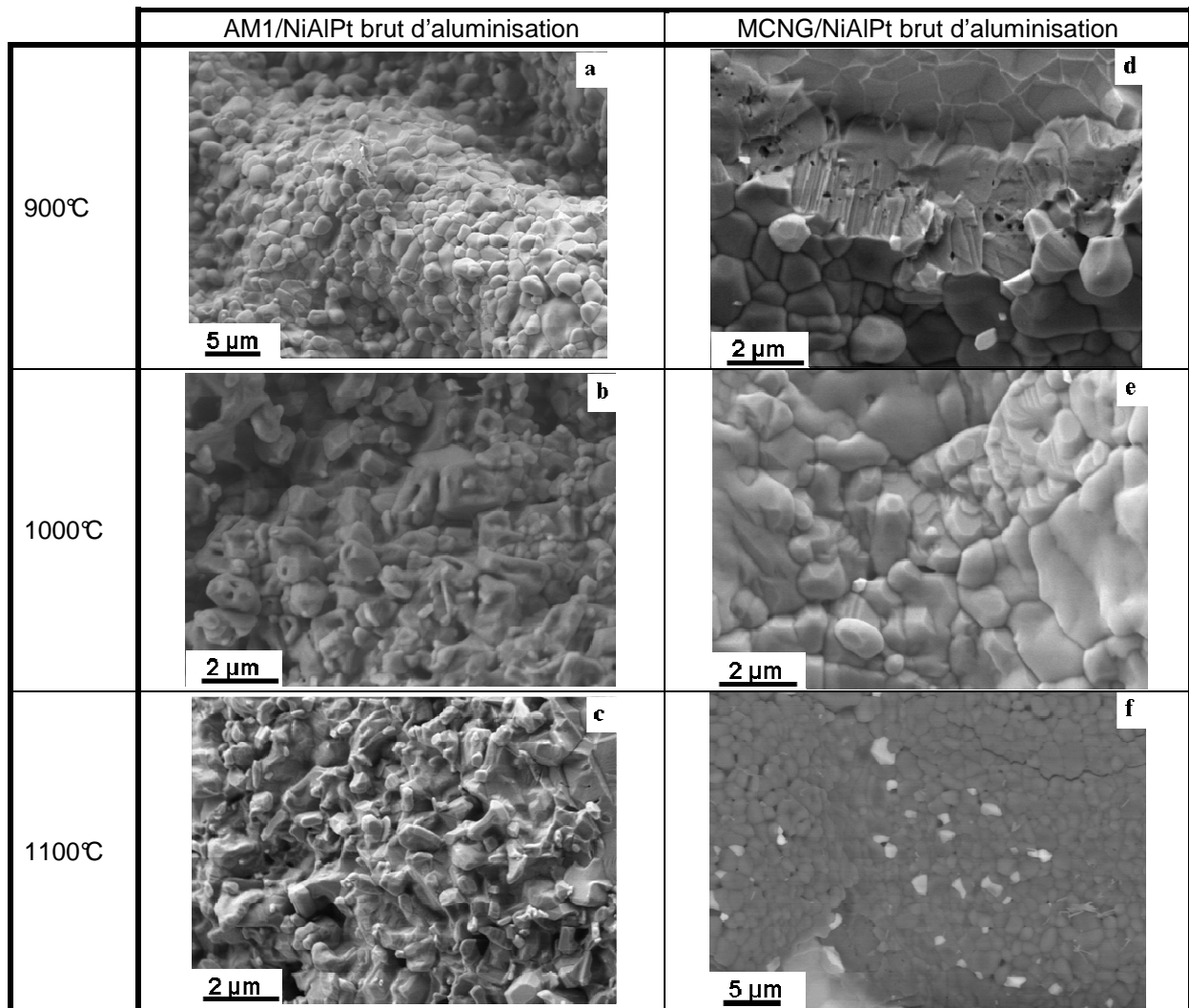


Figure 118 : Micrographies MEB de surface des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt bruts, pré-oxydés et vieillis.

Pour une température de pré-oxydation de 900°C, la surface de l'oxyde est recouverte de larges grains équiaxes de 2 à 3 µm de diamètre sur le système de superalliage AM1 (Figure 118a), et de 1 à 2 µm de diamètre sur le système de superalliage MCNG. Sur le système MCNG/NiAlPt, des grains de contraste plus clair sont présents (Figure 118d).

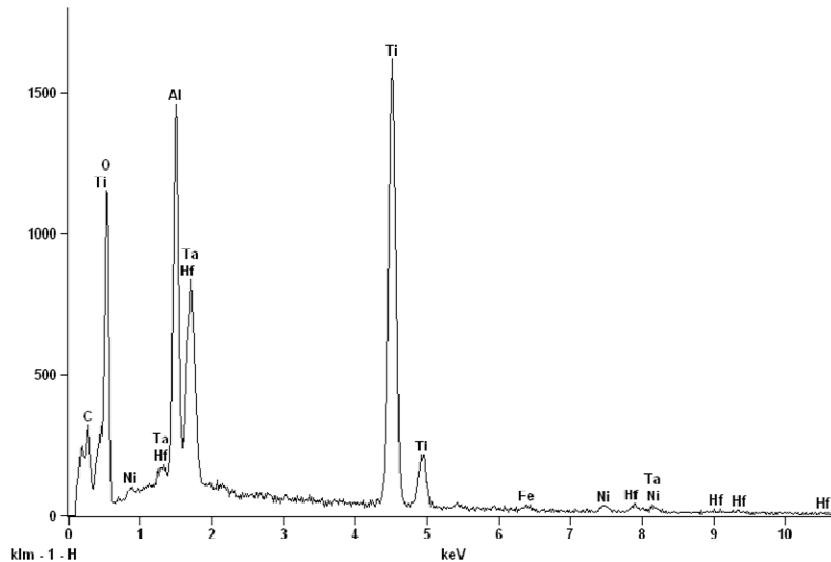


Figure 119 : Pointé EDS effectuée sur un grain de contraste clair présent en surface de la couche d'oxyde de l'échantillon MCNG/NiAlPt brut pré-oxydé à 900°C et vieilli.

Des analyses EDX ont permis de montrer qu'ils contiennent du titane, du tantale et du hafnium (Figure 119).

Pour une température de pré-oxydation de 1100°C, les grains de surface sont beaucoup plus facettés et de taille inférieure (0,2 à 0,5 µm) sur le système AM1/NiAlPt que sur le système MCNG/NiAlPt (Figure 118c). Par contre, sur le système MCNG/NiAlPt, de larges grains équiaxes de 2 µm de diamètre sont toujours présents ainsi que des grains de contraste plus clair (Figure 118f).

Pour une température intermédiaire (1000°C), les grains d'oxydes formés sur le système AM1/NiAlPt sont de deux types : soit facettés avec une taille de l'ordre de 0,2 µm, soit équiaxes de 1 µm de diamètre. Certains contiennent des cavités internes, pouvant provenir d'une transformation d'alumine de transition en alumine stable  $\alpha$ . Sur le système de substrat MCNG, les grains équiaxes de 1 à 2 µm de diamètre recouvrent la surface. Par contre, aucune différence de contraste n'est visible entre les grains.

Des écailles retournées sont visibles sur l'ensemble des échantillons traités. Elles présentent deux types de morphologie, selon l'état de l'interface avant l'écaillage de la couche d'oxyde (Figure 120) (Rouzou 2005a) :

- soit l'oxyde et la sous-couche étaient en contact avant écaillage, et alors l'envers de l'écaille présente des grains (Figure 120- zone 1), qui ont laissé leurs empreintes sur la sous-couche après écaillage.

- soit l'oxyde et la sous-couche n'étaient pas en contact. Dans ce cas, la sublimation de l'aluminium dans la cavité a permis la croissance de « murs » d'oxydes sur la face interne de la couche d'oxyde existante, à partir des joints de grains (Figure 120- zone 2). Des traces d'évaporation peuvent alors être visibles sur la cavité.

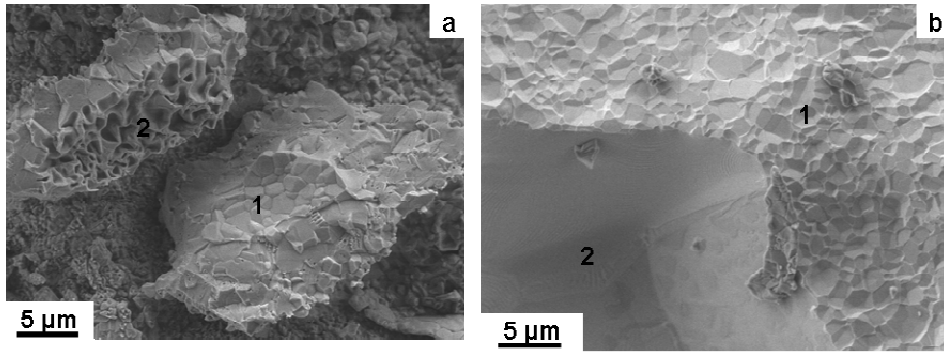


Figure 120 : Micrographies MEB (a) d'écaillés d'oxyde retournées et (b) de la surface de la sous-couche, du système AM1/NiAlPt pré-oxydé à 1000°C et vieilli 1000h. La zone 1 correspond à une zone en contact avant écaillage, la zone 2 à une zone déjà décollée.

#### IV.2.1.2.3. Morphologie en coupe

Après un maintien isotherme de 1000h à 1100°C, l'oxyde présente un liseré de pores qui délimite deux couches : une couche interne et une couche externe (Figure 121).

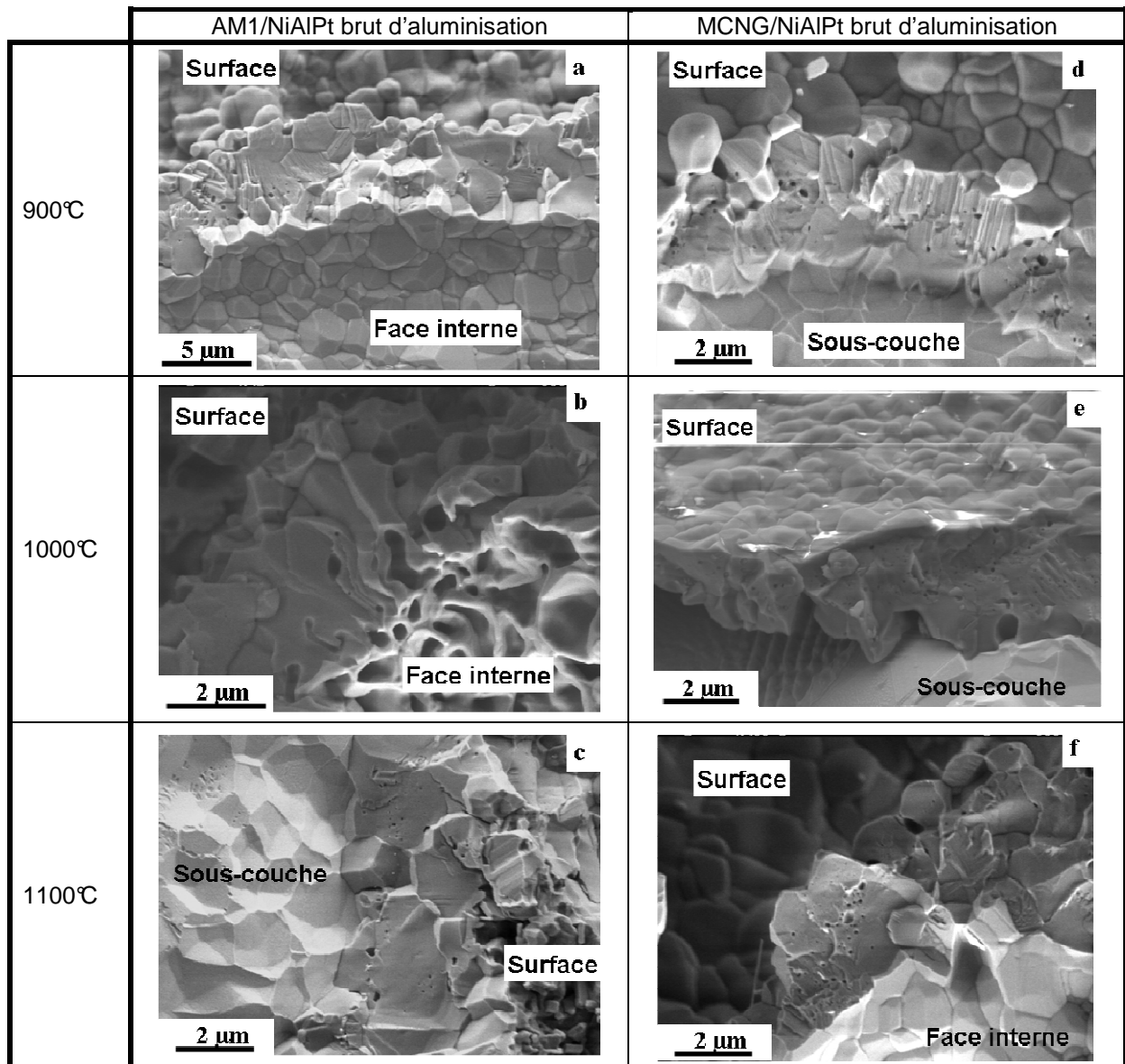


Figure 121: Fractographies MEB de la couche d'oxyde formée sur les échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt bruts pré-oxydés et vieillis.



Sur le système AM1/NiAlPt vieilli, quelle que soit la température de pré-oxydation, la couche d'oxyde est composée d'une couche externe constituée de grains équiaxes et d'une couche interne qui présente deux faciès :

- soit une morphologie compacte avec des grains équiaxes. Un exemple est donné dans le cas des échantillons pré-oxydés à 900°C et 1100°C (Figure 121a et c). La taille des grains de la couche interne varie alors de 1 à 2 µm.
- soit une morphologie à forte porosité avec un oxyde sous forme de mur. Un exemple est donné dans le cas d'un échantillon pré-oxydé à 1000°C (Figure 121b).

Sur le système MCNG/NiAlPt, les deux couches séparées par le liseré de pores, sont équiaxes quelle que soit la température de pré-oxydation. La taille des grains des deux couches est de l'ordre du micron quelle que soit la température.

La couche d'oxyde totale a une épaisseur de 6 à 7µm sur le système AM1/NiAlPt et de 2 à 4 µm sur le système MCNG/NiAlPt (Tableau 46).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	6.5 ±1.5	7 ±3	6.5 ±1
MCNG/NiAlPt	Brut	4 ±1	3.5 ±2	2 ± 2

Tableau 46 : Epaisseur de la couche d'oxyde (µm) à partir des micrographies MEB.

D'après ces résultats, aucune tendance sur l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température de pré-oxydation ne peut être mise en évidence. Par contre, il apparaît que l'épaisseur est inférieure sur les systèmes MCNG/NiAlPt par rapport aux systèmes AM1/NiAlPt.

Le Tableau 47 regroupe l'ensemble des résultats concernant la caractérisation des couches d'oxyde formées sur les systèmes bruts d'aluminisation pré-oxydés et vieillis.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt brut	Phase après pré-oxydation	$\theta, \gamma$	$\theta$	$\alpha, \theta, \gamma$
	Ecaillage	8%	10%	18%
	Couche interne/externe	Couche équiaxe ou composée de murs/équiaxe		
	Epaisseur (µm)	6.5	7	6.5
MCNG/NiAlPt brut	Phase après pré-oxydation	$\theta, \gamma$	$\theta$	$\alpha, \theta, \gamma$
	Ecaillage	17%	10%	14%
	Couche interne/externe	Deux couches équiaxes séparées par un liseré de pores		
	Epaisseur (µm)	4	3.5	2

Tableau 47 : Bilan des caractérisations effectuées sur les échantillons bruts pré-oxydés et vieillis.

## IV.2.2. Caractérisation de l'oxyde des échantillons sablés

### IV.2.2.1. Etat de surface et écaillage

#### IV.2.2.1.1. Ecaillage

Après traitement de vieillissement, tous les échantillons sablés sont écaillés à des taux surfaciques très variables allant de 3 à 65% (Tableau 48).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Sablé	12	65	52
MCNG/NiAlPt	Sablé	3	13	42

Tableau 48 : Fractions surfaciques d'écaillage (en %) déterminées par analyse d'images à partir de micrographies MEB de surface.

Les taux d'écaillage les plus élevées sont observés pour une température de pré-oxydation de 1000°C et 1100°C, les échantillons les moins écaillés étant ceux pré-oxydés à 900°C.

Pour une même température de pré-oxydation, les échantillons de substrat MCNG sont moins écaillés que ceux à base d'AM1.  
 Quelles que soient la température de pré-oxydation et la nature du superalliage, la valeur du Ra de surface est de 2 µm en moyenne.

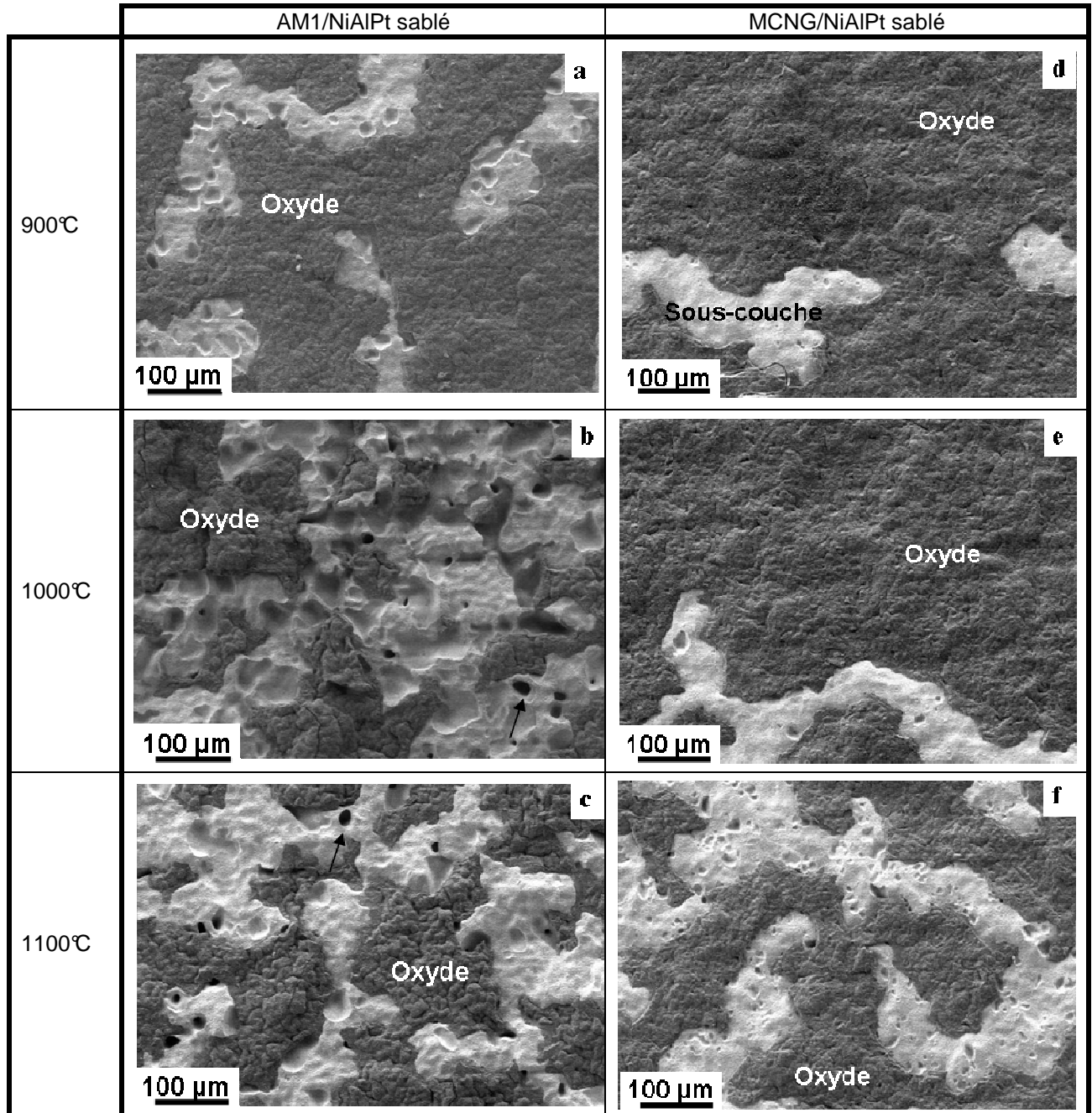


Figure 122 : Micrographies MEB de surface des échantillons sablés pré-oxydés et vieillis.

#### IV.2.2.1.2. Morphologie de l'interface oxyde/sous-couche

La surface de la sous-couche, visible du fait de l'écaillage de la couche d'oxyde, est constituée d'empreintes de grains et de cavités.

Pour une température de pré-oxydation de 900°C, les cavités, de l'ordre de 40 µm de diamètre, recouvrent un tiers de la surface écaillée sur le système AM1/NiAlPt sablé (Figure 122a). Sur le système MCNG/NiAlPt sablé, elles sont beaucoup plus petites et recouvrent environ un dixième de la surface écaillée (Figure 122d).

Pour une température de pré-oxydation de 1100°C, les cavités ont une taille de 50 µm de diamètre sur le système AM1/NiAlPt sablé et recouvrent un tiers de la surface écaillée (Figure 122c). Des cavités

très profondes, nommées « puits » sont également visibles. Sur le système MCNG/NiAlPt, elles ont une taille de 2  $\mu\text{m}$  et recouvrent un quart de la surface (Figure 122f).

Pour une température de pré-oxydation de 1000°C, le système AM1/NiAlPt sablé comporte des cavités de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre et des puits qui s'étendent sur la moitié de la surface écaillée (Figure 122b). Sur le système MCNG/NiAlPt, les cavités, de 2  $\mu\text{m}$  de diamètre ne représentent qu'un dixième de la surface (Figure 122e).

#### IV.2.2.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

##### IV.2.2.2.1. Nature de la couche d'oxyde

Des analyses DRX ont montré une nouvelle fois que la phase majoritaire est l'alumine alpha. Aucune autre phase n'est détectée (Figure 123).

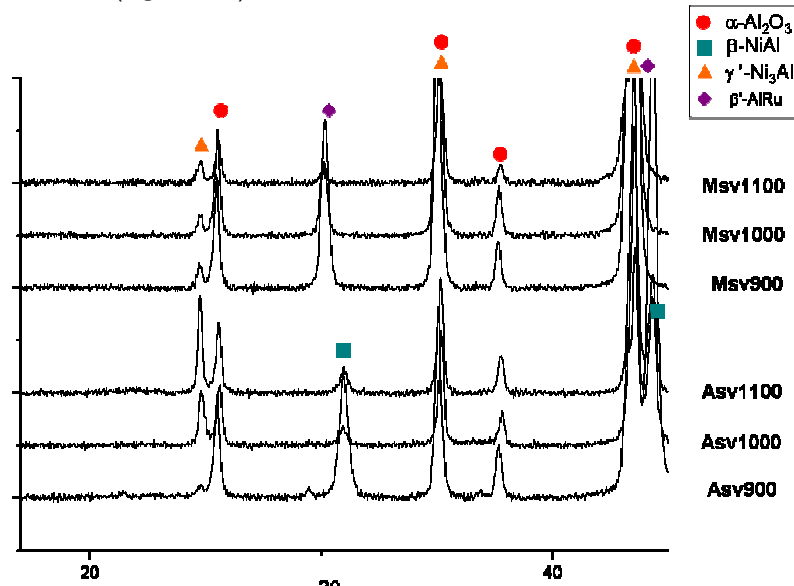


Figure 123 : Diagrammes de DRX des échantillons sablés pré-oxydés et vieillis.

##### IV.2.2.2.2. Morphologie de surface

La surface de la couche externe est différente suivant le substrat et la température de pré-oxydation (Figure 124).

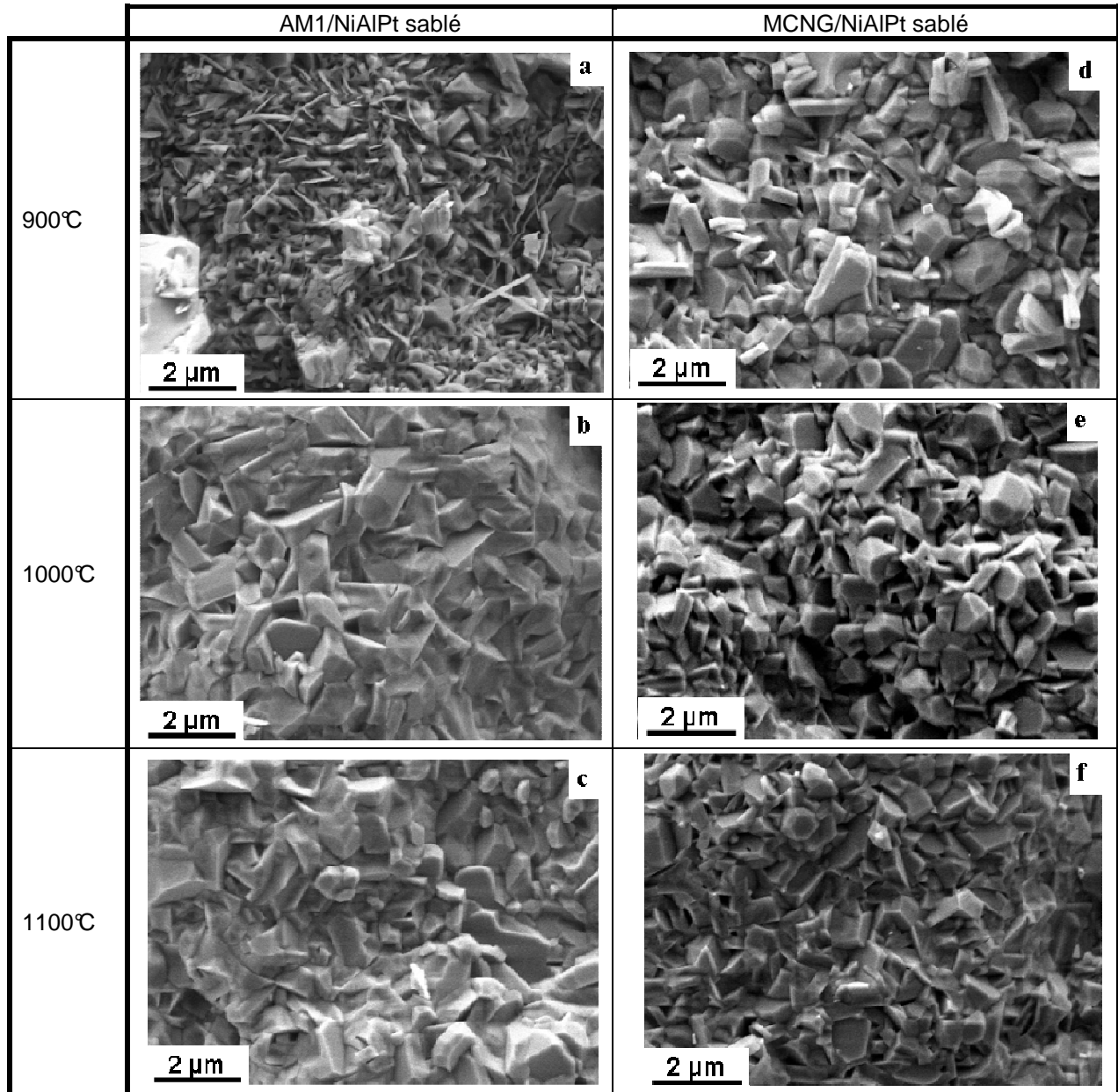


Figure 124: Micrographies MEB de surface des échantillons sablés pré-oxydés et vieillis.

Pour une température de pré-oxydation de 900°C, sur le système de superalliage AM1, les grains sont sous forme d'aiguilles et de plaquettes (Figure 124a). Sur celui de MCNG, ils sont sous forme de plaquettes et sous forme équiaxe de 1 µm de côté (Figure 124d).

Pour une température de pré-oxydation de 1100°C, les grains de surface de l'oxyde sont équiaxes et facettés d'environ 1 µm de diamètre quel que soit le superalliage (Figure 124c et f).

Pour une température de pré-oxydation de 1000°C, la morphologie est similaire à celle observée sur les échantillons pré-oxydés à 1100°C, avec des grains équiaxes facettés de 1 µm de côté (Figure 124b et e).

Avec la température de pré-oxydation, aucune différence n'est observée sur le système MCNG/NiAlPt sablé. Sur le système AM1/NiAlPt sablé, pour une température de pré-oxydation de 900°C, les grains de surface sont différents et se présentent sous forme d'aiguilles fines.

Selon le superalliage, la seule différence de morphologie est visible pour une température de pré-oxydation de 900°C. Pour des températures de 1000°C et 1100°C, la morphologie de surface est similaire, avec une taille de grains légèrement supérieure dans le cas du système de superalliage AM1.

#### IV.2.2.2.3. Morphologie en coupe

La morphologie de la couche, observée en coupe, est présentée à la Figure 125.

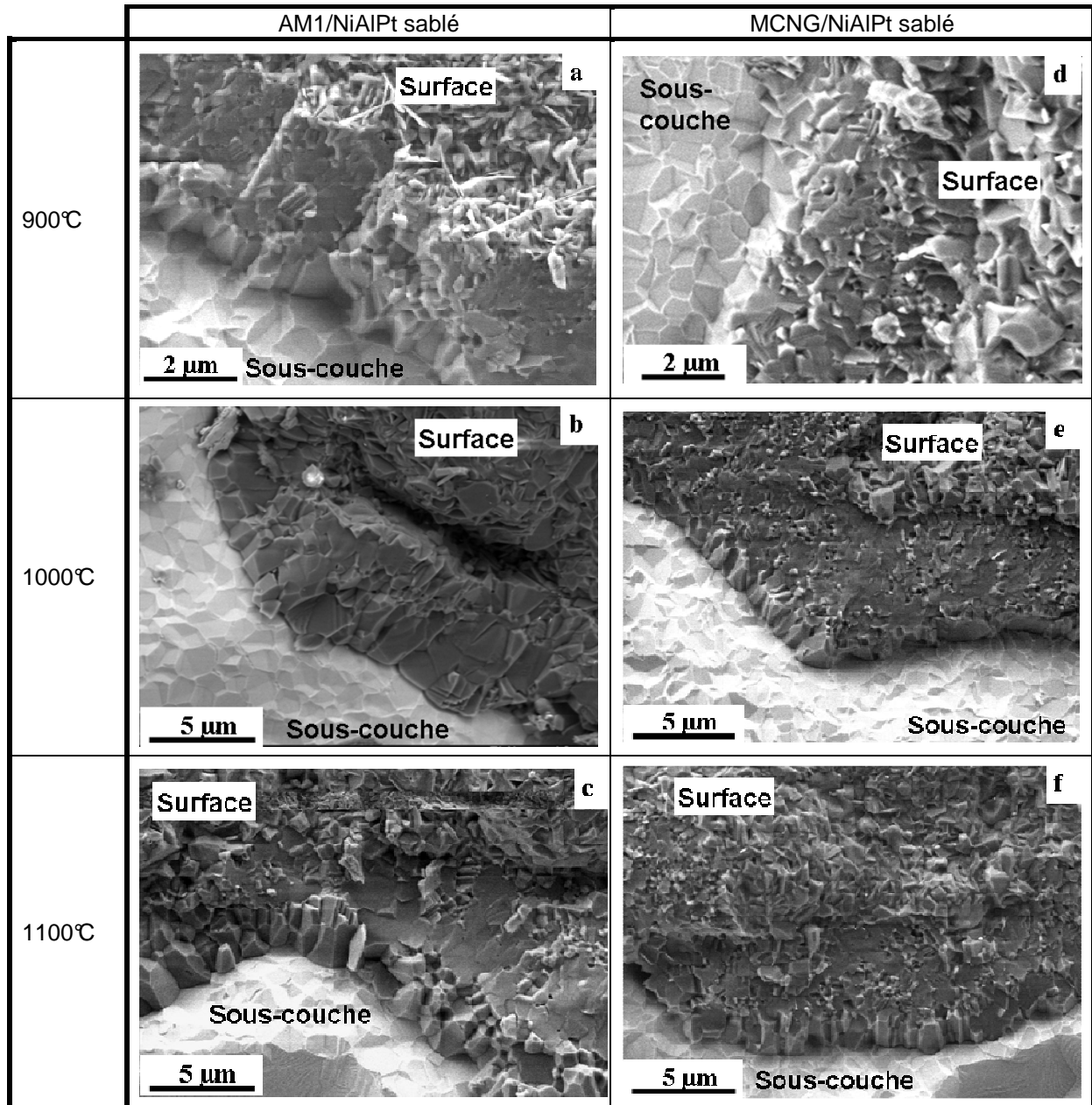


Figure 125 : Micrographies MEB en fractographie de la couche d'oxyde formée sur les systèmes AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sablés, pré-oxydés et vieillis.

Quelles que soient la température et la nature du superalliage, l'oxyde a une structure duplex, et est composé d'une couche interne colonnaire et d'une couche externe, contenant des grains équiaxes. La rupture de la couche interne est de type intergranulaire tandis que celle de la couche externe est intragranulaire. Cette différence de mode de rupture met en valeur la morphologie colonnaire de la couche interne (pas observée sur les échantillons bruts).

Avec la température, seule la taille des grains évolue : la couche interne passe de 1 à 2 µm de côté pour une température de pré-oxydation de 900°C à une taille de 2 à 3 µm pour les systèmes pré-oxydés à 1100°C.

La couche interne présente sur les systèmes de superalliage MCNG est moins épaisse et contient des grains plus fins que sur les systèmes de superalliage AM1.

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée a été estimée à partir d'images MEB en coupe (Tableau 49).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Sablé	4 ± 1	7 ± 1	7 ± 1
MCNG/NiAlPt	Sablé	4 ± 1	5 ± 1	5 ± 1

Tableau 49: Epaisseur (µm) de la couche d'oxyde formée sur les échantillons sablés, pré-oxydés et vieillis.

L'épaisseur de l'oxyde formé sur les échantillons pré-oxydés à 900°C, quel que soit le système, est inférieure à celle formée sur les échantillons traités à plus haute température. Elle varie de 4 à 7µm sur le système AM1/NiAlPt et de 4 à 5 µm sur le système MCNG/NiAlPt. L'épaisseur de l'oxyde formé sur le système MCNG/NiAlPt est inférieure à celle formé sur le système AM1/NiAlPt pour des températures de pré-oxydation de 1000°C et 1100°C. (Tableau 49).

Le Tableau 50 présente les principaux résultats de la caractérisation de la couche d'oxyde formée sur les échantillons sablés vieillis.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/ NiAlPt sablé	Phase après pré-oxydation	$\theta, \alpha$	$\alpha$	$\alpha, \theta$
	Ecaillage (%)	12	65	52
	Couche interne / externe	Couche colonnaire / couche équiaxe		
	Epaisseur (µm)	4	7	7
MCNG/ AlPt sablé	Phase après pré-oxydation	$\alpha, \theta$	$\alpha$	$\alpha$
	Ecaillage (%)	3	13	42
	Couche interne / externe	Couche colonnaire / couche équiaxe		
	Epaisseur (µm)	4	5	5

Tableau 50 : Bilan des caractérisations effectuées sur les échantillons sablés pré-oxydés et vieillis.

### IV.2.3. La sous-couche des échantillons bruts et sablés

Les phénomènes d'oxydation ainsi que les phénomènes d'interdiffusion entre le superalliage et la sous-couche donnent lieu à des transformations de phases dans la sous-couche. Les observations MEB en coupe transverse mettent en évidence les évolutions microstructurales et chimiques de la sous-couche pour les différents systèmes.

Dans cette partie, seule la zone externe de la sous-couche est décrite.

#### IV.2.3.1. Systèmes AM1/NiAlPt bruts et sablés

##### Echantillons bruts

Après 1000 h à 1100°C, l'épaisseur de la zone externe ne diminue de 35 à 26 µm avec l'augmentation de la température de pré-oxydation. Ces variations importantes peuvent être liées à la forte rugosité de ces échantillons bruts.

La Figure 126 présente la sous-couche des échantillons bruts, pré-oxydés et vieillis, de matrice  $\gamma'$  et contenant en surface des domaines  $\beta$ , riches en précipités de chrome.

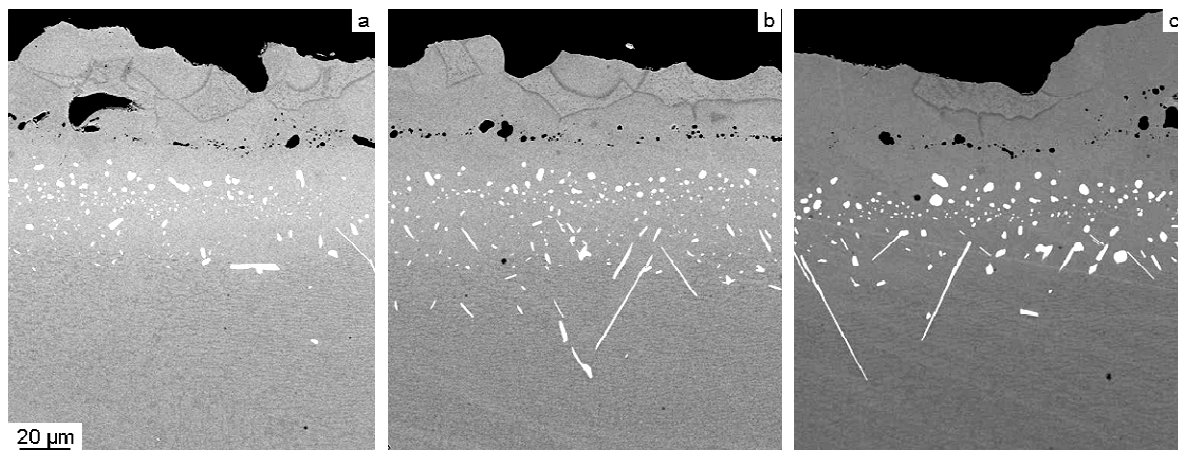


Figure 126 : Micrographies MEB en coupe des échantillons AM1/NiAlPt bruts d'aluminisation, vieillis après un traitement de pré-oxydation à (a) 900°C, (b) 1000°C et (c) 1100°C.

Quelle que soit la température de pré-oxydation, l'avancée des transformations de phases est similaire.

La composition de ces deux phases a été déterminée sur l'ensemble des échantillons (Tableau 51).

Après vieillissement			Al	Ni	Pt	Cr
AM1/NiAlPt	$\beta$	900°C	30 ± 1	52 ± 1	6 ± 1	7 ± 1
AM1/NiAlPt	$\beta$	1000°C	33 ± 1	51 ± 1	5 ± 1	6 ± 1
AM1/NiAlPt	$\beta$	1100°C	33 ± 1	53 ± 2	5,5 ± 2	6 ± 1
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	900°C	17 ± 1	64 ± 1	3 ± 1	5 ± 1
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	1000°C	19 ± 1	61 ± 2	3 ± 1	5 ± 1
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	1100°C	19 ± 1	64 ± 2	3,5 ± 1	5,5 ± 1

Tableau 51 : Compositions (% at.) déterminées par pointés WDS dans les phases  $\beta$  et  $\gamma'$  des échantillons bruts pré-oxydés et vieillis.

Les deux phases ont les mêmes compositions quelle que soit la température de pré-oxydation. Le paramètre de maille de chacune des phases a été déterminé par diffraction des rayons X (Tableau 52).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	$\beta$	2.883	2.884	2.884
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	3.597	3.597	3.600

Tableau 52 : Paramètre de maille (Å) des phases  $\beta$  et  $\gamma'$  présent sur les systèmes AM1/NiAlPt bruts, pré-oxydés et vieillis.

Aucune tendance ne peut être déduite sur l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température de pré-oxydation, ni avec le rapport Al/Ni (Tableau 53).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	$\beta$	0.58	0.65	0.62
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	0.27	0.31	0.30

Tableau 53 : Rapport Al/Ni estimé à partir de pointés WDS.

### Echantillons sablés

L'épaisseur de la zone externe des systèmes sablés, pré-oxydés et vieillis diminue de 32 à 27  $\mu\text{m}$  avec l'augmentation de la température.

La Figure 127 présente la microstructure de la zone externe de la sous-couche.

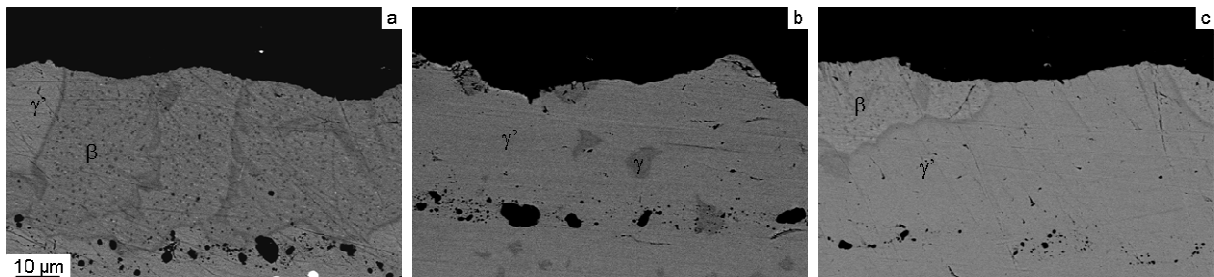


Figure 127 : Micrographies MEB en coupe des échantillons sablés, vieillis après un traitement de pré-oxydation à (a) 900°C, (b) 1000°C et (c) 1100°C.

Les évolutions microstructurales sont très différentes selon la température de pré-oxydation. Pour une température de pré-oxydation de 900°C, la zone externe est principalement constituée de domaines  $\beta$  riches en chrome.

Pour une température de pré-oxydation de 1100°C, la zone externe est majoritairement  $\gamma'$ , et contient des domaines  $\beta$  en surface, riches en précipités de chrome.

Pour une température de 1000°C, la zone externe est presque intégralement  $\gamma'$ , et contient plusieurs domaines  $\gamma$ , de contraste sombre, et quelques rares domaines  $\beta$ .

La composition des différentes phases a été déterminée par WDS (Tableau 54).

Après vieillissement			Al	Ni	Pt	Cr
AM1/NiAlPt	$\beta$	900 °C	32 ± 1	52 ± 1	6 ± 1	7 ± 1
AM1/NiAlPt	$\beta$	1000 °C	-	-	-	-
AM1/NiAlPt	$\beta$	1100 °C	31 ± 1	51 ± 1	6,4 ± 1	7,6 ± 1
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	900 °C	19 ± 1	62 ± 1	5 ± 1	3 ± 1
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	1000 °C	18 ± 1	63 ± 1	5 ± 1	3,7 ± 1
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	1100 °C	18 ± 1	64 ± 1	4 ± 1	5,5 ± 1
AM1/NiAlPt	$\Gamma$	1100 °C	11	55	2,7	17

Tableau 54 : Compositions (% at.) déterminées par pointés WDS dans la phase  $\gamma'$  dans la phase  $\beta$ . L'échantillon sablé pré-oxydé à 1000°C et vieilli ne présente que très peu de zone  $\beta$  qui n'ont pas été analysées et sont marquées d'un « - ».

Les paramètres de maille des phases détectées ont été calculés par DRX.

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	$\beta$	2.886	2.890	2.889
AM1/NiAlPt	$\Gamma'$	3.592	3.602	3.601

Tableau 55 : Paramètres de maille (Å) calculés à partir de diagrammes de DRX.

Aucune tendance n'est visible de l'évolution de paramètre de maille avec la température de pré-oxydation, et aucun lien avec le rapport Al/Ni n'est possible (Tableau 56).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	$\beta$	0.62	-	0.61
AM1/NiAlPt	$\Gamma'$	0.31	0.29	0.28

Tableau 56 : Rapport Al/Ni estimé à partir de pointés WDS. L'échantillon sablé pré-oxydé à 1000°C et vieilli ne présente que très peu de zones  $\beta$  qui n'ont pas été analysées et sont marquées d'un « - ».

L'avancement des transformations de phases dans la ZE est indépendante de la température de pré-oxydation pour les systèmes bruts d'aluminisation contrairement aux systèmes AM1/NiAlPt sablés. Pour ces systèmes, les transformations de phases sont beaucoup plus avancées sur les échantillons pré-oxydés à 1100°C et 1000°C que sur l'échantillon pré-oxydé à 900°C. Les compositions des différentes phases sont similaires, à part la phase  $\gamma'$  qui a une teneur en platine supérieure sur les échantillons sablés.

Le paramètre de maille de la phase  $\beta$  est inférieur sur les systèmes bruts par rapport aux systèmes sablés. De plus, les différences de paramètre de maille sont plus importantes entre les échantillons sablés pré-oxydés à 900°C et 1000°C.

#### IV.2.3.2. Systèmes MCNG/NiAlPt bruts et sablés

##### Echantillons bruts

L'épaisseur de la zone externe varie entre 34 et 40  $\mu\text{m}$ .

La Figure 128 présente la microstructure de l'ensemble des échantillons bruts pré-oxydés et vieillis.



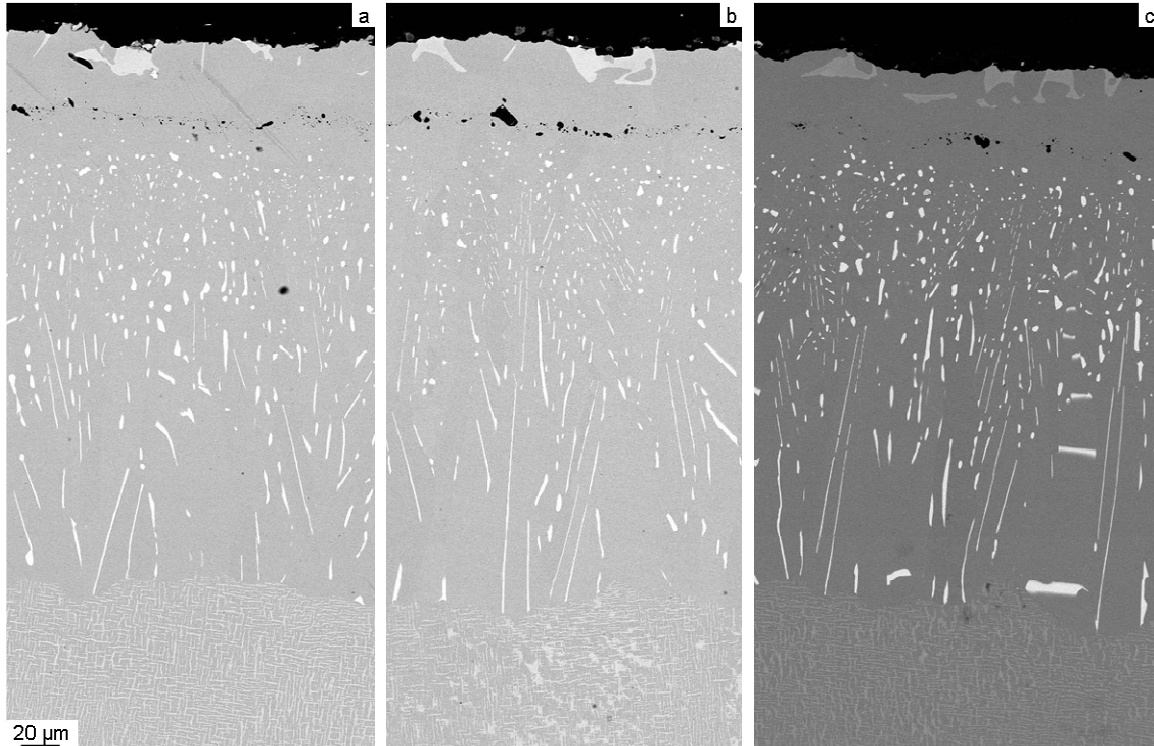


Figure 128 : Micrographies MEB en coupe des échantillons MCNG/NiAlPt bruts d'aluminisation, vieillis après un traitement de pré-oxydation à (a) 900°C, (b) 1000° C et (c) 1100°C.

La zone externe est composée principalement de la phase  $\gamma'$  et contient des domaines  $\beta'$  en surface. Aucun précipité n'est détecté. Comme dans le cas des échantillons de superalliage AM1, l'avancement des transformations de phases est similaire quelle que soit la température de pré-oxydation.

La composition de chacune des phases a été déterminée par WDS.

Après vieillissement			Al	Ni	Pt	Cr	Ru
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	900°C	31 ± 3	35 ± 1	3 ± 1	5 ± 1	21 ± 3
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	1000°C	34 ± 1	30 ± 2	2 ± 3	4 ± 2	20 ± 4
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	1100°C	35 ± 3	26 ± 4	3 ± 1	5 ± 1	27 ± 3
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	900°C	18 ± 2	70 ± 1	2 ± 1	4 ± 1	2 ± 1
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	1000°C	18 ± 2	70 ± 2	2 ± 0,5	4 ± 2	2 ± 1
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	1100°C	17,5 ± 1	70 ± 2	1,5 ± 1	4 ± 1	2,5 ± 1

Tableau 57 : Compositions moyennes (% at.) des phases présentes dans la zone externe des échantillons MCNG/NiAlPt bruts pré-oxydés et vieillis.

La composition de la phase  $\gamma'$  est indépendante de la température de pré-oxydation. Seules des variations de composition sont détectées dans la phase  $\beta'$ , mais aucune influence de la température de pré-oxydation n'est notée.

Le paramètre de maille de la phase  $\beta'$ , mesuré par DRX, varie entre 2,951 Å et 2.952 Å et celui de la phase  $\gamma'$  entre 3,592 Å et 3.593 Å.

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	2.952	2.952	2.951
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	3.592	3.592	3.593

Tableau 58 : Paramètres de maille (Å) des phases  $\beta'$  et  $\gamma'$  présentes sur les échantillons MCNG/NiAlPt bruts pré-oxydés et vieillis, déterminés par DRX.

Aucune différence entre les paramètres de maille des phases  $\beta'$  et  $\gamma'$  n'est observée selon la température de pré-oxydation.

Le rapport Al/Ni est calculé (Tableau 59).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	0.89	1.13	1.35
MCNG/NiAlPt	$\Gamma'$	0.26	0.26	0.25

Tableau 59 : Rapport Al/Ni calculé à partir de pointés WDS.

Peu de différence existe entre les rapports de composition Al/Ni de la phase  $\gamma'$ , tout comme les paramètres de mailles de cette phase. Par contre, le rapport Al/Ni pour la phase  $\beta'$  augmente fortement avec la température. Mais le ruthénium n'étant pas pris en compte dans ce calcul, l'évolution du rapport ne peut pas être liée à l'évolution du paramètre de maille.

### Echantillons sablés

L'épaisseur de la zone externe varie entre 32 et 34  $\mu\text{m}$ .

La Figure 129 présente la microstructure de l'ensemble des échantillons sablés pré-oxydés et vieillis.

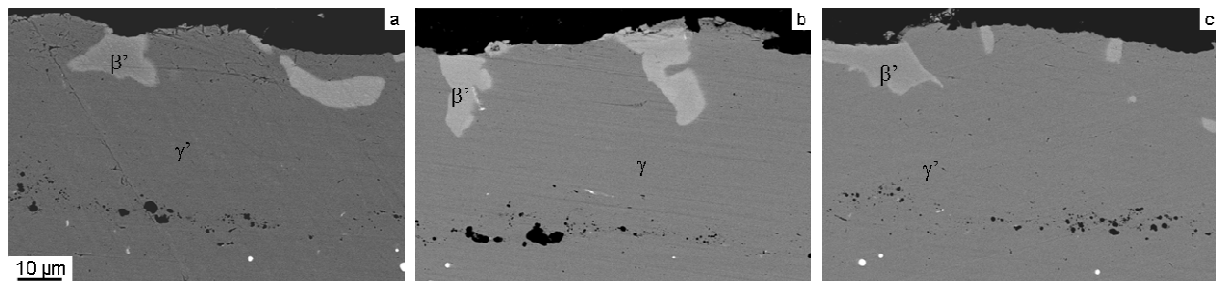


Figure 129 : Micrographies MEB en coupe des échantillons MCNG/NiAlPt sablés, vieillis après un traitement de pré-oxydation à (a) 900°C, (b) 1000°C et (c) 1100°C.

La zone externe est composée principalement de la phase  $\gamma'$  et contient des domaines  $\beta'$  en surface. Aucune différence en termes d'avancement des transformations de phases n'est visible avec la température de pré-oxydation.

La composition de chacune des phases a été déterminée par WDS.

Après vieillissement			Al	Ni	Pt	Cr	Ru
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	900°C	-	-	-	-	-
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	1000°C	-	-	-	-	-
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	1100°C	34 ± 2	28 ± 3	3 ± 1	6 ± 1	25 ± 2
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	900°C	18 ± 1	69 ± 1	2 ± 1	4 ± 1	2 ± 1
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	1000°C	18 ± 1	69 ± 1	2 ± 1	4 ± 1	2.5 ± 1
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	1100°C	18 ± 1	71 ± 1	1,8 ± 1	4 ± 1	2,5 ± 1

Tableau 60 : Compositions moyennes (% at.) des phases présentes dans la zone externe des échantillons MCNG/NiAlPt sablés pré-oxydés et vieillis. La zone  $\beta'$  des échantillons sablés pré-oxydés à 900 °C et 1000 °C et vieillis n'a pas été analysée et est marquée d'un « - ».

Aucune différence de composition n'est détectée pour la phase  $\gamma'$ , cette phase étant un composé défini. Le paramètre de maille de la phase  $\beta'$ , mesuré par DRX, varie entre 2,961 Å et 2.972 Å et celui de la phase  $\gamma'$  entre 3,594 Å et 3.596 Å.

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	2.961	2.962	2.972
MCNG/NiAlPt	$\Gamma'$	3.596	3.595	3.594

**Tableau 61 : Paramètres de maille (Å) des phases  $\beta'$  et  $\gamma'$  présentes sur les échantillons MCNG/NiAlPt sablés pré-oxydés et vieillis, déterminés par DRX.**

Le paramètre de la phase  $\beta'$  augmente avec la température et est beaucoup plus élevé pour une température de pré-oxydation de 1100°C. Le paramètre de maille de la phase  $\gamma'$  diminue avec l'augmentation de la température de pré-oxydation, bien qu'il soit du même ordre de grandeur pour l'ensemble des températures.

Le rapport Al/Ni est calculé pour chacune des phases (Tableau 62).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	$\beta'$	-	-	1.21
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	0.26	0.26	0.25

**Tableau 62 : Rapport Al/Ni calculé à partir de pointés WDS.**

L'évolution du rapport pour la phase  $\gamma'$  paraît cohérent avec l'évolution du paramètre de maille, mais aucune conclusion ne peut être tirée pour la phase  $\beta'$ .

Quels que soient la température de pré-oxydation et l'état de surface, les transformations de phases de la sous-couche sont les mêmes et les compositions similaires.

Par contre, les paramètres de maille des phases  $\beta'$  et  $\gamma'$  sont inférieurs sur les systèmes bruts par rapport aux systèmes sablés, quelle que soit la température de pré-oxydation.

#### **IV.2.4. Synthèse de la pré-oxydation après vieillissement**

Les systèmes bruts et sablés, pré-oxydés à différentes températures, ont été vieillis de manière isotherme 1000 h à 1100°C, pour étudier l'influence des premiers stades d'oxydation sur l'adhérence à plus long terme.

L'étude des échantillons pré-oxydés après vieillissement 1000h montre que :

-l'augmentation de la température de pré-oxydation n'a pas d'influence sur l'écaillage des systèmes bruts, ni sur leur cinétique d'oxydation et les évolutions de la sous-couche.

Par contre, sur les systèmes sablés, l'écaillage augmente avec la température de pré-oxydation. La cinétique d'oxydation des systèmes sablés augmentent avec la température. L'augmentation de l'épaisseur d'oxyde avec la température s'accompagne d'une augmentation des transformations dans la zone externe de la sous-couche et d'une augmentation du taux surfacique et de la profondeur des cavités interfaciales.

-le sablage a un rôle sur la morphologie de la couche d'oxyde, qui présente des grains de surface facettés, et une couche interne colonnaire sur les systèmes sablés. Sur les systèmes bruts, elle présente des grains équiaxes, plus lisses. Les transformations dans la zone externe de la sous-couche sont de même nature quel que soit l'état de surface, mais sont à un stade plus avancé sur les systèmes sablés. Sur ces systèmes, la rugosité de l'interface sous-couche/oxyde est plus faible que sur les systèmes bruts, en particulier pour le système de superalliage AM1.

-le système de superalliage MCNG présente un écaillage équivalent à celui du système de superalliage AM1 pour les systèmes bruts, et plus faible pour les systèmes sablés. Quel que soit l'état de surface, l'épaisseur d'oxyde formé sur le système de superalliage MCNG est inférieure ou égale à celle formée sur le système de superalliage AM1. Sur les systèmes bruts, la morphologie de l'oxyde est différente, présentant une structure particulière de murs en couche interne sur le système de superalliage AM1. Parallèlement des grains d'oxyde riches en Ti et Ta sont présents en surface de l'oxyde formé sur le système de superalliage MCNG. Sur les systèmes sablés, la morphologie et la nature des oxydes formés sur les deux systèmes sont les mêmes.

Le système de superalliage AM1 présente une rugosité de l'interface sous-couche/oxyde supérieure à celle du système de superalliage MCNG, et également un plus grand nombre de cavités, de taille supérieure.

*L'adhérence de la couche d'oxyde après un vieillissement isotherme est fortement dépendante de l'état de surface et de la température de pré-oxydation.*

## ***Bibliographie***

- Cadoret, Y., Monceau, D., Bacos, M.P., Josso, P., Maurice, V., Marcus, P. (2005b). Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys, Oxidation of Metals **64**: p 185-205.
- Levi, C.G. (2004). Emerging materials and processes for thermal barrier systems, Current opinion in solid state and materials science **8**: p 77-91.
- Matsumoto M., Hayakawa K., Kitaoka S., Matsubara H., Takayama H., Kagiya Y., Sugita Y. (2006). The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings, Materials science and engineering A **441**: p 119-125
- Monceau, D., Crabos, F., Malié, A., Pieraggi, B. (2001). Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems, Materials science forum **369-372**: p 607-614
- Nijdam, T.J., Jeurgens, L.P.H., Sloof, W.G. (2005). Promoting exclusive  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys : experiment versus model predictions, Acta Materialia **53**: p 1643-1653.
- Rouzou, I. (2005). Influence du soufre et de la rugosité sur l'adhérence d'un revêtement barrière thermique EBPVD. Rapport de fin d'études. Evry, SNECMA.
- Spitsberg, I., More, K. (2006a). Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with NiAlPt diffusion bond coats, Materials Science and Engineering A **417**: p 322-333.



## Chapitre V. Effet du soufre – Chimie de l'interface

*La tenue de l'interface est fortement dépendante de la ségrégation d'éléments fragilisants (comme le soufre) ou réactifs. Dans le cadre de ce travail, la diffusion et la ségrégation du soufre ont été suivies en fonction du temps de traitement. La ségrégation du hafnium a également été étudiée.*

Chapitre V. Effet du soufre – Chimie de l'interface .....	141
V.1. Synthèse bibliographique .....	141
V.2. Techniques d'analyses .....	143
V.3. Répartition globale du soufre dans le système superalliage/sous-couche/oxyde.....	146
V.4. Interface zone externe/zone interne .....	147
V.5. Zone externe de la sous-couche .....	150
V.6. Interface sous-couche/oxyde.....	151
V.7. Couche d'oxyde .....	154
V.8. Evolution du Hafnium.....	155
Bibliographie.....	156

## V.1. Synthèse bibliographique

Le soufre est présent en tant qu'impureté dans de nombreux alliages métalliques. Son effet fragilisant a été étudié sur des alliages à base de fer, de chrome et de nickel et également dans les systèmes BT, où il contribue à la diminution de l'adhérence de l'oxyde et donc de la durée de vie du système.

Dans les systèmes BT, le soufre est présent dans le superalliage à hauteur de quelques dixièmes de ppm. La sous-couche contient aussi du soufre, à un taux beaucoup plus important pouvant atteindre plus de 200 ppm (Christien 2000). Le soufre serait introduit en grande quantité lors du dépôt du platine (Christien 2000; Lee 1998; Zhang 1999), mais aussi lors des étapes d'aluminisation et de sablage (Chieux 2006).

A l'état de réception, le soufre est localisé principalement à l'interface zone externe/zone interne et dans la zone interne de la sous-couche, sous forme ségrégée, aux interfaces  $\beta$ -NiAlPt/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al,  $\beta$ -NiAlPt/TCP et  $\beta$ -NiAlPt/particules d'alumine de sablage (Guerre 2004).

Après traitement thermique, il est toujours détecté dans la zone interne (Guerre 2004), mais aussi dans la zone externe de la sous-couche à l'interface entre les précipités de Cr et la matrice  $\beta$ -NiAlPt (Rouzou 2005a). Il est également détecté à l'interface sous-couche/oxyde, où il ségrège de manière non uniforme au niveau des cavités interfaciales et/ou de certaines interfaces en contact (Rouzou 2005a) et diminue la résistance de l'interface.

Le soufre présent dans la zone interne, qui n'évolue pas avec la durée de traitement est dit « non-endommageant » par opposition à celui provenant du superalliage qui participe à la perte d'adhérence, comme proposé par (Guerre 2004).

A partir de ces observations, un schéma récapitulatif de l'évolution du soufre dans le système BT est proposé par (Rouzou 2005a) (Figure 130):

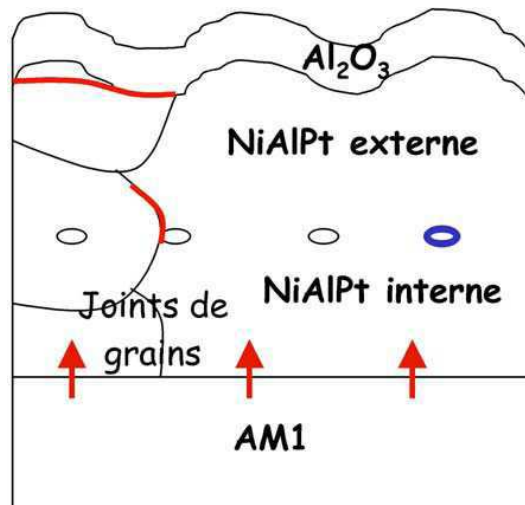


Figure 130 : Le soufre dit endommageant ségrège à la surface des pores et à l'interface oxyde/sous-couche. Il diffuse par les joints de grains de NiAlPt et provient du superalliage. Le soufre dit non endommageant se localise à l'interface zone interne/ zone externe délimitée par un liseré de particules d'alumine. Le chrome joue le rôle de co-ségrégant avec le soufre (Rouzou 2005a).

(Christien 2000) et (Hou 1999) soulignent que la concentration en soufre à l'interface n'est pas une valeur d'équilibre : elle évolue tout au long de la vie du matériau et différemment selon les systèmes. La ségrégation du soufre est favorisée dans le cas d'un appauvrissement en aluminium (Smialeck 2000) (Rivoaland 2003). (Hou 2000a) précise que l'état de surface de la sous-couche a une grande influence sur la ségrégation.

En ce qui concerne le mécanisme de fragilisation par le soufre, deux théories sont proposées :

- le soufre diminue la résistance interfaciale en ségrégant à l'interface (Hou 2001; Rivoaland 2003). Il peut alors favoriser la formation des cavités (Grabke 1991b; Pint 1996).
- le soufre ségrège au niveau des cavités et accélère leur croissance (Fox 1991; Haynes 1999; Rivoaland 2003). Pour (Guerre 2004), le soufre n'est pas à l'origine de la germination des pores mais

seulement catalyseur de leur croissance puisque ces derniers sont présents même en l'absence de soufre.

Bien que détecté à l'interface, (Grabke 1991a) estime que la ségrégation du soufre n'est pas thermodynamiquement possible. Pour expliquer la présence du soufre à l'interface, deux scénarios sont proposés dans la littérature. Le premier, proposé par (Rivoaland 2001), suppose la ségrégation préalable de soufre au niveau des cavités formées lors de la croissance cationique de la couche d'alumine, puis le remplissage de ces cavités par la croissance en interne d'alumine  $\alpha$ . Le deuxième suppose que le soufre ségrège à l'interface dynamique, dans le cas d'un mode de croissance anionique (Hou 2001).

Pour faire face au problème du soufre, trois solutions sont envisagées :

- abaisser la teneur en soufre dans le superalliage (Smialeck 2001a; Smialeck 2001b). Un traitement de recuit sous hydrogène est appliqué au superalliage (l'AM1) pour abaisser sa teneur de 2 à 0.2 ppm at.
- ajouter du platine pour contrebalancer l'effet du soufre (Cadoret 2004; Hou 2006b)
- ajouter des éléments réactifs (Hf, ...) (Funkenbusch 1985; Pint 1996)

Bien que le rôle néfaste du soufre soit reconnu par tous, des questions sur les mécanismes de ségrégation et de fragilisation restent d'actualité. L'effet des éléments réactifs et de l'état de surface sur ces mécanismes est également discuté.

*Les systèmes de l'étude de vieillissement et de l'étude de pré-oxydation ont été étudiés. Les superalliages utilisés ont subi un traitement de désulfuration et la sous-couche contient du platine. Mais deux systèmes de superalliage différents ont été étudiés, dont l'un contient du hafnium. Il a donc été entrepris de comparer la localisation et la teneur en soufre des systèmes AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt à l'état de surface brut et sablé, selon le temps de traitement.*

## V.2. Techniques d'analyses

Pour pouvoir obtenir des informations sur son évolution dans le système barrière thermique, le soufre doit être détecté, localisé et éventuellement quantifié. Dans ce travail, deux types d'analyse ont été mis en œuvre : la microsonde de Castaing utilisée pour l'étude de la répartition du soufre dans l'ensemble de la sous-couche et le SIMS, principalement utilisé pour la détection à l'interface oxyde/sous-couche.

### Microsonde de Castaing

Des analyses à la microsonde de Castaing ont été effectuées pour étudier l'évolution de la teneur en soufre dans la sous-couche, sur des échantillons en coupe après métallisation au carbone. Cette technique permet la quantification des éléments présents dans un volume d'un micron cube, grâce à une calibration par des témoins. L'utilisation des témoins permet également la détection des interférences pouvant avoir lieu entre signaux provenant de différents éléments présents dans le système. C'est le cas du soufre et du molybdène. En effet, la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  de premier ordre du soufre ( $\lambda_S=5.37216\text{\AA}$ ) est proche de celle de la raie  $L\alpha$  de premier ordre du Mo ( $\lambda_{Mo}=5.40655\text{\AA}$ ). Une déclaration de cette interférence est possible au niveau du logiciel d'exploitation associé à l'appareillage. Cette déclaration nécessite une détermination de l'interférence à partir d'analyses sur témoins. Le nombre de coups compté pour le soufre est corrigé du signal émis par le Mo (soustraction du nombre de coups détectés correspondant à la réponse du Mo seul).

Le soufre étant en faible quantité, des analyses dans des conditions de détection particulières, adaptées à la quantification d'éléments en trace, ont été effectuées. Pour pouvoir augmenter la statistique de comptage, un temps de comptage plus long et un courant de sonde plus important sont imposés (courant de sonde de 150nA au lieu de 40nA, temps de comptage de 60s au lieu de 10s en routine). Sous de telles conditions, seuls les éléments en trace peuvent être analysés. Or le logiciel d'exploitation prend en compte l'ensemble des signaux provenant du même point d'analyse. Il nécessite donc la connaissance de la concentration de tous les autres éléments présents. La détermination des traces nécessite donc, sur la sonde SX50, une première analyse pour déterminer les concentrations des éléments majeurs présents, puis une seconde pour obtenir la teneur en



éléments mineurs. Mais du fait du dépôt de carbone effectué sur les échantillons en coupe, deux analyses successives au même endroit ne sont pas reproductibles, d'où une erreur sur la mesure. Ce type d'analyse, précédemment réalisé sur l'appareil SX50, est facilité sur la nouvelle sonde SX100. En effet, cette sonde autorise deux conditions différentes de détection au cours d'un même profil. La réalisation d'un profil seul permet donc de déterminer les concentrations des éléments principaux et des éléments en trace avec des conditions d'analyse différentes. Sous ces conditions, la limite de détection est estimée à 100ppm et 50ppm pour les appareillages SX50 et SX100 respectivement.

Le soufre est présent le plus souvent sous forme ségréguée aux interfaces. Or pour chaque point d'analyse, la concentration est déterminée en prenant en compte l'ensemble des signaux émis par un volume théoriquement homogène, qui correspond à la poire d'interaction du faisceau incident avec le matériau. Lors du passage d'une interface, le volume homogène pris en compte dans le calcul des concentrations ne correspond donc pas au volume réellement analysé, ce qui introduit une légère incertitude sur la mesure.

### SIMS

Le SIMS a été utilisé pour étudier la ségrégation du soufre à l'interface oxyde/sous-couche ainsi que sa localisation dans la sous-couche. Les profils ont été réalisés en utilisant une source  $\text{Cs}^+$  ( $E_{\text{interaction}}=14,5\text{kV}$ , incidence  $20^\circ$ ) en polarisation secondaire négative, sur des échantillons non revêtus BT depuis la surface de l'oxyde jusque dans la sous-couche. Cette technique d'analyse permet de suivre l'enrichissement d'une zone de plusieurs microns de diamètre (8 à 30  $\mu\text{m}$ ) avec une résolution en profondeur nanométrique (Chapitre 1.). La limite de détection admise du soufre est de l'ordre de  $10^{-2}$  ppm at.

La localisation du soufre par SIMS dans les systèmes superalliage/NiAlPt oxydés suppose de prendre différentes précautions au cours des analyses et lors de leur interprétation.

Tout d'abord, le soufre et le dioxygène 16 ont un rapport masse /charge proche : 31,972 uma (unité de masse atomique) pour le soufre  $\text{S}^-$  et  $2 \times 15,995 = 31,990$  uma pour le dioxygène  $\text{O}_2^-$ . Pour remédier à ce problème d'interférence de masse, il est nécessaire d'effectuer des analyses en haute résolution. Le spectre de masse présenté à la Figure 131 met en évidence la possibilité de séparer les contributions relatives du soufre et du dioxygène.

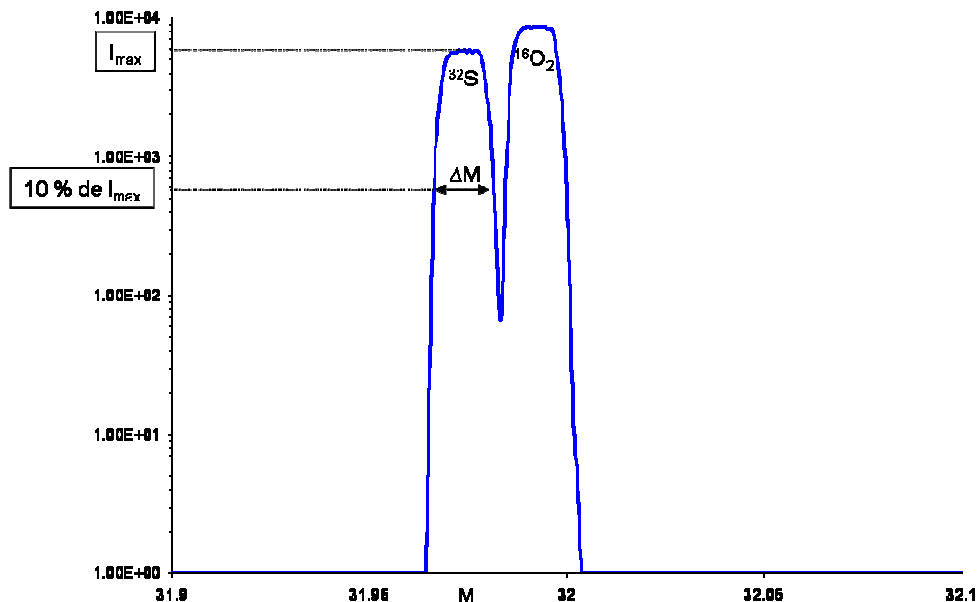


Figure 131 : Spectre de masse réalisé en haute résolution montrant la séparation des contributions du soufre et du dioxygène.

La résolution en masse [séparation isobare], définie comme le rapport  $M/\Delta M$ ,  $\Delta M$  étant la largeur du pic à 10 % de son intensité maximale, est de 2400.

Par ailleurs, le rendement d'ionisation d'un élément dépend de son environnement chimique : à concentration égale, le nombre de particules émises par un élément par unité de temps peut augmenter ou diminuer lors d'un changement de phase. Ainsi, le taux d'ionisation du soufre est différent dans un oxyde et dans un alliage métallique. Son signal sera différent. De la même façon, l'interface oxyde / sous-couche constitue elle aussi un environnement à part entière. L'intensité du signal correspondant à cette interface ne pourra donc pas être directement comparée à celle du signal dans la sous-couche ou dans l'oxyde.

Les analyses semi-quantitatives nécessitent d'avoir des standards de composition, qui sont généralement réalisés par implantation ionique. Ne disposant pas de tels standards, ces analyses semi-quantitatives n'ont pas pu être effectuées. Néanmoins, les analyses SIMS réalisées permettent de détecter la présence de soufre et de comparer qualitativement les signaux obtenus dans une même matrice (sous-couche, oxyde ou interface oxyde/sous-couche) pour différents échantillons.

Dans certains cas, l'abrasion est réalisée depuis la surface jusque dans la zone interne de la sous-couche, à une profondeur de plusieurs dizaines de microns (40  $\mu\text{m}$ ). Afin d'analyser l'ensemble de la zone externe de la sous-couche, l'abrasion est donc effectuée bien au-delà des profondeurs habituellement abrasées (quelques microns). Afin de limiter les effets de bords de cratère c'est-à-dire la collection d'ions secondaires provenant d'une zone non désirée de l'échantillon, la zone d'analyse est limitée à 8  $\mu\text{m}$  de diamètre pour une zone abrasée de 150  $\mu\text{m}$  de côté. Ces analyses sont très longues, de l'ordre de 6 h, et nécessitent, pour être réussies, une stabilité à long terme de l'appareillage.

Les abrasions en profondeur peuvent également conduire au développement d'une forte rugosité en fond de cratère qui rend difficile l'interprétation des profils. Cet effet est particulièrement important dans notre cas, puisque le développement d'une rugosité induite sous le faisceau d'ions est facilité lors de l'abrasion d'un métal. Un contrôle des cratères d'abrasion est donc réalisé au MEB pour vérifier la forme et l'aspect du fond de cratère.

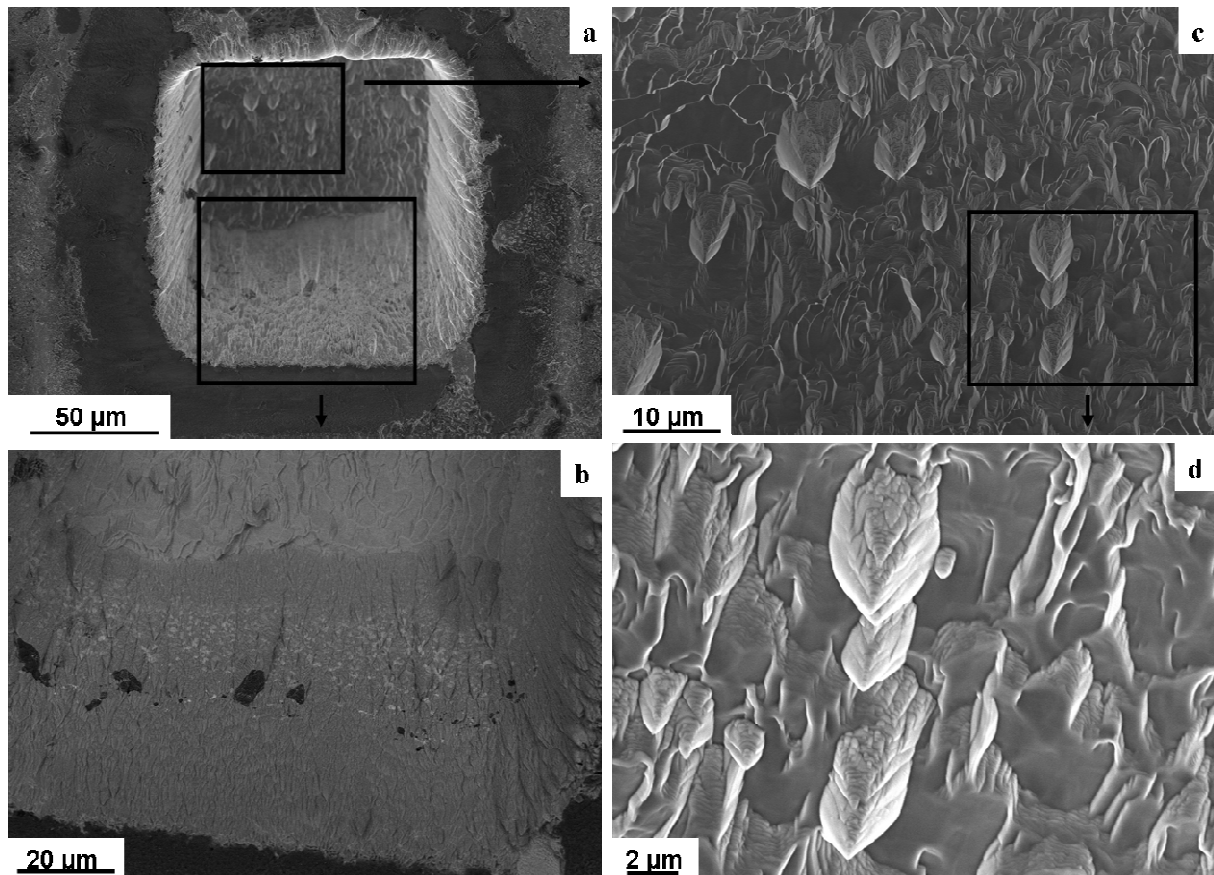


Figure 132 : (a) Micrographies MEB d'un fond de cratère après une abrasion profonde. (b) Zoom sur le bord du cratère, où les particules de corindon et les précipités TCP sont visibles, permettant de prouver que toute la sous-couche a été abrasée. (c) et (d) Zooms sur le fond de cratère.

La Figure 132 présente le cratère d'une abrasion à 60-80  $\mu\text{m}$  de profondeur. Le fond de cratère est relativement homogène, et a une rugosité modérée permettant une interprétation du profil.

Il est à noter que malgré l'homogénéité du fond de cratère en fin d'analyse, il est probable qu'au cours de l'abrasion, des dénivelés locaux soient apparus, en particulier au niveau de l'interface zone externe/zone interne. En effet, la vitesse d'abrasion du métal étant supérieure à celle de l'oxyde, le métal peut être creusé plus vite que les particules de corindon. Par exemple, dans cette étude, 4  $\mu\text{m}$  d'oxyde sont abrasés en  $6,7 \cdot 10^3$  s et 32  $\mu\text{m}$  de sous-couche en  $1 \cdot 10^4$  s.

Au passage de l'interface oxyde/sous-couche, le développement de la rugosité du fait de l'abrasion est modéré dans le cas d'une abrasion à partir de la surface de l'oxyde.

Pour permettre une meilleure représentativité, trois abrasions ont été effectuées sur chaque pion dont l'épaisseur d'oxyde était inférieure à 1,5  $\mu\text{m}$  et dont le taux d'écaillage était inférieur à 30%. Pour des épaisseurs supérieures, le temps d'abrasion devient limitant.

Le Tableau 63 présente la matrice d'essais réalisés. Pour chaque échantillon, le type d'analyse effectuée est précisé.

Les analyses sont effectuées sur les échantillons non revêtus BT, de l'étude de vieillissement et de l'étude de pré-oxydation.

Etude	Matériaux	0 h	1 h	10 h	50 h	500 h	1000 h
Pré-oxydation	Ab900		M°				M
	Ab1000		M°				M
	Ab1100		M°, S				M, S
	As900		M°, S				M, S
	As1000		M°				M
	As1100		M°, S				M
	Mb900		M°				M, S
	Mb1000		M°				
	Mb1100		M°, S				M, S
	Ms900		M°, S				M, S
	Ms1000		M°				M
Ms1100		M°, S				M, S	
Vieillissement	A:h	S		S	S	S	S
	M:h	S		S	S	S	S

Tableau 63 : Plan d'expérience des essais réalisés sur les échantillons des études de vieillissement et de pré-oxydation. M : analyse par microsonde (M° : effectuée sur la microsonde SX-50, et M sur la microsonde SX-100) ; S : analyse par SIMS. Les cases grisées correspondent à des conditions pour lesquelles aucun échantillon n'était disponible.

### V.3. Répartition globale du soufre dans le système superalliage/sous-couche/oxyde

Des analyses SIMS permettent d'accéder à la répartition du soufre dans les systèmes non revêtus BT, depuis la surface de l'oxyde jusque dans la sous-couche.

Un exemple de profils SIMS obtenus sur un échantillon de superalliage AM1 non revêtu BT, vieilli 1000h à 1100°C est présenté sur la Figure 133. Le même type de profil est obtenu sur des échantillons de superalliage MCNG.

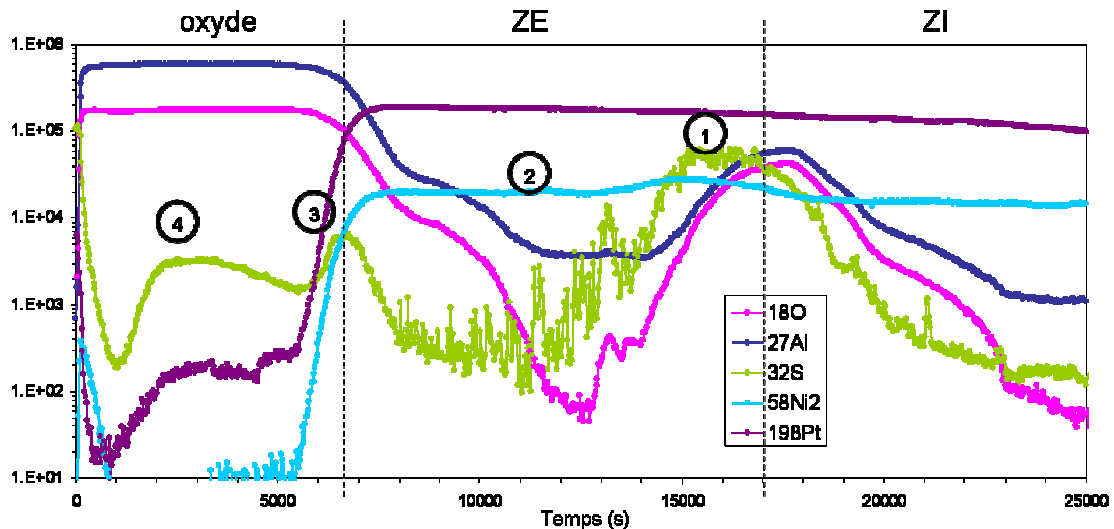


Figure 133 : Profils SIMS réalisés sur le système AM1/NiAlPt sablé, pré-oxydé à 900°C et vieilli 1000 h. Les profils SIMS sont présentés en échelle logarithmique.

En plus du soufre, l'oxygène, l'aluminium, le nickel et le platine sont analysés de sorte à localiser les interfaces, définies à la demi-hauteur du signal de platine.

L'augmentation du signal du soufre observée en surface correspond probablement à une pollution en lien avec le dépôt d'or nécessaire pour rendre l'échantillon conducteur.

Sur ce profil, quatre zones pour lesquelles le signal du soufre est plus important, sont détectées (de droite à gauche) :

- 1 : l'interface entre la zone externe et la zone interne de la sous-couche
- 2 : la zone externe de la sous-couche
- 3 : l'interface entre la zone externe et l'oxyde
- 4 : l'oxyde

La présence du soufre dans chacune de ces zones est discutée ci-après.

#### V.4. Interface zone externe/zone interne

Le profil SIMS présente une augmentation du signal du soufre au niveau de l'interface entre la zone externe et la zone interne de la sous-couche (Figure 133). La différence de matrice peut engendrer une différence de taux d'ionisation. Il semble sur le profil que le signal du soufre dans l'alumine soit supérieur d'environ un ordre de grandeur à celui dans le métal. Du fait de la présence de particules de corindon à l'interface ZE/ZI, une augmentation du signal due à un changement du taux d'ionisation du soufre est attendue. Dans le cas présent, le signal augmente de deux ordres de grandeur entre la zone externe et la zone interne, prouvant qu'il y a bien un enrichissement en soufre dans cette zone.

Des images ioniques ont été effectuées sur un échantillon en coupe. Ces images mettent en évidence l'augmentation du signal du soufre au niveau de la couche d'oxyde et des particules de corindon de sablage. A l'interface entre la zone externe et la zone interne, la répartition du signal du soufre est différente de celle obtenue pour l'oxygène. L'augmentation du signal du soufre n'est donc pas uniquement due à une différence de taux d'ionisation. Cela confirme qu'il y a un enrichissement en soufre au niveau des particules de corindon.

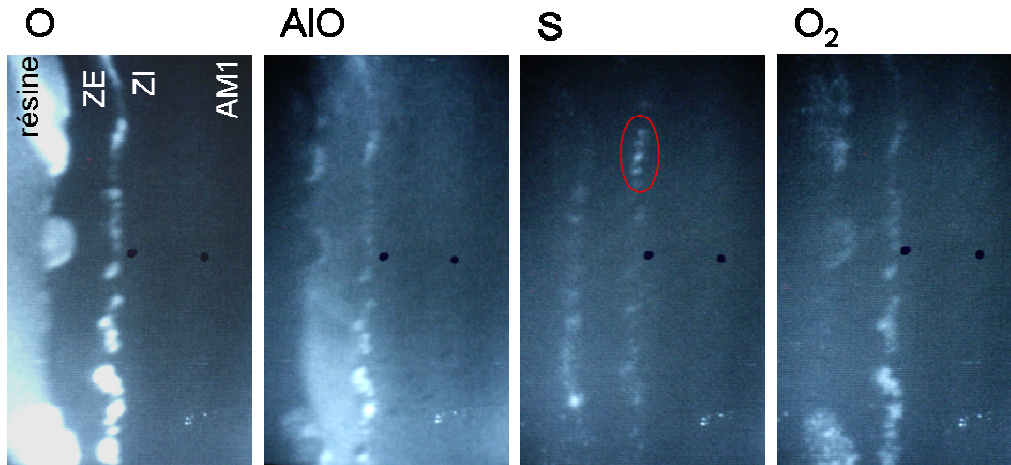


Figure 134 : Images SIMS en coupe du système de superalliage AM1 vieilli 1000 h.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de (Gheno 2009), qui estime par GDMS l'enrichissement en soufre dans cette zone à 300 ppm en masse.

En complément de l'étude SIMS, des analyses par microsonde de Castaing ont été effectuées sur des échantillons en coupe. La Figure 135 présente l'évolution de la teneur en soufre à travers la sous-couche. Le signal de l'oxygène est suivi pour permettre la localisation des particules d'alumine de sablage, celui du tungstène pour la localisation des TCP.

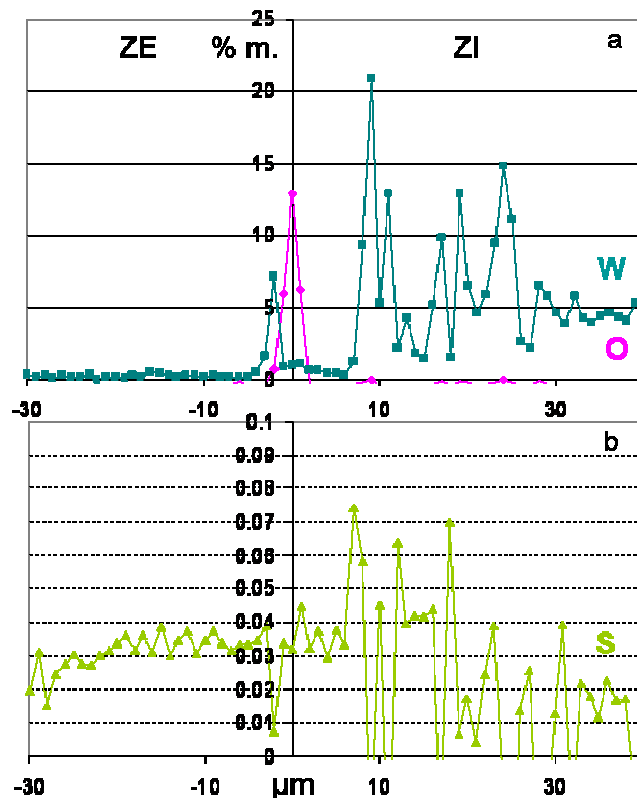


Figure 135 : Profil microsonde du soufre, du tungstène et de l'oxygène sur un échantillon AM1/NiAlPt sablé traité 1 h de manière isotherme à 1100°C (en % mass).

Ce profil montre un enrichissement en soufre dans la zone interne. Le signal du soufre présente des fluctuations, associées à celles du tungstène. Ces résultats montrent que l'enrichissement en soufre est lié à la présence des précipités TCP, comme montré en MET dans les travaux précédents (Guerre 2004).

Pour étudier l'effet du temps de traitement et de la nature du superalliage sur la localisation du soufre, la Figure 136 regroupe l'ensemble des profils de soufre réalisé par microsonde de Castaing sur des échantillons de l'étude de pré-oxidation.

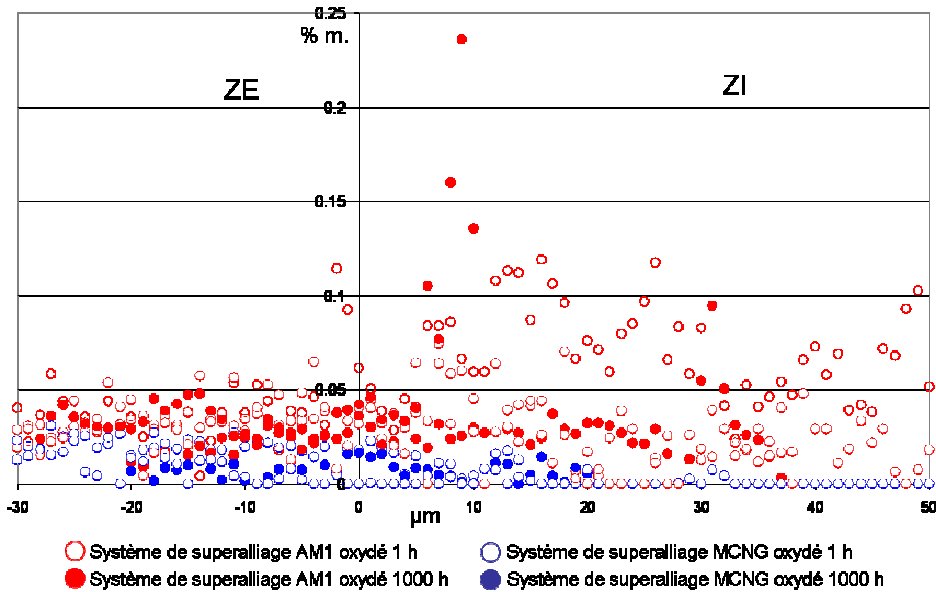


Figure 136 : Etude microsonde du soufre dans les systèmes de superalliage MCNG (bleu) et AM1 (rouge) traités 1 h et 1000 h.

Selon le temps de traitement, il apparaît une différence de répartition des pics de soufre dans la zone interne de la sous-couche des échantillons de superalliage AM1. Le soufre des échantillons oxydés 1 h, semble réparti sur l'ensemble de la zone interne. Après 1000 h, la teneur est globalement plus faible, mais des enrichissements locaux plus importants sont détectés.

La répartition du soufre dans la zone interne est cohérente avec la répartition des TCP, qui croissent et se dispersent avec l'augmentation du temps de traitement (Figure 49).

Sur les systèmes de superalliage MCNG, la teneur en soufre est globalement inférieure à celle observée sur les systèmes de superalliage AM1, alors que la teneur en soufre du MCNG est supérieure à celle de l'AM1 (cf. chapitre I). L'absence d'enrichissement significatif proche de l'interface zone externe/ zone interne paraît surprenant dans l'hypothèse où le soufre proviendrait du procédé de dépôt de la sous-couche, similaire pour les deux systèmes.

Sur le système de superalliage MCNG, un profil plus long, traversant la SRZ, permet de suivre le soufre tout au long de la SRZ (Figure 137).

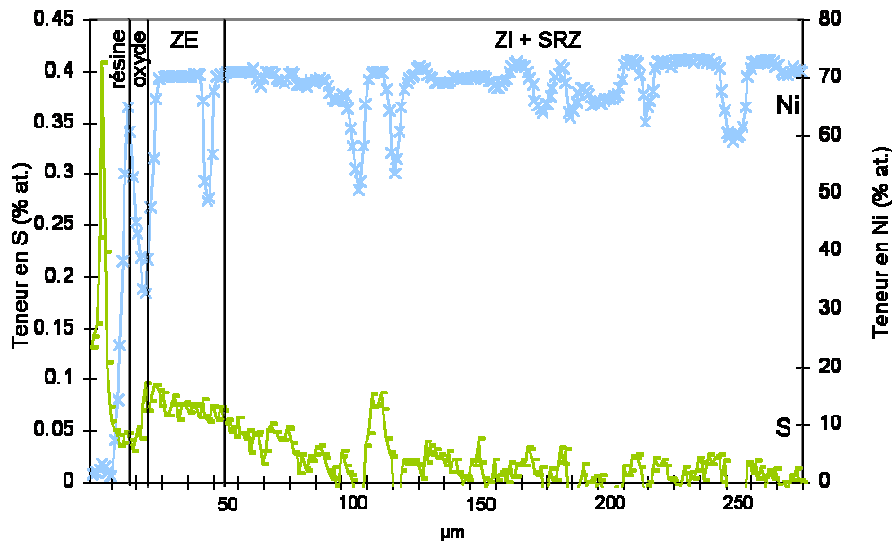


Figure 137 : Profil microsonde traversant la sous-couche et la SRZ d'un échantillon de superalliage MCNG vieilli 1000 h. Les diminutions du signal du nickel dans la zone ZI + SRZ correspondent à des précipités TCP.

Il apparaît que le soufre est localisé dans la SRZ au niveau de certains TCP. La plus faible teneur en soufre observée sur les systèmes de superalliage MCNG par rapport aux systèmes de superalliage AM1, peut s'expliquer par le fait que le soufre est présent sur une zone plus étendue.

*Les analyses SIMS ont permis de mettre en évidence une localisation du soufre à l'interface zone externe/ zone interne de la sous-couche, dans le cas des systèmes de superalliage AM1 et MCNG quelle que soit la durée du traitement. Le mode imagerie et les analyses en microsonde ont permis de localiser le soufre autour des précipités d'alumine et des TCP.*

*Le système de superalliage MCNG présente moins de soufre que le système AM1 au niveau de l'interface zone externe/zone interne. Par contre, le soufre a été localisé dans la SRZ, à l'interface entre les précipités TCP et la matrice. Les précipités TCP étant particulièrement étendus dans la SRZ du MCNG, cela représente une aire d'interface importante où le soufre est susceptible d'être piégé. Ce résultat permet de justifier la plus faible teneur en soufre à l'interface ZE/ZI du MCNG comparée à l'AM1.*

## V.5. Zone externe de la sous-couche

Sur la Figure 133, de nombreux pics de soufre sont détectés dans la zone externe (Figure 133- zone 2). N'étant liés à aucun autre signal, ces pics sont représentatifs d'un enrichissement. Cet enrichissement est observé sur des échantillons à l'état non oxydé (Figure 138) aussi bien qu'à l'état oxydé, et quelle que soit la nature du superalliage (Figure 139).

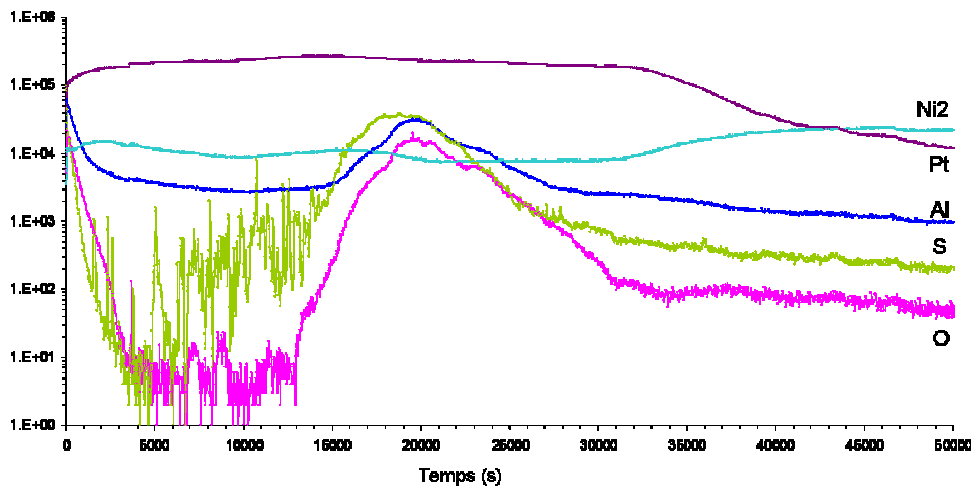


Figure 138 : Profil SIMS traversant la sous-couche de l'échantillon de superalliage AM1, sablé, à l'état de réception.

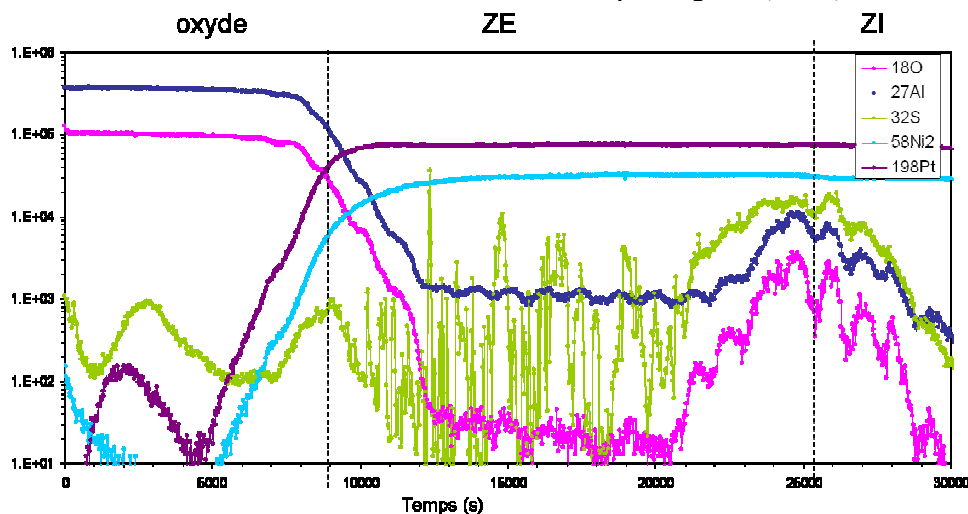


Figure 139 : profil SIMS réalisé sur le système MCNG/NiAlPt sablé, pré-oxydé à 900°C et vieilli 1000h.

La comparaison quantitative entre ces enrichissements locaux est difficile. Mais peu de différences sont observées sur la forme et la répartition de ces pics, selon le temps et la nature du système.

Dans le cas du système AM1/NiAlPt précédemment étudié au Centre des Matériaux (Rouzou 2005b), le soufre a été détecté dans la zone externe de la sous-couche dans les joints de grains ainsi qu'au niveau des interfaces  $\beta/\gamma'$  et des précipités de chrome. Ce résultat peut expliquer la présence de soufre dans la ZE des échantillons de superalliage AM1 et MCNG, oxydés. Par contre, ce résultat n'explique pas la présence de soufre dans la zone externe des échantillons à l'état de réception, où la zone externe est composée uniquement de gros grains  $\beta$ .

Ce type d'enrichissement a aussi été observé par imagerie ionique par (Gheno 2009) sur un système AM1/NiAlPt/BT. Par contre, il n'est pas détecté sur un système sans Pt, d'où l'hypothèse du rôle du platine comme bloqueur du soufre.

## V.6. Interface sous-couche/oxyde

Le SIMS a été utilisé principalement pour la détection du soufre à l'interface oxyde/sous-couche. L'abrasion est effectuée depuis la surface de l'oxyde. Du fait de la différence de taux d'ionisation, le passage de l'interface oxyde/sous-couche conduit, en absence de ségrégation, à une diminution du signal du soufre. Ainsi, l'augmentation du signal observée au passage de l'interface est caractéristique, dans notre cas, d'un enrichissement en soufre à cette interface (Figure 133).

Cet enrichissement à l'interface est confirmé par les profils présentés sur la figure 149. Au cours de l'abrasion de la couche d'oxyde de l'échantillon AM1/NiAlPt sablé, pré-oxydé à 900°C et vieilli 1000h à 1100°C, deux écaillages partiels successifs ont été observés in-situ.

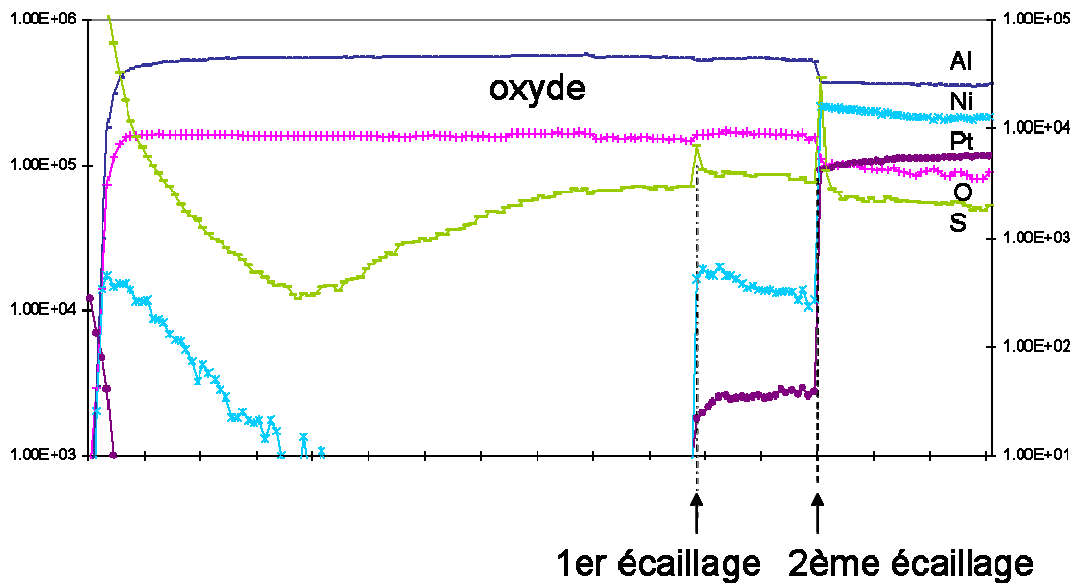


Figure 140 : Profils SIMS réalisés sur l'échantillon AM1/NiAlPt sablé, pré-oxydé à 900°C et vieilli 10 00h à 1100°C.

Ces écaillages correspondent au décollement et à l'éjection d'une partie de l'oxyde en cours d'abrasion, et sont repérés grâce à l'augmentation des signaux en nickel et platine (Figure 140). Lors de ces écaillages, le signal du soufre augmente, prouvant la présence de soufre au niveau de l'interface.

Pour les échantillons oxydés 1 h, à l'état de surface brut et sablé, trois abrasions ont été réalisées. Un enrichissement en soufre est observé sur au moins une des zones analysées. Cependant, le soufre n'est pas réparti de manière uniforme. En effet, il existe des zones où le soufre n'est pas détecté, en particulier sur les échantillons à l'état de surface brut. Ceci est en accord avec les résultats de (Rouzou 2005a) qui détecte du soufre dès 30 min d'oxydation, mais réparti de manière non uniforme. A partir de 10 h d'oxydation, un enrichissement en soufre à l'interface est détecté systématiquement.



Pour pouvoir étudier l'évolution du soufre avec le temps de traitement, les profils obtenus sur les échantillons de l'étude de vieillissement, sont reportés sur un même graphique en plaçant systématiquement l'interface oxyde/sous-couche sur l'axe des ordonnées. Pour permettre la comparaison entre les différents échantillons, le signal du soufre est normé par la valeur stabilisée du platine dans la zone externe de la sous-couche.

La Figure 141 rassemble le signal du soufre pour les échantillons de superalliages AM1 et MCNG, sablés, oxydés 10 h, 50 h, 500 h et 1000 h.

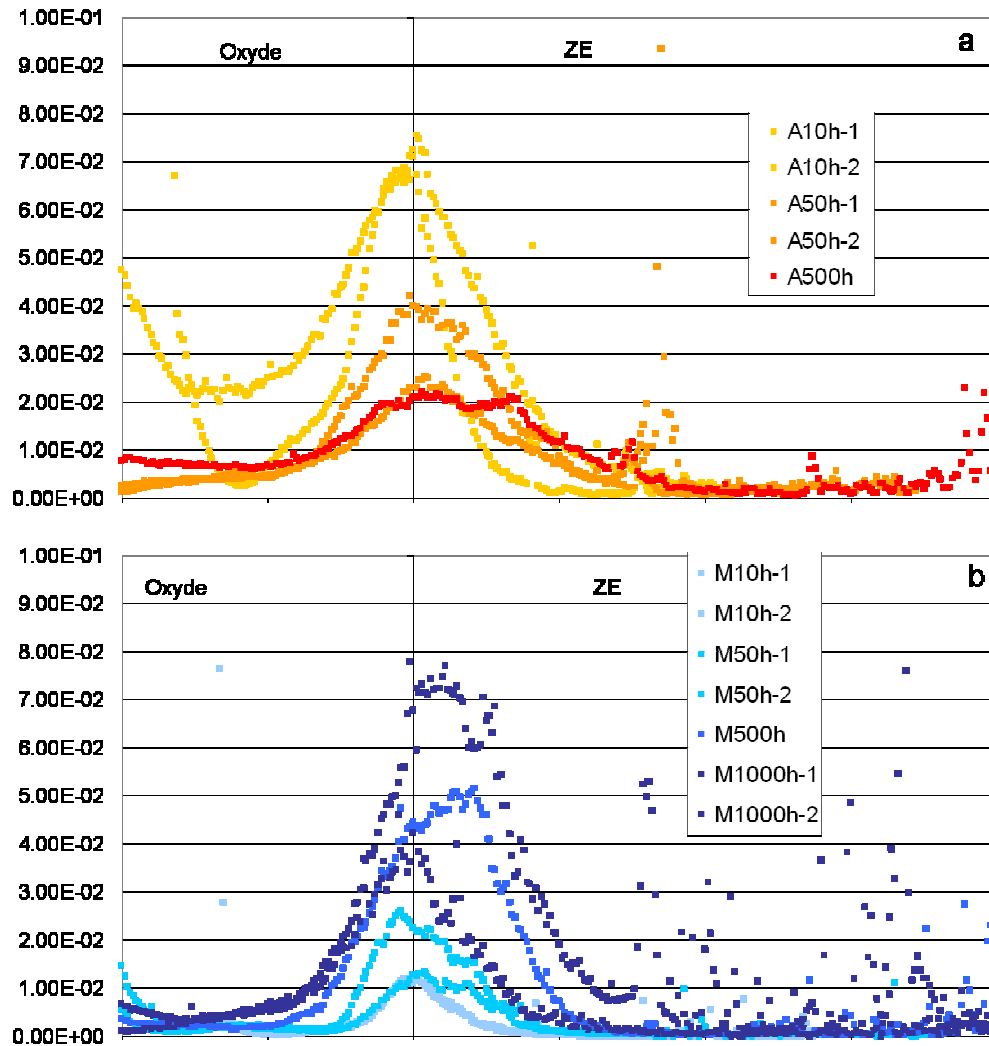


Figure 141 : Signaux du soufre à l'interface oxyde/sous-couche (a) des échantillons de superalliage AM1 et (b) des échantillons de superalliage MCNG, à l'état de surface sablé.

Sur le système de superalliage AM1, il apparaît que la quantité de soufre diminue avec le temps de traitement. Par contre, sur le système de superalliage MCNG, le signal du soufre augmente avec le temps de traitement. Ces résultats ne montrent pas la même tendance avec le temps de traitement selon la nature du superalliage.

Plusieurs théories sont proposées pour expliquer la localisation du soufre à l'interface, néanmoins, il est difficile de relier les évolutions de la quantité de soufre détecté avec la topologie de l'interface sous-couche/oxyde puisque la technique SIMS, destructive, ne permet pas le repérage de la zone interfaciale. Il est à noter néanmoins que l'ensemble des analyses est effectué sur une zone de 8  $\mu\text{m}$  de diamètre minimal, initialement non écaillée. Pour mémoire, la taille des cavités est de l'ordre de la dizaine de microns. Les analyses ont donc pu être effectuées sur une zone totalement adhérente ou uniquement au niveau d'une cavité.

Toutefois, il paraît surprenant que la quantité de soufre détectée sur le système de superalliage AM1 diminue avec le temps de traitement alors que le taux de cavités, supposées riches en soufre, augmente.

Pour voir l'influence de la température de pré-oxydation, la Figure 142 rapporte les résultats obtenus sur les échantillons de superalliage MCNG, sablés de l'étude de pré-oxydation.

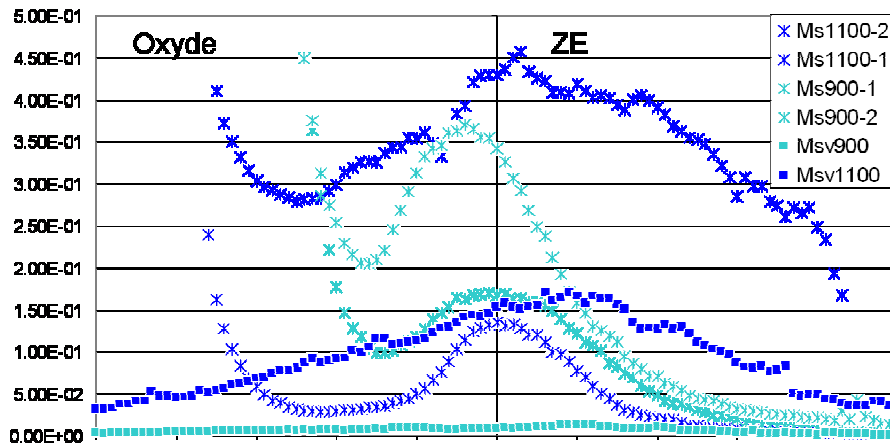


Figure 142 : Profils du soufre à l'interface sous-couche/oxyde des échantillons de superalliage MCNG sablés, pré-oxydés à 900°C ou 1100°C après pré-oxydation ou après vieillissement.

Sur les systèmes sablés, des échantillons ayant subi une pré-oxydation à différentes températures ont été analysés. Du fait de la grande dispersion de l'amplitude des pics de soufre sur les échantillons traités 1 h, aucune tendance de l'augmentation de la température de pré-oxydation sur la teneur en soufre ne peut être déduite sur les échantillons de superalliage MCNG. La même tendance est observée sur le système de superalliage AM1.

En ce qui concerne les échantillons de superalliage MCNG, sablés, vieillis après pré-oxydation, il semble que l'échantillon traité à plus haute température (1100°C) contienne plus de soufre que les échantillons pré-oxydés à 900°C. Sur le système de superalliage AM1, les analyses similaires n'ont pas pu être réalisées du fait de phénomènes d'écaillage importants pendant l'abrasion.

Pour voir l'influence de l'état de surface, les profils de soufre obtenus sur un échantillon brut et sur un échantillon sablé sont comparés Figure 143.

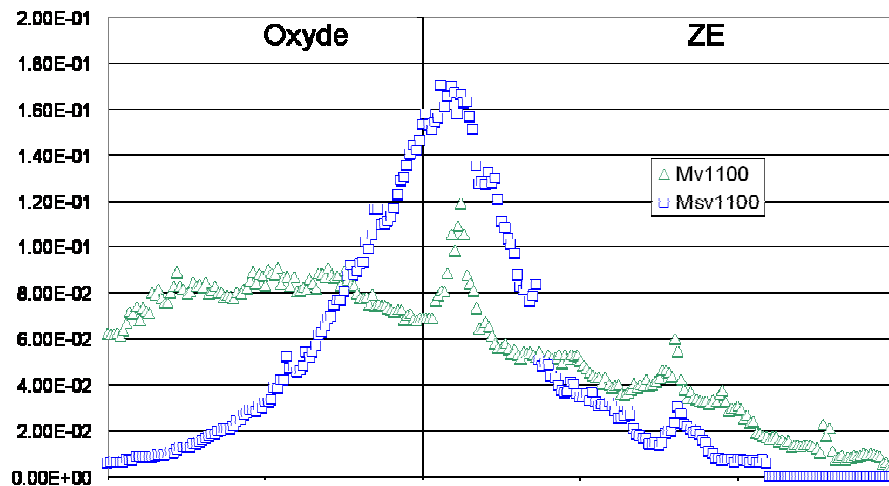


Figure 143 : Signaux du soufre à l'interface oxyde/sous-couche obtenus à partir d'analyses SIMS sur le système de superalliage MCNG, pré-oxydé à 1100°C et vieillis 1 000 h (a) à partir d'un état brut d'aluminisation et (b) à partir d'un état sablé.

Quels que soient le temps de traitement et la nature du superalliage, il apparaît que les profils du soufre sont plus étalés pour les systèmes bruts que sablés. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cet étalement du pic de soufre. La première est que le soufre est présent sur une zone plus étendue, ne se limitant pas à l'interface. La présence de cavités à l'interface (Figure 99a, b, et c) et la morphologie particulière de la face interne de l'oxyde (Figure 120- zone 1), composée de murs d'oxyde, peuvent aller dans ce sens. Une deuxième hypothèse proposée est que la rugosité plus importante de l'interface (Figure 126a) induise un étalement du pic.

Quoi qu'il en soit, la différence de forme du profil rend la comparaison entre les systèmes bruts et sablés difficile.

## V.7. Couche d'oxyde

Les profils SIMS permettent de mettre en évidence, en plus de l'enrichissement en soufre à l'interface, la présence de soufre dans l'oxyde après 1000 h à 1100°C (Figure 133).

Pour des temps de traitement courts (10 h et 50 h), il est difficile de détecter du soufre dans la couche d'oxyde, puisque un éventuel pic de soufre peut être masqué par la décroissance du signal depuis la surface (dû à la pollution) et l'augmentation du signal à l'interface oxyde/sous-couche. Toutefois, dans certains cas, un épaulement au pic de soufre correspondant à l'interface est visible (Figure 144), et permet de supposer la présence de soufre dans l'oxyde.

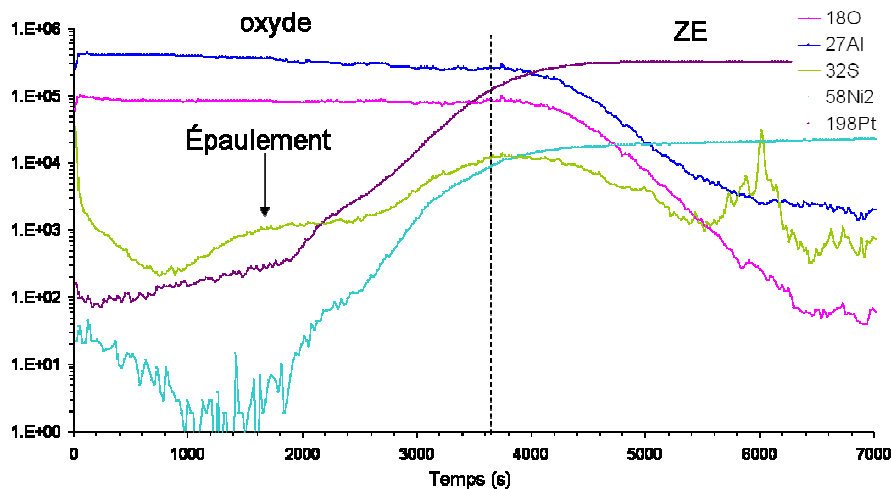


Figure 144 : Profils SIMS de l'échantillon de superalliage AM1 traité 50 h.

Après 500 h de traitement, un pic de soufre est systématiquement détecté dans l'oxyde. L'enrichissement se situe approximativement à un tiers de l'épaisseur de la couche d'oxyde, ce qui correspond à l'interface entre les couches interne et externe de l'oxyde.

Du fait de la difficulté de quantification du signal, en particulier dans le cas d'une couche d'oxyde fine, l'évolution de la teneur en soufre dans la couche selon le temps de traitement n'a pu être suivie. Aucune différence selon la nature du superalliage n'est détectée.

La présence de soufre dans l'oxyde est confirmée par (Gheno 2009) qui estime (grâce à un témoin) à 3 ppm en masse la quantité de soufre dans l'oxyde après 168 cycles d'1 h à 1100°C.

*En résumé, l'étude sur le soufre a permis de montrer que :*

- le soufre est piégé à l'interface zone externe/zone interne et dans la zone interne de la sous-couche au niveau des précipités d'alumine et des TCP, quel que soit le superalliage. La répartition du soufre est différente dans la zone interne selon le temps et le superalliage, en lien avec la répartition des TCP.

- le soufre est également détecté dans la zone externe, où il est réparti de manière hétérogène, quels que soient la nature du superalliage et le temps de traitement.

- le soufre est détecté à l'interface oxyde/sous-couche dès 1 h d'oxydation. Pour 1 h, il est réparti de manière hétérogène, alors qu'il est systématiquement détecté après 10 h de traitement. Selon le superalliage, l'évolution de la teneur en soufre est différente avec le temps d'oxydation : elle augmente sur le système de superalliage MCNG mais elle diminue sur celui de superalliage AM1. Avec les résultats obtenus, il semble que la quantité maximale de soufre détectée à l'interface est supérieure sur le système de superalliage MCNG.

- le soufre est détecté dans la couche d'oxyde, au moins à partir de 50 h.

## V.8. Evolution du hafnium

Les deux superalliages étudiés au cours de cette thèse ont des compositions chimiques différentes. En particulier, contrairement à l'AM1, le MCNG contient du hafnium, qui peut avoir un rôle sur la formation de la couche d'oxyde et sur son adhérence. Par conséquent, la localisation du Hf dans la couche d'oxyde et à l'interface oxyde/sous-couche a également été suivie par SIMS (source  $O_2^+$  en polarisation secondaire positive (cf. chapitre I)).

Afin de vérifier la possibilité de détecter le Hf, une analyse a tout d'abord été réalisée sur un système vieilli 1000 h (Figure 145).

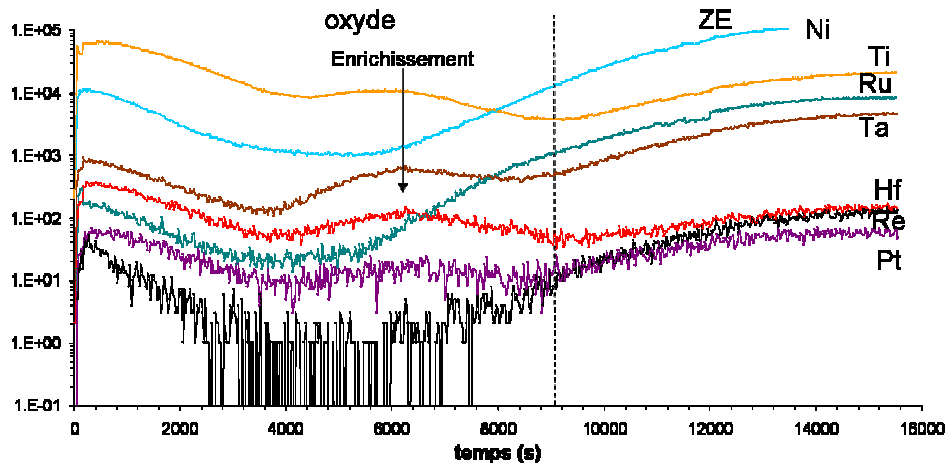


Figure 145 : Profils SIMS réalisés sur l'échantillon MCNG/NiAlPt à l'état brut, pré-oxydé à 1000°C et vieilli.

Le pic du signal de hafnium détecté dans la couche d'oxyde a été identifié comme caractéristique d'un enrichissement après avoir vérifié, sur un spectre de masse, l'absence d'interférence avec les éléments présents dans le système. Néanmoins, l'enrichissement en hafnium est lié à un enrichissement en titane, tantale et platine comme déjà observé dans la littérature (Tolpygo 2008).

Les profils obtenus pour les différents temps de traitements sont présentés en Figure 146.

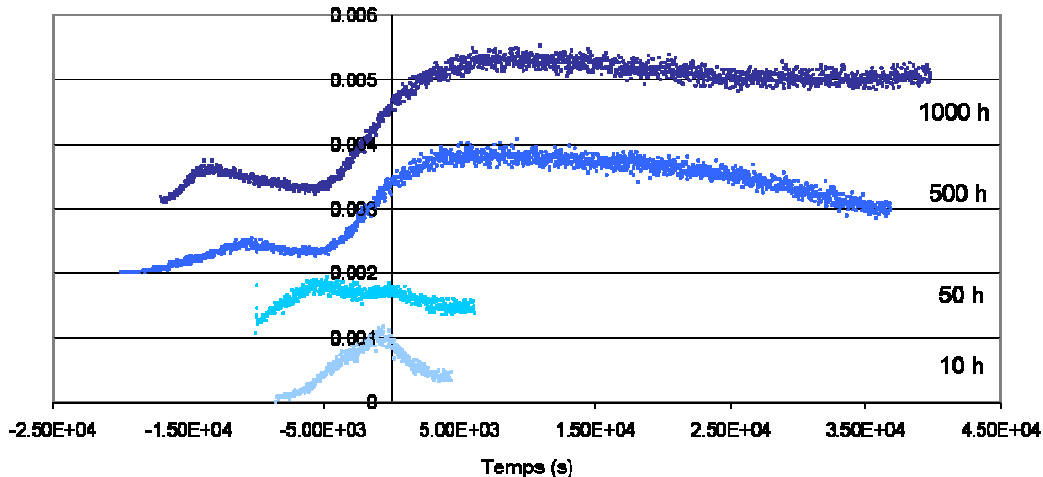


Figure 146 : Profils SIMS du Hf au passage de l'interface oxyde/sous-couche.

Après 10 h, un enrichissement en Hf est détecté à l'interface sous-couche/oxyde. Après 50 h, le hafnium est toujours présent à l'interface et un autre pic apparaît dans l'oxyde. Après 500 h et 1000 h, un pic est toujours détecté dans la couche d'oxyde et tend à se rapprocher de la surface quand le temps d'oxydation augmente. Par contre, le pic à l'interface n'est plus visible. Cependant, il est difficile de déterminer s'il est masqué par le fort signal enregistré dans la sous-couche ou s'il est absent.

L'augmentation du signal du hafnium dans la sous-couche est justifiée par l'augmentation de sa concentration déterminée par microsonde de Castaing. En effet, entre 50 h et 500 h, la teneur en Hf passe de 0 à 0.1 % at. en moyenne dans la zone externe de la sous-couche.

*Le hafnium est donc détecté à partir de 10 h à l'interface et dès 50 h dans la couche d'oxyde, comme déjà rapporté par (Pint 1996).*

## **Bibliographie**

- Cadoret, Y., Bacos, M.P., Josso, P., Maurice, V., Marcus, P., Zanna, S. (2004). Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides, Materials Science Forum **461-464**: p 247-254.
- Chieux, M., Molins, R., Duhamel, C., Rémy, L. (2006). Etude de l'évolution microstructurale et localisation du soufre dans un système superalliage/aluminium après traitements de vieillissement. Rapport de stage.
- Christien, F., Pouteau, P., Le Gall, R., Saindrenan, G., Jaslier, Y. (2000). Ségrégation du soufre à la surface d'un matériau multicouche. Rôle du Pt dans l'écaillage des couches d'oxyde protectrices, (42<sup>ème</sup> colloque de métallurgie) Journal de Physique IV **PR-4** : p173-178.
- Fox, P., Lees, D.G., Lorimer, G.W. (1991). Sulphur segregation during the high temperature oxidation of chromium, Oxidation of Metals **36**: p 491-503.
- Funkenbusch, A.W., Smeggil, J.G., Bornstein, N.S. (1985). Reactive element-sulfur interaction and oxide scale adherence, Metallurgical transactions **16**: p 1164-1166.
- Gheno, T., Monceau, D., Oquab, D., Cadoret, Y. (2009). Characterization of sulfur distribution in Ni-based superalloy and Thermal Barrier Coatings after high temperature oxidation: a SIMS analysis Oxidation of Metals **73**: p 95.
- Grabke, H.J., Kurbatov, G., Schmoltzer, H.J. (1991a). Segregation beneath oxide scales, Oxidation of Metals **43** p 97-114.
- Guerre, C. (2004). Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Haynes, J.A., Zhang, Y., Lee, W.Y., Pint, B.A., Wright, I.G., Cooley, K.M. (1999). Effects of platinum additions and sulfur impurities on the microstructure and scale adhesion behavior of single phase CVD aluminide bond coatings, in : Elevated Temperature coatings : science and technology III, ed. J.M. Hampikian, Minerals, metals and materials society: p 185-196.
- Hou, P.Y., Stringer, J. (1992). Oxide scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface, Oxidation of Metals **38**: p 323-345.
- Hou, P.Y. (1999). Beyond the sulfur effect, Oxidation of Metals **52**: p 337-351.
- Hou, P.Y., Wang, Z., Prüssner, K., Alexander, K.B., Brown, I.G. (2000b). Sulfur segregation to oxide/metal interfaces : a comparison of thermally grown and plasma deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Materials at High Temperatures **17**: p 140-149.
- Hou, P.Y. (2001). Impurity segregation to scale alloy interfaces and its effect on interfacial properties, Materials Science Forum **369-372**: p 23-38.
- Hou, P.Y. (2003). Impurity effects on alumina scale growth, Journal of the American Ceramic Society **38**: p 660-668.
- Hou, P.Y., McCarty, K. (2006a). Surface and interface segregation in NiPtAl alloys, Scripta Metallurgica **54**: p 937.

- Hou, P.Y., McCarty, K. (2006b). Surface and interface segregation in  $\beta$ -NiAl with and without Pt addition, Scripta Materialia **54**: p 937-941.
- Jedlinski, J., Mrowec, S. (1987). The influence of implanted yttrium on the oxidation behaviour of  $\beta$ -NiAl, Materials Science and Engineering **87**: p 281-287
- Lee, W.Y., Wright, I.G., Pint, B.A., Zhang, Y., Liaw, P.K. (1998). Effects of sulfur impurity on the scale adhesion behavior of a desulfurized Ni-based superalloy aluminized by chemical vapor deposition, Metallurgical and Materials Transactions A **29**: p 833-841.
- Meier, G.H., Pettit, F.S., Smialek, J.L. (1995). The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe- base alloys, Materials and Corrosion **46**: p 232-240.
- Mendis, B.G., Livi, K.J.T., Hemker, K.J. (2006). Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide pegs, Scripta Materialia **55**: p 589-592
- Pint, B.A., Martin, J.R., Hobbs, L.W. (1993). 18O/SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oxidation of Metals **39**: p 167-195.
- Pint, B.A. (1996). Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect, Oxidation of Metals **45**: p 1-37.
- Pint, B.A., Haynes, J.A., Besmann, T.M. (2010). Effect of Hf and Y alloy additions on aluminide coating performance, Surface & Coatings Technology in press.
- Rivoaland, L. (2001). Etude de la ségrégation du soufre à l'interface aluminure de nickel alumine pour applications barrière thermiques, Thèse de doctorat, Paris 6
- Rivoaland, L., Maurice, V., Josso, P., Bacos, M.P., Marcus, P. (2003). The effect of sulfur segregation on the adherence of the TGO on NiAl - I : Sulfur segregation on the metallic surface of NiAl(001) single crystals and at NiAl (001) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces, Oxidation of Metals **60**: p 137-157.
- Rouzou, I. (2005). Influence du soufre et de la rugosité sur l'adhérence d'un revêtement barrière thermique EBPVD. Rapport de fin d'études. Evry, SNECMA.
- Rouzou, I., Molins, R., Rémy, L., Jomard, F. (2004). Study of the sulfur segregation for a TBC system, Materials Science Forum **461-464**: p 101-108.
- Smialek, J.L. (1991). Effects of sulphur removal on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale adhesion Metallurgical Transactions A **22A**: p 739-752.
- Smialek, J. (1997). Sulphur impurities and the microstructure of alumina scales, in : Microscopy of Oxidation **3**, ed. S.B Newcomb, J.A. Little, Institute of materials, p 127-139.
- Smialek, J.L. (2001a). The effect of hydrogen annealing on the impurity content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forming alloys, Oxidation of Metals **55**: p 75-86.
- Smialek, J.L., Barrett, C.A., Garlick, R.G. (2001b). The effect of hydrogen annealing on the oxidation resistance of four EPM single crystal superalloys. Rapport NASA TM 211064.
- Tolpygo, V.K., Murphy, K.S., Clarke, D.R. (2008). Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings, Acta Materialia **56**: p 489-499.
- Zhang, Y.H., Withers, P.J., Fox, M.D., Knowles, D.M. (1999). Damage mechanisms of coated systems under TMF, Materials Science and Technology **15**: p 1031-1036.



## Chapitre VI. Discussion

Chapitre VI. Discussion .....	159
VI.1. Effet du superalliage .....	160
VI.1.1. Cinétique .....	160
VI.1.2. Transformation de phases dans la sous-couche .....	162
VI.1.3. Interface oxyde/sous-couche .....	163
VI.1.4. Adhérence .....	165
VI.2. Effet de la barrière thermique .....	167
VI.3. Effet du mode de sollicitation thermique : isotherme ou cyclique.....	168
VI.4. Effet de la pré-oxydation.....	170
VI.4.1. Caractérisation après traitement de pré-oxydation (1 h).....	170
VI.4.2. Effet de la nature initiale de la couche d'oxyde.....	171
VI.4.3. Effet du traitement de pré-oxydation .....	173
VI.5. Effet de l'état de surface .....	174
Bibliographie.....	176



Dans ce chapitre, l'effet des différents paramètres étudiés dans ce travail est discuté, sur la base des résultats obtenus dans les études présentées précédemment.

Nous discuterons, dans l'ordre suivant, les effets :

- du superalliage,
- de la barrière thermique,
- du mode de sollicitation thermique,
- du traitement de pré-oxydation,
- de l'état de surface.

## VI.1. Effet du superalliage

Deux superalliages, l'AM1 et le MCNG, ont été étudiés dans le but de comparer les évolutions microstructurales et chimiques des systèmes superalliage/NiAlPt. Le MCNG diffère de l'AM1 par la présence d'éléments réactifs, tels que le hafnium, ajouté pour améliorer les propriétés en fluage du superalliage et la résistance à l'écaillage (cf chapitre I.).

### VI.1.1. Cinétique

L'épaisseur d'oxyde formé sur les différents systèmes a été mesurée. Pour comparer les cinétiques d'oxydation, la différence des carrés des épaisseurs au temps  $t$  et initiale est tracée en fonction du temps (Figure 147).

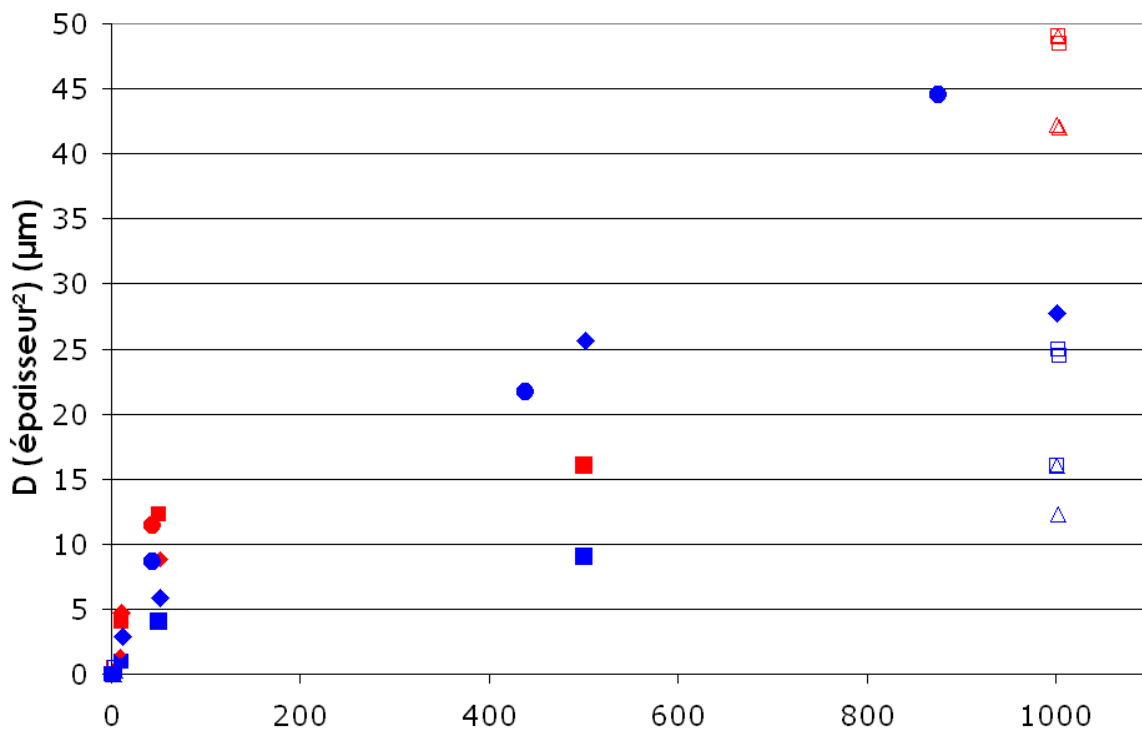


Figure 147 : Différence des carrés des épaisseurs d'oxyde mesurée au temps  $t$  et initiale en fonction du temps.

Après 1 h d'oxydation, aucune différence n'est observée entre les épaisseurs d'oxyde formé selon le superalliage. Entre 10 h et 50 h, la couche d'oxyde est légèrement plus fine sur le système de superalliage MCNG. A partir de 500 h, cette tendance s'accroît et devient très marquée au bout de 1000 h. La cinétique d'oxydation est donc inférieure sur les systèmes de superalliage MCNG par rapport au système de superalliage AM1.

Ce résultat de cinétique plus lente sur le système MCNG est cohérent avec celui de (Feng 2007) qui a montré un meilleur comportement à l'oxydation cyclique à 1100°C d'un superalliage contenant un élément réactif. Ces résultats sont également en accord avec ceux de (Leyens 2000) qui a montré qu'un aluminure de nickel dopé en Ru et Hf avait un meilleur comportement à l'oxydation qu'un

aluminium non dopé. (Pint 2004) observe également une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'ajout de Hf par rapport à une sous-couche non dopée  $\beta$ -NiAl.

Le caractère duplex de la couche d'oxyde observée peut être associé à une croissance en deux stades :

- le premier stade correspond à la croissance d'alumines de transition et à la germination de grains d'alumine  $\alpha$  à l'interface oxyde/sous-couche. La cinétique est contrôlée par la croissance cationique des alumines de transition. Ce stade conduit en grande partie à la formation de la couche externe.

- le deuxième stade intervient après la formation d'une couche continue d'alumine  $\alpha$  à l'interface sous-couche/oxyde. Au cours de ce stade, l'alumine  $\alpha$  croît et les alumines de transition se transforment en alumine  $\alpha$ . La cinétique est contrôlée par la croissance anionique de l'alumine  $\alpha$  qui se développe en couche interne.

Après 1 h d'oxydation, des phases d'alumine différentes sont observées sur les systèmes de superalliage AM1 et MCNG (Tableau 64).

		900°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	$\gamma + \theta$	$\theta + \alpha + \gamma$
AM1/NiAlPt	Sablé	$\theta + \alpha$	$\alpha + \theta$
MCNG/NiAlPt	Brut	$\theta + \gamma$	$\theta + \alpha$
MCNG/NiAlPt	Sablé	$\alpha + \theta$	$\alpha$

Tableau 64 : Bilan sur la nature de la couche d'oxyde formée à l'issue des traitements de pré-oxydation de 1 h. En gras est notée la phase majoritairement observée.

Il apparaît que les phases formées sur le système de superalliage MCNG correspondent à un stade plus avancé d'oxydation, par rapport au diagramme Temps-Transformation-Température de (Garriga-Majo 1999) (Figure 8).

En particulier, plus de germes de phase  $\alpha$ , de cinétique de croissance plus lente que les phases métastables (Prescott 1992), sont présents sur le système de superalliage MCNG, ce qui va dans le sens d'une diminution de la cinétique d'oxydation globale.

Le système de superalliage MCNG présente donc :

- soit une germination plus importante de grains d'alumine  $\alpha$
- soit une transformation des phases métastables en alumine  $\alpha$  plus rapide

De plus, les observations en fractographie de la couche d'oxyde montrent que la couche interne de l'oxyde contient des grains plus petits sur le système de superalliage MCNG que sur celui de superalliage AM1 (Figure 125). Cela est cohérent avec l'hypothèse d'une germination de la phase  $\alpha$  plus importante. Celle-ci conduit à la formation plus rapide d'une couche d'alumine  $\alpha$  dense et continue, et donc à une diminution de la cinétique de croissance (Hayashi 2009).

Enfin, l'épaisseur de la couche interne de l'oxyde est plus fine sur le système de superalliage MCNG que sur celui de superalliage AM1 (Figure 125). Il apparaît donc que le système de superalliage MCNG a une croissance anionique plus lente que le système de superalliage AM1.

*L'action du MCNG est donc double :*

- *il permet de favoriser la germination de grains d'alumine  $\alpha$ , et donc d'obtenir une couche compacte rapidement.*
- *il diminue la cinétique de croissance anionique de l'alumine  $\alpha$ .*

Le superalliage MCNG contient du hafnium, qui est détecté à partir de 10 h à l'interface oxyde/sous-couche. Ces observations vont dans le sens de celles de (Pint 1996) (Hou 1992), qui justifient la diminution de la cinétique de croissance anionique par l'action du Hf qui a ségrégué à l'interface sous-couche/oxyde et aux joints de grains de l'oxyde.

Bien que le système de superalliage MCNG ait une cinétique d'oxydation plus lente, la teneur en aluminium dans la zone externe de la sous-couche diminue plus fortement après 500 h de traitement que sur le système de superalliage AM1 (Figure 148).

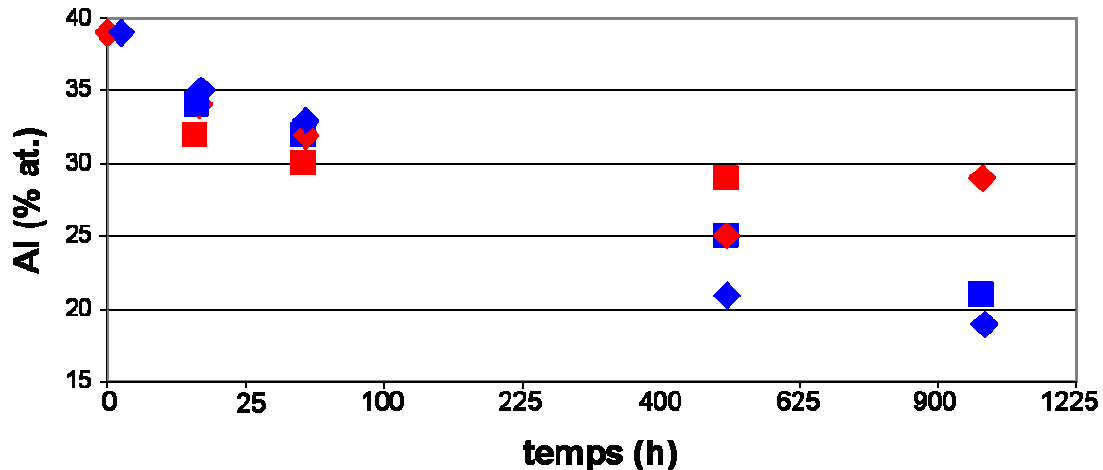


Figure 148 : Teneur en aluminium (% at.) en fonction de la racine du temps.

L'appauvrissement en aluminium à partir de 500 h de traitement est cohérent avec l'état d'avancement des transformations de phases dans la sous-couche, plus rapide sur le système de superalliage MCNG, majoritairement  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, par rapport au système AM1, principalement  $\beta$ -NiAlPt. De plus, sur le système de superalliage MCNG, la phase  $\beta$  est totalement transformée en  $\beta'$  enrichie en Ru après 500 h de traitement.

Pour tenter d'expliquer ces phénomènes, la quantité d'aluminium nécessaire à la formation de la couche d'oxyde, ainsi que celle consommée dans la zone externe de la sous-couche sont calculées dans le cas des échantillons d'AM1/NiAlPt et de MCNG/NiAlPt sablés et traités 500 h de manière isotherme (annexe D). La différence entre la quantité d'aluminium consommée par l'oxydation et celle perdue dans la zone externe est plus importante sur le système de superalliage MCNG que sur le système de superalliage AM1. Ce bilan de masse, bien que simplifié puisqu'il ne prend pas en compte l'intégralité du système, permet de montrer que l'aluminium présent dans la zone externe de la sous-couche est « pompé » davantage par le superalliage (phénomène d'interdiffusion) sur le système de superalliage MCNG que sur le système de superalliage AM1.

Les phénomènes d'interdiffusion très importants sur le système de superalliage MCNG entre la sous-couche et le superalliage se traduisent par l'augmentation de l'épaisseur de la zone de déstabilisation, déjà observé par (Cavaletti 2010). Il est à noter que cette zone, riche en précipités TCP fragiles, peut être néfaste dans le cas d'une sollicitation mécanique.

Bien que le système de superalliage MCNG ait une cinétique d'oxydation inférieure, les transformations de phases dans la sous-couche sont plus avancées.

### VI.1.2. Transformation de phases dans la sous-couche

En plus des différences d'avancement, la nature des phases observées dans la zone externe de la sous-couche est différente selon la nature du superalliage.

En effet, si la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$  est observée sur les deux systèmes dès 10 h de traitement, la précipitation de Cr dans les grains de  $\beta$  n'est observée que sur les systèmes de superalliage AM1, dès 1 h de traitement. Cette précipitation s'explique par la diminution de la solubilité du Cr dans  $\beta$  avec la diminution de la température (Rogl 1991) (annexe B). L'absence de ces précipités sur les systèmes de superalliage MCNG est expliquée par leur teneur plus faible en Cr. La présence de précipités de Cr dans la phase  $\beta$  à partir de 4 % at. en Cr (AM1, 1 h) et l'absence de précipités pour 3,5 % at. en Cr (MCNG, 50 h) permet d'estimer la limite de solubilité du Cr entre 3,5 et 4 % at. dans la sous-couche à température ambiante.

De plus, à partir de 500 h de traitement, la phase  $\beta$  s'enrichit en Ru sur le système de superalliage MCNG (Tryon 2005) (annexe B).

Les différences d'évolution de la sous-couche des systèmes de superalliages AM1 et MCNG sont principalement dues à une différence de composition du superalliage, soulignant l'importance des phénomènes d'interdiffusion.

### **VI.1.3. Interface oxyde/sous-couche**

Des cavités à l'interface sous-couche / oxyde sont présentes sur les systèmes de superalliage AM1 et MCNG. Les micrographies MEB de surface (Figure 39) montrent que, pour un même temps de traitement, la taille minimale des cavités est similaire pour les deux systèmes. Par contre, le taux surfacique de cavités est supérieur pour le système de superalliage AM1. Pour expliquer cette tendance, les hypothèses sur la formation des cavités sont discutées.

Tout d'abord, la croissance de la couche d'oxyde par un mécanisme cationique peut être une source de lacunes qui, coalescées à l'interface sous-couche/oxyde, forment des cavités. Néanmoins, pour des temps longs (entre 500 h et 1000 h), le mécanisme anionique est prépondérant. Cette hypothèse n'est donc pas adaptée.

Une deuxième hypothèse concerne la diminution de volume dans la sous-couche associée aux transformations de phases  $\beta \rightarrow \gamma'$  (Vialas 2004). Néanmoins, le système de superalliage MCNG présente davantage de transformation de phases, mais moins de cavités, ce qui va à l'encontre de cette hypothèse.

Une troisième hypothèse est proposée pour expliquer la formation de cavités interfaciales par effet Kirkendall. A l'interface oxyde/sous-couche, du fait de la différence des coefficients de diffusion, le flux de nickel vers le superalliage est beaucoup plus grand que le flux d'aluminium qui arrive à l'interface, entraînant un flux de lacunes vers l'interface. Peu de données sur les coefficients de diffusion dans les systèmes Al-Ni-Ru sont disponibles dans la littérature. Néanmoins, une étude d'interdiffusion entre AlRu et AlNi permet de mettre en évidence que le ruthénium permet de ralentir la diffusion du nickel (Kulkarni 2007). Cet effet du Ru irait dans le sens d'un développement plus lent des cavités sur ce système.

Une dernière hypothèse de formation des cavités est d'origine mécanique. Il s'agit de l'action des contraintes au niveau d'une hétérogénéité à l'interface (phénomène de flambage dit « buckling »). Pour un même niveau de contrainte interne, la formation des cavités sera facilitée dans le cas d'une interface faible. En supposant que le soufre fragilise l'interface sur le système de superalliage AM1, où l'effet du soufre ne peut pas être compensé par l'effet d'un élément réactif, un même niveau de contrainte interne entraînera davantage de décohéation. Cette hypothèse pourrait donc être à l'origine de la différence du taux surfacique de cavités.

*L'effet Kirkendall et l'effet mécanique semblent être les deux hypothèses permettant d'expliquer la différence de taux de cavités à l'interface oxyde/sous-couche.*

L'oxydation et les transformations microstructurales dans la sous-couche conduisent à l'évolution de la rugosité de l'interface oxyde/sous-couche avec le temps de traitement (Figure 149).

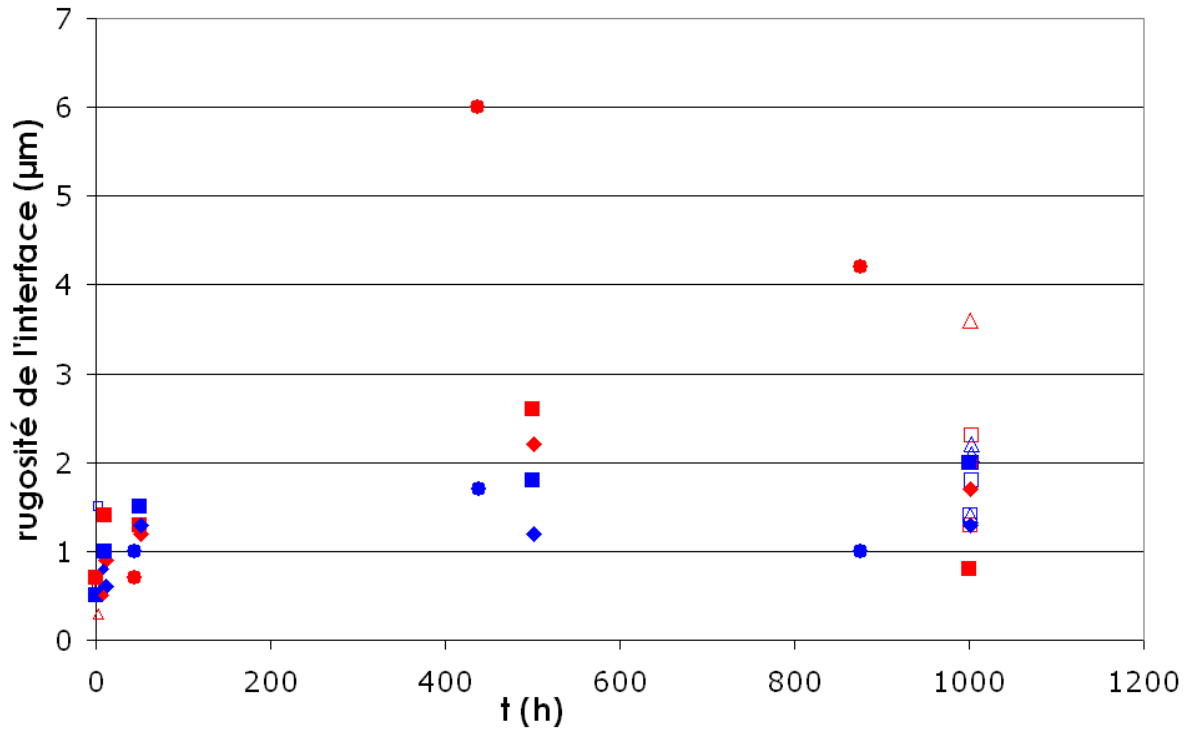


Figure 149 : Valeurs de Ra à l'interface oxyde/sous-couche en fonction du temps.

Les valeurs de Ra sont du même ordre de grandeur sur les deux systèmes, excepté pour 500 h de traitement. Or, dans ce cas, les échantillons de superalliage AM1 présentent un fort taux de cavités interfaciales. La valeur du Ra étant calculée à partir de micrographies en coupe, les cavités interfaciales sont donc prises en compte. Ainsi la différence de Ra observée entre les échantillons de superalliage AM1 et MCNG oxydés 500 h semble directement liée au taux de cavités.

Par ailleurs, plusieurs hypothèses sont proposées dans la littérature pour expliquer l'évolution de la rugosité. Une des hypothèses, pour expliquer le développement de la rugosité, s'appuie sur la présence de contraintes internes dans la couche d'oxyde, qui sont d'autant plus importantes que la couche d'oxyde est épaisse.

En traçant l'évolution de la rugosité de l'interface oxyde/sous-couche en fonction de l'épaisseur d'oxyde, quel que soit le système, il apparaît que le Ra augmente avec l'épaisseur d'oxyde (Figure 150).

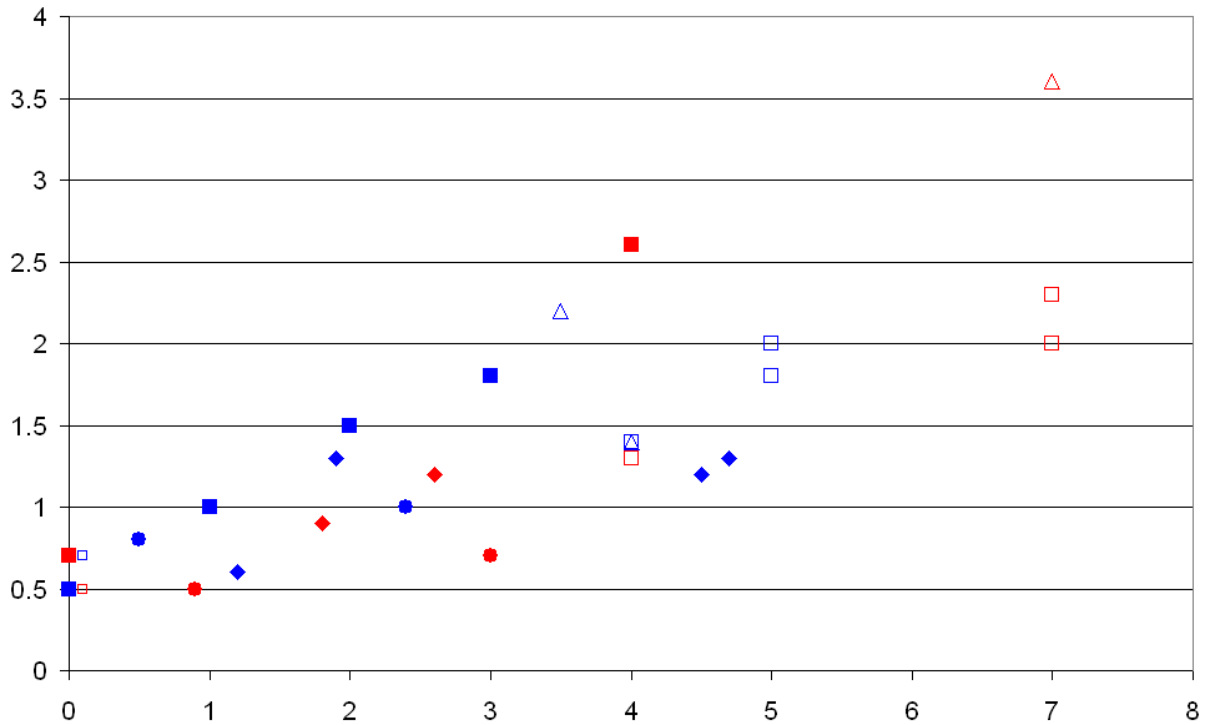


Figure 150 : Ra de l'interface oxyde/sous-couche en fonction de l'épaisseur d'oxyde

La rugosité de l'interface semble donc liée à la cinétique d'oxydation.

### VI.1.4. Adhérence

Pour comparer la résistance à l'écaillage des différents systèmes, le taux surfacique d'écaillage a été déterminé.

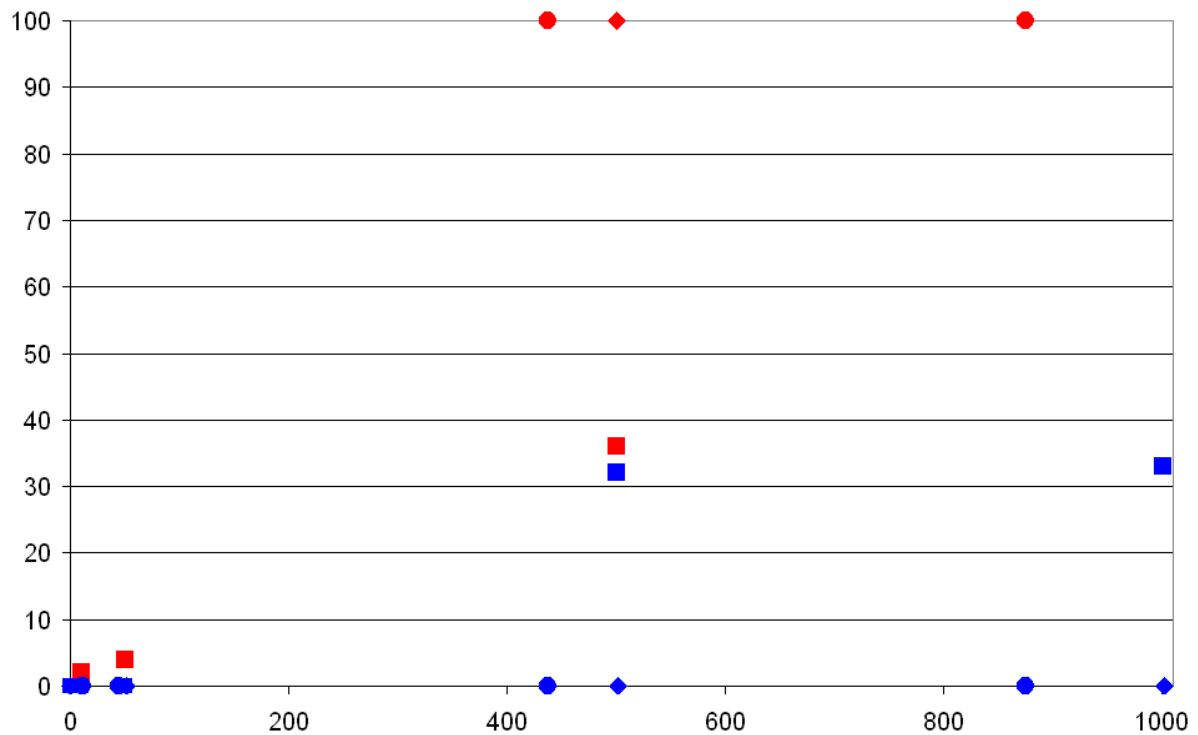


Figure 151 : Taux surfacique d'écaillage (%) en fonction de la durée d'oxydation (h).

A temps de traitement équivalent, la fraction surfacique d'écaillage est globalement supérieure sur le système de superalliage AM1 (Figure 151). Ce résultat est en accord avec (Argence), qui a montré une meilleure résistance à l'écaillage du système de superalliage MCNG, par rapport au système de superalliage AM1.

Pour expliquer la différence de comportement des deux systèmes, les principaux paramètres pouvant être à l'origine de la perte d'adhérence sont discutés. Ces paramètres sont : l'épaisseur critique d'oxyde, les cavités interfaciales et la chimie de l'interface.

L'endommagement des systèmes BT est souvent relié à la notion **d'épaisseur critique**, définie pour un système donné (état de surface et nature du superalliage). Elle correspond à l'épaisseur au-delà de laquelle les contraintes accumulées dans le système sont trop importantes et ne peuvent être relaxées, conduisant à l'écaillage de l'oxyde.

L'écaillage a été tracé en fonction de l'épaisseur de l'oxyde (Figure 152).

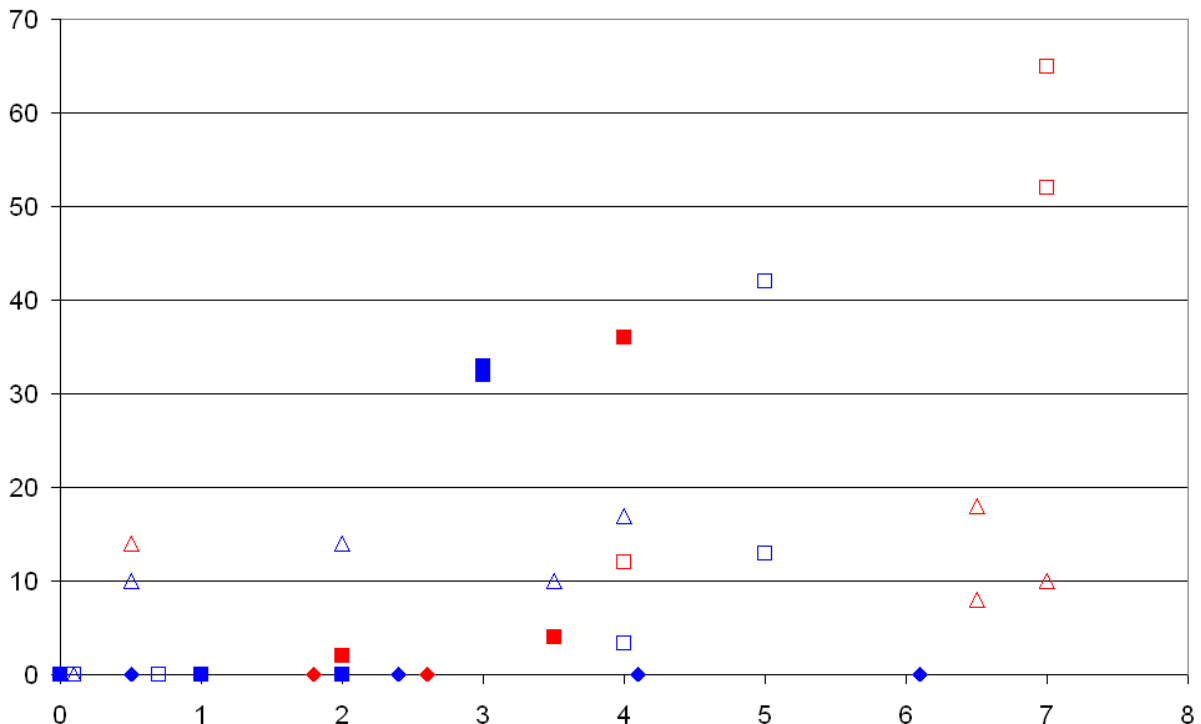


Figure 152 : Taux surfacique d'écaillage (%) en fonction de l'épaisseur d'oxyde (µm).

En prenant comme critère arbitraire d'endommagement un taux d'écaillage de 30 %, une épaisseur critique de 4 µm peut être définie pour le système AM1/NiAlPt sablé. Par contre, pour le système MCNG/NiAlPt sablé, les résultats de ces travaux ne permettent pas de conclure quant à une valeur d'épaisseur critique. Ce résultat souligne la difficulté de définir un tel paramètre sur ces systèmes, et pose la question de sa validité.

De plus, la Figure 152 montre qu'à épaisseur équivalente, le système de superalliage MCNG présente un écaillage plus important ou similaire. Il semble donc que la meilleure tenue du système MCNG soit liée à sa plus faible cinétique d'oxydation, d'où l'importance de l'oxydation sur la tenue de ces systèmes.

L'interface peut être moins adhérente du fait de la présence de **cavités interfaciales**. Le système de superalliage MCNG présente moins de cavités que le système de superalliage AM1. Cela va dans le sens d'une résistance interfaciale supérieure.

Le dernier paramètre pouvant expliquer la différence de comportement à l'écaillage est la **chimie de l'interface**. Le soufre, élément réputé pour affaiblir la résistance de l'interface oxyde/sous-couche, a été détecté à cette interface autant sur les systèmes de superalliage AM1 que sur ceux de superalliage MCNG. Mais sur les systèmes de superalliage MCNG, le hafnium a également été

détecté dès 10 h de traitement à l'interface. Ce résultat va dans le sens de (Pint 1996) qui attribue aux éléments réactifs un effet positif sur l'adhérence, du fait de leur ségrégation à l'interface métal/oxyde et aux joints de grains de l'oxyde empêchant le soufre de ségréger.

Le Hf est également réputé pour jouer un rôle sur l'ensemble des évolutions microstructurales. Il favorise la croissance anionique de l'alumine  $\alpha$  et diminue la cinétique de croissance globale, comme décrite au paragraphe 1. De plus, il augmente la résistance interfaciale et ainsi diminue la formation de cavités, ce qui est en accord avec nos résultats.

*Le système de superalliage MCNG présente un meilleur comportement à l'écaillage que le système de superalliage AM1. Sa meilleure résistance est reliée à sa plus faible cinétique d'oxydation et à son plus faible taux de cavités. Ce meilleur comportement est expliqué par une cinétique d'oxydation plus lente, en relation avec la présence d'éléments réactifs et en particulier du hafnium.*

## **VI.2. Effet de la barrière thermique**

Dans l'étude de vieillissement, des systèmes revêtus et non revêtus d'une barrière thermique ont été caractérisés. L'effet de la présence de la BT est discuté dans ce paragraphe et est basé sur les résultats des oxydations isothermes uniquement.

Pour les deux systèmes, les épaisseurs d'oxyde formées sont présentées en fonction de la durée du traitement d'oxydation, sur la Figure 147. Afin de comparer au mieux les cinétiques d'oxydation, nous rappelons qu'il est tracé la différence des carrés des épaisseurs des systèmes avec BT au temps  $t$  et à l'issue de leur élaboration.

Jusqu'à 50 h de traitement, les épaisseurs formées sur les systèmes avec et sans BT sont similaires quelle que soit la nature du superalliage. A partir de 500 h, le système de superalliage MCNG revêtu BT a une épaisseur d'oxyde supérieure à celle du système sans BT (Figure 147). Sur le système de superalliage AM1, aucune tendance ne peut être déduite du fait du peu de mesures disponibles.

En cohérence avec la différence d'épaisseur de la couche d'oxyde, la teneur en aluminium est inférieure et les transformations de phases plus avancées dans la zone externe de la sous-couche des systèmes MCNG/NiAlPt/BT par rapport aux systèmes sans BT, à partir de 500 h de traitement (Figure 58, Figure 59). La même tendance sur les évolutions de la sous-couche est observée sur les systèmes de superalliage AM1.

Ces résultats vont dans le sens d'une cinétique plus rapide, pour les temps longs, sur les systèmes revêtus BT par rapport aux systèmes non revêtus.

La différence de cinétique d'oxydation entre les systèmes avec et sans BT est détectée principalement pour les temps longs ( $t \geq 500$ h). Néanmoins, en considérant une loi parabolique, une différence d'épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$  entre les systèmes avec et sans BT après 500 h d'oxydation équivaldrait à une différence de 0,4  $\mu\text{m}$  après 50 h. Cette variation entre dans l'incertitude de mesure et ne peut pas être détectée. Il est donc possible que l'effet de la présence de la BT sur la cinétique se manifeste dès le début de l'oxydation.

Ce résultat est en désaccord avec (Ibergazene 2000b) qui n'a pas observé d'effet de la BT sur la cinétique d'oxydation isotherme. De même (Tolpygo 2001b) n'a pas observé de différence sur les systèmes sablés avec et sans BT. Par contre, il observe une augmentation de la cinétique en présence de la BT sur les systèmes bruts d'aluminisation pour des traitements d'oxydation cyclique. (Tolpygo 2005; Tolpygo 2003) explique cette augmentation de cinétique par l'effet des impuretés apportées lors du procédé de dépôt de la BT. (Stieger 2007), quant à lui, attribue cette différence de cinétique à la formation d'une couche d'oxyde mixte proche de la zircone, absente dans le cas de système non revêtus.

L'existence d'une couche d'oxyde mixte n'a pas été vérifiée dans cette étude. Cependant, (Rouzou 2005a) a mis en évidence la présence d'oxydes de type  $(\text{NiCo})\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrTaO}_4$  après 50 h de traitement isotherme sur des systèmes comparables AM1/NiAlPt/BT. La différence de cinétique entre les deux systèmes peut donc être liée à une différence de nature de la couche d'oxyde.

La principale différence entre les systèmes revêtus ou non BT est le mode d'endommagement. L'écaillage a lieu à l'interface sous-couche/oxyde sur l'ensemble des systèmes avec et sans BT sous



sollicitation isotherme (Figure 38), comme déjà observé par (Ibergazene 2000a). Cependant, le taux d'écaillage et sa répartition sont très différents suivant la présence ou non de la BT.

Dans le cas des systèmes non revêtus, un écaillage partiel se produit. Les zones écaillées sont assez fines (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ), interconnectées ou non, et réparties de façon homogène sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Dans le cas des systèmes revêtus BT, l'écaillage répond à une loi de type « tout ou rien » : soit le pion n'est pas du tout écaillé, soit il l'est complètement. Cette différence de répartition de l'écaillage traduit probablement des différences en termes de mécanismes d'endommagement.

Dans le cas des systèmes sans BT, l'endommagement peut être initié à l'interface oxyde/sous-couche ou dans la couche d'oxyde, selon que l'interface ou la couche d'oxyde est la plus faible (Evans 1995). Il y a compétition entre la résistance de l'interface et celle de l'oxyde. De plus, plus la couche d'oxyde est rugueuse, plus des hétérogénéités d'état de contrainte sont présentes dans la couche. Le chemin de fissuration, et donc l'écaillage se produit à l'interface et dans la couche d'oxyde, comme observé dans cette étude.

Dans le cas de systèmes revêtus BT, l'endommagement initial se situe à l'interface oxyde/sous-couche ou BT/oxyde (Courcier 2009). La propagation de l'endommagement dans le cas de traitement isotherme des systèmes revêtus BT est située à l'interface sous-couche/oxyde. La présence de la BT favorise, par l'état de contrainte qu'elle induit, la propagation de la décohésion le long de l'interface. Ceci est en accord avec nos observations. La rugosité de cette interface étant globalement inférieure sur les systèmes revêtus BT, la propagation de la décohésion à cette interface est favorisée.

Il est à noter également que le système revêtu BT peut s'endommager à retardement à température ambiante. Ce retard peut être expliqué par l'énergie stockée dans la BT qui est disponible pour contribuer à l'avancée de l'endommagement. Ici tous les endommagements à retardement ont eu lieu à l'interface sous-couche/oxyde, même après oxydation cyclique.

*Bien que les mêmes phénomènes locaux – à l'échelle micrométrique - aient lieu, leur impact sur l'endommagement à l'échelle macroscopique est différent en présence de la BT.*

### **VI.3. Effet du mode de sollicitation thermique : isotherme ou cyclique**

Dans l'étude de vieillissement, la comparaison de systèmes initialement revêtus BT sous oxydation isotherme et cyclique a été entreprise. Cependant, au cours du traitement d'oxydation cyclique, certains échantillons de superalliage AM1 se sont écaillés. Malgré ces écaillages, le cyclage thermique a été poursuivi. Nous serons donc en mesure de discuter, dans ce paragraphe, de l'effet du mode de sollicitation sur :

- des échantillons revêtus BT. Pour cela, les échantillons ne s'étant pas écaillés au cours du cyclage seront comparés aux échantillons revêtus BT oxydés de façon isotherme.
- des échantillons non revêtus BT. Pour cela, les échantillons écaillés au cours du cyclage seront comparés aux échantillons non revêtus BT oxydés de façon isotherme.

Considérons tout d'abord les **échantillons revêtus de la BT** tout au long de l'oxydation cyclique.

En ce qui concerne la cinétique d'oxydation, aucune tendance ne peut être tirée des valeurs d'épaisseur mesurées (Figure 147). Par ailleurs, les teneurs en aluminium et l'avancement de la transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$  sont similaires sur les systèmes revêtus BT traités de manière isotherme et cyclique (Tableau 19, Tableau 27). Ceci laisse supposer que les cinétiques d'oxydation sont du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Toutefois, si le mode de sollicitation n'a aucun effet sur l'avancement global des transformations de phases, la nature des phases formées et leur localisation diffèrent. Ainsi, pour les temps courts ( $t \leq 50\text{h}$ ), aucun précipité de Cr et aucune aiguille de  $\gamma'$  ne sont détectés dans les grains de la phase  $\beta$  après sollicitation cyclique pour les systèmes de superalliage AM1.

De plus, pour les temps plus longs, sur les systèmes de superalliage MCNG, alors que la phase  $\beta'$  formée à partir de 500 h de traitement est localisée en extrême surface de la zone externe de la sous-couche dans le cas d'un traitement isotherme, elle se situe plus en profondeur dans le cas d'une oxydation cyclique. C'est la phase  $\gamma'$  qui se trouve alors à l'interface sous-couche / oxyde.

Ces résultats sont en accord avec ceux de l'étude préliminaire sur l'effet de la vitesse de refroidissement. En effet, la vitesse de refroidissement imposée lors des essais cycliques (70-80°C/min) est beaucoup plus rapide que celle appliquée à l'issue du traitement isotherme (< 5°C/min). Cela a deux conséquences. D'une part, la microstructure obtenue à 1100°C tend à rester figée. Ainsi, le Cr, plus soluble dans la phase  $\beta$  à haute température, ne précipite pas. D'autre part, les réarrangements chimiques à moyenne distance deviennent plus difficiles, voire impossibles, d'où l'absence d'aiguilles  $\gamma'$  dans les grains de  $\beta$  et la formation d'une couche de  $\gamma'$  à l'interface sous-couche / oxyde pour les temps longs.

Le mode de sollicitation est réputé pour avoir une influence sur l'évolution de la rugosité macroscopique de l'interface oxyde/sous-couche. C'est le phénomène de « rumpling ». Cependant, les valeurs de Ra sont similaires quel que soit le mode de sollicitation sur les systèmes revêtus BT (Tableau 12, Tableau 25). Ce résultat est en accord avec ceux de (Ibergazene 2000a), qui a observé une faible évolution de la rugosité des échantillons revêtus BT lors d'une oxydation cyclique. La théorie du rochet pour expliquer l'évolution de la rugosité permet de justifier une faible évolution de la rugosité dans le cas de la présence de la BT, cette dernière limitant le déplacement de la sous-couche.

Bien que les valeurs de Ra soit proches, les observations MEB montrent que la « morphologie » de l'interface est différente selon le type de sollicitation (Figure 38, Figure 70). Dans le cas isotherme, la rugosité semble se distribuer de part et d'autre de l'interface initiale. Au contraire, dans le cas du cyclage, la rugosité se manifeste principalement par des enfoncements locaux de l'oxyde dans la sous-couche, qui font penser aux « pegs » observés sur les systèmes MCrAlY (Felten 1976). Ils correspondent à la localisation de l'oxydation au niveau des joints de grains de la sous-couche, qui sont des chemins de diffusion privilégiés.

L'endommagement dépend du type de sollicitation. En effet, l'observation en coupe des échantillons revêtus BT, cyclés, permet de mettre en évidence la présence d'endommagement à l'interface oxyde/BT (Figure 38, Figure 70). Ce type d'endommagement n'est pas observé dans le cas d'une oxydation isotherme, où seule l'interface sous-couche/oxyde semble s'endommagée.

L'observation des **échantillons écaillés** au cours du cyclage permet de donner des informations sur les mécanismes d'endommagement. Il s'agit des échantillons de superalliage AM1 traités 500 et 1000 cycles qui se sont écaillés à environ 200 et 400 cycles respectivement. Ces échantillons ont donc subi un traitement en deux parties : d'abord un traitement cyclique sur système revêtu BT, puis un traitement cyclique sur système écaillé.

A l'issue des 500 et 1000 cycles, la couche d'oxyde est très rugueuse et est composée, en plus de l'alumine, d'oxydes riches en Ti et Ta ainsi que de spinelles du type  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (Evans 2001). Ce type d'oxyde n'avait pas été observé sur les systèmes non revêtus BT traités de manière isotherme. La présence de spinelle est cohérente avec l'avancée des transformations de phases dans la zone externe de la sous-couche. En effet, la phase  $\gamma'$  est majoritaire et de larges domaines de phase  $\gamma$  sont présents après 1000 cycles. Après cyclage, la sous-couche subit des transformations de phases beaucoup plus avancées du fait d'un appauvrissement en aluminium beaucoup plus important que lors d'une oxydation isotherme. Toutes ces observations vont dans le sens d'une cinétique d'oxydation beaucoup plus rapide sur les systèmes non revêtus BT dans le cas d'une oxydation cyclique par rapport à une oxydation isotherme.

La rugosité de l'interface sous-couche/oxyde est elle aussi beaucoup plus importante dans le cas de sollicitations cycliques (Figure 87). L'importance de l'effet bloquant de la BT sur l'évolution de la rugosité est soulignée.

L'observation de la couche d'oxyde de systèmes cyclés après écaillage de la BT a permis de mettre en évidence des pores et des fissures dans la couche d'oxyde. Ces phénomènes sont caractéristiques du mode d'endommagement des systèmes non revêtus BT au cours de traitements anisothermes. L'endommagement, décrit par (Guerre 2003), consiste en :

- des phénomènes de fissurations-écaillages au cours du refroidissement
- des phénomènes de ré-oxydation au cours du maintien en température qui peut conduire à la fermeture des fissures

La couche d'oxyde devient alors multicouches et présente des pores macroscopiques.

L'écaillage de la BT a également permis de détecter des grains de zircon à la surface de l'oxyde présent sur les échantillons cyclés et écaillés (Figure 77). Ce résultat permet de mettre en évidence que, contrairement aux cas d'une oxydation isotherme, l'écaillage de la barrière thermique a lieu au moins en partie à l'interface oxyde/BT, comme le laissait prévoir les endommagements observés à l'interface oxyde/BT sur les échantillons revêtus.

Ces résultats confirment ceux de la littérature (Guerre 2004; Ibegazene 2000a). Cette différence de localisation est due, selon (Courcier 2009), à l'endommagement de l'interface oxyde/BT au cours des refroidissements, en particulier du fait du rumpling. Ainsi, dans le cas d'oxydation isotherme, l'interface oxyde/BT est très peu endommagée, et l'écaillage a lieu à l'interface sous-couche/oxyde. Lors de traitements cycliques, il y a compétition entre l'endommagement des deux interfaces (chapitre 2).

Pour les systèmes revêtus BT, le mode de sollicitation influe sur le lieu de la décohésion. Sous sollicitations isothermes, l'écaillage a systématiquement lieu à l'interface sous-couche / oxyde tandis que dans le cas de sollicitations cycliques, il y a compétition entre la résistance des interfaces oxyde/sous-couche et oxyde /BT.

Pour les systèmes non revêtus BT, les phénomènes d'écaillage et de ré-oxydation successifs conduisent à la ruine du système du fait de son appauvrissement en aluminium et du développement d'une forte rugosité.

L'effet du type de sollicitation sur la cinétique et l'endommagement à l'échelle micrométrique est beaucoup plus marqué sur les systèmes non revêtus BT.

## ***VI.4. Effet de la pré-oxydation***

Un traitement de pré-oxydation d'une heure à différentes températures (900°C, 1000°C et 1100°C) a été réalisé sur des échantillons de superalliages AM1 ou MCNG revêtus NiAlPt bruts d'aluminisation ou sablés. Puis un traitement de vieillissement a été réalisé pour caractériser l'effet de la nature de la couche d'oxyde initialement formée sur le comportement en oxydation ultérieure et la résistance à l'écaillage.

Après avoir présenté l'effet de la température et de l'état de surface sur la nature et la morphologie de la couche d'oxyde formée à l'issue de la pré-oxydation, l'effet de l'oxyde initial sur l'adhérence à long terme est discuté.

### ***VI.4.1. Caractérisation après traitement de pré-oxydation (1 h)***

Quels que soient la nature du système et son état de surface, l'augmentation de la température d'oxydation favorise la formation d'alumine  $\alpha$  (Tableau 64), en accord avec les résultats de (Svensson H. 2004). La couche d'oxyde formée sur le système de superalliage MCNG brut correspond aux prévisions de (Garriga-Majo 1999), tandis que la forme  $\gamma$  est identifiée en plus des autres phases sur le système de superalliage AM1. Le traitement de pré-oxydation inclut une montée en température relativement longue qui peut favoriser la formation d'alumine de transition. Sur les systèmes sablés, la formation de l'alumine  $\alpha$  est favorisée en accord avec les résultats de (Monceau 2001).

De plus, la morphologie des couches d'oxyde formées évolue avec la température de pré-oxydation. Sur les échantillons sablés, la surface de l'oxyde passe d'une morphologie hétérogène composée d'aiguilles et de grains équiaxes après une pré-oxydation à 900°C à une morphologie plus homogène constituée uniquement de grains équiaxes comprenant des pores intragranulaires après une pré-oxydation à 1100°C. Une telle morphologie a déjà été observée par (Vialas 2004), qui la relie à la diminution de volume introduite lors de la transformation de la phase  $\theta$  en  $\alpha$  (Prescott 1992).

Sur les échantillons bruts, l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de la taille des grains : aiguilles nanométriques après une pré-oxydation à 900°C, aiguilles micrométriques après une pré-oxydation à 1100°C. Quelle que soit la température de pré-oxydation, l'interface oxyde/sous-couche est constituée d'un réseau de pores dont l'orientation dépend de celle du grain de NiAlPt sous-jacent. (Oquab D. 2001) a mis en évidence des observations similaires et les explique par la croissance cationique de l'oxyde en épitaxie avec le substrat. Sur ces échantillons, l'envers d'écaillés retournés montre majoritairement une surface lisse, en accord avec un mode de croissance cationique.

Quel que soit l'état de surface, l'épaisseur de la couche d'oxyde passe de 100 nm à 500 nm avec l'augmentation de la température. Cette évolution est en accord avec les cinétiques déterminées par (Brumm 1992) sur un aluminure de nickel. En effet, à partir des constantes de cinétique parabolique  $k_p$  pour la phase  $\theta$  à 900°C et 1100°C ainsi que pour la phase  $\alpha$  à 1100°C, les épaisseurs théoriquement formées au bout d'1 h sont de :

- 100 nm d'alumine  $\theta$  à 900°C
- 560 nm d'alumine  $\theta$  à 1100°C
- 470 nm d'alumine  $\alpha$  à 1100°C

Ceci est en accord avec les mesures d'épaisseur effectuées sur l'oxyde formé à 900°C, principalement  $\theta$  (100 nm) et l'oxyde formé à 1100°C, mixte  $\theta$  et  $\alpha$  (500 nm).

*A l'issue du traitement de pré-oxydation, des couches d'oxydes de différentes natures cristallines et morphologies ont été formées. En accord avec la littérature, le sablage et l'augmentation de la température favorisent la formation d'alumine  $\alpha$ .*

*La température semble jouer un rôle principalement sur l'accélération de la cinétique (croissance des grains et transformation des alumines de transition), tandis que le sablage semble avoir une influence sur la germination des phases, en particulier en favorisant la formation de la phase  $\alpha$ .*

#### VI.4.2. Effet de la nature initiale de la couche d'oxyde

Cette étude avait pour but d'étudier l'influence des conditions de pré-oxydation sur l'adhérence à long terme du système superalliage/NiAlPt après vieillissement isotherme de 1000h à 1100°C. Le critère utilisé pour comparer l'adhérence des différents systèmes est le taux d'écaillage après vieillissement (Tableau 65).

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	8	10	18
AM1/NiAlPt	Sablé	12	65	52
MCNG/NiAlPt	Brut	17	10	14
MCNG/NiAlPt	Sablé	3	13	42

Tableau 65 : Bilan du taux surfacique d'écaillage (%) après vieillissement. Les taux supérieurs à 30% sont notés en rouge.

Trois échantillons se sont écaillés au-delà du seuil de 30 % : les échantillons AM1/NiAlPt sablés, pré-oxydés à 1000°C et 1100°C et l'échantillon MCNG/NiAlPt sablé pré-oxydé à 1100°C.

Les échantillons les plus écaillés sont donc des échantillons sablés, pré-oxydés à haute température (1000°C et 1100°C). Ces deux paramètres que sont le sablage et la température de pré-oxydation ont conduit, après pré-oxydation, à la formation d'une couche d'alumine majoritairement de type  $\alpha$  (Figure 153). La formation de ce type d'alumine dès les premiers stades d'oxydation n'est donc pas forcément bénéfique d'après ces résultats.

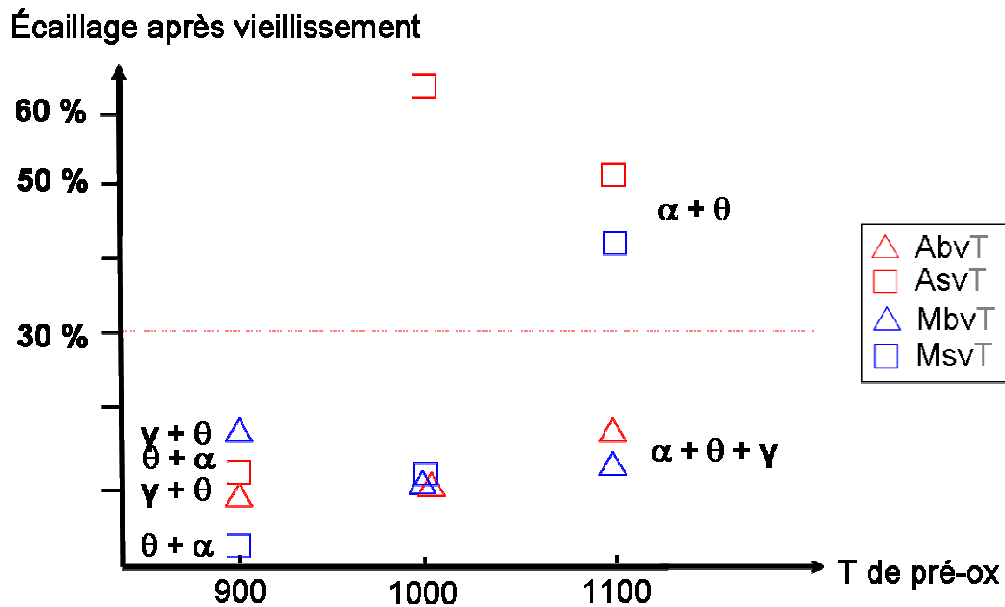


Figure 153 : Schéma présentant le taux d'écaillage après vieillissement en fonction de la température de pré-oxydation. Les phases d'oxyde formées après pré-oxydation, déterminées par MET, sont indiquées (la couche d'oxyde formée sur les échantillons traités 1000°C n'ayant pas été caractérisée par MET, la nature des phases n'est pas précisée).

Le rôle de la nature de l'oxyde initialement formé est controversé dans la littérature. L'alumine  $\alpha$  est préconisée dès les premiers stades d'oxydation (Matsumoto M. 2006; Nijdam 2005) pour éviter la formation des alumines de transition, qui ont une cinétique de croissance rapide et qui se transforment lors de maintiens répétés à haute température en alumine  $\alpha$ . Cette transformation s'accompagne d'une réduction de volume, qui peut entraîner une fragilisation de la couche d'oxyde. A l'inverse, d'autres études ont montré l'effet bénéfique de la présence d'alumine de transition (Cadoret 2005b). (Levi 2004) met en évidence un effet positif des alumines de transition qui, du fait de leur transformation, limitent l'évolution de la rugosité de la couche d'oxyde. Cependant, dans notre étude, il apparaît que les systèmes bruts, présentant plus d'alumines de transition, ont une rugosité beaucoup plus importante que les systèmes sablés. Dans ce cas, l'effet de l'état de surface sur l'évolution de la rugosité peut masquer l'effet des transformations de phases dans l'oxyde. Cet effet sera discuté au paragraphe suivant.

(Cadoret 2005b) a montré que pour des temps de traitement intermédiaires, le platine, reconnu pour avoir un effet bénéfique sur l'adhérence, favorisait la présence d'alumines de transition  $\theta$ . La meilleure adhérence serait alors due à une transformation plus lente d'alumine de transition  $\theta$  en alumine  $\alpha$ , ce qui permettrait de diminuer l'état de contrainte dans la couche d'oxyde (Ibergazene 2000b). L'hypothèse d'une transformation lente des phases  $\theta$  en  $\alpha$  peut s'appliquer au cas des échantillons bruts et des échantillons pré-oxydés à basse température (900°C) qui présentent majoritairement des alumines de transition.

En effet, après pré-oxydation, seuls les échantillons sablés pré-oxydés à 1000°C et 1100°C semblent avoir commencé la transformation d'après la microstructure de surface (microstructure typique d'une transformation  $\theta$  en  $\alpha$ ). Pour les autres échantillons, cette transformation va s'opérer au cours du traitement de vieillissement isotherme 1000 h à 1100°C.

Le Tableau 66 présente les épaisseurs de couches d'oxyde mesurées sur les différents systèmes après vieillissement. Outre l'effet du superalliage, déjà discuté au paragraphe 1.1, il apparaît des disparités importantes entre les échantillons selon l'état de surface et la température de pré-oxydation, à l'issue du traitement de vieillissement identique. De telles différences d'épaisseur ont déjà été observées par (Nijdam T.J. 2006; Tolpygo V.K. 2001) sur des échantillons vieillis après un traitement de pré-oxydation à des températures variables.

Bien que présentant majoritairement de l'alumine  $\alpha$ , de cinétique lente, les systèmes sablés pré-oxydés à 1100°C ne présentent pas une épaisseur d'oxyde inférieure aux systèmes bruts.

Après vieillissement		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	6,5 ± 1,5	7 ± 3	6,5 ± 1
AM1/NiAlPt	Sablé	4 ± 1	7 ± 1	7 ± 1
MCNG/NiAlPt	Brut	4 ± 1	3,5 ± 2	2 ± 2
MCNG/NiAlPt	Sablé	4 ± 1	5 ± 1	5 ± 1

Tableau 66 : Estimation de l'épaisseur d'oxyde formé sur les différents systèmes de l'étude ( $\mu\text{m}$ ). Les épaisseurs des échantillons écaillés au-delà de 30% sont indiquées en rouge.

Les échantillons sablés et présentant le plus fort taux d'écaillage, sont parmi les échantillons ayant les plus fortes épaisseurs d'oxyde. Néanmoins, les systèmes de superalliage MCNG, sablés, pré-oxydés à 1000°C et 1100°C ont tous deux une épaisseur d'oxyde de 5  $\mu\text{m}$  bien qu'avec des taux d'écaillage très différents (de 13 et 42 % respectivement). Le critère d'épaisseur d'oxyde critique n'est donc pas suffisant pour expliquer la différence de comportement à l'écaillage, comme vu précédemment (cf. § 1.3).

Les échantillons les plus écaillés, sablés, correspondent aux systèmes comportant le plus de cavités interfaciales (Figure 124). Sur le système de superalliage AM1, des cavités très profondes sont même observées sur les systèmes fortement écaillés.

La présence de ces cavités peut s'expliquer par des phénomènes de diffusion accélérée aux joints de grains. Des cavités de même type ont déjà été observées par (Vialas 2004), qui les attribue au changement de volume résultant des transformations de phases dans la sous-couche.

*Une température de pré-oxydation de 900°C est préconisée pour améliorer la résistance à l'écaillage des systèmes superalliage/sous-couche sablés. La formation d'alumines de transition dans les premiers stades d'oxydation ne semble donc pas néfaste en termes d'adhérence à long terme.*

### VI.4.3. Effet du traitement de pré-oxydation

D'après les taux surfaciques d'écaillage, il apparaît qu'un traitement de pré-oxydation à 900°C soit bénéfique à la tenue de l'oxyde après un traitement de vieillissement de 1000 h.

La comparaison entre les échantillons ayant subi un traitement de pré-oxydation à 900°C et ceux de l'étude de vieillissement sans traitement de pré-oxydation, permet de discuter de l'influence de ce traitement. L'échantillon de superalliage AM1 traité 1000 h sans pré-oxydation ayant un comportement atypique, seul le système de superalliage MCNG sera utilisé pour la comparaison.

Après 1000 h d'oxydation, le système de superalliage MCNG pré-oxydé est moins écaillé (13 %) que l'échantillon non pré-oxydé (33 %).

Pourtant, l'épaisseur d'oxyde est du même ordre de grandeur voire légèrement supérieure sur le système pré-oxydé : le système non pré-oxydé présente une épaisseur d'oxyde de 3,5  $\mu\text{m}$  alors que celui ayant subi une pré-oxydation a une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$ .

La valeur du Ra mesurée est identique (2  $\mu\text{m}$ ). Par contre, le système non pré-oxydé présente des cavités interfaciales plus grosses et un taux de cavités supérieur (Figure 39). La différence de taux d'écaillage semble donc liée à la présence de cavités.

En considérant que la différence de taux et de taille des cavités est due à un effet mécanique, deux facteurs peuvent expliquer la présence moindre de cavités sur le système pré-oxydé : soit la résistance interfaciale est supérieure (interface forte), soit les contraintes internes sont inférieures.

Ce dernier argument rejoint celui de (Cadoret 2005b) qui justifie l'effet bénéfique des alumines de transition par une diminution de l'état de contrainte dans la couche d'oxyde grâce à la transformation de l'alumine de transition  $\theta$  en alumine  $\alpha$ .

*D'après ces résultats, il apparaît que :*

- un état de surface brut confère une meilleure résistance à l'écaillage de l'oxyde qu'un état de surface sablé.
- la formation d'alumine de transition n'est pas néfaste pour l'adhérence à long terme de l'oxyde.
- un traitement de pré-oxydation de 1 h à 900°C (et sous pression atmosphérique) est bénéfique pour une meilleure adhérence à long terme des systèmes sablés.

- *l'état brut permet de s'affranchir de l'effet de la température de pré-oxydation, contrairement à l'état sablé.*

L'hétérogénéité des comportements à l'écaillage des systèmes sablés et l'homogénéité du comportement des systèmes bruts posent la question de l'effet de l'état de surface.

## VI.5. Effet de l'état de surface

De fortes hétérogénéités de comportement sont observées sur les systèmes sablés. C'est pourquoi ce paragraphe est dédié à l'effet de l'état de surface sur les évolutions morphologiques des systèmes superalliage/sous-couche.

En particulier, selon l'état de surface, de fortes différences de **rugosité** de surface sont observées après vieillissement aussi bien à l'interface sous-couche/oxyde qu'à la surface de l'oxyde. Pourtant, la valeur du Ra est similaire pour les échantillons bruts et sablés à l'état de réception, ainsi qu'après 1 h de pré-oxydation (1  $\mu\text{m}$ ). Les systèmes sablés vieillissent conservent une faible valeur de Ra (maximum 2 $\mu\text{m}$ ), tandis que les échantillons bruts présentent un Ra beaucoup plus élevé après vieillissement (jusqu'à 5 $\mu\text{m}$ ) (annexe C).

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cette différence. La première est que le sablage induit un écrouissage de la sous-couche. Les contraintes de compression créées en surface de la sous-couche peuvent avoir une influence sur l'évolution de la rugosité. Néanmoins, les contraintes induites par le sablage sont créées à température ambiante et l'évolution de la rugosité est supposée se produire majoritairement au cours du refroidissement après traitement thermique. Les contraintes ne peuvent avoir une influence sur l'évolution de la rugosité que si elles ne sont pas totalement relaxées lors du maintien en température (par exemple, du fait de la présence de la BT).

La deuxième hypothèse est liée à la différence de topologie initiale de la surface des systèmes bruts et sablés. Après aluminisation, la surface de la sous-couche présente des « bourrelets » (ridges) qui correspondent aux joints de grains du métal. La fréquence des bourrelets est faible, mais leur amplitude est importante. Selon (Xie 2003), ce type de morphologie peut conduire au développement de la rugosité du fait d'une importante concentration de contraintes locales. Par contre, après le sablage, la période de la rugosité est alors beaucoup plus faible et l'amplitude plus petite, d'où une répartition des contraintes plus homogène à l'interface et donc une rugosité moins développée. Ainsi (Xie 2003) attribue au sablage un effet d'homogénéisation du profil de rugosité initial de la sous-couche, et donc de contrôle des courbures.

L'état de surface a également une influence sur l'**oxydation**. En effet, le sablage favorise la formation d'alumine  $\alpha$ , dès 1 h de traitement. Après 1000 h à 1100°C, seule l'alumine est détectée sur les échantillons sablés, alors que des oxydes riches en Ti, Ta et Hf sont présents en surface de la couche d'oxyde formée sur les échantillons de superalliage MCNG bruts (Figure 119).

En terme de morphologie, après vieillissement, quel que soit l'état de surface, la couche d'oxyde est duplex composée d'une couche interne et d'une couche externe séparées par des pores. Mais la couche interne est dense et a une morphologie colonnaire sur les systèmes sablés alors qu'elle est composée de grains équiaxes ou de réseaux de murs sur les systèmes bruts.

Les épaisseurs d'oxyde formé sur les différents systèmes sont différentes (Tableau 46, Tableau 49). Dans la plupart des cas, l'épaisseur de l'oxyde formé sur les échantillons bruts est supérieure ou égale à celle de l'oxyde formé sur les échantillons sablés. Le sablage favorisant la formation d'alumine  $\alpha$  dès les premiers stades d'oxydation, il est cohérent que les épaisseurs d'oxyde soient inférieures sur les systèmes sablés. Néanmoins, sur un des systèmes de superalliage MCNG, l'épaisseur de l'oxyde formé sur un échantillon brut est inférieure à celle de l'oxyde formé sur les échantillons sablés. Ce résultat a déjà été mis en évidence par (Tolpygo 2001b) qui observe une cinétique plus rapide sur des échantillons sablés et qui l'attribue à l'effet des pollutions. (Levi 2004) considère également que le sablage introduit des contaminants qui accélèrent la croissance de la couche d'oxyde et introduisent des défauts susceptibles d'initier des décohésions interfaciales.

Conscients de l'influence de la **pollution de surface**, nous nous sommes interrogés sur la question des contaminants de surface dans le cas des échantillons sablés. Le soufre présent à l'interface sous-couche/oxyde, réputé pour être à l'origine de l'endommagement, a été suivi par SIMS (cf chapitre V.6).

La Figure 154 rassemble des profils du soufre à l'interface oxyde/sous-couche des échantillons de superalliage MCNG sablés et traités 1000 h (seuls échantillons analysables au SIMS, ceux de superalliage AM1 n'ont pas pu être analysés du fait de l'écaillage).

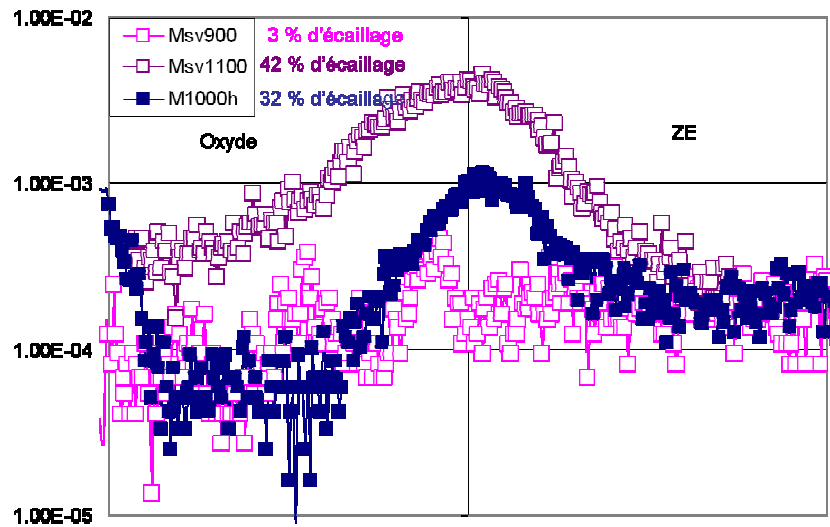


Figure 154 : Profils SIMS du soufre à l'interface oxyde/sous-couche des échantillons MCNG sablés, non-pré-oxydé et pré-oxydés à 900°C et 1100°C puis vieillies 1000 h.

Il apparaît que l'échantillon pré-oxydé à 1100°C, ayant le plus fort taux d'écaillage, présente un pic de soufre supérieur à l'échantillon non pré-oxydé, écaillé à 32 % lui-même présentant un pic de soufre supérieur à celui du système pré-oxydé à 900°C, le moins écaillé. Il existe donc une dépendance entre la teneur en soufre et la taux d'écaillage : plus la teneur en soufre à l'interface sous-couche/oxyde est élevée, plus l'écaillage est important.

De la même manière, lors des études en SIMS, le carbone a été suivi, bien que sa détection soit délicate du fait de sa présence dans la chambre d'analyse sous forme gazeuse.

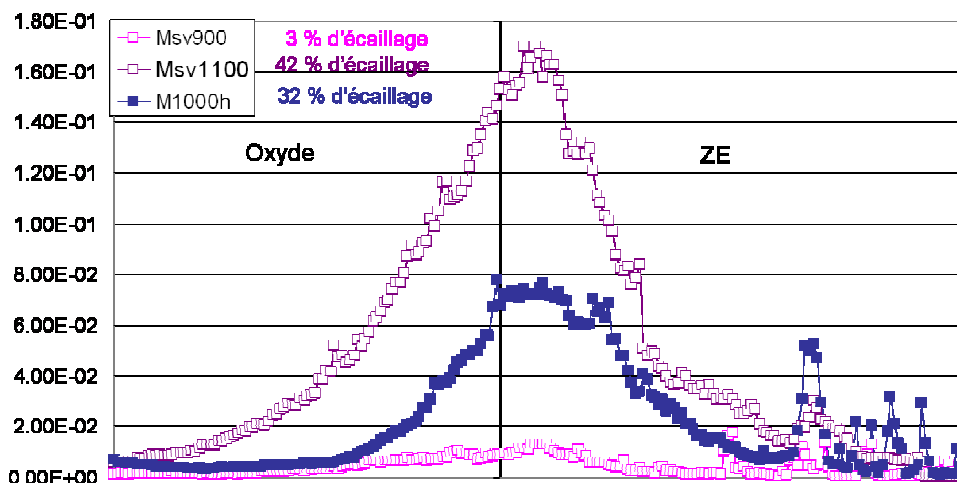


Figure 155 : Profils SIMS du carbone à l'interface oxyde/sous-couche des échantillons MCNG sablés, non pré-oxydé et pré-oxydés à 900°C et 1100°C puis vieillies 1000 h.

La Figure 155 présente l'évolution du profil du carbone depuis la surface de l'oxyde jusque dans la sous-couche des échantillons de superalliage MCNG sablés et vieillies. La même tendance que celle observée sur les profils de soufre est retrouvée : l'échantillon pré-oxydé à 1100°C et ayant un taux d'écaillage de 42% présente un pic de carbone à l'interface très important comparé à l'échantillon pré-oxydé à 900°C très peu écaillé (3%). Dans le cas du système non pré-oxydé, écaillé à 32 %, le pic de carbone à l'interface présente une intensité intermédiaire. Il semble donc qu'il existe un effet de la pollution en carbone sur le comportement à l'écaillage des systèmes sablés.



D'après ces analyses, il apparaît clairement une dépendance entre la présence d'impuretés à l'interface sous-couche/oxyde (soufre et carbone) et le taux d'écaillage sur les systèmes de superalliage MCNG.

L'origine de la pollution présente à l'interface n'est pas clairement établie, bien que le sablage soit souvent évoqué dans la littérature.

Des oxydations complémentaires ont été réalisées sur des échantillons sablés partiellement revêtus d'or (annexe C). A l'issue du vieillissement, il est apparu que les zones revêtues ne se sont pas écaillées tandis que les zones nues se sont totalement écaillées. Ce résultat peut s'expliquer par un effet bloquant de l'or sur les impuretés, comme observé dans le cas d'éléments réactifs.

Alors que le sablage est une étape du procédé de fabrication, son effet bénéfique est fortement remis en question.

*Un contrôle de l'état de surface (rugosité optimisée) et son décapage (élimination des contaminants) paraissent primordiaux pour assurer une meilleure résistance à l'écaillage de ces systèmes.*

## **Bibliographie**

Argence, D., Vemault, C., Desvallée, Y., Fournier, D. (2000) MC-NG: a 4<sup>th</sup> generation single-crystal superalloy for future aeronautical turbine blades and vanes. Rapport, Snecma.

Brumm, M.W., Grabke, H.J. (1992). The oxidation behaviour of NiAl-I : Phase transformation in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale during oxidation of NiAl and NiAlCr alloys, Corrosion Science **33**: p 1677-1690.

Cadore, Y., Monceau, D., Bacos, M.P., Josso, P., Maurice, V., Marcus, P. (2005b). Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys, Oxidation of Metals **64**: p 185-205.

Cavaletti, E. (2009). Etude et développement de barrière de diffusion pour les sous couches de système barrière thermique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001039/>

Courcier, C. (2009). Modélisation de la durée de vie à l'écaillage des barrières thermiques pour aubes de turbine, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.

Evans, A.G., Mumm, D.R., Hutchinson, J.W., Meier, G.H., Pettit, F.S. (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, Progress in Materials Science **46**: p 505-553.

Evans, H.E. (1995). Stress effects in high temperature oxidation of metals, International Materials Reviews **40**: p 1-40.

Felten, E.J., Pettit, F.S. (1976). Development, growth, and adhesion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on platinum-aluminum alloys, Oxidation of Metals **10**: p 189-223.

Feng, Q., Nandy, T.K., Tin, S., Pollock, T.M. (2003). Solidification of high-refractory ruthenium-containing superalloys, Acta Materialia **51**: p. 269-284.

Feng, Q., Tryon, B., Carrol, L.J., Pollock, T.M. (2007). Cyclic oxidation of Ru-containing single crystal superalloys at 1100°C, Materials Science and Engineering A **458**: p 184-194.

Garriga-Majo, D.P., Shollock, B.A., McPhail, D.S., Chater, R.J., Walker, J.F. (1999). Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys, International Journal of Inorganic Materials **1**: p 325-336.

Gell, M., Vaidyanathan, K., Barber, B., Cheng, J., Jordan, E. (1999). Mechanism of spallation in Pt aluminide / EBPVD TBC, Metallurgical and Materials Transactions A **30A**: p 427-435.

Guerre, C., Rémy, L., Molins, R. (2003). Alumina scale growth and degradation modes of a TBC system, Materials at High Temperatures **20**: p 481-485.

- Harvey, M., Courcier, C., Maurel, V., Rémy, L. (2008). Oxide and TBC spallation in  $\beta$ -NiAl coated systems under mechanical loading, Surface and Coatings Technology **203**: p 432-436.
- Harvey, M. (2010). Thèse de doctorat, Ecole Supérieure Nationale des Mines de Paris
- Hou, P.Y., Stringer, J. (1992). Oxide scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface, Oxidation of Metals **38**: p 323-345.
- Ibegazene, F. (2000a). Etude de l'oxydation de revêtements d'alliages aluminifères à base de (Ni, Pd)Al et (Ni, Pt)Al ; influence d'une barrière thermique, Thèse de doctorat, Université Paris Sud d'Orsay
- Ibegazene, F., Mevrel, R., Rio, C., Aranda, L. (2000b). Etude des mécanismes d'oxydation d'alliages aluminifères utilisés comme sous-couches de barrières thermiques, Journal de Physique IV **10**: p 155-160.
- Jedlinski, J., Mrowec, S. (1987). The influence of implanted yttrium on the oxidation behaviour of  $\beta$ -NiAl, Materials Science and Engineering **87**: p 281-287
- Kulkarni, K.N., Tryon, B., Pollock, T.M., Dayananda, M.A. (2007). Ternary diffusion in a RuAl-NiAl couple, Journal of Phase Equilibria and Diffusion **28**: p 503-509
- Levi, C.G. (2004). Emerging materials and processes for thermal barrier systems, Current opinion in solid state and materials science **8**: p 77-91.
- Leyens, C., Pint, B.A., Wright, I.G. (2000). Effect of composition on the oxidation and hot corrosion resistance of NiAl doped with precious metals, Surface and Coatings Technology **133-134**: p 15-22.
- Liu, C.T., Sun, X.F., Guan, H.R., Hu, Z.Q. (2005). Effect of rhenium addition to a nickel-base single crystal superalloy on isothermal oxidation of the aluminide coating, Surface and Coatings Technology **194**: p 111-118.
- Matsumoto M., Hayakawa K., Kitaoka S., Matsubara H., Takayama H., Kagiya Y., Sugita Y. (2006). The effect of preoxidation atmosphere on oxidation behavior and thermal cycle life of thermal barrier coatings, Materials science and engineering A **441**: p 119-125
- Monceau, D., Crabos, F., Malié, A., Pieraggi, B. (2001). Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems, Materials science forum **369-372**: p 607-614
- Nijdam, T.J., Jeurgens, L.P.H., Sloof, W.G. (2005). Promoting exclusive  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> growth upon high-temperature oxidation of NiCrAl alloys : experiment versus model predictions, Acta Materialia **53**: p 1643-1653.
- Nijdam T.J., Sloof W.G. (2006). Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings (TBCs) on NiCoCrAlY bond coatings, Surface and coatings technology **201**: p. 3894-3900.
- Oquab, D., Monceau, D. (2001). In-situ SEM study of cavity growth during high temperature oxidation of  $\beta$ -(Ni,Pd)Al, Scripta Materialia **44**: p 2741-2746.
- Pint, B.A. (1996). Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect, Oxidation of Metals **45**: p 1-37.
- Pint, B.A. (2004). The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings, Surface and Coatings Technology **188-189**: p 71-78.
- Prescott, R., Graham, M.J. (1992). The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys, Oxidation of Metals **38**: p 233-254.

- Rogl, P. (1991). Ternary Alloys, Wiley.
- Rouzou, I. (2005). Influence du soufre et de la rugosité sur l'adhérence d'un revêtement barrière thermique EBPVD. Rapport de fin d'études. Evry, SNECMA.
- Stieger, M.J., Yanar, N.M., Jackson, R.W., Layey, S.J., Pettit, F.S., Meier, G.H., Ganghi, A.D., Levi, C.G. (2007). Development of intermixed zones of alumina/zirconia in thermal barrier coating systems, Metallurgical and Materials Transactions A **38**: p 848-857.
- Svensson, H., Angenete, J., Stiller, K. (2004). Microstructure of oxide scales on aluminide diffusion coatings after short time oxidation at 1050°C, Surface and Coatings Technology **177-178**: p 152-157.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R. (2000). Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, Acta Materialia **48**: p 3283-3293.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R., Murphy, K.S. (2001a). The effect of grit-blasting on the oxidation behavior of a platinum-modified nickel-aluminide coating, Metallurgical and Materials Transactions A **33 A**: p 1467-1478.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R., Murphy, K.S. (2001b). Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology **146-147**: p 124-131.
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R. (2003). Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation, Surface and coatings technology **163-164**: p . 81-86
- Tolpygo, V.K., Clarke, D.R. (2005). 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**: p 1276-1281.
- Tolpygo, V.K., Murphy, K.S., Clarke, D.R. (2008). Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings, Acta Materialia **56**: p 489-499.
- Tryon, B. (2005). Multi-layered ruthenium-containing bond coats for thermal barrier coatings, Thèse de doctorat, University of Michigan
- Vialas, N. (2004). Étude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtement/superalliage à base de nickel - prévision de durée de vie, Thèse de doctorat, INP Toulouse - ENSIACET
- Vjunitsky, I., Schönfeld, E., Kaiser, T., Steurer, W., Shklover, V. (2005). Study of phase states and oxidation of B2-structure based Al-Ni-Ru-M alloys, Intermetallics **13**: p 35-45.
- Xie, L., Sohn, Y., Jordan, E.H., Gell, M. (2003). The effect of bond coat grit blasting on the durability and thermally grown oxide stress in an EB-PVD thermal barrier coating, Surface and Coatings Technology **176**: p 57-66.

## Conclusion

L'objectif de cette thèse est de corréler les évolutions microstructurales dans la sous-couche et dans l'oxyde ainsi que les phénomènes de diffusion et de ségrégation à l'adhérence des systèmes BT.

Pour ce faire, trois axes d'étude ont été suivis :

La première étude, dite de **vieillissement**, a permis de suivre l'évolution microstructurale de la sous-couche et de l'oxyde au cours du temps, en fonction du type de sollicitation thermique (isotherme ou cyclique), de la présence de la BT et de la chimie du système, deux systèmes de superalliage différents étant étudiés.

Cette étude a permis de confirmer que l'évolution de la composition de la sous-couche, due aux phénomènes d'oxydation et d'interdiffusion, conduisait à la transformation de la phase  $\beta$ -NiAlPt en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, d'abord au niveau des joints de grains puis dans les grains  $\beta$ . Sur le système de superalliage AM1, cette transformation s'accompagne de la précipitation de chrome pendant le refroidissement après sollicitation isotherme, du fait de la diminution de sa solubilité dans la phase  $\beta$ . Sur le système de superalliage MCNG, une phase du type  $\beta'$ -AlRu, riche en Ru mais contenant toujours Ni et Pt, remplace la phase  $\beta$ -NiAlPt à partir de 500 h ou 500 cycles de traitement. A partir de ces durées de traitement, la phase  $\gamma'$  est majoritaire dans la sous-couche des systèmes de superalliage MCNG contrairement au système de superalliage AM1. Ceci s'explique par la forte interdiffusion entre la sous-couche et le superalliage MCNG, qui donne lieu à la croissance de la SRZ. Parallèlement, cette étude a permis de mettre en évidence que la couche d'oxyde, majoritairement constituée d'alumine  $\alpha$  dès 10 h (ou 10 cycles) de traitement, a une cinétique inférieure sur les systèmes de superalliage MCNG par rapport à ceux de superalliage AM1. Enfin, il est apparu que la rugosité interfaciale entre la sous-couche et l'oxyde évoluait au cours de traitement thermique. Les plus fortes évolutions sont observées sur les systèmes non revêtus BT, et le cas de sollicitation cyclique. Sur les systèmes de superalliage MCNG, l'évolution de la rugosité est moins marquée que sur ceux de superalliage AM1, vraisemblablement du fait du plus faible taux de cavités interfaciales entre la sous-couche et l'oxyde et de la plus faible cinétique d'oxydation des systèmes de superalliage MCNG.

Cette étude a également permis d'avoir des informations sur l'écaillage spontané des différents systèmes et suivant le type de sollicitation. En particulier, cette étude a permis de confirmer l'effet de la présence de la BT sur les mécanismes d'endommagement dans le cas d'une sollicitation isotherme. Ainsi, pour les systèmes sans BT, l'écaillage est partiel : les zones écaillées forment un « réseau » et sont distribuées de manière homogène. Au contraire, en présence de BT, l'écaillage répond à une loi du type « tout ou rien ». Soit aucun écaillage ne survient, soit l'échantillon est totalement écaillé. Les mêmes phénomènes microstructuraux sont à l'origine de l'endommagement, seule leur ampleur dépend de la présence ou non de la BT. Il a également été confirmé que les mécanismes d'endommagement des systèmes revêtus BT diffèrent suivant le type de sollicitation. Sous sollicitation isotherme, l'écaillage se produit dans les deux cas à l'interface oxyde / sous-couche. A l'inverse, sous sollicitation cyclique, une compétition entre la résistance des interfaces oxyde / sous-couche et oxyde / BT a lieu. Dans ce cas, l'endommagement de l'interface oxyde / BT provient du développement de la rugosité (phénomène de rumpling). Enfin, les résultats ont montré que le système de superalliage MCNG est plus résistant à l'écaillage que le système de superalliage AM1.

La deuxième étude, dite de **pré-oxydation**, a été consacrée à l'influence de la nature initiale de l'oxyde formé sur l'adhérence à long terme du système BT.

Dans un premier temps, une oxydation isotherme d'1 h à différentes températures a été réalisée sur des systèmes de superalliage et d'état de surface différents afin d'initier une couche d'oxyde de nature variable. Il a alors été vérifié que la formation d'alumine  $\alpha$  est favorisée par le sablage et l'augmentation de la température. Il a également été montré qu'elle est favorisée sur le système de superalliage MCNG par rapport au système de superalliage AM1.

Un traitement de vieillissement de 1000 h à 1100°C a ensuite permis de comparer l'adhérence des différents systèmes initialement pré-oxydés. Il est apparu, que les échantillons les plus écaillés sont

les échantillons sablés, pré-oxydés à haute température (1000°C ou 1100°C), sur lesquels une couche d'oxyde principalement  $\alpha$  avait été initiée. La formation d'alumine de transition au cours des premiers stades d'oxydation ne semble donc pas néfaste pour l'adhérence de l'oxyde à long terme. En accord avec l'étude de vieillissement, le système de superalliage MCNG est plus résistant à l'écaillage que le système de superalliage AM1. De plus, un fort effet de l'état de surface sur l'adhérence a été observé. Ainsi, sur les échantillons à l'état de surface brut, les taux d'écaillage sont de l'ordre de 15% quelle que soit la température de pré-oxydation. Par contre, sur les échantillons sablés, l'écaillage augmente fortement avec la température de pré-oxydation et peut atteindre jusqu'à 60%. Cette augmentation de l'écaillage est reliée à la présence de cavités interfaciales entre la sous-couche et l'oxyde, mais également à la présence d'impuretés telles que le soufre et le carbone à l'interface oxyde / sous-couche.

La différence de comportement à l'écaillage des systèmes bruts et sablés peut être reliée à des différences de topologie de surface. En effet, l'évolution de la rugosité de l'interface sous-couche/oxyde est beaucoup moins importante sur les systèmes sablés que sur les bruts. Cette différence s'explique soit par l'écroûissage de la surface lors du sablage, soit par la différence de topologie de surface de la sous-couche à l'état de réception.

Le dernier axe concerne l'**effet du soufre**, reconnu comme étant un élément fragilisant du fait de sa ségrégation à l'interface oxyde/sous-couche. Dans cette étude, la localisation du soufre dans le système et son évolution, en particulier à l'interface sous-couche/oxyde, ont été suivies en fonction du temps d'oxydation.

Avant oxydation, la localisation du soufre au niveau des précipités TCP et des particules de corindon à l'interface ZE/ZI a été confirmée. La présence de soufre, réparti de manière hétérogène dans la zone externe de la sous-couche, a également été montrée. Aucune évolution du soufre présent dans la sous-couche n'a été détectée au cours des traitements d'oxydation. Par contre, le soufre a été détecté à l'interface oxyde/sous-couche dès 1 h d'oxydation de manière non uniforme, et dès 10h sur toute l'interface. A partir de 50 h, un enrichissement en soufre est également présent dans la couche d'oxyde. La répartition du soufre est similaire sur les systèmes de superalliage AM1 et MCNG. Par contre, l'évolution de la quantité de soufre détectée à l'interface avec le temps est différente pour les deux systèmes. Elle augmente sur le système de superalliage MCNG et diminue sur celui de superalliage AM1.

Le hafnium, uniquement présent sur le système de superalliage MCNG a également été suivi. Il est détecté à partir de 10 h à l'interface et de 50 h dans la couche d'oxyde.

Ce travail a permis de mettre en évidence le meilleur comportement à l'écaillage du système de superalliage MCNG par rapport à celui de superalliage AM1. Ceci s'explique principalement par la cinétique d'oxydation plus faible du système de superalliage MCNG. En effet, la formation d'une couche d'alumine  $\alpha$  est favorisée sur ce système. Sa croissance est plus lente que sur le système de superalliage AM1. Ces différences sont expliquées par l'effet des éléments réactifs, en particulier du Hf qui ségrège à l'interface sous-couche/oxyde dès 10 h d'oxydation et puis dans la couche d'oxyde après 50 h. Les éléments réactifs ont également un effet sur la présence de soufre à l'interface sous-couche oxyde, dont la teneur augmente avec la diffusion du hafnium dans la couche d'oxyde.

Au vu des résultats de ces travaux, il apparaît que le système optimal par rapport aux essais d'oxydation est un système de superalliage MCNG. Le sablage étant considéré comme une étape indispensable du procédé, et le système sablé pré-oxydé à basse température ayant montré le meilleur comportement à l'écaillage, le système optimal proposé est sablé et pré-oxydé à 900°C.

Cependant, il faut rester vigilant sur certains points. Tout d'abord, le système de superalliage MCNG présente une zone de déstabilisation (SRZ) importante, riche en précipités fragiles, qui peut être néfaste d'un point de vue mécanique. De plus, de fortes dispersions de comportement à l'écaillage ont été observées sur les systèmes sablés et ont été reliées à la pollution de surface.

Pour permettre de conclure sur l'effet de la température de pré-oxydation et du sablage sur l'adhérence, une campagne d'essais similaire à celle réalisée dans l'étude de pré-oxydation doit être menée sur des échantillons dont l'état de surface aura été contrôlé. Pour ce faire, une technique de décapage pourrait être envisagée pour dissocier l'effet de la rugosité de la surface de l'effet de sa chimie de la surface de la sous-couche.

D'autre part, au cours de ce travail, un seul échantillon étant testé par condition, des études supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la statistique.

# ANNEXES

ANNEXES.....	181
A. Notation et code couleur.....	182
B. Annexe de l'étude de vieillissement .....	184
B.1. Oxydation isotherme .....	184
B.2. Echantillon AM1/NiAlPt oxydé 1000 h.....	184
B.3. Oxydation cyclique .....	185
B.4. Tableau bilan .....	185
B.4. Diagrammes de phases .....	186
C. Annexe de l'étude de pré-oxydation.....	187
C.1. Traitement de pré-oxydation 1h .....	187
C.2. Traitement de vieillissement isotherme 1000h à 1100°C .....	188
C.3. Essais complémentaires .....	188
D. Calcul de la quantité d'aluminium.....	190
E. Essais mécaniques.....	192
E.1. Objectif .....	192
E.2. Echantillons .....	192
E.3. Méthodes expérimentales .....	194
E.4. Résultats.....	195
Bibliographie.....	200

## A. Notation et code couleur

Un grand nombre de paramètres a été étudié dans ce travail. Pour des raisons de facilité, une notation particulière et un code couleur ont été mis en place dans les tableaux et les graphiques.

Quelle que soit l'étude, la première lettre permet d'identifier la nature du superalliage :

- A pour AM1
- M pour MCNG

Pour l'étude de pré-oxydation, la deuxième lettre représente l'état de surface :

- b pour brut d'aluminisation
- s pour sablé

Une autre lettre « v » est ajoutée pour les échantillons vieillis 1000h à 1100°C.

Enfin, un chiffre est ajouté qui correspond à la température de pré-oxydation.

Pour l'étude de vieillissement, après la lettre A ou M correspondant au superalliage, les lettres BT sont ajoutées dans le cas des échantillons revêtus d'une barrière thermique et traités de manière isotherme.

Dans les cas des échantillons cyclés, tous revêtus d'une barrière thermique, la lettre C est ajoutée.

Ensuite, un chiffre correspondant à la durée de traitement est ajouté. Il est suivi de la lettre h, pour heure, dans le cas de vieillissement isotherme.

Par exemple,

- l'échantillon As900 correspond à l'échantillon AM1/NiAlPt sablé, pré-oxydé à 900 °C
- l'échantillon Mbv1000 correspond à l'échantillon MCNG/NiAlPt à l'état brut d'aluminisation, pré-oxydé à 1000 °C et vieilli 1000 h à 1100 °C.
- l'échantillon A500h correspond à l'échantillon AM1/NiAlPt sablé non revêtu BT traité de manière isotherme 500 h
- l'échantillon MBT500h correspond à l'échantillon MCNG/NiAlPt/BT traité de manière isotherme 500 h
- l'échantillon AC10 correspond à l'échantillon AM1/NiAlPt/BT traité 10 cycles.

Le Tableau 67 présente le système de notation utilisé dans les graphiques. Chaque système est repéré par une notation composée de lettres fixées et de chiffres caractéristiques T, t et c qui représentent : T = température de pré-oxydation (°C), t = temps de traitement (h) et c = nombre de cycles

				AM1	MCNG
Etude de pré-oxydation	Brut	Sans BT	Isotherme 1 h	AbT	MbT
	Sablé	Sans BT	Isotherme 1h	AsT	MsT
	Brut	Sans BT	Isotherme 1000 h	AbvT	MbvT
	Sablé	Sans BT	Isotherme 1000 h	AsvT	MsvT
Etude de vieillissement	Sablé	Sans BT	Isotherme	A h	M h
	Sablé	Revêtu BT	Isotherme	ABT h	MBT h
	Sablé	Revêtu BT	Cyclique	ACc	MCc

Tableau 67 : Système de notation. Les lettres en noir sont figées, celles en gris correspondent à des chiffres variables : T : la température de pré-oxydation en °C ; t : le temps de traitement en h ; et c : le nombre de cycles.

Dans les graphiques, un code de symboles a été choisi :

- les échantillons de superalliage AM1 ont un symbole rouge, ceux de superalliage MCNG, bleu
- les échantillons de l'étude de pré-oxydation sont représentés par un symbole creux, ceux de l'étude de vieillissement par un symbole plein
- les échantillons sans BT sablés sont notés d'un carré, les échantillons bruts d'un triangle.
- les échantillons revêtus BT sont notés d'un losange.
- les échantillons cyclés sont notés d'un rond.

Le Tableau 68 présente le code de couleur utilisé dans les graphiques.











				AM1	MCNG
Etude de pré- oxydation	Brut	Sans BT	Isotherme		
	Sablé	Sans BT	Isotherme		
Etude vieillissement de	Sablé	Sans BT	Isotherme		
	Sablé	Revêtu BT	Isotherme		
	Sablé	Revêtu BT	Cyclique		

Tableau 68 : Symboles utilisés dans les graphiques.



## B. Annexe de l'étude de vieillissement

### B.1. Oxydation isotherme

L'ensemble des tableaux relatifs aux épaisseurs de la sous-couche et aux paramètres de mailles de la ZE des échantillons de l'étude de vieillissement isotherme est présenté ci-dessous.

		0 h	10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	ZE	-	36 ± 3	32 ± 1.5	30 ± 2	27 ± 1
AM1/NiAlPt	ZI	-	25 ± 1	20 ± 1	39 ± 3	30 ± 4
AM1/NiAlPt	ZD	-	7 ± 1	8 ± 1.5		
AM1/NiAlPt/BT	ZE	35 ± 2	32 ± 1	32 ± 1.5	25 ± 2	27 ± 1
AM1/NiAlPt/BT	ZI	20 ± 2	23 ± 2	20 ± 2	38 ± 2	29 ± 2
AM1/NiAlPt/BT	ZD	5 ± 0.5	6 ± 1	12 ± 2		

Tableau 69 : Mesure des épaisseurs ( $\mu\text{m}$ ) des différentes zones de la sous-couche.

		0 h	10 h	50 h	500 h	1000 h
AM1/NiAlPt	$\beta$	2.911	2.884	2.895	2.893	2.885
AM1/NiAlPt	$\gamma'$	-	-	3.608	3.603	3.595
MCNG/NiAlPt	$\beta / \beta'$	2.905	2.883	2.882	2.943	2.955
MCNG/NiAlPt	$\gamma'$	-	3.590	3.585	3.592	3.592

Tableau 70 : Paramètres de maille (Å) des différentes phases estimés à partir des analyses DRX sur les échantillons non revêtus BT. La phase  $\gamma'$  n'ayant pas été détectée après 10h de traitement sur le système AM1/NiAlPt ni sur les systèmes non traités, aucune valeur de paramètre n'est donnée (noté -).

		0 h	10 h	50 h	500 h	1000 h
MCNG/NiAlPt	ZE	-	33 ± 3	36 ± 1	33 ± 1	30 ± 4
MCNG/NiAlPt	ZI	-	21 ± 1	17 ± 1.5	174 ± 2	210 ± 5
MCNG/NiAlPt	SRZ	-	51 ± 2	82 ± 1		
MCNG/NiAlPt/BT	ZE	34 ± 1	34 ± 2	35 ± 2	30 ± 5	30 ± 2
MCNG/NiAlPt/BT	ZI	16 ± 1	17 ± 2	20 ± 2	165 ± 10	193 ± 1
MCNG/NiAlPt/BT	SRZ	37 ± 1	54 ± 2	80 ± 5		

Tableau 71 : Epaisseur ( $\mu\text{m}$ ) des différentes zones de la sous-couche estimées à partir de micrographies MEB en coupe.

### B.2. Echantillon AM1/NiAlPt oxydé 1000 h.

Cet échantillon présente un comportement surprenant.

Il présente un écaillage très hétérogène allant de 2 à 18 % (Figure 35). Il s'est donc moins écaillé qu'un échantillon traité 500 h.

De plus la rugosité de l'interface sous-couche/oxyde est plus faible que sur un système traité 500 h. Sur les zones écaillées, les cavités sont difficilement repérables du fait de leur faible profondeur et de leur petite taille (5  $\mu\text{m}$  de diamètre) (Figure 39b).

A la surface de la couche d'oxyde, des aiguilles de forme aciculaire, dont certaines peuvent atteindre quelques microns de longueur, sont détectées (Figure 44d).

La teneur en aluminium est supérieure de 4 % at. à celle mesurée sur le système traité 500 h, celle du nickel est similaire et celle du platine légèrement inférieure. Par contre, l'épaisseur de la zone externe est inférieure à celle de l'échantillon traité 500 h. Les transformations de phases sont moins avancées dans la zone externe de l'échantillon oxydé 1000 h par rapport à l'échantillon oxydé 500 h. La zone

externe est composée majoritairement de grains  $\beta$  riches en précipités de Cr et de quelques domaines  $\gamma'$  en surface de la zone externe (Figure 48d et Figure 49d).

La zone interne et la zone déstabilisée ont une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$  et sont constituées d'une matrice  $\gamma'$  et de précipités TCP. Certains TCP s'étendent sur 50  $\mu\text{m}$  dans l'AM1.

Cet échantillon présente un comportement meilleur que celui d'un échantillon traité que 500 h, en termes d'adhérence et également de cinétique. Ce comportement peut être expliqué par une différence de composition initiale, mais tous les échantillons n'ayant pas été caractérisés à l'état de réception, aucune information ne permet de valider cette hypothèse.

Le comportement surprenant de cet échantillon pose la question de la reproductibilité des résultats en particulier aux vues de la variabilité du système.

Il a à noter que dans ces travaux, un seul échantillon a été traité pour chaque condition.

### B.3. Oxydation cyclique

L'ensemble des tableaux relatifs aux épaisseurs de la sous-couche des échantillons de l'étude de vieillissement cyclique est présenté ci-dessous.

		0 cycle	10 cycles	50 cycles	500 cycles	1000 cycles
AM1/NiAlPt/BT	ZE	35 $\pm$ 2	29 $\pm$ 1.4	28 $\pm$ 1	23 $\pm$ 11	20 $\pm$ 9
AM1/NiAlPt/BT	ZI	20 $\pm$ 2	20 $\pm$ 2	23 $\pm$ 2	34 $\pm$ 5	40 $\pm$ 5
AM1/NiAlPt/BT	ZD	5 $\pm$ 0.5	9 $\pm$ 0.5	15 $\pm$ 5		

Tableau 72 : Epaisseur ( $\mu\text{m}$ ) des différentes zones de la sous-couche estimées à partir de micrographies MEB en coupe.

		0 cycle	10 cycles	50 cycles	500 cycles	1000 cycles
MCNG/NiAlPt/BT	ZE	34 $\pm$ 1	35 $\pm$ 3	37 $\pm$ 2	32 $\pm$ 1	31 $\pm$ 2
MCNG/NiAlPt/BT	ZI	16 $\pm$ 1	20 $\pm$ 2	17 $\pm$ 2	159 $\pm$ 5	181 $\pm$ 5
MCNG/NiAlPt/BT	SRZ	37 $\pm$ 1	52 $\pm$ 2	85 $\pm$ 15		

Tableau 73 : Epaisseur ( $\mu\text{m}$ ) des différentes zones de la sous-couche estimées à partir de micrographies MEB en coupe.

### B.4. Tableau bilan

sa	surf	t	Al	Ni	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Re	Ru
A	Bt	0	39	45	6.9	3.9	3.7	0.65	0.35	0.2	0.03	-	-
A	Bt	10	33.5	47	6.5	5	3.9	1	0.6	0.15	0.15	-	-
A	Bt	50	31.5	50	4.8	5.8	4.3	0.9	0.35	0.2	0.2	-	-
A	Bt	500	25	54.5	5	6.2	4.5	0.7	0.3	0.5	0.5	-	-
A	Bt	1000	29	54	6	7	4.5	0.7	0.4	0.3	0.2	-	-
A	S	10	31.5	50	5	5	4	0.8	0.65	0.15	0.15	-	-
A	S	50	30	51	4.7	6.2	4.3	0.8	0.4	0.2	0.2	-	-
A	S	500	31	50	6	6	4	0.6	0.1	0.2	0.25	-	-
A	S	1000	33	51	5.5	6.5	4.1	0.6	0.3	0.1	0.1	-	-
M	Bt	0	39	50	4.5	1.3	-	0.03	0.15	0	0	0	0
M	Bt	10	34.5	55	4.9	2.5	-	0.2	0.25	0.07	0.02	0	0.1
M	Bt	50	33	54	4	3.4	-	0.25	0.4	0.2	0.19	0	2.5
M	Bt	500	21	65	2.2	3.9	-	0.55	1	0.9	0.4	0.15	3
M	Bt	1000	19	67	2	3.9	-	0.6	1.1	1	0.5	0.3	3.5
M	S	10	34	56	4.6	2.5	-	0.15	0.25	0.05	0.05	0	0.6
M	S	50	31.5	57	3.7	3.3	-	0.3	0.5	0.2	0.1	0.02	2.2
M	S	500	25	59	2.6	3.9	-	0.48	0.75	0.6	0.25	0.15	5.5
M	S	1000	21	65	2.2	3.7	-	0.54	1	0.85	0.4	0.22	4
A	B	C10	33.5	50	4.5	5	3.9	0.9	0.5	0.2	0.1	-	-
A	B	C50	32	50	5	5.7	4.1	1	0.5	0.2	0.2	-	-
A	B	C500	22	59.7	4.9	5.9	4.6	1	1	0.7	0.4	-	-
A	B	C1000	17	62	5.2	5.3	4.8	1.3	1.6	1.4	0.6	-	-
M	B	C10	36	55	5	2.3	-	0.17	0.25	0.05	0.02	0	0.5
M	B	C50	33	55	5	3.3	-	0.2	0.3	0.1	0.05	0	1.8
M	B	C500	19	69	2.3	3.4	-	0.6	1.1	0.9	0.4	0.2	1.5
M	B	C1000	19	68	2	3.5	-	0.5	1	0.9	0.4	0.2	4

Tableau 74 : Compositions moyennes en %at. dans la ZE

### B.4. Diagrammes de phases

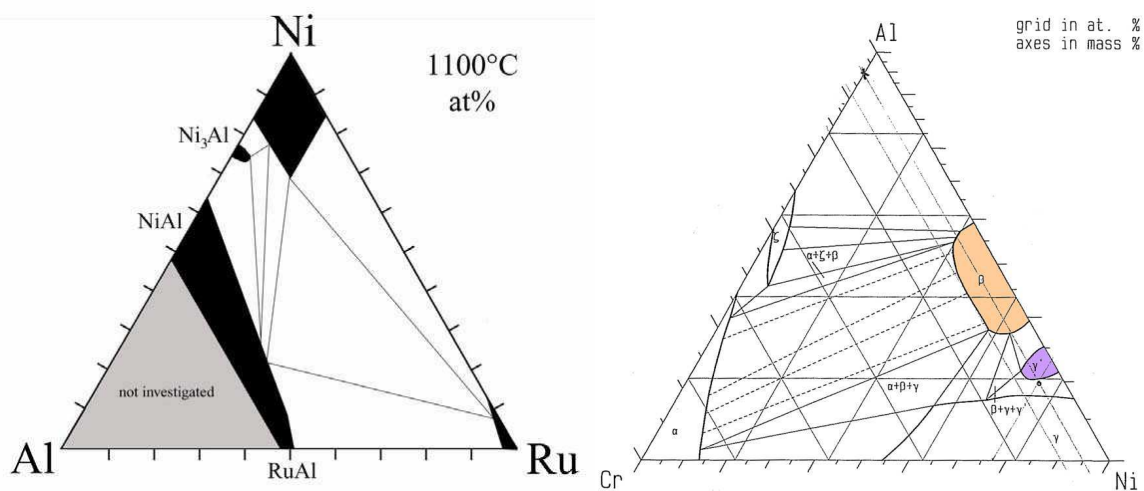


Figure 156 : Diagramme de phase Ni-Al-Ru (Tryon 2005) et de Ni-Al-Cr (Oforka 1985)

## C. Annexe de l'étude de pré-oxydation

### C.1. Traitement de pré-oxydation 1h

L'ensemble des tableaux relatifs aux paramètres de mailles de la ZE, aux épaisseurs de la sous-couche et de la couche d'oxyde des échantillons de l'étude de pré-oxydation est présenté ci-dessous.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	0.7	1.5	1.3
MCNG/NiAlPt	Brut	/	0.9	1.2

Tableau 75 : Estimation du Ra ( $\mu\text{m}$ ) des échantillons AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt bruts pré-oxydés. L'échantillon noté d'un « / » n'a pas été analysé.

		900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Sablé	1.3	0.8	1
MCNG/NiAlPt	Sablé	0.7	0.8	0.9

Tableau 76: Estimation du Ra des pions sablés, pré-oxydés 1h par profilométrie ( $\mu\text{m}$ )

			900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	ZE	35 $\pm$ 1	33 $\pm$ 1	33 $\pm$ 1
AM1/NiAlPt	Brut	ZI	23 $\pm$ 1	21 $\pm$ 1	22 $\pm$ 1
AM1/NiAlPt	Brut	ZD	6 $\pm$ 0,5	8 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1
AM1/NiAlPt	Sablé	ZE	35 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1	31 $\pm$ 1
AM1/NiAlPt	Sablé	ZI	21 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1	20 $\pm$ 1
AM1/NiAlPt	Sablé	ZD	6 $\pm$ 0,5	7 $\pm$ 0,5	7 $\pm$ 1

Tableau 77 : Mesure des épaisseurs ( $\mu\text{m}$ ) des différentes zones de la sous-couche.

			900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	Brut	ZE	37 $\pm$ 1	37 $\pm$ 1	38 $\pm$ 1
MCNG/NiAlPt	Brut	ZI	15 $\pm$ 1	14 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1
MCNG/NiAlPt	Brut	SRZ	36 $\pm$ 1	36 $\pm$ 1	37 $\pm$ 1
MCNG/NiAlPt	Sablé	ZE	34 $\pm$ 1	35 $\pm$ 1	40 $\pm$ 1
MCNG/NiAlPt	Sablé	ZI	15 $\pm$ 1	17 $\pm$ 1	18 $\pm$ 1
MCNG/NiAlPt	Sablé	SRZ	36 $\pm$ 1	39 $\pm$ 1	35 $\pm$ 1

Tableau 78 : Epaisseurs des zones ( $\mu\text{m}$ ) mesurées sur les micrographies MEB en coupe.

		Non traité	Pré-oxydation 1h			Après vieillissement		
			900°C	1000°C	1100°C	900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	0.9*	0.7	1.5	1.3	5		4
AM1/NiAlPt	Sablé	1*	1.2		1	1.5		
MCNG/NiAlPt	Brut	0.9*		0.9	1.2		3.5	2.7
MCNG/NiAlPt	Sablé	1*	0.6		0.8	2		2

Figure 1571 : Mesures du Ra ( $\mu\text{m}$ ) de surface des échantillons de l'étude de pré-oxydation.

## C.2. Traitement de vieillissement isotherme 1000h à 1100°C

L'ensemble des tableaux relatifs aux épaisseurs de la sous-couche des échantillons de l'étude de pré-oxydation est présenté ci-dessous.

Après vieillissement			900°C	1000°C	1100°C
AM1/NiAlPt	Brut	ZE	35 ± 1	30 ± 1	26 ± 1
AM1/NiAlPt	Brut	ZI + ZD	51 ± 1	54 ± 1	52 ± 1
AM1/NiAlPt	Sablé	ZE	32 ± 3	29 ± 4	27 ± 3
AM1/NiAlPt	Sablé	ZI + ZD	42 ± 1	45 ± 1	48 ± 1

Tableau 79 : Bilan des épaisseurs (µm) des différentes zones de la sous-couche.

Après vieillissement			900°C	1000°C	1100°C
MCNG/NiAlPt	Brut	ZE	39 ± 1	40 ± 1	34 ± 1
MCNG/NiAlPt	Brut	ZI + SRZ	223 ± 5	234 ± 5	231 ± 6
MCNG/NiAlPt	Sablé	ZE	33 ± 2	34 ± 3	32 ± 1
MCNG/NiAlPt	Sablé	ZI + SRZ	212 ± 6	210 ± 5	200 ± 7

Tableau 80 : Bilan des épaisseurs (µm) des différentes zones de la sous-couche.

## C.3. Essais complémentaires

Pour vérifier l'effet de la température sur l'état de surface, trois échantillons complémentaires en AM1 revêtus sous-couche et sablés ont été testés.

Deux échantillons ont subi, un traitement de pré-oxydation à 900°C et 1100°C<sup>4</sup>. Le dernier n'a pas été pré-oxydé. L'étude en SIMS a permis de mettre en évidence l'effet de la pollution de surface sur l'adhérence de la couche d'oxyde. Pour étudier l'effet de la chimie de surface sur l'adhérence à long terme, un dépôt d'or a été réalisé sur la surface des échantillons pré-oxydés ou non avant le traitement de vieillissement. Pour limiter l'impact du dépôt sur le comportement à l'écaillage et les évolutions microstructurales des échantillons, le dépôt a été réalisé uniquement sur une partie de l'échantillon et pas de manière continue (Figure 158).

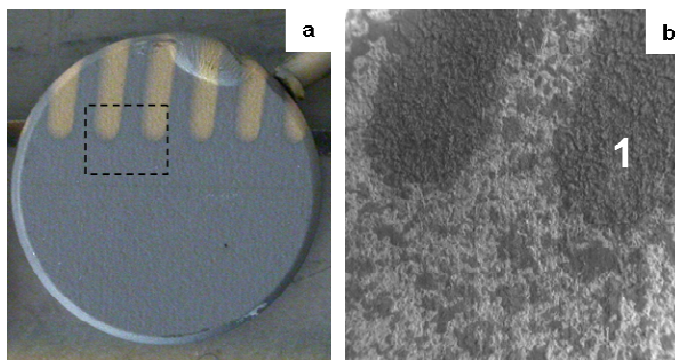


Figure 158 : (a) Photographie de l'échantillon non pré-oxydé après dépôt d'or. (b) Micrographie MEB de surface de l'échantillon non pré-oxydé et vieilli. Le chiffre (1) indique une zone où de l'or a été déposé

Suite à ce dépôt un traitement de vieillissement 1000 h à 1100°C a été réalisé.

A l'issue du traitement de vieillissement, il est apparu que les trois échantillons se sont tous écaillés à un taux de 50 % environ, sur la partie de l'échantillon non préalablement déposée d'or. Seule la

<sup>4</sup> Il est à noter que les échantillons, et en particulier la couche d'oxyde formée sur les échantillons après pré-oxydation n'a pas été caractérisée.

localisation de l'écaillage est différente : sur l'échantillon non pré-oxydé, les zones revêtues d'or ne sont pas écaillées (Figure 158).

La Figure 159 présente la morphologie de surface et en coupe des différents échantillons. Il apparaît que la surface de la sous-couche laissée nue par l'écaillage de l'oxyde, présente de nombreuses cavités. La zone externe de la sous-couche présente les mêmes transformations de la phase  $\beta$  en  $\gamma$  et  $\gamma'$  sur les trois échantillons.

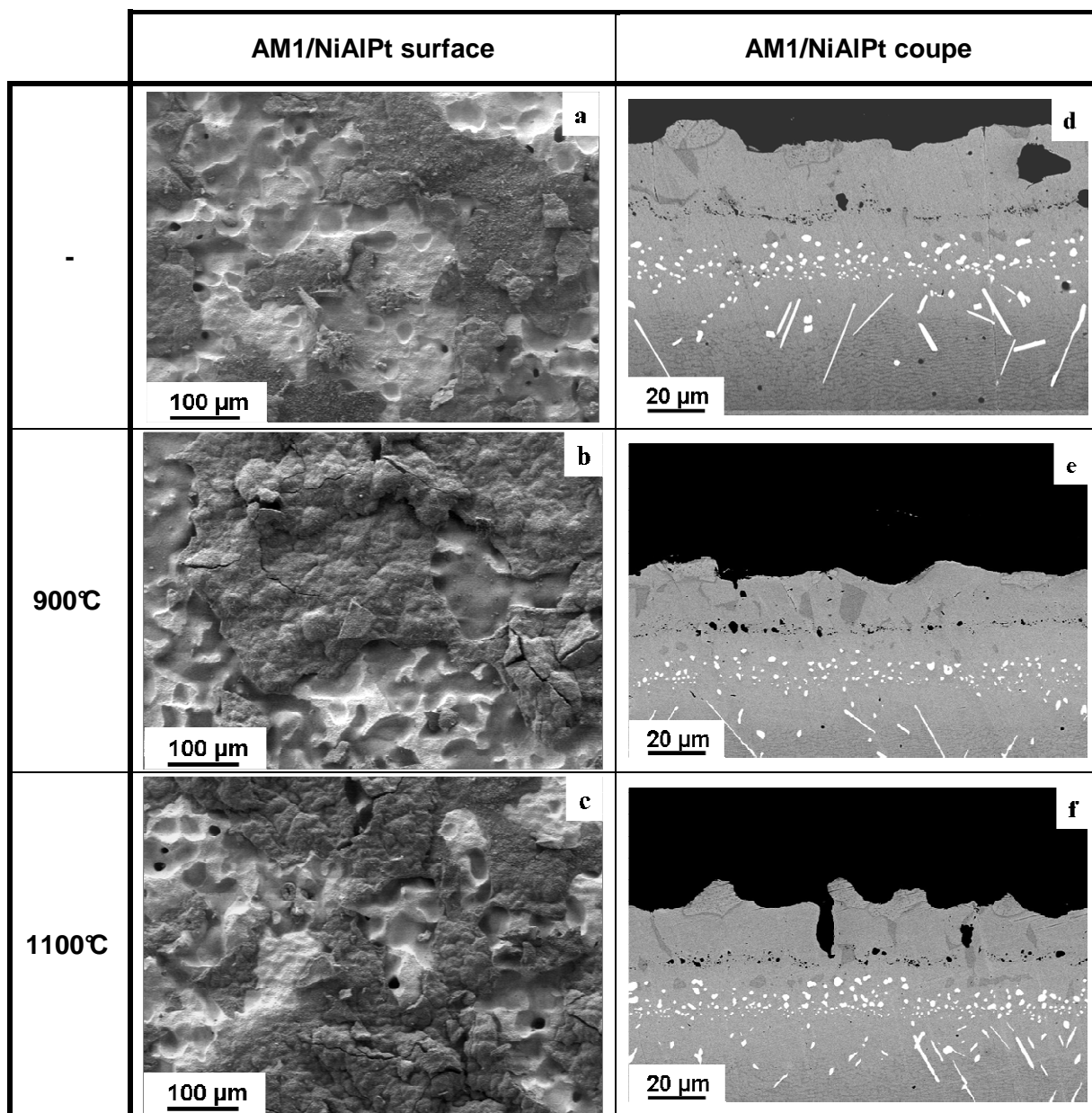


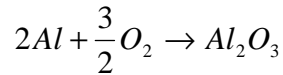
Figure 159 : Micrographies MEB de surface et en coupe des échantillons de l'étude complémentaire.

Des analyses chimiques par microsonde de Castaing ont permis de mettre en évidence la présence d'or à l'interface sous-couche/oxyde des trois échantillons, lorsque l'oxyde était présent.

## D. Calcul de la quantité d'aluminium

Les quantités d'aluminium nécessaires à la formation de la couche d'oxyde et consommée lors de la transformation de phase de la sous-couche externe sont calculées dans le cas des échantillons d'AM1/NiAlPt et de MCNG/NiAlPt sablés et traités 500 h de manière isotherme.

En considérant la réaction d'oxydation :



La masse d'aluminium consommée pour former une couche d'oxyde est donnée par la relation :

$$m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = 2 \cdot n_{Al_2O_3} \cdot M_{Al} = 2 \cdot \frac{m_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_{Al} = 2 \cdot \frac{\rho_{Al_2O_3} e_{ox} S}{M_{Al_2O_3}} \cdot M_{Al}$$

Avec

- $m_{Al}$  : masse d'aluminium consommée (g)
- $m_{Al_2O_3}$  : masse d'alumine formée (g)
- $M$  : masse molaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )
- $\rho$  : masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ )
- $e_{ox}$  : épaisseur d'oxyde formé (cm)
- $S$  : surface de l'échantillon ( $cm^2$ )

En considérant que la couche d'oxyde est uniquement composée d'alumine  $\alpha$  après 500 h de traitement isotherme à 1100 °C, la masse volumique de l'oxyde est alors égale à :

$$\rho_{Al_2O_3} = 3,97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

La masse d'aluminium par unité de surface, utilisée pour former la couche d'oxyde sur les systèmes AM1/NiAlPt et MCNG/NiAlPt sablés et traités 500 h est de :

$$\begin{aligned} m_{ox}(A500h) &: & 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ g} \\ m_{ox}(M500h) &: & 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} \end{aligned}$$

Concernant la zone externe de la sous-couche, la différence des masses d'aluminium à l'état initial et après 500 h de traitement, est donnée par la relation :

$$m_{Al}^{sous-couche} = M_{Al} \cdot \left( n_{Al}^{sous-couche, initial} - n_{Al}^{sous-couche}(t) \right)$$

Et au temps t :

$$n_{Al}^{sous-couche} = x_{Al} \cdot n_{sous-couche} = x_{Al} \cdot (n_{\beta} + n_{\gamma'}) = x_{Al} \cdot \left( \frac{m_{\beta}}{M_{\beta}} + \frac{m_{\gamma'}}{M_{\gamma'}} \right)$$

Avec

$$m_{\phi} = \rho_{\phi} \cdot V_{\phi} = \left( \frac{ZM}{N_a \nu} \right)_{\phi} \cdot f_{\phi} \cdot e \cdot S$$

D'où

$$n_{Al}^{sous-couche} = x_{Al} \cdot e \cdot S \cdot \left( \frac{Z \cdot f_{\beta}}{N_a \nu_{\beta}} + \frac{Z \cdot f_{\gamma'}}{N_a \nu_{\gamma'}} \right)$$

Avec

$m_{Al}$  : masse d'aluminium (g)  
 $M_{Al}$  : masse molaire de l'aluminium ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $n_{Al}$  : nombre de mole d'aluminium (mol)  
 $x_{Al}$  : fraction molaire d'aluminium  
 $M$  : masse molaire de la phase ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )  
 $\rho$  : masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )  
 $V$  : le volume de la phase  
 $Z$  : nombre d'atomes dans la maille  
 $N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )  
 $v$  : volume de la maille ( $\text{cm}^3$ )  
 $f$  : fraction volumique de la phase  
 $e$  : épaisseur de la zone externe de la sous-couche (cm)  
 $S$  : surface de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ )

Les paramètres de maille de chacune des phases ont été déterminés par DRX, et la composition de chacune des phases par microsonde de Castaing (annexe B).

La fraction surfacique de phase transformée dans la zone externe de la sous-couche est estimée à partir de micrographies MEB en coupe, à 20 % pour le système AM1/NiAlPt et 75 % pour le système MCNG/NiAlPt traités 500 h.

La différence de masse d'aluminium entre l'état initial et après 500 h de traitement est de :

$$\begin{aligned}
 m_{ZE}(A500h) &: 16,76 \cdot 10^{-4} \text{ g} \\
 m_{ZE}(M500h) &: 17,31 \cdot 10^{-3} \text{ g}
 \end{aligned}$$

La comparaison entre les masses d'Al réellement consommées par l'oxydation et appauvries dans la zone externe permet de mettre en évidence une différence de 50 % sur le système de superalliage AM1 et de 64 % sur le système de superalliage MCNG.



## **E. Essais mécaniques**

Suite à l'étude microstructurale sur pion, une étude mécanique sur éprouvette est effectuée pour étudier l'évolution de la dégradation du système BT avec le temps et vérifier les conclusions de l'étude de pré-oxydation à savoir l'effet de la température de pré-oxydation sur l'adhérence du système complet, revêtu BT.

### **E.1. Objectif**

L'adhérence du système multicouches peut être quantifiée par l'écaillage spontané après traitement thermique, mais aussi par des essais d'adhérence. Il existe différents types d'essais pour étudier l'adhérence d'un système multicouches (Chieux 2007).

Dans ce travail, une étude en compression par paliers est proposée pour évaluer l'adhérence du système. Celle-ci a été mise en place par (Bickard 1998) et utilisée de nombreuses fois au Centre des Matériaux (Courcier 2009; Guerre 2004; Harvey 2010). Elle permet de suivre l'évolution de la résistance à l'écaillage du système BT suivant le temps de vieillissement préalable.

Elle comporte deux étapes :

- un vieillissement : il s'agit d'un traitement thermique à haute température qui permet de générer un pré-endommagement du système.
- un essai de compression à froid, par paliers jusqu'à écaillage macroscopique du système.

*Ce mode opératoire permet de suivre l'évolution de la résistance à l'écaillage du revêtement en fonction du temps de vieillissement et selon le type de pré-oxydation.*

### **E.2. Echantillons**

Pour l'étude de la résistance interfaciale, des éprouvettes de type AG2C (Axisymétrique à Génératrice Circulaire Concave), aussi appelée éprouvette "diabolo", ont été utilisées. Cette géométrie d'éprouvette, développée par (Bickard 1998), présente une « double concavité » qui permet une meilleure représentativité de la forme des aubes. Ce type d'éprouvette est adapté aux systèmes multicouches en raison de l'absence de singularité, lieu de décohésion préférentiel. Cette éprouvette à section variable présente, de part sa forme, un gradient de déformation au cours de l'essai. Le maximum de déformation étant situé dans la section centrale de plus faible section (26.27mm<sup>2</sup>), la géométrie (AG2C) permet la localisation de l'écaillage dans cette zone centrale et facilite l'observation et la détection de l'écaillage.

La réalisation de ces éprouvettes nécessite plusieurs étapes (Figure 160) :

- (i) Des barreaux monocristallins d'AM1 orientés selon la direction (001) ont tout d'abord été réalisés à SNECMA (avec une précision de 5°).
- (ii) Ces barreaux ont été usinés au Centre des Matériaux (Figure 160).

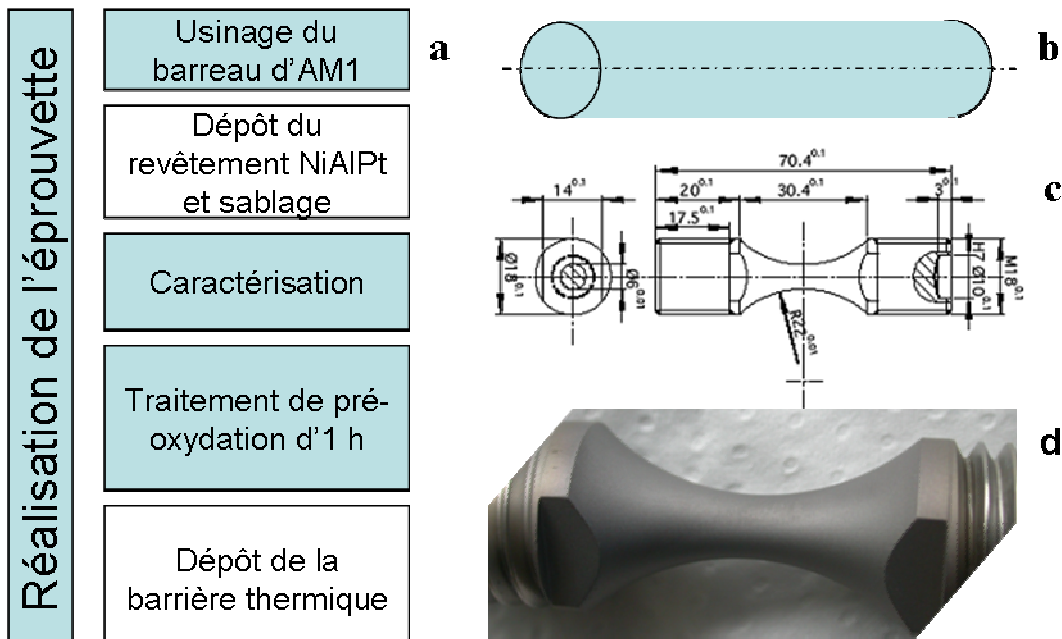


Figure 160 : (a) Etapes pour la réalisation d'une éprouvette. (b) Barreau d'AM1 orienté selon (001). (c) Schéma et (d) photographie de l'éprouvette usinée.

(iii) Le dépôt de la sous-couche a ensuite été réalisé par SNECMA, suivi d'un sablage.

(iv) L'orientation des éprouvettes a été déterminée par la méthode de LAUE en retour au Centre des Matériaux. Cette technique consiste à recueillir le cliché de diffraction en rayons X réémis par le matériau d'étude (ici l'AM1). A partir de ce cliché, l'orientation cristalline du matériau peut être déterminée (Figure 161).

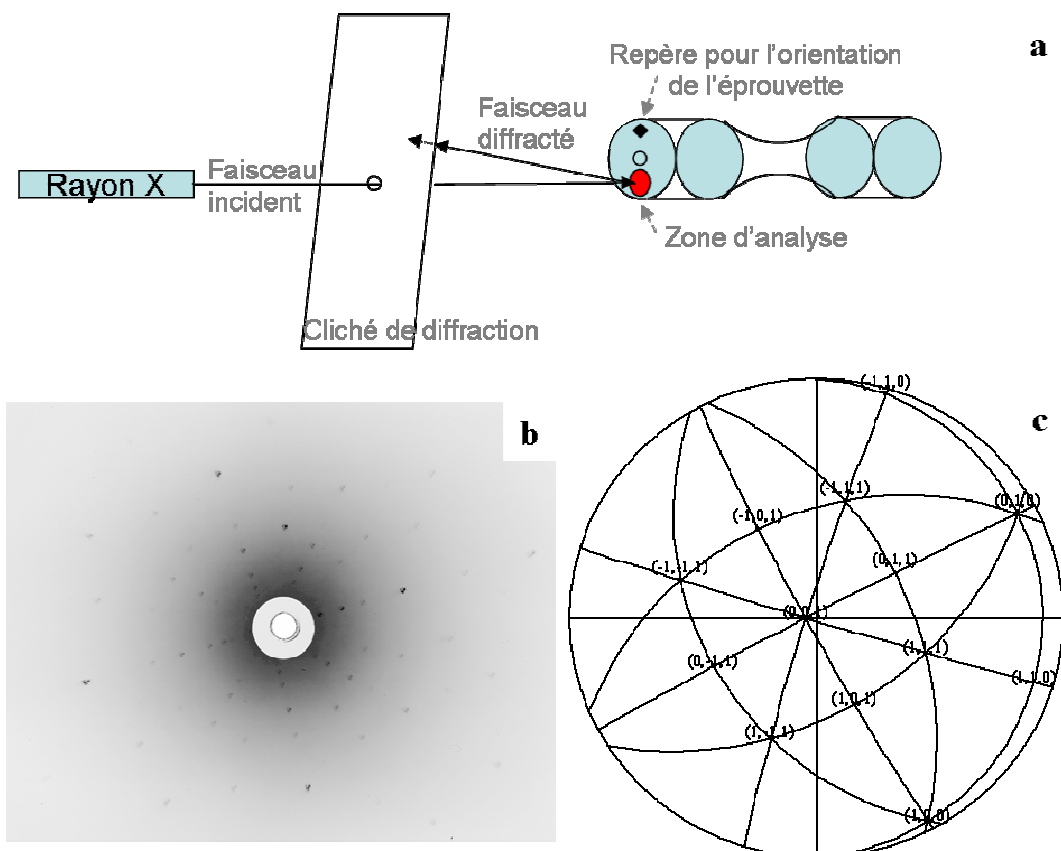


Figure 161 : (a) Principe du LAUE. Un faisceau de rayon X est envoyé sur une face préalablement polie de l'éprouvette. Le faisceau diffracté par le monocristal est renvoyé sur une plaque photosensible. (b) Le cliché ainsi obtenu permet de construire (c) la projection stéréographique du monocristal de superalliage constituant l'éprouvette, et de connaître ainsi son orientation.

(v) Un traitement de pré-oxydation a été réalisé au Centre des Matériaux sur certaines éprouvettes d'AM1 revêtu NiAlPt sablés. Il s'agit d'un traitement thermique isotherme d'1h à 900°C ou 1100°C. Le mode opératoire est le même que celui su ivi pour le traitement des pions (Chapitre 1.).

(vi) Les éprouvettes ont enfin été revêtues au Ceramic Coating Center à Châtellerault (au cours du dépôt, les éprouvettes ont subi l'étape de préchauffage inhérente au procédé).

Durant cette dernière étape de dépôt de la BT, un problème est intervenu : le dépôt a du être interrompu pour éviter la chute d'une éprouvette. Après avoir resserré le dispositif de fixation, un deuxième dépôt a été relancé pour une durée complémentaire du premier. La barrière thermique ainsi obtenue est bicouche (Figure 162). Ce problème de dépôt a conduit à la modification du processus et de ce fait, a induit une deuxième étape de pré-chauffage. Ceci a pu modifier la nature de la couche initiale d'oxyde, initiée lors d'un traitement de pré-oxydation réalisé au laboratoire. Mais du fait du petit nombre d'éprouvettes et de la date tardive de réception de celles-ci, la nature de la couche d'oxyde n'a pas pu être vérifiée. Pourtant, des pions avaient été ajoutés comme témoins à partir de l'étape de pré-oxydation au laboratoire. Mais le dispositif de dépôt du CCC n'a pas permis de réaliser le dépôt sur éprouvettes et sur pions au cours de la même passe. Les pions ont donc été recouverts BT au cours d'une autre passe, sans interruption.

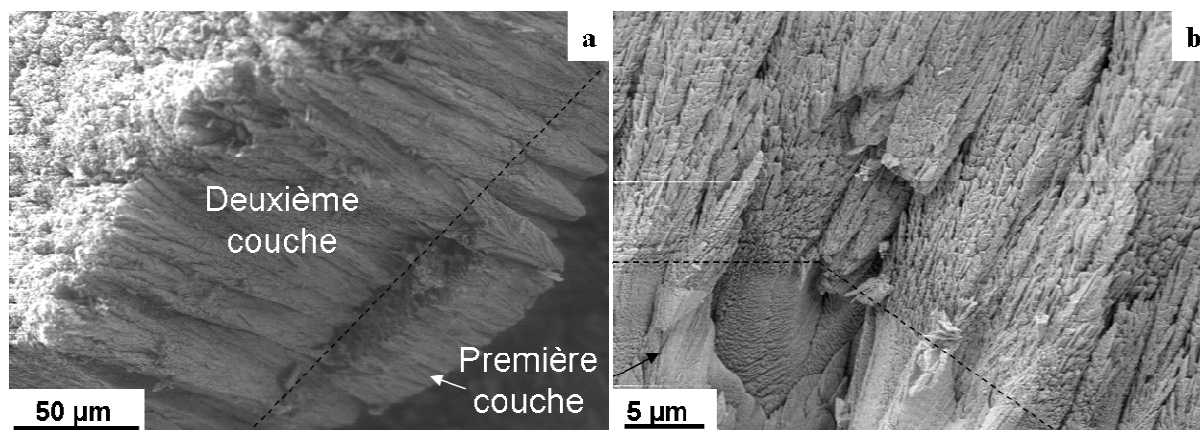


Figure 162 : (a) et (b) Micrographies MEB en fractographie de la BT.

### ***E.3. Méthodes expérimentales***

#### Traitement vieillissement

La première étape de l'essai d'adhérence consiste en un traitement de vieillissement. Ce traitement, réalisé sur les éprouvettes complètes (revêtues BT), consiste en un traitement thermique isotherme à 1100°C sous air d'une durée variable (0, 32h ou 64h). Le mode opératoire est le même que celui utilisé lors du traitement des pions (Chapitre 1.).

#### Essai de compression

L'essai de compression par paliers est réalisé à température ambiante sur une machine électromécanique INSTRON équipée d'une cellule de charge de 50kN. L'essai est réalisé en contrôle de déformation, par paliers de 0.1% (Figure 163). La vitesse de déformation est de  $5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$  soit 20s pour une déformation de 0.1% et la durée du palier est de 40s.

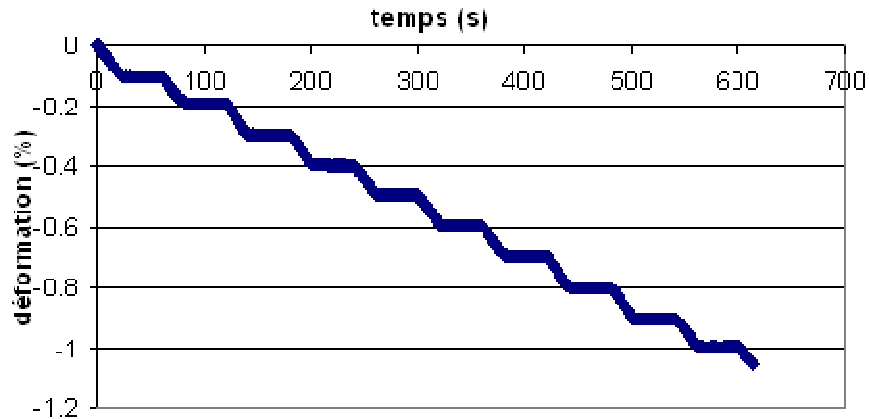


Figure 163 : Evolution de la consigne de déformation appliquée.

La déformation est mesurée grâce à un extensomètre en contact avec l'éprouvette dans sa zone utile (Figure 164 b et c). Un deuxième contrôle est effectué grâce au suivi du déplacement de la traverse (contrôle du bâti) par un capteur laser. La charge est mesurée tout au long de l'essai et la contrainte est calculée à partir de la section initiale de l'éprouvette.

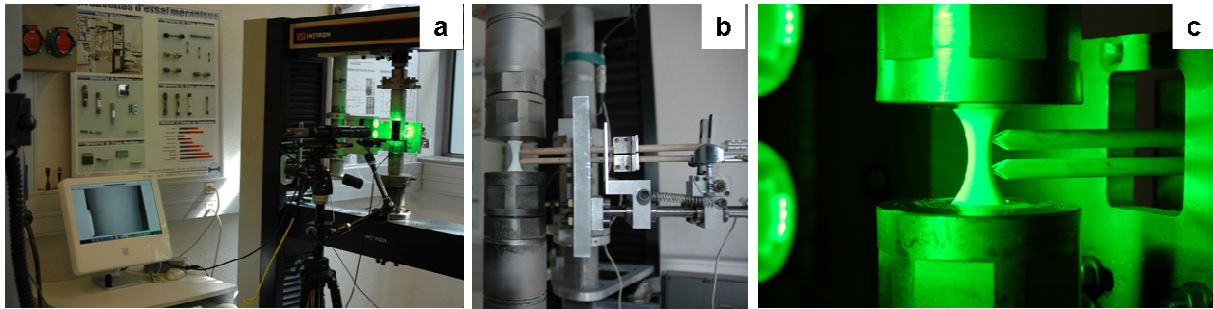


Figure 164 : Photographies du montage (a) suivi de l'endommagement par une caméra (prise d'images tous les 500ms pendant toute la durée de l'essai) ; (b) et (c) Position de l'éprouvette et de l'extensomètre

Le suivi de l'endommagement est effectué visuellement pendant l'essai sur toute la section utile de l'éprouvette. Des caméras CCD sont également utilisées pour observer cette zone durant l'essai (Figure 164a).

Deux caméras sont utilisées :

- une **caméra standard**, utilisée pour la prise d'image toutes les 500ms pendant toute la durée de l'essai
- une **caméra rapide**, permettant de suivre la propagation de l'écaillage en mémorisant les derniers instants de l'essai et permettant ainsi de restituer les mécanismes d'écaillage.

Les éprouvettes sont montées de telle manière que les caméras numériques permettent des observations de l'endommagement suivant les directions de type  $\langle 110 \rangle$  car elles sont supposées être celles où se produisent les premiers endommagements (Harvey 2008).

## E.4. Résultats

A l'issue de l'essai de compression, les données présentées dans la Figure 165 sont accessibles.

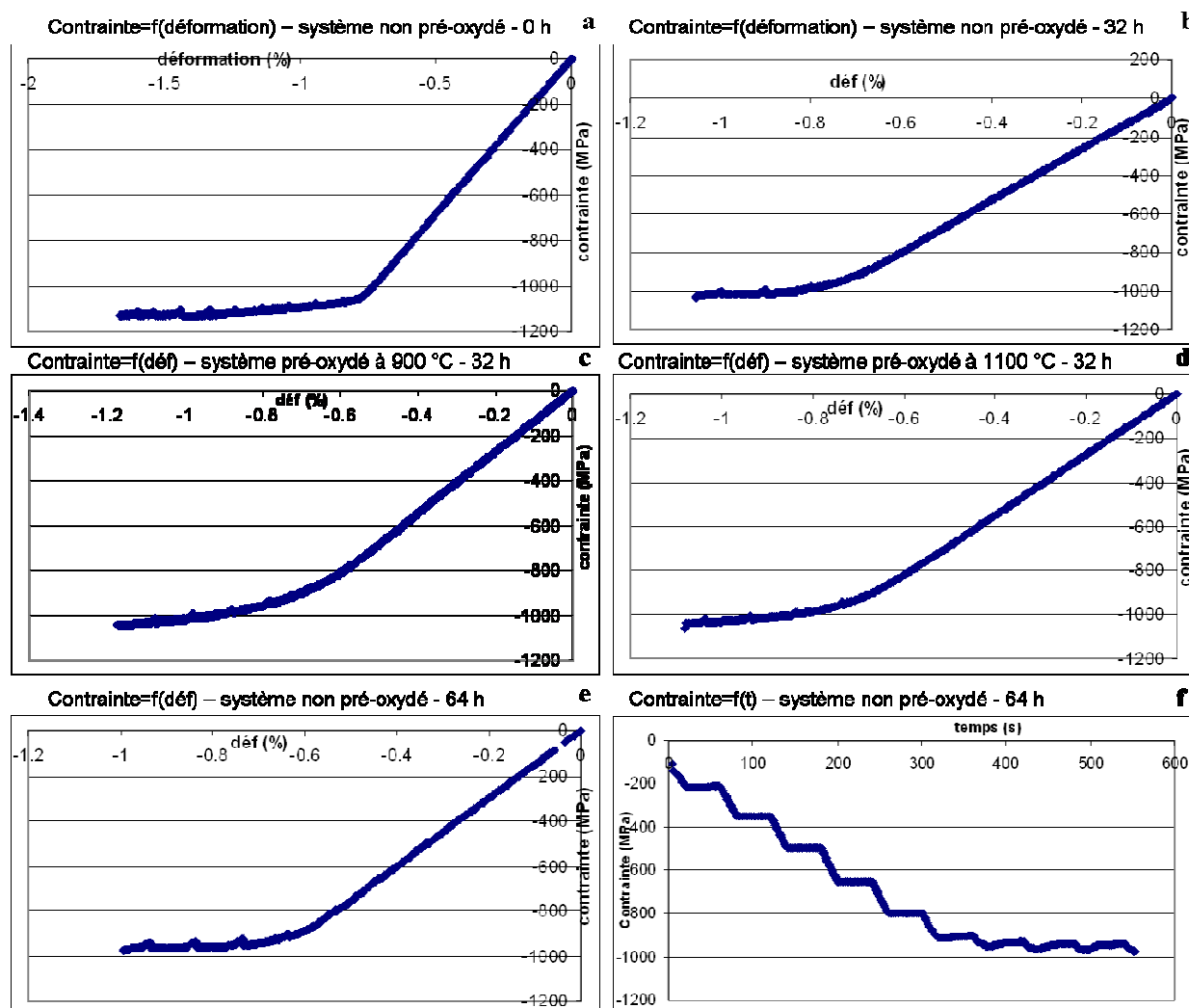


Figure 165 : Courbes de contraintes en fonction de la déformation pour les éprouvettes (a) non pré-oxydée et non vieillie, (b) non pré-oxydée et vieillie 32 h, (c) pré-oxydée à 900°C et vieillie 32 h, (d) pré-oxydée à 1100°C et vieillie 32h, et (e) non pré-oxydée et vieillie 64 h. (f) Evolution de la contrainte en fonction du temps suivie sur l'éprouvette non pré-oxydée et vieillie 64 h.

A l'issue de l'essai, pour chaque éprouvette, la déformation et la contrainte à l'écaillage sont déterminées. Dans l'exemple du système de référence vieilli 32 h, le couple (déformation, contrainte à l'écaillage) est égal à (-1.05 %, -1031.5 MPa).

Il est à noter que ces valeurs sont globales. Localement, la déformation à l'écaillage peut être beaucoup plus importante, d'autant plus que l'éprouvette a une réduction de section pour favoriser cette localisation.

La courbe de chargement est tracée en fonction du déplacement. Cette courbe donne accès, au module de Young ainsi qu'à la limite d'élasticité du système (Figure 165).

Sur la courbe contrainte-déformation, une diminution de la contrainte est observée lors des paliers de déformation Figure 166. Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cette diminution. Elle peut être due à un déplacement de la traverse dans le cas d'une variation de la consigne pendant le palier, ce qui donne lieu à une diminution de contraintes correspondant à un retour élastique de l'éprouvette (suivant le chemin de déchargement élastique). Dans notre cas, les variations machine semblent peu probables, et les diminutions de contraintes ne semblent pas suivre le chemin de relaxation. Si le contrôle de déformation n'est pas en cause, ces pics peuvent être expliqués par une évolution de la répartition des contraintes dans l'éprouvette, et éventuellement une relaxation des contraintes d'interface notamment.

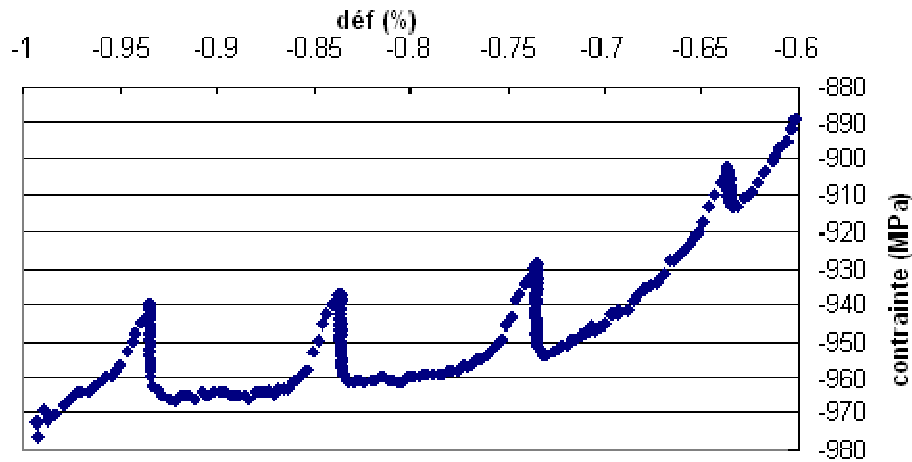


Figure 166 : Zoom sur la fin de la courbe de contrainte=f(déf).

Effet du temps de vieillissement et de la température de pré-oxydation

Le module de Young est calculé à partir de la relation (Eq. 6).

$$\sigma = E\varepsilon$$

Eq. 6

Le module de Young, déterminé pour chacune des éprouvettes, est du même ordre de grandeur quel que soit le temps de vieillissement (Tableau 81). Ces valeurs sont cohérentes avec celles reportées dans la littérature pour notre orientation (Hanriot 1993) (Fleury 1991).

Eprouvette	Température de pré-oxydation	Temps de vieillissement à 1100°C	E (GPa)
X7114-J-2	/	0 h	136
X7114-J-1	/	32 h	133
X7114-B-2	/	64 h	150
X7114-C-2	900°C	32 h	137
X7114-H-2	1100°C	32 h	138

Tableau 81 : Module de Young calculé à partir de la courbe de contrainte en fonction de la déformation

Pour l'ensemble des éprouvettes, la déformation à l'écaillage est déterminée selon la procédure expliquée au paragraphe précédent. Elle permet de comparer la tenue des différents systèmes. La Figure 167 présente l'évolution de la contrainte à l'écaillage en fonction du temps de vieillissement. Les valeurs obtenues par C. Guerre sont ajoutées pour comparaison (Guerre 2004).

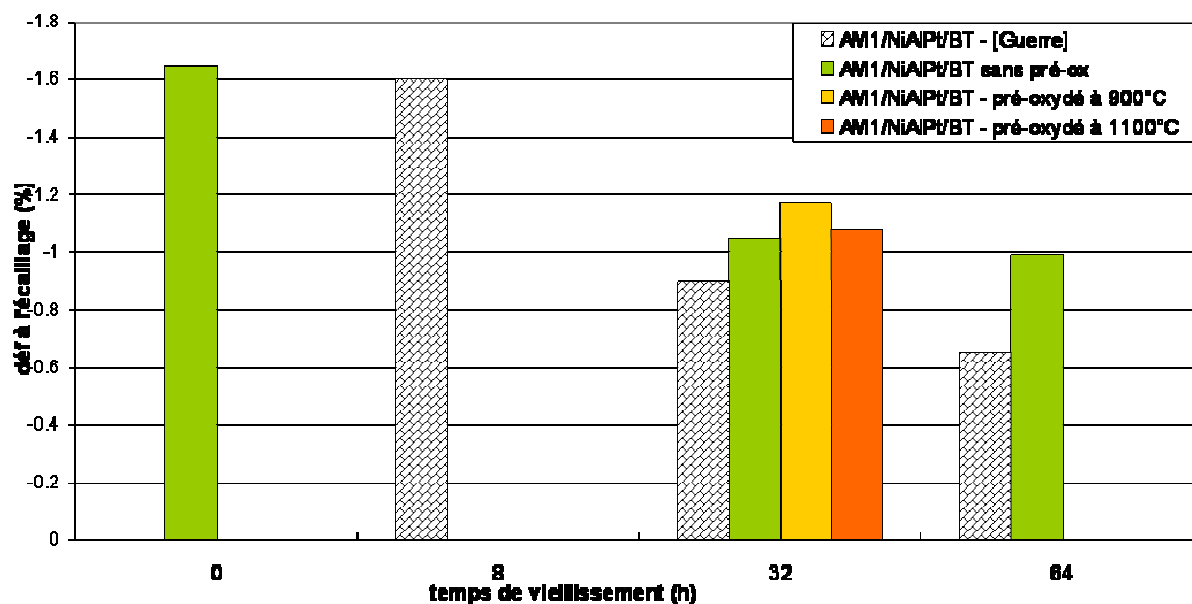


Figure 167 : Déformation à l'écaillage en fonction du temps de vieillissement

Il apparaît que la déformation à l'écaillage diminue avec le temps de vieillissement, comme cela a déjà été démontré par (Guerre 2004). Par contre, aucun effet de la pré-oxydation n'est mis en évidence.

Au vu de ces résultats, il semble que faire varier la température d'un traitement de pré-oxydation, ajouté entre l'étape de sablage de la sous-couche et le dépôt de la BT, n'influe pas sur l'adhérence du système BT.

Lors du dépôt de la BT, un maintien en température sous vide est effectué. Cette étape, dite de pré-chauffage, peut avoir une influence sur la nature et la morphologie de l'oxyde initialement créé lors de l'étape de pré-oxydation. Afin de conclure sur l'effet de la température de pré-oxydation, l'étape de pré-chauffage doit être supprimée ou du moins contrôlée.

#### Localisation de l'endommagement

Le contrôle par caméra rapide a permis de suivre l'écaillage.

Dans la plupart des cas, l'écaillage s'est amorcé au niveau d'un raccordement méplat / cylindre de l'éprouvette et pas dans la zone utile de plus faible section. Le suivi en camera rapide a mis en évidence que la propagation de l'écaillage est très rapide ( $>0.05s$ ), jusqu'à décohésion de la BT dans la zone utile (écaillage ou fissuration) (Figure 168).

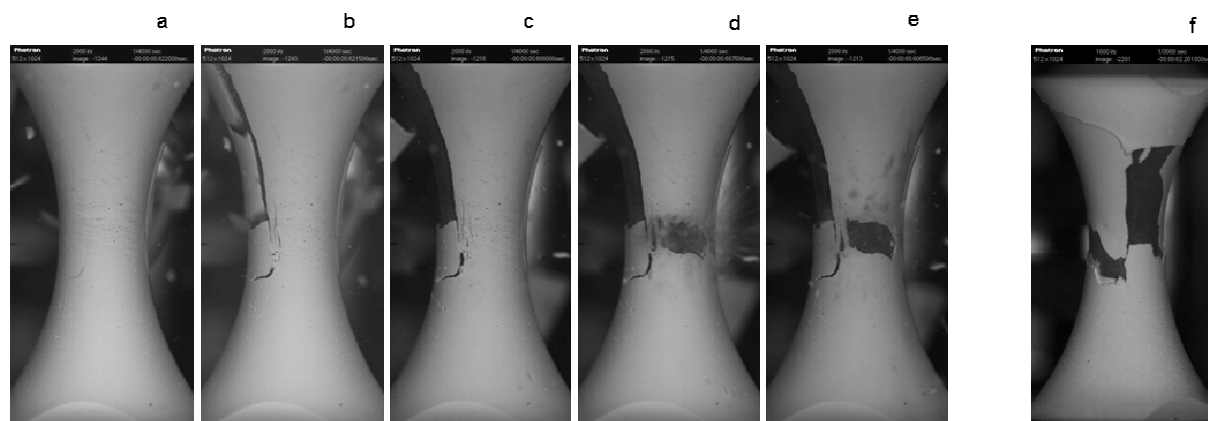


Figure 168 : (a-e) Photographies de l'endommagement du système de pré-oxdé à 1100°C vieilli 32h. En considérant l'arrêt de l'essai au temps t, les photographies correspondent respectivement aux temps : t-0.0155 s, t-0.015 s, t-0.0015 s, t-0.001 s et t. (f) Photographie de l'endommagement du système pré-oxdé à 900°C et vieilli 32 h.

Bien que dans certains cas, la décohésion se situe à l'interface entre les deux couches de la BT (Figure 168f), dans la plupart des cas, elle se situe à l'interface BT/métal. Le double dépôt de la BT ne semble donc pas néfaste sur l'adhérence du système.

Une mesure de déplacement par corrélation d'images entre l'état initial, et l'état précédant l'écaillage de la zone centrale (Figure 168c) permet d'estimer le niveau de déformation locale en surface de l'éprouvette (Figure 169). Le logiciel utilisé est le logiciel CORRELI développé au LMT Cachan. La taille des images initiales est de 512 pxl, et le motif utilisé pour la corrélation est de 16pxl de coté. Il y a coïncidence spatiale entre la zone de localisation de la déformation et l'écaillage (Figure 168d). Connaissant les orientations cristallographiques de l'éprouvette, il apparaît que la zone de plus forte déformation correspond à la trace des plans (111) du réseau du superalliage monocristallin, les plus susceptibles de glisser. Ce résultat va dans le sens de (Harvey) qui a mis en évidence que la localisation de la déformation du système superalliage/NiAlPt a lieu au niveau des plans de glissement du superalliage de plus forte déformation.

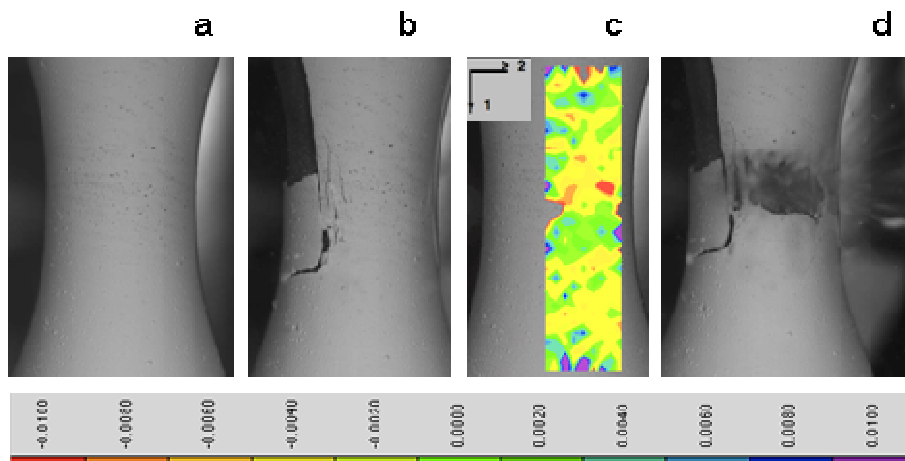


Figure 169 : (a) Photographie de l'éprouvette pré-oxydée à 1100°C et vieillie 32 h à l'état initial, (b) juste avant l'écaillage, (c) déformation  $e_{11}$  obtenue par corrélation d'image juste avant écaillage (réalisée à partir des photographies a et b), et (d) photographie de l'écaillage.



## ***Bibliographie***

- Bickard, A. (1998). Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Chieux, M., Molins, R., Duhamel, C., Rémy, L., Cadoret, Y. (2007). Etude bibliographique sur les tests d'adhérence. Rapport d'avancement, SNECMA.
- Courcier, C. (2009). Modélisation de la durée de vie à l'écaillage des barrières thermiques pour aubes de turbine, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.
- Fleury, E. (1991). Endommagement du superalliage monocristallin AM1 en fatigue isotherme et anisotherme, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Guerre, C. (2004). Etude des mécanismes d'endommagement d'un système barrière thermique déposé sur un superalliage base nickel, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Hanriot, F. (1993). Comportement du superalliage monocristallin AM1 sous sollicitations cycliques, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- Harvey, M., Courcier, C., Maurel, V., Rémy, L. (2008). Oxide and TBC spallation in  $\beta$ -NiAl coated systems under mechanical loading, Surface and Coatings Technology **203**: p 432-436.
- Harvey, M. (2010). Thèse de doctorat, Ecole Supérieure Nationale des Mines de Paris
- Oforika, N.C., Argent, B.B. (1985). Thermodynamics of Ni-Cr-Al alloys, Journal of Less-common metals **114**: p 97-109.
- Tryon, B. (2005). Multi-layered ruthenium-containing bond coats for thermal barrier coatings, Thèse de doctorat, University of Michigan



## **Vieillessement des systèmes Barrière Thermique : Transformation de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence.**

**RESUME :** Les systèmes barrières thermiques (BT), utilisés dans les turbines aéronautiques, sont des systèmes multicouches composés d'un substrat en superalliage monocristallin, d'une sous-couche d'alliage alumino-formeur sur laquelle se forme une couche d'alumine, initiée pendant le procédé de fabrication. Le tout est revêtu d'une couche en zircone, la barrière thermique, qui permet de diminuer la température de travail du substrat. Cette couche, perméable à l'oxygène, conduit au développement de l'oxyde tout au long de la vie du système. Les systèmes BT sont soumis à des contraintes thermomécaniques qui créent des endommagements, en particulier aux interfaces, pouvant mener à l'écaillage de la BT. Ces endommagements dépendent de la composition et de la microstructure des différents constituants du système. L'objectif de cette thèse est de corréler les évolutions microstructurales dans la sous-couche et dans l'oxyde à l'adhérence des systèmes BT. Pour ce faire, le vieillissement de systèmes de superalliages AM1 et MCNG revêtus d'une sous-couche NiAlPt, avec et sans barrière thermique, a été suivi sous sollicitations isothermes et cycliques à 1100°C. L'effet d'une étape de pré-oxydation sur la durée de vie à long terme après oxydation isotherme de ces systèmes a été étudié pour différents états de surface initiaux. Ce travail a permis de confirmer l'effet du type de sollicitation et de la présence de la BT sur les mécanismes d'endommagement et de mettre en évidence la meilleure résistance à l'écaillage des systèmes MCNG comparés aux systèmes AM1. Il a également montré que la formation d'alumine de transition au cours des premiers stades d'oxydation ne semblait pas néfaste pour l'adhérence du système. Enfin, la détection et la localisation par SIMS d'impuretés telles que le soufre et le carbone et d'éléments réactifs tels que le hafnium ont révélé le rôle prépondérant joué par ces éléments sur la durée de vie des systèmes BT.

**Mots clés :** MET, Adhérence, oxydation

## **Ageing of thermal barrier coating systems : phases transformation, oxidation and sulfur effect on adherence**

**ABSTRACT :** A thermal barrier coating system, used for turbine engine blade, is a multilayer system with a superalloy substrate. This substrate is covered by an alumino-former bond coat, which protects the substrate from oxidation by creating an alumina scale, initiated during the process. Finally a ceramic coating, the thermal barrier coating (TBC), covers the bond coat in order to decrease the work temperature. The ceramic, made of yttrium stabilized zirconia, is permeable to oxygen, leading to the development of the alumina scale all along the system life time. The system life time is limited by the spallation of the TBC, which occurs because of interfacial damage, located in particular at the bond coat/oxide interface. The adherence loss is sensitive to the chemical composition and the microstructure of the system. The aim of this work is to correlate the damage mechanisms to the microstructural and chemical evolution of the TBC system after oxidation treatments. For this purpose, the behaviour of TBC systems based on an AM1 or MCNG substrate covered by a NiAlPt bond coat, with and without TBC, has been studied during isothermal and cyclic oxidation. In addition, the influence of the oxide scale grown after short-term oxidation treatment on the long-term adherence has been tested through a pre-oxidation study. Finally, the distribution of impurities, like sulfur and reactive elements like hafnium has been followed after several oxidation treatments. This work shows that the systems based on MCNG substrate are more resistant to spallation than the ones based on AM1 substrate. This behaviour is explained by the lowest oxidation kinetic of the MCNG systems, due to the reactive elements presence. It has also been revealed that the initial formation of transient oxide is not detrimental for the long-term adherence. A correlation between impurity segregation at the bond coat / oxide interface and spallation has been evidenced.

**Keywords :** TEM, adherence, oxidation