

N° d'ordre : 2161

THESE

---

présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR  
DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE TOULOUSE**

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

Par

Nadia Vialas

**ETUDE DE LA DETERIORATION PAR OXYDATION HAUTE  
TEMPERATURE ET INTERDIFFUSION DE SYSTEMES  
REVETEMENT/SUPERALLIAGE A BASE DE NICKEL.  
PREVISION DE DUREE DE VIE**

Soutenue le 15 novembre 2004 devant le jury composé de :

M. John Nicholls	Professeur à L'université de Cranfield, Royaume-Uni	Président et Rapporteur
MM. Krystyna Stiller	Professeur à L'université de Göteborg, Suède	Rapporteur
MM. Marie-Pierre Bacos	Ingénieur ONERA	Membre
M. Fabrice Crabos	Ingénieur Turbomeca	Membre
MM. Dominique Poquillon	Maître de conférence à l'INP Toulouse	Invitée
M. Jean-Yves Guedou	Conseiller scientifique de SNECMA Moteurs	Invité
M. Daniel Monceau	Chargé de recherche CNRS à l'INP Toulouse	Directeur de thèse
M. Bernard Pieraggi	Professeur à l'INP Toulouse	Directeur de thèse

*A ma mère, ma sœur et Caro  
Pour leur soutien sans faille*

*A mes grands-parents et mon oncle*

*A la mémoire de mon père*



*Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe MEMO (Mécanique-Microstructure-Oxydation) du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT – UMR5085, INP/UPS/CNRS) à l'ENSIACET.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur Krystyna Stiller de l'Université de Göteborg et à Monsieur le Professeur John Nicholls de l'Université de Cranfield, pour avoir jugé ce travail en tant que rapporteurs et pour s'être déplacés de si loin pour participer à ce jury.*

*Je remercie également Madame Marie-Pierre Bacos de l'ONERA - Chatillon, Monsieur Fabrice Crabos de Turbomeca - Bordes et Monsieur Jean-Yves Guedou de Snecma Moteurs - Villaroche pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Dominique Poquillon, maître de conférence à l'ENSIACET, pour avoir participé à ce jury, mais surtout pour toute l'aide qu'elle m'a apporté pour la partie modélisation, pour sa disponibilité et son enthousiasme permanent.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été encadré par Monsieur Bernard Pieraggi Professeur à l'ENSIACET et Monsieur Daniel Monceau, chargé de recherche au CNRS. Je voudrais leur exprimer toute ma reconnaissance pour avoir suivi mon travail de thèse et pour la confiance qu'ils m'ont accordé. Monsieur Pieraggi, pour avoir assuré la présidence de mon jury, mais aussi pour m'avoir fait partager ses larges connaissances, pour sa rigueur scientifique et sa grande disponibilité. Une bonne bouteille de vin et les mots qui suivent ne suffisent pas pour exprimer toute ma reconnaissance à Daniel Monceau. Je lui dois une grande partie de mes connaissances scientifiques. Ses conseils précieux, sa grande disponibilité et ses encouragements m'ont permis de ne jamais baisser les bras, même lorsque je cherchais du platine dans un matériau qui n'en avait pas... Que ma profonde gratitude et mon amitié lui soient ici témoignées.*

*La partie expérimentale de ce travail n'aurait pas pu être réalisée sans les compétences techniques de nombreuses personnes. Ainsi, j'exprime mes sincères remerciements à Marie-Christine Lafont pour la préparation des lames minces et les observations en microscopie électronique à transmission, pour sa gentillesse et sa patience. Merci également à Jacques Lacaze pour sa contribution aux analyses d'images mais aussi pour les sorties en montagne (trop faciles à mon goût...). Je n'oublie pas non plus Jean-Baptiste Deschamps, sans qui les essais d'oxydation n'auraient pas aussi bien fonctionné.*

*Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme européen Allbatros, je tiens donc à remercier l'ensemble des partenaires du programme pour leur contribution et l'ambiance au sein du groupe. Je remercie en particulier Torsten Ericsson, Svjetlana Stekovic et leurs collègues qui m'ont accueillie pendant 3 mois dans leur laboratoire à l'Université de Linköping.*

*Je remercie, bien sûr, les personnes et amis que j'ai côtoyés pendant ces trois ans, pour les bons moments passés au laboratoire mais aussi en dehors. Une pensée particulière pour les compagnons de « galère » : Véro (pour les discussions autour d'un thé, café ou Tariquet...), Simon (pour m'avoir supportée dans le bureau pendant 3 ans) et Fred (pour ses histoires venues d'ailleurs). Je n'oublie pas les anciens : Nathalie, Seb C., Seb D., Jérôme, Gerardo et Roland, et les « petits » derniers : Mayerling, Emilie, Rocio, John et Séverin. Merci aux permanents de l'équipe MEMO, pour l'éventail de connaissances qu'ils savent faire partager et l'ambiance qu'ils ont su créer. Enfin, un grand merci à Rapha pour m'avoir informée qu'une thèse était proposée au CIRIMAT...*

*Je remercie aussi mes amis, en particulier Caro, pour le soutien qu'elle m'apporte depuis de nombreuses années. Merci également au reste de la « bande » : Mina, Elo, Laure & Nico et Abdel pour toutes les soirées inoubliables passées avec vous, à l'équipe n°2 : Laurent & Céline, Franck & Cécile, à l'équipe de Besançon : Patoche, Riri et Nico, merci aussi à Sam pour supporter sa « petite sœur » depuis tant d'années et aux amis d'enfance Cédric et Hervé.*

*J'en arrive au plus important, les personnes à qui je dois tout : Maman, Corine et mes grands-parents. Merci pour tout.*

# Table des Matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

---

## Chapitre I

### Revue Bibliographique

<b>I.1 Les superalliages</b>	<b>5</b>
I.1.1 Genèse	5
I.1.2 Microstructure et rôle des éléments d'alliage	5
I.1.3 Modes de renforcement	6
I.1.4 Les superalliages à base de nickel monocristallins pour aubes de turbine à gaz	6
<b>I.2 Les revêtements aluminiformeurs</b>	<b>7</b>
I.2.1 Les aluminures de diffusion	7
I.2.1.1 Revêtements haute activité	8
I.2.1.2 Revêtements basse activité	8
I.2.1.3 Procédés d'aluminisation	
a - La cémentation en caisse	9
b - Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	10
I.2.2 Les aluminures modifiés au platine	10
I.2.2.1 Procédé d'élaboration	10
I.2.2.2 Microstructure et phases présentes	10
I.2.3 Les revêtements MCrAlY déposés	12
I.2.3.1 Elaboration par projection plasma	13
I.2.3.2 Microstructure et phases présentes	13
<b>I.3 Défauts ponctuels et diffusion</b>	<b>14</b>
I.3.1 Défauts dans NiAl type B2 et diffusion	14
I.3.2 Diffusion du platine dans NiAl	15
I.3.3 Données de diffusion	15
<b>I.4 Interdiffusion entre revêtement et superalliage</b>	<b>18</b>
I.4.1 Interdiffusion entre un revêtement d'aluminure de diffusion et un superalliage à base de Ni	19
I.4.2 Interdiffusion entre un revêtement NiCoCrAlYTa et un superalliage à base de Ni	20
<b>I.5 L'oxydation haute température</b>	<b>21</b>
I.5.1 Oxydation haute température de $\beta$ -NiAl	21
I.5.1.1 Croissance de la couche d'oxyde protectrice	22
I.5.1.2 Déstabilisation de la phase $\beta$ -NiAl	23
a - Oxydation de la phase $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al	24
b - Oxydation de $\gamma$	24
c - La transformation martensitique	25
I.5.1.3 Formation de pores à l'interface métal/oxyde	26
I.5.2 L'oxydation cyclique	27
I.5.3 Oxydation haute température des aluminures modifiés au platine	29
I.5.3.1 Effets bénéfiques du Pt	29
I.5.3.2 Effet de la teneur en Al	30
I.5.3.3 Effet des éléments d'alliage	31
a - Effet sur la croissance, la nature et l'adhérence de la couche d'oxyde	31
b - Effet sur la stabilité des phases	32
I.5.4 Oxydation haute température des revêtements NiCoCrAlYTa	32

I.5.4.1	Croissance de la couche d'oxyde	33
I.5.4.2	Les transformations de phases, évolution microstructurale	33
I.5.4.3	L'oxydation cyclique	34
I.5.4.4	Effet des éléments d'addition Y et Ta	34
<b>I.6</b>	<b>Comparaison aluminures modifiés au Pt / MCrAlY</b>	<b>34</b>
<b>I.7</b>	<b>Estimation de la durée de vie</b>	<b>35</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>38</b>

## *Chapitre II*

### *Matériaux et Méthodes Expérimentales*

<b>II.1</b>	<b>Matériaux</b>	<b>47</b>
II.1.1	Les superalliages	47
II.1.2	Les revêtements	47
II.1.2.1	Revêtements aluminures modifiés au Pt	47
II.1.2.2	Revêtement NiCoCrAlYTa	49
<b>II.2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>51</b>
II.2.1	Les essais d'oxydation	51
II.2.1.1	Thermogravimétrie (ATG)	51
II.2.1.2	Oxydation cyclique	52
a	Essais « court terme »	52
b	Essais « long terme »	54
II.2.2	Caractérisations microstructurales	54
II.2.2.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
a	Morphologie de surface	55
b	Vue en coupe et analyses EDX	55
c	Cartographie élémentaire X	55
d	Profils de concentration	56
II.2.2.2	Microscopie électronique en Transmission (MET)	56
II.2.2.3	Diffraction des rayons X	57
<b>II.3</b>	<b>Synthèse</b>	<b>59</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>60</b>

## *Chapitre III*

### *Effet du substrat, sur la détérioration des systèmes RT22/superalliage, par oxydation et interdiffusion*

<b>III.1</b>	<b>Microstructures initiales</b>	<b>61</b>
III.1.1	RT22/CMSX-4	61
III.1.2	RT22/SCB	67
III.1.3	RT22/IN792	68
III.1.4	Synthèse	69
<b>III.2</b>	<b>Oxydations isothermes « courtes »</b>	<b>72</b>
III.2.1	Les cinétiques d'oxydation	72
III.2.2	Morphologie et nature des couches d'oxyde	75

III.2.3 Synthèse	79
III.2.3.1 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur RT22/CMSX-4	79
III.2.3.2 Effet du substrat au cours d'une oxydation isotherme « courte »	80
III.2.3.3 Remarque sur les problèmes liés à l'élaboration des revêtements	81
<b>III.3 Oxydation cyclique « long terme »</b>	<b>82</b>
III.3.1 Courbes de variation de masse et caractérisation des couches d'oxyde à 900°C	82
III.3.1.1 Résultats	82
III.3.1.2 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur RT22/CMSX-4 ou RT2 2/SCB :	86
III.3.1.3 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur RT22/SCB :	87
III.3.2 Courbes de variation de masse à 1050°C	88
III.3.2.1 Résultats	88
III.3.2.2 Synthèse	94
III.3.3 Morphologie, nature et adhérence des couches d'oxyde après oxydation cyclique « long terme » à 1050°C	94
III.3.3.1 Résultats	94
III.3.3.2 Microstructure des couches d'oxyde	101
III.3.3.3 Ecaillage	103
III.3.3.4 Synthèse	104
III.3.4 Evolution microstructurale	105
III.3.4.1 Résultats	105
III.3.4.2 Evolution des phases majoritaires	109
III.3.4.3 Evolution des précipités	112
<b>III.4 Interdiffusion</b>	<b>119</b>
<b>III.5 Discussion</b>	<b>126</b>
III.5.1 Nature de la couche d'oxyde	126
III.5.2 Stabilité des phases	128
III.5.3 Formation des pores	129
III.5.4 Effet du substrat : pourquoi RT22/IN792 a-t-il le meilleur comportement en oxydation cyclique longue ?	132
<b>III.6 Conclusion</b>	<b>133</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>

## *Chapitre IV*

### *Etude complémentaire :*

#### *effet de la teneur en aluminium et du platine*

<b>IV.1 Effet de la teneur en aluminium</b>	<b>137</b>
<b>IV.2 Effet de la teneur en platine</b>	<b>140</b>
IV.2.1 Microstructures initiales	140
IV.2.2 Oxydations isothermes à 1050°C	141
IV.2.3 Oxydation cyclique « long terme » à 1050°C	144
IV.2.4 Synthèse	150
<b>IV.3 Conclusion</b>	<b>150</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>151</b>

*Chapitre V*  
*Estimation de la durée de vie des systèmes*  
*revêtement/superaliage*

<b>V.1 Effet de la fréquence des cycles sur la résistance à l'oxydation cyclique des systèmes</b>	<b>154</b>
V.1.1 Effet sur les cinétiques globales d'oxydation	154
V.1.2 Effet sur l'écaillage, l'épaisseur de la couche d'oxyde, l'évolution microstructurale et la diffusion de Al	157
V.1.3 Application d'un modèle d'écaillage statistique simple « p-kp »	161
V.1.4 Discussion	165
V.1.4.1 Classification des systèmes	165
V.1.4.2 Discussion au sujet du modèle p-kp	167
V.1.4.3 Pour une même durée d'exposition, quelle fréquence de cycle est-elle la plus endommageante ?	168
V.1.4.4 Effet de la vapeur d'eau	169
<b>V.2 Evolution du système RT22/CMSX-4</b>	<b>175</b>
<b>V.3 Données pour le développement du modèle de diffusion.</b>	<b>177</b>
<b>V.4 Pertinence des critères de durée de vie</b>	<b>178</b>
<b>V.5 Conclusion</b>	<b>180</b>
 <b>Bibliographie</b>	 <b>181</b>
 <i>Conclusion Générale</i>	 <i>183</i>
 <i>Annexes</i>	 <i>187</i>
<b>Annexe 1 : Calcul des constantes de vitesse paraboliques</b>	<b>187</b>
<b>Annexe 2 : Encadrement des courbes de thermogravimétrie à partir des mesures d'épaisseur d'oxyde</b>	<b>188</b>
<b>Annexe 3 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C</b>	<b>191</b>

# Liste des illustrations

## Figures

Figure 1 : Turbine à gaz industrielle GT10C (Document Siemens DDIT) et disque de turbine.	1
Figure I- 1 : Microstructure typique d'un superalliage monocristallin (CMSX-4).	6
Figure I- 2 : Diagramme de phases Ni-Al.	8
Figure I- 3 : Evolution de $D_{Ni}/D_{Al}$ en fonction de la composition de $\beta$ -NiAl à 1100°C.	9
Figure I- 4 : Réactions qui ont lieu au cours du procédé de pack cémentation d'après.	9
Figure I- 5 : Effet de l'épaisseur du dépôt de Pt sur la microstructure d'un revêtement haute activité.	11
Figure I- 6 : Microstructures des différents revêtements aluminieux modifiés au Pt pouvant être rencontrés.	11
Figure I- 7 : Diagramme partiel de phases Ni-Pt-Al à 1100°C (pointillés) et 1150°C (traits pleins).	12
Figure I- 8 : Microstructure d'un revêtement NiCoCrAlYTa élaboré par projection plasma LPPS (Chromalloy).	13
Figure I- 9 : a) Diagramme de phases partiel Ni-Cr-Al b) données d'expansion thermique montrant le changement de volume à 1000°C dû à la transformation de phase.	14
Figure I- 10 : Coefficients de diffusion de Al dans $\beta$ -NiAl à 42,6%at. Al et 50,5%at. Al, dans $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al et dans $\gamma$ .	16
Figure I- 11 : Coefficients de diffusion de Ni dans $\beta$ -NiAl à 51,3%at. Al, 50%at. Al et 45,4%at. Al, à 42,6%at. Al et 50,5%at. Al, dans $\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al, dans $\gamma$	17
Figure I- 12 : Coefficients de diffusion de Pt dans $\beta$ -NiAl à différentes compositions.	18
Figure I- 13 : Evolutions microstructurales d'un revêtement aluminieux de diffusion près de l'interface revêtement/substrat	19
Figure I- 14 : Sections isothermes à 850°C, 1000°C et 1150°C du système Ni-Cr-Al.	20
Figure I- 15 : Evolution microstructurale d'un revêtement NiCoCrAlY près de l'interface revêtement/substrat.	20
Figure I- 16 : Diagramme d'Arrhenius $\log k_p = f(1/T)$ pour l'oxydation de NiAl. Les régions hachurées indiquent le domaine de transformation de l'alumine.	22
Figure I- 17 : Oxyde transitoire en forme de plaquettes. Image MEB en mode électrons secondaires de la surface d'un revêtement aluminieux modifié au Pt sur superalliage à base de Ni, oxydé 100h à 900°C sous air.	22
Figure I- 18 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation haute température de $\beta$ -NiAl. Limites des différents domaines des oxydes formés.	23
Figure I- 19 : Evolutions microstructurales d'un revêtement aluminieux de diffusion près de l'interface métal/oxyde.	24
Figure I- 20 : Diagramme de phases Ni-Al avec les domaines de formation des oxydes.	25
Figure I- 21 : Structures cristallographiques de la martensite et des différentes phases présentes dans le diagramme Ni-Al.	25
Figure I- 22 : Schéma expliquant la formation de cavités à l'interface métal/oxyde.	26

Figure I- 23 : Evolution de la prise de masse au cours d'une oxydation cyclique, formation d'oxydes moins protecteurs après successions d'oxydation/écaillage.	27
Figure I- 24 : Observation au MEB du plissage (« rumpling ») de la surface d'un revêtement aluminure de platine déposé sur René N5, après 50 cycles d'1h à 1200°C sous air.	28
Figure I- 25 : Influence de la teneur en Pt sur la température de transformation martensique Ms.	30
Figure I- 26 : Température de transition ductile-fragile de différents revêtements aluminures et MCrAlY	35
Figure I- 27 : Principe de la modélisation permettant d'estimer de durée de vie d'un revêtement aluminofORMEUR. Code COSIM assemblé avec le code COSP.	36
Figure II- 1 : Photo d'un échantillon CMSX-4 recouvert par RT22 (a) et CN91 (b).	48
Figure II- 2 : Microstructure des systèmes RT22/CMSX-4 (a) et CN91/CMSX-4 (b). Images MEB en mode électrons rétrodiffusés.	49
Figure II- 3 : Dispositif utilisé pour effectuer le dépôt plasma.	50
Figure II- 4 : Photo d'un échantillon IN792 recouvert par le revêtement NiCoCrAlYTa.	50
Figure II- 5 : Microstructure du système NiCoCrAlYTa/IN792. Images MEB en mode électrons rétrodiffusés.	50
Figure II- 6 : Thermobalance SETARAM TAG24.	51
Figure II- 7 : Courbes de température mesurées des essais de thermogravimétrie.	52
Figure II- 8 : Courbe de température des essais cycliques « court terme ».	53
Figure II- 9 : Dispositif utilisé pour les essais d'oxydation cyclique « court terme » : a) banc d'oxydation cyclique, b) régulateur de vapeur d'eau et c) porte-échantillon.	53
Figure II- 10 : Courbe de température des essais cycliques « long terme ».	54
Figure II- 11 : Cartographie X de Ni du système RT22/CMSX-4 présenté Figure II- 2a.	55
Figure II- 12 : Zones rectangulaires correspondant aux zones analysées pour mesurer les profils de concentration (le profil de Al est donné en exemple).	56
Figure II- 13 : Protocole de préparation des lames minces.	57
Figure II- 14 : Distinction entre alumine $\alpha$ , $\theta$ et $\gamma$ .	58
Figure II- 15 : Pics DRX utilisés pour l'indexation de l'oxyde type rutil et des spinelles.	58
Figure II- 16 : Pics DRX utilisés pour l'indexation des phases $PtAl_2$ , $\beta$ -NiAl et $\gamma$ -Ni <sub>3</sub> Al.	59
Figure III- 1 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement RT22 recouvrant CMSX-4, à l'état initial. L'image insérée est une observation au MEB en mode électrons secondaires de la partie externe (ZE) du revêtement après une attaque chimique de quelques secondes dans 0,5g de CrO <sub>3</sub> + 100ml HCl.	62
Figure III- 2 : Images MET des différentes zones composant le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4.	63
Figure III- 3 : Image MEB, en mode a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés, de la surface du revêtement RT22 déposé sur CMSX-4.	64
Figure III- 4 : Cartographie EDX des éléments O, Ti et Ta, réalisée sur le revêtement RT22 recouvrant CMSX-4 avant oxydation. Mise en évidence de la présence en surface de la phase riche en Ti et Ta.	65

- Figure III- 5 : Cartographie EDX des éléments Ti et Ta, réalisée sur le revêtement RT22 recouvrant CMSX-4 avant oxydation. Mise en évidence de la présence en surface, entre les grains  $\beta$ , de la phase riche en Ti et Ta. 65
- Figure III- 6 : Section isotherme à 900°C du système Al-Ni-Ti [6]. 66
- Figure III- 7 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement RT22 recouvrant SCB à l'état initial. L'image insérée est une observation au MEB en mode électrons secondaires du revêtement après une attaque chimique de quelques secondes dans 0,5g de CrO<sub>3</sub> + 100ml HCl. 67
- Figure III- 8 : Image MEB, en mode a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés, de la surface du revêtement RT22 déposé sur SCB. 68
- Figure III- 9 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement RT22 recouvrant IN792 à l'état initial. 68
- Figure III- 10 : Image MEB, en mode a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés, de la surface du revêtement RT22 déposé sur IN792. 69
- Figure III- 11 : Comparaison de la microstructure et de la surface du revêtement RT22 déposé sur trois superalliages différents (CMSX-4, SCB et IN792). 70
- Figure III- 12 : Diffractogrammes des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 avant oxydation.  $\beta$  représente la phase  $\beta$ -NiAl,  $\alpha$  représente  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et trans représente des alumines de transition  $\theta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . 71
- Figure III- 13 : a) Prise de masse et évolution du  $\log k_p$  à 900°C des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. b) Agrandissement de l'évolution du  $k_p$  lors du régime transitoire. 72
- Figure III- 14 : a) Prise de masse et évolution du  $\log k_p$  à 1050°C des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. b) Agrandissement de l'évolution du  $k_p$  lors du régime transitoire. 73
- Figure III- 15 : a) Prise de masse et évolution du  $\log k_p$  à 1150°C des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. b) Agrandissement de l'évolution du  $k_p$  lors du régime transitoire. 73
- Figure III- 16 : Diagramme d'Arrhenius regroupant les constantes de vitesse paraboliques des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 à 900°C, 1050°C et 1150°C. 74
- Figure III- 17 : Surface initiale (a,b,c) et oxydes observés au MEB sur les trois systèmes après oxydation isotherme de 100h à 900°C (d,e,f), 1050°C (g,h,i) et 1150°C (j,k,l) sous air synthétique. 75
- Figure III- 18 : Diffractogrammes des trois systèmes oxydés 100h à 900°C, 1050°C et 1150°C,  $\alpha = \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta = \beta$ -NiAl,  $\gamma' = \gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, trans = alumine de transition, rutile = oxydes type rutile tels que TiO<sub>2</sub>. 76
- Figure III- 19 : Epaisseur des couches d'oxyde formées sur les trois systèmes après oxydations isothermes de 100h à 900°C (a,b,c), 1050°C (d,e,f) et 1150°C (g,h,i). 77
- Figure III- 20 : Fissures observées dans les couches d'oxyde contenant l'oxyde type rutile. (a) RT22/CMSX-4 et (b) RT22/IN792 oxydés 100h à 1150°C. 78
- Figure III- 21 : Observation au MET de la couche d'oxyde formée sur RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C sous air. Les flèches repèrent les cavités. 78
- Figure III- 22 : Schéma du mécanisme de formation de l'oxyde observé sur RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C. 80
- Figure III- 23 : Prise de masse (NMG) à 900°C des trois systèmes après 6 cycles, 17 cycles, 35 cycles et 50 cycles de 300h. 83
- Figure III- 24 : Diagrammes DRX sur RT22/CMSX-4 après 1, 6, 17, 27 et 35 cycles de 300h à 900°C.  $\alpha = \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta = \beta$ -NiAl,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = alumine de transition  $\gamma$ . 84

Figure III- 25 : Diagrammes DRX sur RT22/IN792 après 1, 6, 17 et 21 cycles de 300h à 900°C. $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 =$ alumine de transition.	85
Figure III- 26 : Diagrammes DRX sur RT22/SCB après 1, 6, et 17 cycles de 300h à 900°C. $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 =$ alumine de transition.	86
Figure III- 27 : Formation de la couche d'oxyde sur RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 à 900°C.	86
Figure III- 28 : Observation au MEB de la surface de RT22/IN792 après 35 cycles de 300h à 900°C. Mise en évidence de la formation d'alumine de transition au niveau des fissures.	87
Figure III- 29 : Formation de la couche d'oxyde sur RT22/SCB à 900°C.	87
Figure III- 30 : Observation au MEB de la surface de RT22/SCB oxydé 35×300h à 900°C.	88
Figure III- 31 : Prise de masse (NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4 et RT22/SCB après 6 cycles de 300h.	89
Figure III- 32 : Prise de masse (NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 après 17 cycles de 300h.	90
Figure III- 33 : Prise de masse (NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4 et RT22/SCB après 35 cycles de 300h.	91
Figure III- 34 : Prise de masse(NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 après 46 et 49 cycles de 300h.	92
Figure III- 35 : Prise de masse à 1050°C des systèmes CN91/CMSX-4, CN91/SCB et CN91/IN792 après 6 et 27 cycles de 300h.	93
Figure III- 36 : Images au MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons avant oxydation (a,b,c), après oxydation isotherme de 100h (d,e,f) et oxydation cyclique (6, 17, et 35 cycles de 300h) à 1050°C. SE = surface écaillée, Spi = spinelle type (Ni,Cr)(Co,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .	95
Figure III- 37 : Images au MET de l'oxyde formé sur RT22/CMSX-4, après a) 6 et b) 17 cycles de 300h.	96
Figure III- 38 : Images au MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface des échantillons après oxydation cyclique (6, 17, et 35 cycles de 300h) à 1050°C.	97
Figure III- 39 : Distribution de la taille des zones écaillées après 6, 17 et 35 cycles de 300h sur RT22/SCB.	98
Figure III- 40 : Images au MEB (électrons secondaires ou retrodiffusés (i)) des couches d'oxyde, après oxydation isotherme de 100h, oxydation cyclique (6, 17 et 35 cycles de 300h) à 1050°C sous flux d'air synthétique.	99
Figure III- 41 : Diagrammes DRX sur RT22/CMSX-4 après 1, 4, 5, 6, 11, et 36 cycles de 300h à 1050°C. $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 =$ alumine de transition, rutile = TiO <sub>2</sub> ou (Al,Ti,Cr)(Ta,Ti)O <sub>4</sub> , spinelle = type (Ni,Co)(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma' = \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ , $\gamma =$ solution solide riche en Ni.	100
Figure III- 42 : Diagrammes DRX sur RT22/SCB après 1, 4, 5, 6, 11, 17, 35 et 36 cycles de 300h à 1050°C. $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , rutile = TiO <sub>2</sub> ou (Al,Ti,Cr)(Ta,Ti)O <sub>4</sub> , spinelle = type (Ni,Co)(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma' = \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ , $\gamma =$ solution solide riche en Ni.	100
Figure III- 43 : Diagrammes DRX sur RT22/IN792 après 1, 7, 14, 17, 39 et 45 cycles de 300h à 1050°C. $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , rutile = TiO <sub>2</sub> ou (Al,Ti,Cr)(Ta,Ti)O <sub>4</sub> , spinelle = type (Ni,Co)(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma' = \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ , $\gamma =$ solution solide riche en Ni.	101
Figure III- 44 : NiO observé sur RT22/SCB après 35 cycles de 300h à 1050°C.	102
Figure III- 45 : Puits formé à la surface de RT22/SCB, oxydé 17×300h à 1050°C.	103

Figure III- 46 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) des trois systèmes, a, b, c) avant oxydation, d, e, f) après oxydation isotherme de 100h à 1050°C.	106
Figure III- 47 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) des trois systèmes, a, b, c) après 6 cycles de 300h à 1050°C, d, e, f) après 17 cycles de 300h à 1050°C.	107
Figure III- 48 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) des trois systèmes, a, b, c) après 35 cycles de 300h à 1050°C	108
Figure III- 49 : Mise en évidence de pores près de la surface et dans la zone d'interdiffusion dans le système RT22/CMSX-4 après a) 6, b) 17 et c) 35 cycles de 300h.	110
Figure III- 50 : Mise en évidence de pores près de la surface et dans la zone d'interdiffusion dans le système RT22/SCB après a) 6, b) 17 et c) 35 cycles de 300h.	111
Figure III- 51 : Précipités observés dans la zone d'interdiffusion du système RT22/CMSX-4 a) initialement b) après 100h d'oxydation isotherme à 1050°C, c) 6 et d) 17 cycles de 300h à 1050°C.	114
Figure III- 52 : Images MET de la zone sous ZI dans RT22/CMSX-4 a) avant oxydation b) après 100h à 1050°C.	116
Figure III- 53 : Précipités observés dans la zone d'interdiffusion du système RT22/SCB après a) 100h d'oxydation isotherme à 1050°C, b) 6 et c) 17 cycles de 300h à 1050°C.	117
Figure III- 54 : Précipités observés dans la zone d'interdiffusion du système RT22/IN792 a) initialement, après b) 100h d'oxydation isotherme à 1050°C, c) 6 et d) 1 cycle de 300h à 1050°C.	118
Figure III- 55 : Evolution des profils de concentration en Al, Ni et Pt du système RT22/CMSX-4 à 1050°C.	120
Figure III- 56 : Comparaison de la composition moyenne du revêtement et du superalliage pour les trois systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792.	121
Figure III- 57 : Comparaison de la différence de composition chimique moyenne entre le revêtement et le superalliage pour les trois systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792.	122
Figure III- 58 : Evolution de la teneur moyenne en Al dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C.	123
Figure III- 59 : Evolution de la teneur moyenne en Ni dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C.	123
Figure III- 60 : Perte en Al par rapport à la teneur initiale, dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C.	124
Figure III- 61 : Gain en Ni par rapport à la teneur initiale, dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C.	125
Figure III- 62 : Allure des courbes de prise de masse pendant l'oxydation cyclique à 1050°C (cycles de 300h).	126
Figure III- 63 : Formation schématisée de la couche d'oxyde à 1050°C.	128
Figure III- 64 : Dimension des grains de phase $\beta$ -NiAl avant leur transformation en $\gamma$ -Ni <sub>3</sub> Al.	130
Figure III- 65 : Formation des pores à l'interface métal/oxyde lorsque la transformation de $\beta$ -NiAl en $\gamma$ -Ni <sub>3</sub> Al se fait de façon dispersée.	130

Figure III- 66 : Transformation de $\beta$ en $\gamma'$ , parallèlement à l'interface. Faible changement de volume compensé par le déplacement de l'interface métal/oxyde.	131
Figure IV- 1: a) Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon RT22/SCB mal aluminisé, après 6 cycles de 300h à 1050°C. b,c,d) Formation de cavités dans RT22/SCB mal aluminisé, après 35 cycles de 300h à 1050°C.	138
Figure IV- 2 : Mécanisme de formation des cavités de type Kirkendall dans la face mal aluminisée.	139
Figure IV- 3 : Microstructure initiale de a) RT22/IN792 avec teneur en Pt normale, b) RT22/IN792 avec teneur en Pt faible.	140
Figure IV- 4 : Composition moyenne des deux revêtements, calculée à partir des profils de concentration.	141
Figure IV- 5 : Effet de la teneur en Pt sur les courbes de prise de masse et l'évolution du $k_p$ à 1050°C, sous flux d'air synthétique, du système RT22/IN792.	142
Figure IV- 6 : Surface et couche d'oxyde observées au MEB sur le système RT22/IN792 avec une teneur normale (a,c) et une faible teneur en Pt (b,d), après 100h à 1050°C.	143
Figure IV- 7 : Diagrammes DRX sur RT22/IN792 avec une teneur normale et une faible teneur en Pt, après 100h à 1050°C, sous flux d'air synthétique.	143
Figure IV- 8 : Prise de masse (NMG) après oxydation cyclique (cycles de 300h) à 1050°C de RT22/IN792 avec des teneurs en Pt différentes.	144
Figure IV- 9 : Images au MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface des échantillons RT22/IN792 avec des teneurs différentes en Pt.	145
Figure IV- 10 : Diagrammes DRX sur RT22/IN792 avec teneur normale en Pt (après 7 et 17 cycles) et avec faible teneur en Pt (après 6 et 8 cycles).	145
Figure IV- 11 : Evolution microstructurale de RT22/IN792 avec teneur normale en Pt (a,b,c,d) et avec faible teneur en Pt (e,f,g).	146
Figure IV- 12 : Comparaison des profils de concentration en Al, Ni, Pt, Cr, Co et Ti de RT22/IN792 avec teneur normale et faible teneur en Pt.	149
Figure V- 1 : Schéma regroupant les modes de détérioration des systèmes revêtement/superalliage.	153
Figure V- 2 : Comparaison du gain de masse net (NMG) du système CN91/CMSX-4, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).	155
Figure V- 3 : Comparaison du gain de masse net (NMG) du système CN91/SCB, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).	155
Figure V- 4 : Comparaison du gain de masse net (NMG) du système CN91/IN792, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).	156
Figure V- 5 : Comparaison du gain de masse net (NMG) du système NiCoCrAlYTaNi/IN792, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).	156



Figure V- 28 : Description du modèle de diffusion.	177
Figure-Annexe- 1 : Ajustement de la parabole théorique sur des intervalles $I_m$ de la courbe de prise de masse expérimentale. Détermination de l'évolution de la constante de vitesse parabolique $k_{pi}$ en fonction du temps.	187
Figure-Annexe- 2 : Microstructure initiale des deux faces des échantillons.	188
Figure-Annexe- 3 : Courbes de prise de masse à 900°C encadrées par les courbes représentant la différence entre les deux faces.	189
Figure-Annexe- 4 : Courbes de prise de masse à 1050°C encadrées par les courbes représentant la différence entre les deux faces.	190
Figure-Annexe- 5 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h à 1050°C.	191
Figure-Annexe- 6 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 6 cycles de 300h à 1050°C.	192
Figure-Annexe- 7 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 17 cycles de 300h à 1050°C.	192
Figure-Annexe- 8 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 17 cycles de 300h à 1050°C.	193

## **Tableaux**

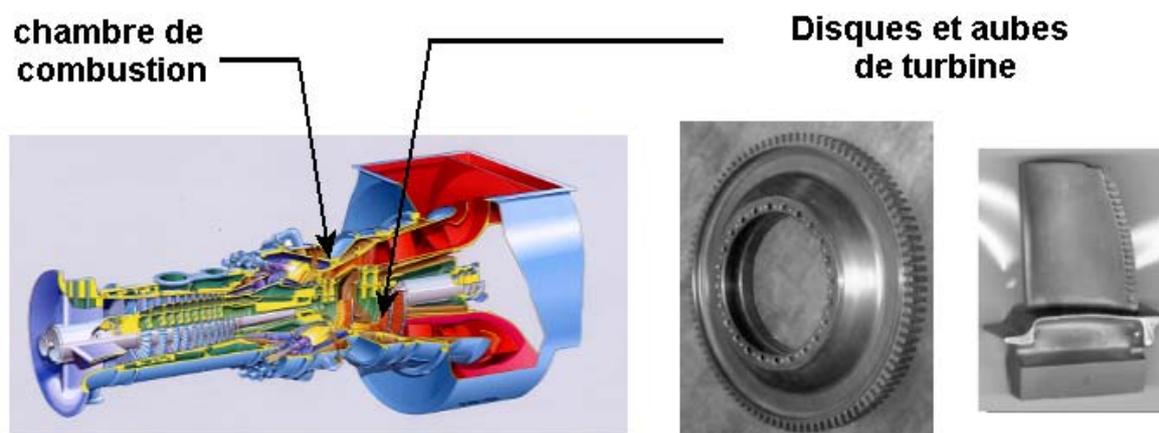
Tableau II- 1 : Composition chimique (%at.) des superalliages étudiés.	47
Tableau II- 2 : Composition chimique de IN82 <sup>TM</sup> (%massique).	48
Tableau II- 3 : Composition chimique (%at.) de la poudre Amdry997.	49
Tableau II- 4 : Phases du revêtement et de la couche d'oxyde, utilisées pour l'indexation des diagrammes DRX.	57
Tableau II- 5 : Rugosité arithmétique moyenne ( $R_a$ ) des systèmes étudiés.	59
Tableau III- 1 : Composition chimique mesurée au MET et MEB par EDX, en %at., des phases et précipités rencontrés dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, avant oxydation.	64
Tableau III- 2 : Composition chimique (%at.) de la phase riche en Al, Ni, Ti et Ta détectée en surface, entre les grains $\beta$ -NiAl.	66
Tableau III- 3 : Composition chimique mesurée au MEB par EDX, en %at., des phases et précipités rencontrés dans le revêtement RT22 déposé sur SCB, avant oxydation.	67
Tableau III- 4 : Composition chimique mesurée au MEB-EDX, en %at., des phases et précipités rencontrés dans le revêtement RT22 déposé sur IN792, avant oxydation.	69
Tableau III- 5 : Analyse par MET-EDX des oxydes observés sur RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C.	79
Tableau III- 6 : Résultats des analyses d'image effectuées sur les images de la surface des échantillons écaillés.	97
Tableau III- 7 : Corrélation entre nature des oxydes, formation de pores à l'interface métal/oxyde et fraction de surface écaillée.	104

Tableau III- 8 : <i>Précipités observés dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4 : initialement, après oxydation isotherme de 100h à 1050°C et après 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C. La quantité de précipités <math>\mu</math> est indiquée par (+) peu, (++) moyen, (+++) beaucoup.</i>	113
Tableau III- 9 : <i>Evolution de la composition chimique en %at., mesurée au MET par EDX, des précipités rencontrés dans RT22/CMSX-4.</i>	115
Tableau III- 10 : <i>Teneur en Al et Ni (%at.) mesurée au MEB par EDX, de la phase sous la couche d'oxyde et identification des oxydes formés à 1050°C.</i>	127
Tableau V- 1 : <i>Comparaison entre les valeurs calculées par le modèle <math>p-k_p</math> et les valeurs mesurées.</i>	164
Tableau V- 2 : <i>Données à utiliser pour améliorer le modèle de diffusion.</i>	178
Tableau-Annexe- 1: <i>Comparaison épaisseur d'oxyde calculée, épaisseur d'oxyde mesurée sur les deux faces.</i>	189

# Introduction

L'amélioration des performances des turbines à gaz est un enjeu important, qui nécessite d'identifier et de comprendre les mécanismes de détérioration qui ont lieu durant leur utilisation. Les turbines à gaz sont présentes dans de nombreuses applications : les turbines terrestres (ou industrielles) qui constituent un moyen de production simultanée, d'électricité et de chaleur (cogénération), relativement peu coûteux et peu polluant, les turbines aéronautiques servant à propulser les avions ou les hélicoptères.

Dans les parties les plus chaudes des turbines à gaz (*i.e.* chambre de combustion, **Figure 1**), les matériaux utilisés sont soumis à de fortes sollicitations thermiques et mécaniques. Cela est notamment le cas des aubes de turbine. Les températures d'usage sont en effet, de l'ordre de 800°C pour les turbines à gaz terrestres jusqu'à 1150°C pour les turbines à gaz aéronautiques.



**Figure 1** : Turbine à gaz industrielle GT10C (Document Siemens DDIT) et disque et aube de turbine

Ces sollicitations induisent différents types de dégradation. Les plus fréquemment rencontrés par les aubes de turbine, sont l'érosion, le fluage, la fatigue, la corrosion et l'oxydation.

Les matériaux utilisés pour résister à de telles sollicitations et dégradations, sont des superalliages à base de nickel. Leurs excellentes propriétés mécaniques leur assurent une bonne résistance aux sollicitations mécaniques. En revanche, leur durée de vie est souvent limitée par les dommages causés par l'environnement.

En effet, ces matériaux réagissent avec l'atmosphère environnante, à haute ou basse température, pour former des oxydes, des sulfures, des nitrures ou des carbures. La vitesse et les mécanismes réactionnels dépendent de plusieurs paramètres tels que la température, la pression ou la composition chimique de l'atmosphère environnante. Selon la température et l'environnement, trois modes de détérioration peuvent être observés : la corrosion de type II vers 700°C, qui se manifeste par une attaque localisée du matériau, la corrosion type de I vers 850°C qui est une réaction de surface entre les oxydes formés à la surface du superalliage et un dépôt de sels fondus ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et/ou  $\text{NaCl}$ ) provenant des gaz de combustion, enfin au-delà de 900°C l'oxydation prédomine. Lorsqu'une couche (compacte et dense) d'oxyde, se forme,

le superalliage est séparé du gaz environnant, il devient ainsi protégé. Les superalliages, à base de nickel, contiennent du chrome et de l'aluminium qui permettent de former, à haute température, une couche protectrice de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Mais les températures d'utilisation, dans les parties chaudes des turbines, sont si élevées, que les teneurs en chrome et aluminium des superalliages ne sont parfois pas suffisantes pour assurer une protection durable.

Afin d'améliorer la durabilité à haute température des aubes de turbine, des revêtements aluminiformes sont utilisés. Ils favorisent la croissance d'une couche d'alumine dense, stable, adhérente, continue et auto-réparatrice qui protège le superalliage et inhibe la diffusion d'espèces endommageantes comme l'oxygène, l'azote et le soufre dans le superalliage. Les revêtements les plus communément utilisés sont les aluminures de diffusion, les revêtements déposés type MCrAlY et les barrières thermiques (TBC). Les revêtements MCrAlY ont une teneur plus élevée en chrome, qui leur offre une meilleure résistance à la corrosion. En outre, les performances en oxydation haute température, des aluminures de diffusion, ont été significativement améliorées avec le développement des aluminures modifiés au platine proposés par Lehnert et Meinhardt [1]. De nouvelles générations de revêtement sont en train d'être développées, notamment par l'ajout de plusieurs éléments actifs, comme Hf, Ta et Si, ou l'incorporation de métaux précieux (Pt, Pd, Re et Ru) dans les MCrAlY ou aluminures ou bien l'enrichissement en aluminium ou chrome de couches d'un revêtement MCrAlY (par exemple « smart overlay coatings » [2]).

Cependant, outre les dégradations dues aux sollicitations mécaniques et à l'oxydation haute température, l'utilisation d'un revêtement engendre un autre mode de détérioration. Il s'agit de l'interdiffusion résultant de la différence de composition chimique entre le revêtement et le superalliage. Ce phénomène provoque la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage et des éléments du superalliage (Ni, Ti, Cr, Co...) vers le revêtement. Ainsi, en service, les aubes de turbine, se dégradent par perte de leur intégrité mécanique mais aussi par perte, de l'élément Al assurant leur protection contre l'atmosphère environnante, par oxydation et interdiffusion. Parmi les nouveaux concepts, permettant d'améliorer les revêtements, l'ajout d'une barrière de diffusion, qui minimiserait l'interdiffusion, est aussi étudié.

La caractérisation et la compréhension de l'évolution des systèmes revêtement/superalliage, dans les conditions de fonctionnement des turbines à gaz, sont des éléments majeurs de la maîtrise de la durée de vie. Actuellement, il n'existe pas de méthodes permettant de déterminer leur état de dégradation, sans un contrôle destructif (investigations microstructurales). Ainsi, des modèles de prévision de durée de vie s'avèrent être des outils indispensables pour les choix techniques et pour la définition des politiques de révision et de réparation des moteurs.

Les modes de dégradation cités (fluage, fatigue, corrosion et oxydation) ont été largement étudiés indépendamment les uns des autres, mais leur couplage n'a été que peu étudié. Le programme européen ALLBATROS (Advanced Long Life Blade Turbine Coating Systems) s'intéresse particulièrement à la dégradation des aubes de turbine par fatigue thermo-mécanique, corrosion et oxydation. Ce projet, coordonné par l'ONERA, réunit cinq partenaires industriels (Turbomeca en France, Nuovo Pignone en Italie, Siemens Demag Delaval Industrial Turbomachinery en Suède et au Royaume-Uni, Chromalloy en France) et trois laboratoires de recherche universitaires (Université de Cranfield au Royaume-Uni, Université de Linköping en Suède et le laboratoire CIRIMAT de Toulouse où ce travail de thèse a été réalisé). L'objectif principal, est de développer de nouveaux revêtements, qui permettront d'augmenter l'efficacité des turbines à gaz industrielles et de diminuer les niveaux d'émission de gaz polluants. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire de

caractériser des systèmes revêtement/superalliage déjà existants, en terme de résistance à la fatigue thermo-mécanique, corrosion et oxydation et de déterminer les mécanismes de dégradation associés. Ces caractérisations ont été utilisées pour développer trois modèles de prévision de durée de vie, considérant respectivement le rôle de l'oxydation, la corrosion et la fatigue thermo-mécanique. Ces modèles seront ensuite regroupés en un modèle unique, couplant ces trois modes de dégradation. L'oxydation ne peut pas être traitée sans tenir compte de l'interdiffusion, qui a aussi une forte interaction avec le comportement mécanique. Ces deux modes de dégradation, oxydation et interdiffusion, sont ceux traités dans notre étude, la corrosion étant étudiée par l'Université de Cranfield et la fatigue thermo-mécanique par l'Université de Linköping.

Les revêtements sélectionnés pour les systèmes de référence, étaient un revêtement aluminure de diffusion modifié au platine (RT22 ou CN91) et un revêtement NiCoCrAlYTa. Tous les deux ont été déposés sur trois superalliages différents : CMSX-4, SCB et IN792. Les cinétiques d'oxydation de ces systèmes, ont été déterminées par analyses thermogravimétriques entre 900°C et 1150°C. Des traitements d'oxydation longs apportent des informations précieuses sur l'évolution chimique et microstructurale des systèmes, qui sont utiles, pour développer le modèle de prévision de durée de vie qui tient compte de l'oxydation et de l'interdiffusion. Peu de données, sur des expositions de longue durée sont disponibles dans la littérature. Les travaux publiés concernent des temps d'exposition dépassant rarement 1000 heures. Quelques données sur l'oxydation longue durée ont été récemment publiées par Angenete *et al.* [3-5], qui ont étudié l'oxydation isotherme de revêtements aluminures simples et modifiés au platine, déposés sur le CMSX-4, pour des durées allant jusqu'à 20000 heures. Czech *et al.* [6], ont étudié l'oxydation de revêtements NiCoCrAlYRe, pour des durées allant jusqu'à 10000h. Pour ces deux études, les essais longue durée ont été réalisés dans des conditions isothermes. Cependant, en service les turbines à gaz sont soumises à des cycles de température, dus aux démarrages et arrêts successifs des moteurs. Leur fréquence dépend de l'application (aéronautique ou terrestre) et ce cyclage thermique provoque l'écaillage de la couche d'oxyde protectrice. Pour reproduire au mieux, les conditions de fonctionnement des turbines, des essais d'oxydation cyclique sont effectués. Ils ont, de plus, l'avantage d'accélérer l'endommagement des matériaux et donc de fournir des données pour la modélisation, en un temps plus raisonnable. Dans notre étude, des essais d'oxydation cyclique « long terme » (cycles de 300h) à 900°C et 1050°C ont été effectués. Ils ont atteint à ce jour, des durées de traitement supérieures à 15000h.

Ainsi, le but de ce travail a été, dans un premier temps, d'étudier l'oxydation et l'interdiffusion des systèmes revêtement/superalliage de référence et de déterminer les mécanismes associés à ces deux modes de dégradation. Le second objectif a visé à l'élaboration d'un modèle de prévision de durée de vie des systèmes revêtement/superalliage, tenant compte de l'oxydation/écaillage et de l'interdiffusion. Le développement d'un tel modèle est basé sur la caractérisation des évolutions microstructurales et chimiques des systèmes revêtement/superalliage et sur leur cinétique d'oxydation cyclique. L'ensemble des données, obtenues après une exposition de longue durée (plus de 15000h), est donc utilisé pour valider le modèle et discuter de la pertinence des critères de durée de vie.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le premier est consacré à une revue bibliographique concernant les systèmes revêtement/superalliage étudiés, leurs procédés d'élaboration et leurs mécanismes de dégradation par oxydation haute température et interdiffusion. Les modèles utilisés pour estimer leur durée de vie sont aussi présentés. Le second chapitre présente les

matériaux (revêtement et superalliages) étudiés, ainsi que les essais d'oxydation employés et les méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des microstructures et l'identification des oxydes formés. L'étude de la détérioration des systèmes RT22/superalliage par oxydation et interdiffusion est détaillée au chapitre III, elle met en évidence l'effet du substrat et la part importante de l'interdiffusion dans l'endommagement des systèmes. Le chapitre IV est une étude complémentaire concernant l'effet des teneurs en aluminium et platine, sur la résistance du revêtement RT22. Enfin le chapitre V concerne la modélisation du comportement des systèmes revêtement/superalliage et l'amélioration d'un modèle de prévision de leur durée de vie, basé sur la diffusion et l'oxydation. L'utilisation d'un modèle statistique simple d'écaillage,  $p-k_p$  [7], destiné à ajuster les cinétiques d'oxydation cyclique, est discutée, ainsi que l'effet de la fréquence des cycles et celui de la teneur en vapeur d'eau. Puis, les caractérisations décrites au chapitre III sont approfondies afin d'affiner les données à utiliser pour améliorer le modèle numérique de diffusion (éléments finis) et déterminer le critère de fin de vie le plus pertinent pour les systèmes étudiés.

### Bibliographie :

- [1] G. Lehnert and H.W. Meinhardt, *Electrodeposition Surface Treatment*, 1972, **189**, p. 71-76.
- [2] J.R. Nicholls, N.J. Simms, W.Y. Chan, and H.E. Evans, *Surface and Coatings Technology*, 2002, **149**, p. 236-244.
- [3] J. Angenete, K. Stiller, and E. Bakchinova, *Surface and Coatings Technology*, 2004, **176**, p. 272-283.
- [4] J. Angenete, K. Stiller, and V. Langer, *Oxidation of Metals*, 2003, **60**(1-2), p. 47-82.
- [5] J. Angenete and K. Stiller, *Oxidation of Metals*, 2003, **60**(1-2), p. 83-101.
- [6] N. Czech, F. Schmitz, and W. Stamm, *Surface and Coatings Technology*, 1995, **76-77**, p. 28-33.
- [7] D. Poquillon and D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 2003, **59**(3/4), p. 409-431.

# *Chapitre I*

## *Revue Bibliographique*

Cette revue bibliographique est consacrée aux systèmes revêtement/superalliage étudiés au cours de ce travail de thèse. Leurs procédés d'élaboration et propriétés seront présentés de façon détaillée, en particulier leurs mécanismes de dégradation, à haute température, par oxydation et interdiffusion. Enfin les modèles utilisés pour estimer leur durée de vie seront présentés.

### **I.1 Les superalliages**

#### **I.1.1 Genèse**

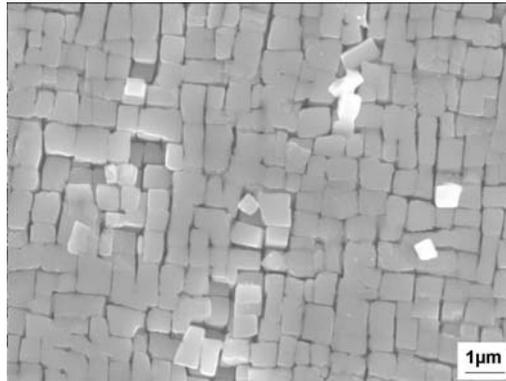
Le terme de « superalliages » désigne une vaste famille d'alliages à base de nickel, cobalt ou fer, possédant de très bonnes performances à haute température. Une définition générale a été donnée par Chester T. Sims en 1972 [1] : « *Un superalliage est un alliage basé sur les éléments du groupe VIIIA, développé pour une utilisation à température élevée, combinant résistance mécanique et stabilité de surface.* ». Les superalliages sont donc des alliages possédant de très bonnes propriétés mécaniques (notamment en fluage) à des températures approchant le point de fusion, combinées à une très bonne résistance à la corrosion à haute température. Ils ont tout d'abord été utilisés pour les moteurs d'avion, puis pour les turbines à gaz industrielles ou marines, les moteurs de fusée, les réacteurs nucléaires, les usines chimiques et pétrochimiques.

Les superalliages à base de nickel sont nés à partir des aciers à la fin des années 20. En France, Chevenard eut l'idée d'ajouter de l'aluminium et du titane à un acier contenant un fort pourcentage de nickel, ce qui engendra un renforcement par formation de précipités d'une phase de type  $Ni_3Al$ . La même année aux Etats-Unis, Bedford, Pelling et Merica firent la même chose avec un alliage nickel-chrome 80/20 [2]. Depuis, des progrès n'ont cessé d'être réalisés, non seulement par l'optimisation de leur composition mais aussi par l'amélioration des méthodes d'élaboration et des traitements thermiques. En particulier, l'utilisation du procédé de coulée et de solidification dirigée a permis de développer une nouvelle famille d'alliages, les superalliages monocristallins.

#### **I.1.2 Microstructure et rôle des éléments d'alliage**

Les superalliages à base de nickel sont constitués d'une matrice austénitique  $\gamma$ , cubique faces centrées, et de précipités de phase  $\gamma'$ - $Ni_3Al$  (**Figure I- 1**). La solution solide  $\gamma$  peut être renforcée par des éléments d'addition. En effet, cette phase admet beaucoup d'éléments en solution solide, tels que le molybdène, le tungstène, le rhénium, le chrome et le cobalt. Le molybdène, le tungstène et le rhénium durcissent la solution solide  $\gamma$ . Le chrome apporte

essentiellement une protection contre l'oxydation et la corrosion, en formant en surface des oxydes de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le cobalt renforce légèrement la phase  $\gamma$  mais il réduit surtout la solubilité de l'aluminium dans la matrice, augmentant ainsi la température de solvus de  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  [3]. Le mode de renforcement majeur est dû à la précipitation cohérente de la phase  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  [4]. La présence d'aluminium est aussi essentielle à la résistance à l'oxydation haute température par formation d'une couche d'alumine stable  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le titane, le tantale et le niobium durcissent la phase  $\gamma'$  et la stabilisent dans le domaine de température 760-1100°C, ils forment aussi des carbures MC [5]. L'inconvénient majeur de l'ajout de chrome et d'éléments lourds comme Mo, W, Ta et Re est leur tendance à former des phases fragilisantes dites TCP (Topologically Closed Package) du type  $\sigma$ ,  $\mu$  et Laves sous forme de grandes plaquettes [4].



**Figure I- 1 :** Microstructure typique d'un superalliage monocristallin (CMSX-4).  
Image MEB, révélant les cubes  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  après attaque électrochimique de la matrice  $\gamma$   
(Electrolyte : acide perchlorique 20%, éthanol 70%, éthylène glycol monobutyl éther 10%, 3A, 2V).

### I.1.3 Modes de renforcement

Les mécanismes de renforcement des superalliages à base de nickel incluent, en plus du renforcement de la solution solide par les éléments d'addition, le durcissement par précipitation. Le durcissement par précipitation comprend évidemment la précipitation de la phase  $\gamma'$ , mais d'autres phases comme les carbures ou les borures peuvent apporter un renforcement à basse température si leur fraction volumique reste faible. Ils peuvent cependant avoir une influence néfaste sur la vitesse de fluage et la résistance à la rupture [4].

### I.1.4 Les superalliages à base de nickel monocristallins pour aubes de turbine à gaz

Le procédé de solidification dirigée a d'abord permis l'élaboration d'aubes à grains colonnaires dans les années 60 puis monocristallines dans les années 70. L'élimination des joints de grains a amélioré la ductilité à température élevée du superalliage. En effet, en supprimant les sites d'initiation des fissures, un traitement de remise en solution permettant l'optimisation de la microstructure  $\gamma'$  et donc le renforcement, est alors possible sans risque de fissuration. Les superalliages monocristallins ont aussi une excellente résistance au fluage, de par l'élimination des joints de grains perpendiculaires à l'axe de contraintes. Ils ont aussi une résistance à la fatigue thermique supérieure grâce à une orientation  $\langle 001 \rangle$  parallèle à la direction de solidification. La microstructure des superalliages monocristallins est identique à celle des superalliages conventionnels, ils sont constitués de précipités cubiques  $\gamma'$  dans une

matrice  $\gamma$ , mais la fraction de  $\gamma'$  est plus importante, de quelques carbures et borures, ainsi que de phases TCP.

Ainsi, grâce à leur très bonnes propriétés mécaniques et leur stabilité de surface à haute température, les superalliages à base de nickel sont utilisés dans les parties les plus chaudes des turbines à gaz aéronautiques, industrielles ou marines. Pour accroître le rendement des turbines à gaz, il est nécessaire d'augmenter les températures de fonctionnement, donc d'améliorer les propriétés mécaniques des superalliages. Les propriétés mécaniques des superalliages ont été nettement améliorées grâce à l'optimisation de leur composition, en diminuant notamment les teneurs en chrome mais surtout grâce à la technique de solidification dirigée, qui a permis d'obtenir des aubes monocristallines. Or, la diminution du taux de chrome s'est généralement accompagnée d'une diminution de la résistance à la corrosion. Les températures de fonctionnement sont maintenant limitées par la température maximale d'utilisation des superalliages. Pour pallier ces deux problèmes, parallèlement à l'évolution de la conception des superalliages, des revêtements protecteurs aluminiformeurs ont été développés afin de permettre l'utilisation des superalliages dans un domaine de température où les problèmes de corrosion n'interviennent plus ( $T > 950^\circ\text{C}$ ).

## **1.2 Les revêtements aluminiformeurs**

Le rôle des revêtements aluminiformeurs est de protéger le superalliage, en formant en surface, par interaction avec l'oxygène de l'atmosphère environnante, une couche d'alumine dense, stable, adhérente et continue, qui inhibe la diffusion d'espèces endommageantes comme l'oxygène, l'azote et le soufre dans le superalliage (ou substrat). Les premiers revêtements aluminiformeurs développés sont les aluminures de diffusion simples ou modifiés [6-15] dont le procédé d'élaboration, la microstructure et les propriétés seront détaillés aux paragraphes I.2.1 et I.2.2. Puis des revêtements déposés de type MCrAlY ont été introduits [6, 8-12, 14, 15]. Ils sont déposés sur le superalliage par EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), par projection plasma (l'élaboration, la microstructure et les propriétés seront discutés au paragraphe I.2.3), ou plus récemment par dépôt électrolytique. Enfin, les revêtements barrières thermiques ont été mis au point [9-12, 14], ils sont typiquement constitués d'un revêtement aluminiformeur (aluminure de diffusion ou revêtement déposé), recouvert de zircone partiellement stabilisée,  $\text{ZrO}_2\text{-8\%wtY}_2\text{O}_3$  par exemple. Cette barrière thermique permet de réduire d'au moins  $150^\circ\text{C}$  la température à la surface du métal [9], diminuant ainsi les cinétiques d'oxydation mais aussi l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement. Ce dernier type de revêtement ne sera pas traité dans cette revue bibliographique puisqu'il n'a pas été étudié au cours de ce travail de thèse.

### **1.2.1 Les aluminures de diffusion**

Les revêtements aluminures de diffusion sont nommés ainsi car leur élaboration est basée sur un processus de diffusion, permettant la formation de la phase  $\beta\text{-NiAl}$ . Ils sont produits soit par diffusion d'aluminium vers le substrat, soit par diffusion de nickel vers la surface. La direction de diffusion des espèces est déterminée par l'activité de l'aluminium, la température et le temps [6, 16]. On parle alors de revêtements haute activité (diffusion de Al) ou basse activité (diffusion de Ni).

### I.2.1.1 Revêtements haute activité

Ces revêtements sont formés par diffusion de l'aluminium vers le substrat, composé des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, à une température relativement faible (entre 700 et 900°C) [15]. Cet enrichissement en aluminium, des phases du substrat, provoque l'apparition de la phase fragile  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, comme le prévoit le diagramme de phases Ni-Al (**Figure I- 2**). La diffusivité du nickel dans  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> est négligeable devant celle de l'aluminium [17]. Ainsi une quantité importante d'aluminium peut être introduite de plus en plus profondément dans le matériau. Mais à cause de la croissance interne du revêtement vers le superalliage, des éléments d'alliage à diffusion lente, tels que W, Mo, Ta, Cr ou Re, vont se retrouver sous forme de précipités ou bien en solution solide dans le revêtement. Après aluminisation, le matériau subit un traitement thermique entre 1040 et 1095°C qui entraîne la diffusion du nickel depuis le substrat vers la surface, provoquant ainsi la transformation de la phase fragile  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> en  $\beta$ -NiAl. Ce traitement thermique est suivi d'un traitement de vieillissement à plus basse température qui permet de restaurer la microstructure initiale du superalliage.

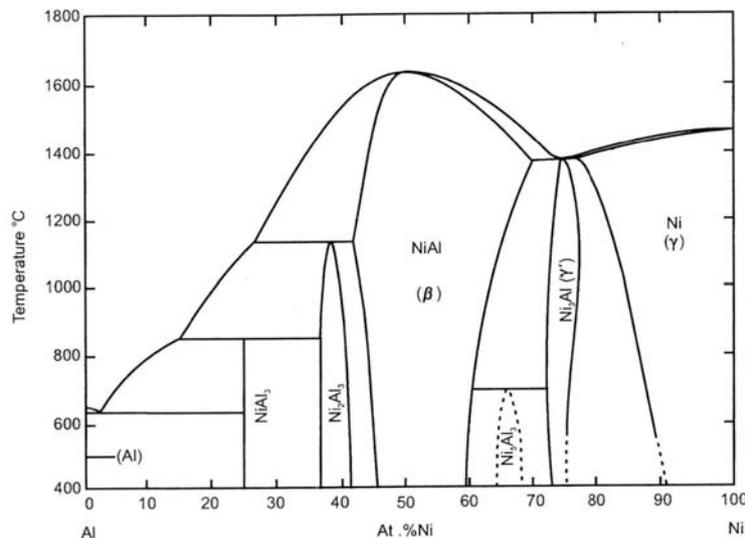


Figure I- 2 : Diagramme de phases Ni-Al [18].

### I.2.1.2 Revêtements basse activité

Lorsque les paramètres (concentration en aluminium, température, *etc.*) sont choisis de telle sorte que l'activité de l'aluminium soit faible, l'aluminium se dépose en surface. Simultanément, le nickel diffuse depuis le substrat vers l'extérieur et une couche de  $\beta$ -NiAl se forme en surface. La diffusivité du nickel est beaucoup plus grande que celle de l'aluminium dans la phase  $\beta$ -NiAl, tant que la teneur en aluminium est inférieure à 51%at (**Figure I- 3**) [19]. La teneur maximale en aluminium dans un revêtement à basse activité ne sera donc pas plus élevée que 51%at. De par leur mode de croissance, ces revêtements ont aussi une teneur plus faible en éléments d'alliage que les revêtements haute activité et sont élaborés à plus haute température (980 à 1090°C) [15].

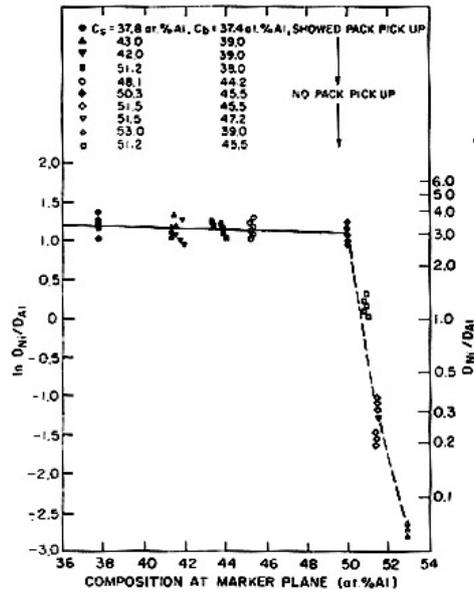


Figure I- 3 : Evolution de  $D_{Ni}/D_{Al}$  en fonction de la composition de  $\beta$ -NiAl à 1100°C [19].

### I.2.1.3 Procédés d'aluminisation

Les revêtements de diffusion peuvent être obtenus par différents procédés, parmi eux, le dépôt en phase vapeur réalisé par cémentation en caisse (pack-cémentation) ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [8, 9].

#### a - La cémentation en caisse

La cémentation en caisse est le procédé le plus couramment utilisé. Les pièces à revêtir sont immergées dans une caisse contenant une poudre constituée d'un mélange d'aluminium, un halogénure (NaF,  $NH_4Cl$ , NaCl) agissant comme activateur et une poudre inerte (généralement  $Al_2O_3$ ). La caisse est alors remplie d'un gaz inerte (typiquement l'argon), et chauffée à haute température. La poudre d'aluminium réagit avec l'activateur pour former un halogénure gazeux qui vient se décomposer à la surface de la pièce à traiter. Les espèces peuvent alors diffuser, la direction de la diffusion est déterminée par l'activité de l'aluminium (cf. I.2.1.1 et I.2.1.2) et la quantité d'aluminium introduite dépend de la composition du pack [20]. Les réactions mises en jeu lors de la cémentation en caisse pour les procédés haute et basse activités sont décrites schématiquement à la Figure I- 4 :

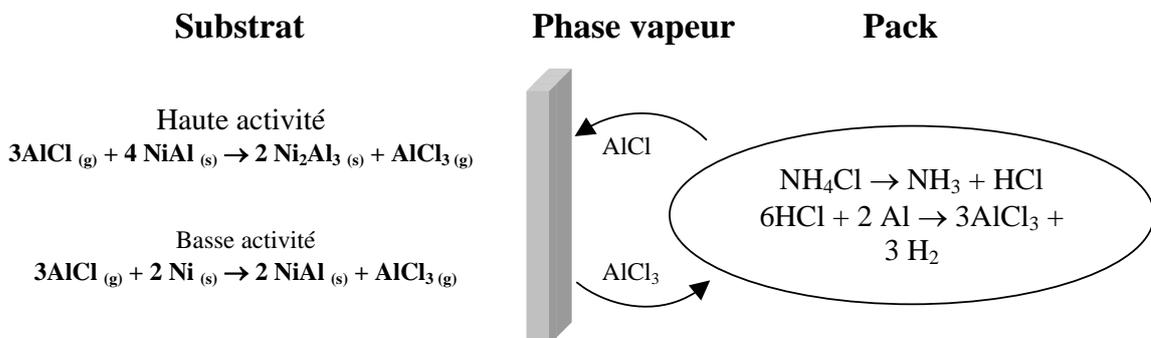


Figure I- 4 : Réactions qui ont lieu au cours du procédé de pack cémentation d'après [21].

### **b - Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**

Contrairement au procédé de cémentation en caisse, où la réaction produisant la phase gazeuse a lieu dans le même réacteur que la pièce à revêtir, dans le procédé CVD la production de l'halogénure d'aluminium a lieu en dehors de la chambre de réaction. Ceci autorise un meilleur contrôle de la réaction, puisque la température, la pression et l'activité de Al peuvent être contrôlées indépendamment. La phase vapeur prédéfinie est alors introduite dans la chambre de réaction où elle réagit avec la surface de la pièce. Un autre avantage de ce procédé est qu'il permet de revêtir l'intérieur des circuits de refroidissement des aubes de turbine. La phase vapeur peut circuler à travers les circuits internes, fournissant un revêtement relativement uniforme sur toute la pièce même lorsque sa géométrie est complexe [4]. Les mécanismes de haute et basse activités, mentionnés dans le cas du procédé de cémentation en caisse, s'appliquent aussi au dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

## **1.2.2 Les aluminures modifiés au platine**

De nombreuses études ont montré que l'addition de platine pouvait nettement améliorer les performances des aluminures de diffusion [20, 22-46]. L'effet bénéfique du platine et les mécanismes associés à cet effet seront discutés au paragraphe I.5.3.1. Des études ont aussi été menées pour évaluer les performances d'une autre alternative, les revêtements aluminures modifiés au palladium [47-61]. La plupart de ces travaux ont révélé un meilleur comportement de l'aluminure modifié au palladium par rapport à un aluminure simple. Cependant les performances de (Ni,Pd)Al en cyclage thermique se sont montrées inférieures à celles de (Ni,Pt)Al, le platine reste l'élément utilisé pour modifier les aluminures de diffusion.

### **1.2.2.1 Procédé d'élaboration**

La méthode la plus couramment utilisée pour modifier les aluminures de diffusion par addition de platine est de déposer une fine couche métallique de platine par dépôt électrolytique ou PVD (physical vapor deposition) avant l'étape d'aluminisation. Après le dépôt de platine, le système subit un traitement thermique à 1000-1050°C pour que le platine diffuse dans le matériau, puis l'aluminisation. La présence de platine à la surface de l'échantillon, avant aluminisation, augmente la quantité d'aluminium introduite dans le revêtement et une quantité minimum de platine (2,5 µm) est suffisante pour cela. Ainsi, si le platine augmente la quantité d'aluminium introduite dans le revêtement, il est possible que le platine diminue l'activité de l'aluminium en surface [34, 62].

### **1.2.2.2 Microstructure et phases présentes**

La microstructure du revêtement dépend de l'épaisseur du dépôt de platine [34, 63] (**Figure I-5**), du traitement thermique de diffusion après le dépôt de platine [20, 34] et des paramètres d'aluminisation (teneur en aluminium, durée) [20].

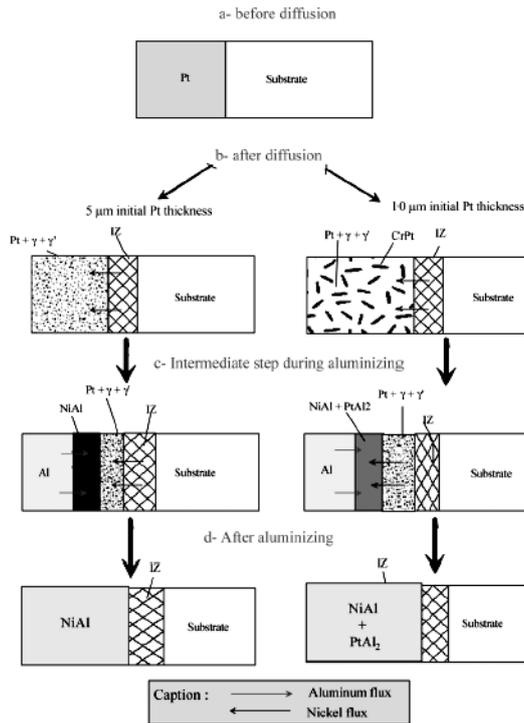


Figure I- 5 : Effet de l'épaisseur du dépôt de Pt sur la microstructure d'un revêtement haute activité[63].

Les microstructures pouvant être rencontrées sont schématisées à la Figure I- 6.

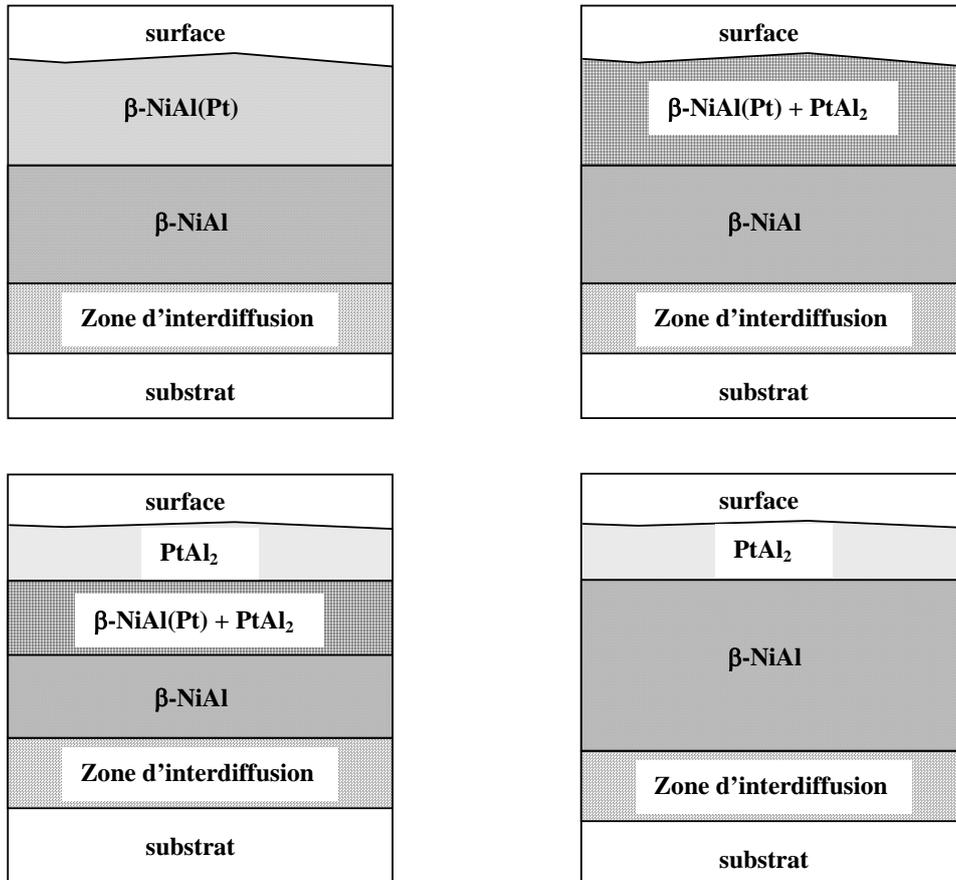
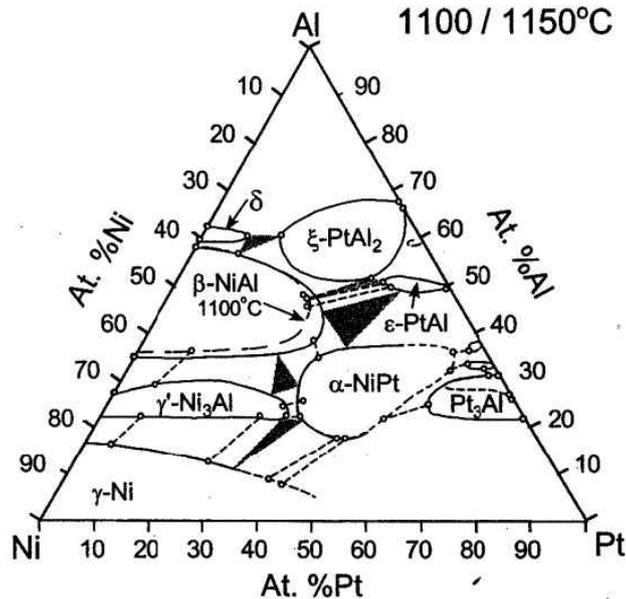


Figure I- 6 : Microstructures des différents revêtements aluminieux modifiés au Pt pouvant être rencontrées (d'après [64]).

Dans le cas des revêtements biphasés  $\beta$ -NiAl/ PtAl<sub>2</sub>, la phase PtAl<sub>2</sub> se transforme, par consommation de l'aluminium, en  $\beta$ -NiAl après un maintien de quelques heures à haute température : 30h à 1200°C [65] ou 50h à 1050°C [43]. Ceci est confirmé par le diagramme partiel de phases Ni-Pt-Al, proposé par Gleeson *et al.* [66] à 1100°C et 1150°C (**Figure I- 7**).



**Figure I- 7** : Diagramme partiel de phases Ni-Pt-Al à 1100°C (pointillés) et 1150°C (traits pleins) [66].

Selon Purvis *et al.* [41], le changement de volume durant la dissolution de la phase PtAl<sub>2</sub> fragilise le revêtement. Les revêtements monophasés, avec le platine en solution solide dans la phase  $\beta$ -NiAl, devraient donc avoir une meilleure stabilité et de meilleures propriétés mécaniques. Les paramètres généralement retenus pour élaborer les aluminures modifiés au platine sont :

- ◆ Une épaisseur de platine comprise entre 5 et 9  $\mu\text{m}$ , Krishna *et al.* [34] ayant montré qu'un minimum de 6  $\mu\text{m}$  est nécessaire et suffisant pour améliorer la résistance à l'oxydation cyclique à haute température d'un revêtement aluminure de 80  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.
- ◆ Une teneur en aluminium minimum de 16  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  offre de bonnes performances en oxydation cyclique et une épaisseur de revêtement désirée. Une augmentation de la teneur en aluminium au-dessus de ce seuil, n'améliore pas de façon significative la résistance à l'oxydation [20].

Un traitement de diffusion, après le dépôt de Pt, de 5h à 1034°C permet une dissolution du platine de 50% [34].

### I.2.3 Les revêtements MCrAlY déposés

La résistance à la corrosion et les propriétés mécaniques des revêtements de diffusion, de par leur mode d'élaboration, sont fortement dépendantes de la composition du substrat. Les revêtements déposés ne sont pas formés par réaction avec le substrat mais, comme leur nom l'indique, déposés sur le substrat par différentes méthodes. Leur composition est donc indépendante du substrat, mais elle doit être compatible chimiquement avec le substrat. Les revêtements de ce type sont couramment appelés MCrAlY, où M représente Ni, Co, Fe ou une combinaison de ces éléments. Afin d'améliorer les performances des MCrAlY, des éléments actifs (Ti, Zr, Hf, Ta et Si) ou des métaux précieux (Pt, Pd, Re et Ru) ont été incorporés comme éléments d'addition car ils améliorent l'adhérence de la couche d'oxyde [67-73] et diminuent les cinétiques d'oxydation [74-77]. Les revêtements les plus communément utilisés

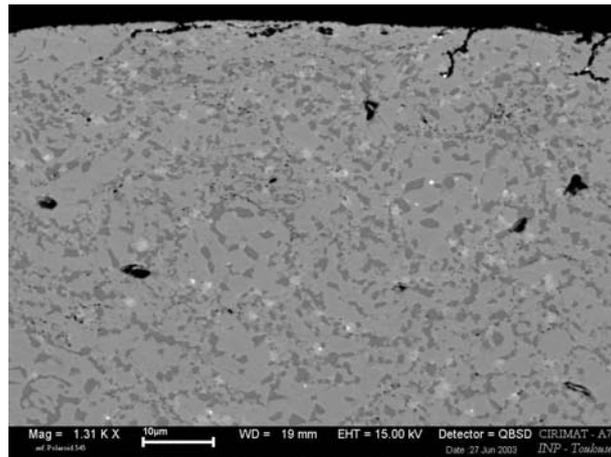
sont le NiCoCrAlY et le NiCoCrAlYT<sub>a</sub> mais aussi le CoNiCrAlY ou CoNiCrAlYT<sub>a</sub>. Une méthode couramment utilisée pour déposer ces revêtements est la projection plasma.

### I.2.3.1 Elaboration par projection plasma

La projection plasma consiste à projeter à grande vitesse une poudre fondue sur le substrat à revêtir. Un arc électrique permet de générer un jet de gaz plasmagène. Le matériau à projeter, sous forme de poudre, est introduit à l'aide d'un gaz inerte dans le jet plasma. Il est alors chauffé et propulsé vers le substrat. Ce procédé permet de déposer des matériaux à très haut point de fusion, et d'obtenir des revêtements avec une faible porosité. Le dépôt est généralement réalisé sous pression réduite, le procédé est alors appelé LPPS (Low Pressure Plasma Spraying). Après la projection, un traitement thermique permet d'assurer l'adhésion avec le substrat et l'homogénéisation de la composition du revêtement.

### I.2.3.2 Microstructure et phases présentes

Les revêtements NiCoCrAlYT<sub>a</sub> ont généralement une microstructure homogène à grains fins équiaxes. Ils sont composés d'une matrice  $\gamma$  (solution solide de Ni de structure cubique faces centrées) et d'une dispersion de phase  $\beta$ -NiAl (**Figure I- 8**). Le rapport  $\beta/\gamma$  est fixé par la teneur en aluminium [12].



**Figure I- 8** : Microstructure d'un revêtement NiCoCrAlYT<sub>a</sub> élaboré par projection plasma LPPS (Chromalloy).  
(En gris clair : phase  $\gamma$ , gris foncé : phase  $\beta$ , particules plus claires :  $\gamma'$ , petites particules noires :  $\sigma$ , grosses particules noires : pores).

En plus de ces deux phases, des précipités de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, de  $\sigma$ -(Ni,Co)Cr,  $\alpha$ -Cr, M<sub>5</sub>Y et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été observées [78, 79]. D'après le diagramme ternaire Ni-Cr-Al établi par Taylor et Floyd [80], le domaine biphasé  $\gamma + \beta$ , stable à haute température, se transforme en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al +  $\alpha$ -Cr à 1000°C (**Figure I- 9 a**). Cette transformation de phase s'accompagne d'un changement de volume significatif (**Figure I- 9 b**), qui peut être néfaste pour l'intégrité mécanique du système revêtement/substrat. Il est donc recommandé de sélectionner une composition d'alliage en dehors de ce domaine, en limitant la teneur en aluminium ou en ajoutant du cobalt, dont la présence diminue la solubilité dans  $\gamma$  des éléments  $\gamma'$ -gènes tels que Al.

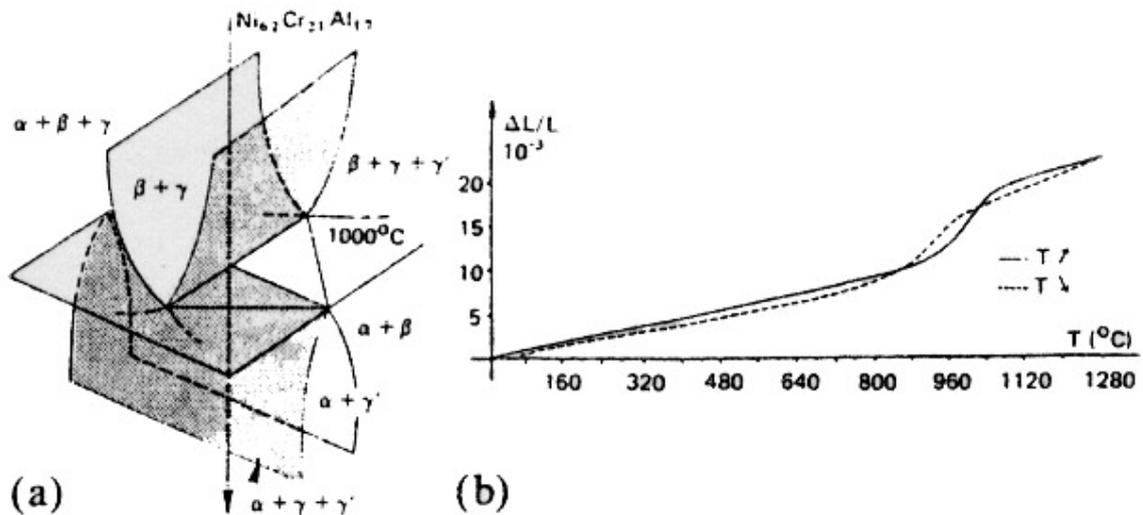


Figure I-9 : a) Diagramme de phases partiel Ni-Cr-Al b) données d'expansion thermique montrant le changement de volume à  $1000^{\circ}C$  dû à la transformation de phase [12].

### I.3 Défauts ponctuels et diffusion

#### I.3.1 Défauts dans NiAl type B2 et diffusion

La phase  $\beta$ -NiAl de type B2 est la phase constituant les aluminures de diffusion. La connaissance des mécanismes de diffusion dans cette phase est importante puisque les transformations de phases et la détérioration du matériau sont étroitement liées aux transports atomiques à haute température dans cette phase et donc aux défauts ponctuels. La phase  $\beta$  a un large domaine de concentration autour de la composition stœchiométrique et cette structure ordonnée est stable jusqu'à la température de fusion  $1638^{\circ}C$  (Figure I- 2). Il existe deux types de défauts dans NiAl : les défauts structuraux et les défauts thermiquement activés. Les défauts structuraux permettent d'accommoder l'écart à la stœchiométrie. Les travaux de Bradley et Taylor en 1937 [81] ont montré que dans les alliages riches en nickel, les atomes de nickel en excès occupent les sites du sous-réseau d'aluminium, provoquant la formation de défauts d'antistructure  $Ni_{Al}$ . Alors que dans les alliages riches en aluminium, des lacunes  $V_{Ni}$  sont créées sur les sites de nickel. Cependant des travaux plus récents [82, 83], ont montré l'existence de lacunes  $V_{Al}$  et de défauts d'antistructure  $Al_{Ni}$  dans les alliages NiAl à composition stœchiométrique, dans le domaine riche en aluminium, et le domaine riche en nickel. Les défauts thermiquement activés ne peuvent être quelconques, leur introduction doit respecter la distribution des atomes, pour une composition donnée. Ceux-ci peuvent donc être :

- Une lacune de nickel plus une lacune d'aluminium :  $V_{Ni} + V_{Al}$
- Un atome de nickel en antisite et un atome de Al en antisite :  $Ni_{Al} + Al_{Ni}$
- Deux lacunes de nickel et un atome de Ni en antisite :  $2V_{Ni} + Ni_{Al}$  (défaut triple)
- Deux lacunes d'aluminium et un atome d'aluminium en antisite :  $2V_{Al} + Al_{Ni}$  (défaut triple)

Différents mécanismes gouvernent la diffusion dans NiAl, chacun d'eux dépend de la température et de la composition. A haute température ( $>1273^{\circ}C$ ), la diffusion du nickel dans les domaines riches en aluminium, stœchiométrique ou légèrement riche en nickel, ainsi que

l'interdiffusion sont dominées par un mécanisme « défauts triples » [84-86], c'est à dire une migration qui met en jeu des sauts de la lacune entre sites premiers voisins pour Ni et entre sites seconds voisins pour Al. Les défauts nécessaires à ce mécanisme sont deux lacunes  $V_{Ni}$  et un défaut d'antistructure  $Ni_{Al}$ , soit un défaut triple. Dans le domaine plus riche en nickel ( $\%Ni > 55\%at$ ), les coefficients de diffusion augmentent fortement avec la teneur en nickel, traduisant la contribution d'un mécanisme par « pont antistructure », en plus du mécanisme « défauts triples » [84, 85]. La diffusion de l'aluminium serait, quant à elle, gouvernée par les bilacunes et les défauts triples dans le domaine riche en nickel et stœchiométrique [86].

### I.3.2 Diffusion du platine dans NiAl

Dans NiAl, les atomes de platine se substituent aux atomes de nickel sur le sous réseau de nickel [87, 88], on pourrait donc s'attendre à ce que la diffusion du platine soit similaire à celle du nickel. Minamino *et al.* [87] ont étudié la diffusion du platine dans NiAl de type B2 entre 1100°C et 1400°C. Ils ont trouvé que les coefficients de diffusion du platine sont faibles près de la composition stœchiométrique alors qu'ils augmentent dès que l'on s'éloigne de la stœchiométrie. Les mécanismes de diffusion qu'ils suggèrent sont les suivants :

- Composition stœchiométrique : le mécanisme est principalement un mécanisme par défauts triples.
- Dans le domaine riche en nickel : les atomes de platine diffusent par un mécanisme pont antistructure.

Dans le domaine riche en aluminium : le platine diffuse par sauts vers les plus proches voisins, principalement sur les lacunes de nickel  $V_{Ni}$ .

### I.3.3 Données de diffusion

Les coefficients de diffusion de l'aluminium ( $D_{Al}$ ), dans toutes les phases présentes ( $\beta$ -NiAl,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\gamma$ ), disponibles dans la littérature, sont rassemblés dans un diagramme d'Arrhenius (figure **Figure I- 10**). De même, les coefficients de diffusion du platine dans  $\beta$ -NiAl à différentes compositions et du nickel dans  $\beta$ -NiAl,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\gamma$  sont regroupés **Figure I- 11** et **Figure I- 12**.

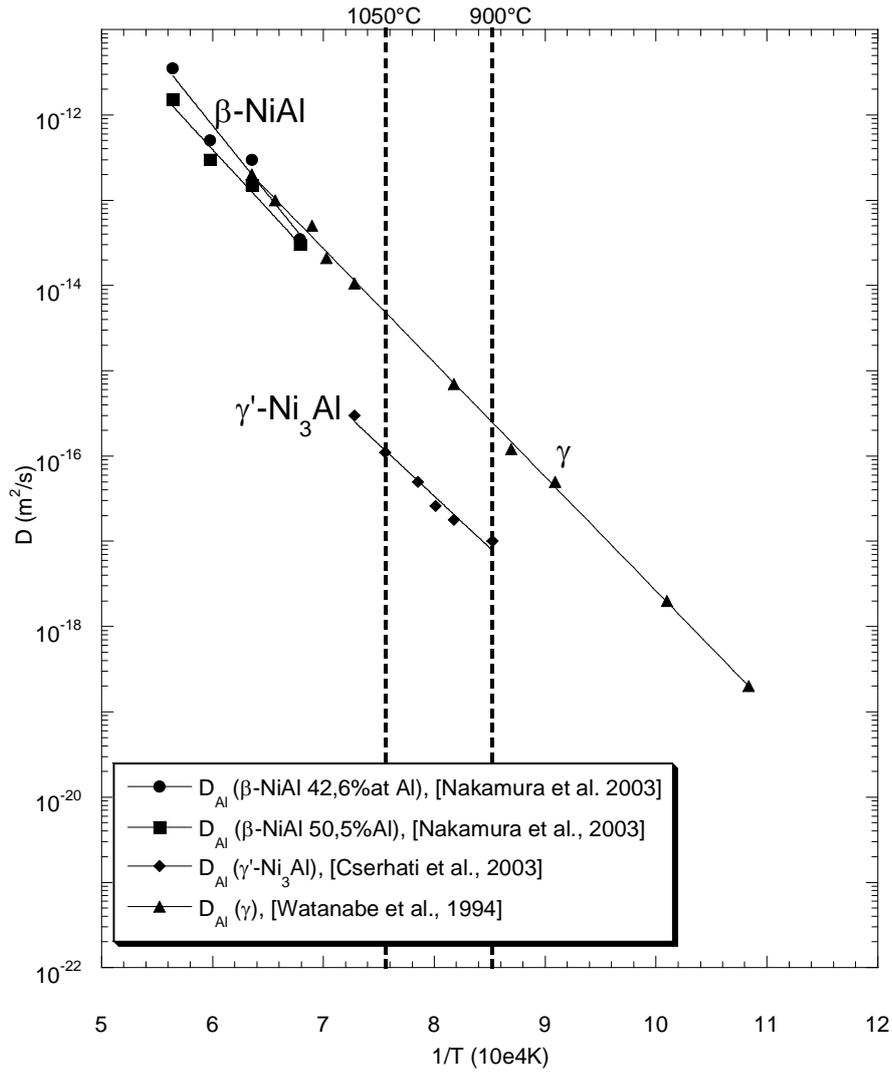
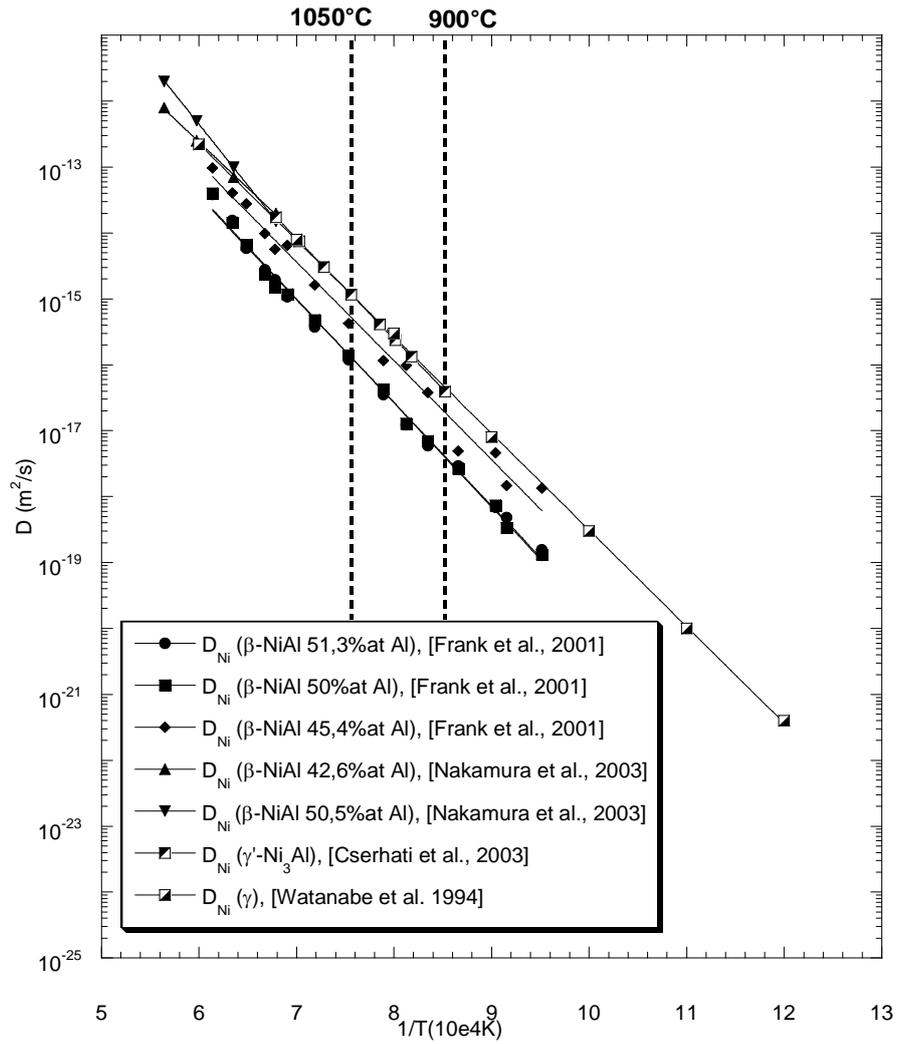


Figure I- 10 : Coefficients de diffusion de Al dans  $\beta\text{-NiAl}$  à 42,6%at. (●) Al et 50,5%at. Al(■) [86], dans  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ (◆) [89] et dans  $\gamma$  (▲) [90].



**Figure I- 11 :** Coefficients de diffusion de Ni dans  $\beta$ -NiAl à 51,3%at. Al ( $\bullet$ ), 50%at. Al ( $\blacksquare$ ) et 45, 4%at. Al ( $\blacklozenge$ ) [84], à 42,6%at. Al ( $\blacktriangle$ ) et 50,5%at. Al ( $\blacktriangledown$ ) [86], dans  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al ( $\square$ ) [89], dans  $\gamma$  ( $\blacksquare$ ) [90].

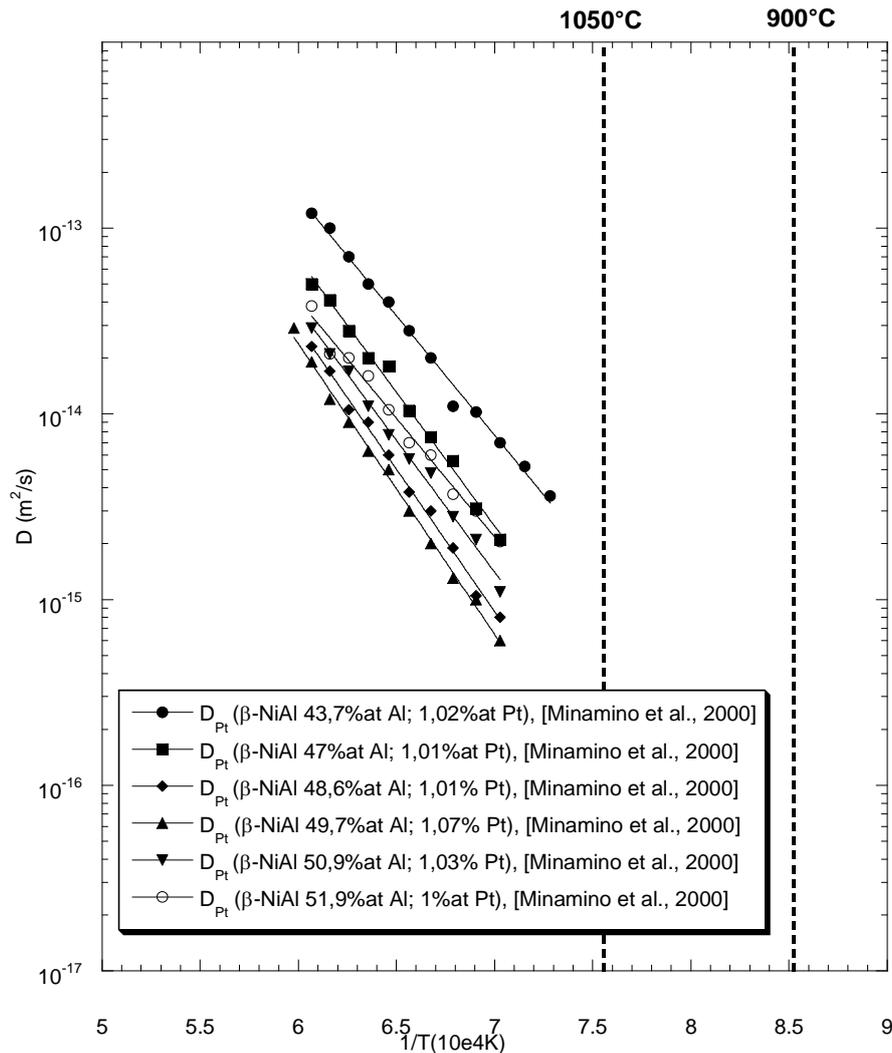


Figure I- 12 : Coefficients de diffusion de Pt dans  $\beta$ -NiAl à différentes compositions [87].

L'aluminium diffuse plus vite dans  $\beta$ -NiAl et  $\gamma$  que dans  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (Figure I- 10). De plus les coefficients de diffusion du nickel, du platine et de l'aluminium dans  $\beta$ -NiAl, dépendent des teneurs en aluminium (ou nickel) de cette phase (Figure I- 3, Figure I- 10, Figure I- 11, Figure I- 12). Seule la fréquence de sauts est différente, l'énergie d'activation apparente est identique quelle que soit la phase dans laquelle les trois éléments diffusent. Au cours d'un maintien à haute température, la phase  $\beta$ -NiAl s'appauvrit en aluminium et les transformations de phases  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al  $\rightarrow$   $\gamma$  ou  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$   $\gamma$  (dans le cas du MCrAlY) ont lieu dans le revêtement. Pour modéliser la diffusion de l'aluminium, il faudra donc tenir compte des changements de coefficients de diffusion, liés aux changements de composition et aux transformations de phases, au cours du temps. Une étude récente [88] a de plus montré que le coefficient d'interdiffusion  $\tilde{D}_{AlAl}^{Ni}$  augmente lorsque la concentration en platine augmente.

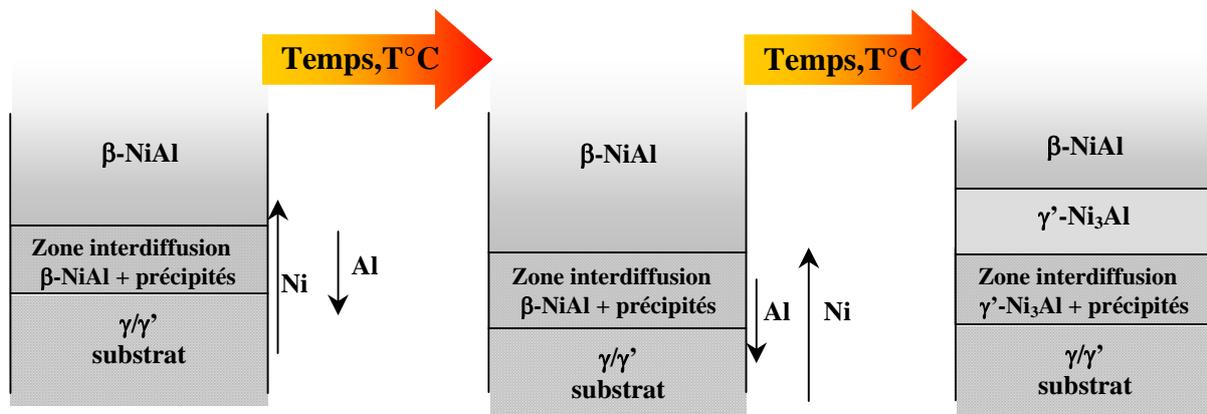
#### 1.4 Interdiffusion entre revêtement et superalliage

Le revêtement et le substrat ont des compositions chimiques différentes. Ceci donne naissance à des gradients de potentiels chimiques à l'interface revêtement/substrat, qui vont provoquer

l'interdiffusion des éléments. Ce phénomène se manifeste dès l'élaboration du revêtement avec la formation, lors du dernier traitement thermique, d'une zone d'interdiffusion dont l'épaisseur dépend du couple revêtement/substrat [91] et du traitement thermique [92]. Cet effet est d'autant plus important que la température est élevée [65] et se manifeste donc lors d'un maintien à haute température. L'interdiffusion peut être minimisée en prenant soin de sélectionner des revêtements ayant une composition proche de celle du substrat. Ceci est possible dans le cas des revêtements MCrAlY mais impossible pour les aluminures de diffusion (*cf.* paragraphes I.2.1 et I.2.3).

#### I.4.1 Interdiffusion entre un revêtement d'aluminium de diffusion et un superalliage à base de Ni

Lors d'un maintien à haute température, l'aluminium contenu dans le revêtement diffuse vers le substrat et le nickel diffuse du substrat vers le revêtement ainsi que les éléments d'alliages tels que Ti, Cr, Co, Mo, W, Ta ou Re. Donc le substrat, près de l'interface revêtement/substrat, s'enrichit en aluminium et s'appauvrit en nickel. Dans le cas d'un aluminure modifié au platine, le platine diffuse vers le substrat [65, 66, 93]. La matrice composée des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se transforme dans un premier temps en  $\beta$ -NiAl, augmentant ainsi l'épaisseur apparente du revêtement. Puis, après un maintien prolongé à haute température, comme le nickel continue de diffuser depuis le substrat, la phase  $\beta$ -NiAl se transforme en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Les évolutions microstructurales provoquées par l'interdiffusion sont schématisées à la **Figure I- 13**.

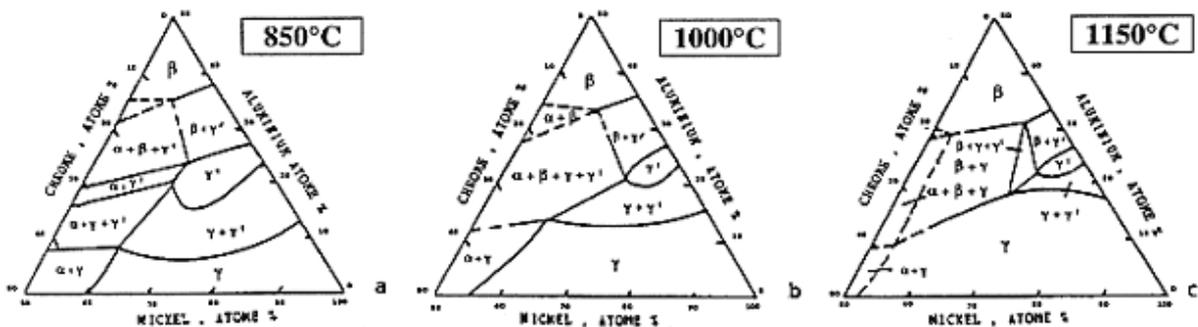


**Figure I- 13** : Evolutions microstructurales d'un revêtement aluminure de diffusion près de l'interface revêtement/substrat

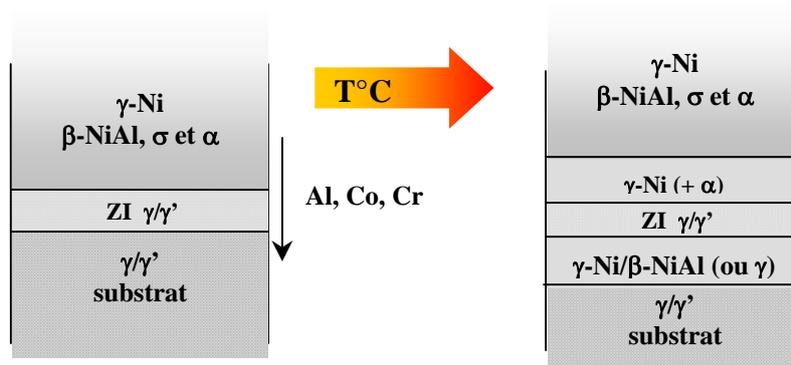
Des éléments tels que le rhénium ou le chrome, très peu solubles dans cette phase  $\gamma'$  (*cf.* paragraphe I.5.3.3b), peuvent alors précipiter et former des phases TCP (Topologically Closed Package) en forme d'aiguilles [12]. Les phases TCP diminuent les propriétés mécaniques du substrat puisqu'elles peuvent être des sites d'initiation et des chemins de propagation des fissures. Les éléments d'alliage qui diffusent vers le revêtement peuvent atteindre la surface et ainsi perturber la formation d'une couche d'alumine protectrice et diminuer son adhérence. C'est le cas notamment du titane, qui diffuse rapidement vers la surface où il forme du TiO<sub>2</sub> au-dessus de la couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [65], et provoque la fissuration de la couche d'oxyde [94, 95].

### 1.4.2 Interdiffusion entre un revêtement NiCoCrAlYT<sub>a</sub> et un superalliage à base de Ni

Les revêtements NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, sont généralement composés d'une matrice  $\gamma$ , et de dispersions de phases  $\beta$ -NiAl,  $\sigma$ -(Ni,Co)Cr et  $\alpha$ -Cr (**Figure I- 14**). Lors d'un maintien à haute température, les éléments Al, Co et Cr du revêtement diffusent vers le substrat. La diffusion de ces éléments provoque la formation d'une zone monophasée  $\gamma$  au-dessus de l'interface d'origine (repérable par la présence d'alumine de sablage) dans laquelle des précipités riches en chrome peuvent être observés [76, 79, 91]. Le substrat sous cette interface originale, est composé initialement des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. La diffusion de Al, Cr et Co depuis le revêtement provoque la transformation de la microstructure  $\gamma/\gamma'$  en  $\gamma/\beta$  dans le cas d'un revêtement riche en cobalt, et en  $\gamma$  dans le cas d'un revêtement avec une teneur plus faible en cobalt [76]. Ainsi, comme cela est décrit à la **Figure I- 15**, l'interdiffusion provoque l'apparition d'une zone de diffusion externe (au-dessus de l'interface d'origine) et une zone de diffusion interne (au-dessous de l'interface d'origine). La structure et l'épaisseur de ces deux zones dépendent du couple revêtement/substrat. Plusieurs études ont montré que l'ajout de rhénium dans les revêtements NiCoCrAlY réduit l'épaisseur de la zone d'interdiffusion [76, 79, 96]. Cet effet a été attribué à la formation d'une couche continue de précipités  $\alpha$  riches en chrome et rhénium au niveau de l'interface d'origine [76, 79], qui pourrait ralentir la diffusion des éléments [79].



**Figure I- 14** : Sections isothermes à 850°C, 1000°C et 1150°C du système Ni-Cr-Al cité par [97].



**Figure I- 15** : Evolution microstructurale d'un revêtement NiCoCrAlY près de l'interface revêtement/substrat.

La formation de pores à l'interface revêtement/substrat a aussi été observée pour des températures supérieures à 950°C [79, 92]. La formation de ces pores est attribuée à la diffusion rapide de Al entre le revêtement et le substrat. Ce phénomène dépend de la température, de la durée de traitement et de la composition du substrat et du revêtement.

Ainsi, l'interdiffusion entre les revêtements aluminiformeurs (aluminiums et MCrAlY) et les superalliages à base de nickel provoque l'apparition d'une zone appauvrie en aluminium au niveau de l'interface revêtement/substrat. L'épaisseur de cette zone dépend des compositions du revêtement et du superalliage, de la température et de la durée de traitement.

## 1.5 L'oxydation haute température

En plus de l'interdiffusion, l'oxydation haute température est l'autre mode de détérioration auquel nous nous sommes intéressés au cours de ce travail de thèse. La résistance à l'oxydation dépend en partie de l'interdiffusion, puisqu'elle dépend de la composition chimique du revêtement et éventuellement de sa microstructure. Dans certaines circonstances, la couche d'oxyde qui se forme sert de protection. C'est le cas des revêtements aluminiformeurs, utilisés pour protéger les aubes de turbines à gaz. Une protection efficace est généralement associée à un oxyde qui croît lentement grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion. Ce qui conduit à une cinétique de croissance décrite par une loi de vitesse parabolique [98] :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t$$

Où  $\Delta m$  est le gain de masse,  $S$  la surface,  $t$  le temps et  $k_p$  la constante de vitesse parabolique. Cette loi parabolique a été complétée en tenant compte de la présence du régime transitoire, qui est observé pour la plupart des métaux, et des processus interfaciaux [99, 100] :

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2$$

Où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes dont l'expression dépend des conditions initiales (à partir desquelles le régime est parabolique) et de la nature protectrice ou non du premier oxyde formé. Seule la constante  $C$  est indépendante du régime transitoire et des processus interfaciaux et est toujours égale à l'inverse de la constante de vitesse parabolique  $k_p$  :  $C = \frac{1}{k_p}$

La croissance de l'oxyde se fait soit par diffusion d'un cation métallique vers l'extérieur, à travers l'oxyde, qui réagit avec l'oxygène à l'interface oxyde/gaz, on parle alors de **croissance cationique** ; soit par diffusion d'un anion d'oxygène vers l'intérieur, à travers l'oxyde, qui réagit avec le métal à l'interface métal/oxyde, on parle de **croissance anionique** ; soit par une combinaison des deux processus.

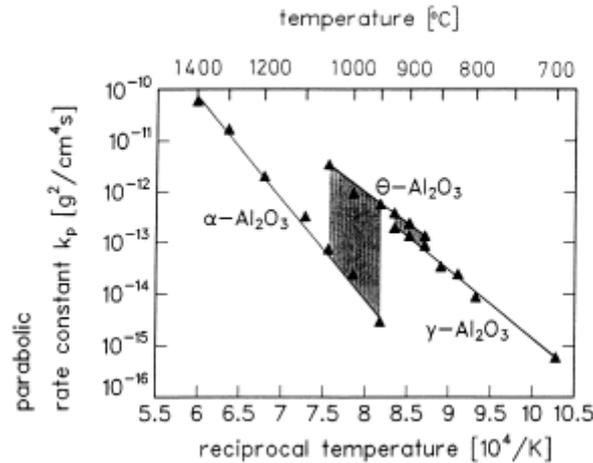
### 1.5.1 Oxydation haute température de $\beta$ -NiAl

$\beta$ -NiAl est la phase principale constituant les revêtements aluminiformeurs de diffusion. Au cours d'un maintien à haute température, grâce à sa forte teneur en Al, la phase  $\beta$ -NiAl forme uniquement l'oxyde protecteur  $Al_2O_3$  [101].

### I.5.1.1 Croissance de la couche d'oxyde protectrice

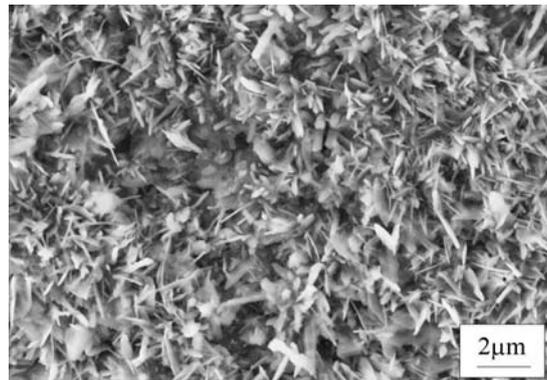
Au cours des premiers stades de l'oxydation de  $\beta$ -NiAl (oxydation transitoire), des oxydes métastables ou alumines de transition,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [102-105],  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [103, 105] et  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [103-105] se forment. La formation de spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  a aussi été observée par Doychak *et al.* [103] pour des oxydations courtes à 800°C. Les caractéristiques les plus notables des alumines de transition sont :

- Une vitesse de croissance plus rapide que celle de l'alumine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [104, 106, 107]. Les constantes de vitesse de formation des alumines observées sur NiAl sont reportées dans un diagramme d'Arrhenius (**Figure I- 16**)



**Figure I- 16** : Diagramme d'Arrhenius  $\log k_p = f(1/T)$  pour l'oxydation de NiAl. Les régions hachurées indiquent le domaine de transformation de l'alumine [107].

- Une morphologie inhabituelle, souvent en forme de longs filaments ou de plaquettes fines, indiquant une croissance cationique [108] (**Figure I- 17**)

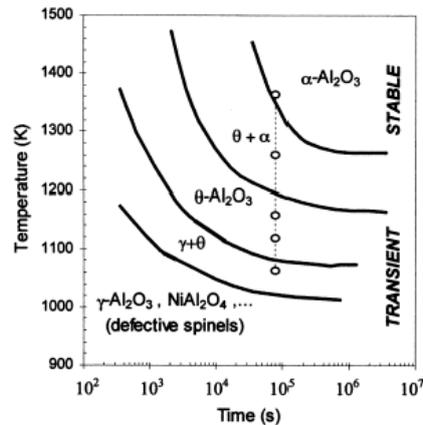


**Figure I- 17** : Oxyde transitoire en forme de plaquettes. Image MEB en mode électrons secondaires de la surface d'un revêtement aluminure modifié au Pt sur superalliage à base de Ni, oxydé 100h à 900°C sous air.

- Une relation épitaxiale que, selon certains auteurs [103, 105], on ne retrouve pas avec l'alumine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En prolongeant l'oxydation, ces alumines de transition se transforment, de façon irréversible, en alumine stable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Des études [109] ont montré que la germination de l'alumine stable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a lieu à l'interface métal/oxyde de transition, où elle stoppe la croissance des alumines métastables et initie leur transformation [105]. La séquence des transformations qui

ont lieu est reportée dans le diagramme de la **Figure I- 18**, qui reprend des données de la littérature [103, 106, 110-114].



**Figure I- 18** : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation haute température de  $\beta$ -NiAl. Limites des différents domaines des oxydes formés[115].

Dès que la première couche d'alumine  $\alpha$  est formée, la poursuite de la croissance de l'oxyde (régime stationnaire) est contrôlée par le transport des espèces à travers cette couche d'oxyde. Le mécanisme de croissance de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été le sujet de nombreuses controverses. On ne peut pas a priori certifier que la croissance de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se fait par diffusion de l'oxygène vers le métal (à travers les joints de grains de l'oxyde) ou par transport de Al vers la surface à travers l'oxyde. Au milieu des années 80, nombreux auteurs ont étudié le mécanisme de croissance de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur NiAl [71, 111, 113, 116]. Ces études ont mis en évidence des erreurs dans les premiers travaux effectués avec  $^{18}\text{O}$ , qui concluaient à tort que  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se formait par croissance anionique car les marqueurs restaient toujours à la surface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [102]. Schumann *et al.* [109] reportent une croissance anionique de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur NiAl à 1200°C alors que Young *et al.* [113] suggèrent une croissance dominée par la diffusion de l'aluminium vers l'extérieur sur  $\beta$ -NiAl à 1150°C. Un mécanisme de transport mixte, combinant le transport de l'aluminium vers l'extérieur et de l'oxygène vers l'intérieur est aussi reporté à 1200°C par Pint *et al.* [117] et à 1070°C par Jedlinski *et al.* [118]. Le mode de croissance, cationique ou anionique, dépend aussi de la composition de l'alliage [119].

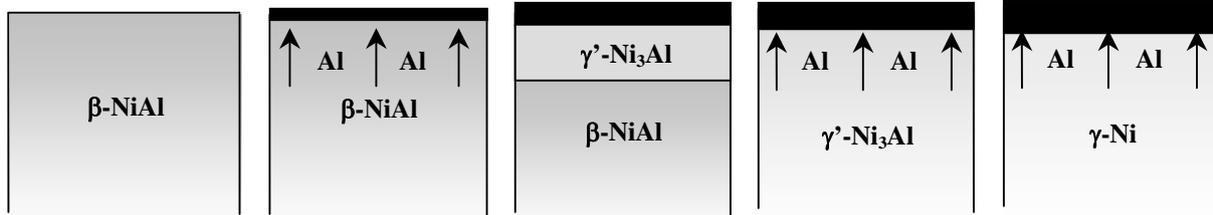
Une des raisons pouvant expliquer ces résultats contradictoires, peut être l'effet de la taille de grains. Puisque  $\text{O}^{2-}$  se déplace dans les joints de grains, et  $\text{Al}^{3+}$  à travers les grains, un oxyde à gros grains sera dominé par une croissance cationique, alors qu'un oxyde à petits grains sera caractéristique d'une croissance anionique. De plus, une forte corrélation existe entre la rugosité de surface et la taille des grains de l'oxyde [120]. Une préparation de surface différente peut donc expliquer la divergence des résultats.

Le mode de croissance dépend aussi des impuretés (effet de dopage) puisque l'alumine est un oxyde extrinsèque, pour qui la nature des défauts (cationique ou anionique) dépend de la nature et la quantité des impuretés.

### I.5.1.2 Déstabilisation de la phase $\beta$ -NiAl

A cause de la consommation de l'aluminium pour former la couche d'oxyde, la phase  $\beta$ -NiAl s'appauvrit peu à peu en aluminium. Dans le cas d'un revêtement déposé sur un superalliage à base de nickel, à cet appauvrissement en aluminium dû à l'oxydation, va venir s'ajouter un appauvrissement dû à la diffusion de l'aluminium vers le substrat et un enrichissement en nickel dû à la diffusion de Ni depuis le substrat. Comme le prévoit le diagramme de phases Ni-Al (**Figure I- 2**), l'appauvrissement en aluminium et l'enrichissement en nickel va

provoquer la transformation de la phase  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. De la même façon, après une oxydation prolongée, la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se transforme en  $\gamma$ . L'évolution microstructurale due à l'oxydation est schématisée à la **Figure I- 19**. La nature de la couche d'oxyde va dépendre des phases présentes dans le revêtement près de la surface et donc de son évolution microstructurale.



**Figure I- 19** : Evolutions microstructurales d'un revêtement aluminure de diffusion près de l'interface métal/oxyde.

### a - Oxydation de la phase $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al

La teneur en aluminium dans le revêtement peut être en dessous de la teneur nécessaire (35% at. selon Tortorelli *et al.* [121]) pour former exclusivement au cours de l'oxydation transitoire, une couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [101]. Lorsque la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se forme, à la place d'alumines de transition, des oxydes riches en nickel se forment [121]. Il s'agit essentiellement de NiO et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la phase spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> étant majoritaire pour des expositions longues à température élevée [122-124]. Doychak *et al.* [125] ont reporté la formation à 1200°C d'une couche interne  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à grains colonnaires, avec des vides entre la couche d'alumine et l'oxyde de surface riche en Ni. A 900°C, la couche interne est une alumine de transition du type  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [124]. Lorsque la couche continue de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est formée, le régime stationnaire de l'oxydation de Ni<sub>3</sub>Al est caractérisé par des vitesses de croissance et des mécanismes de transport identiques à ceux observés pour NiAl [121]. Lorsque la teneur en Al, près de l'interface métal/oxyde, est en dessous de la teneur critique nécessaire pour former Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'oxydation interne de l'aluminium et la formation de NiO peuvent être observées [18].

### b - Oxydation de $\gamma$

Lorsque la phase  $\gamma$  contient une faible quantité d'aluminium (domaine à gauche de la ligne en pointillés sur le diagramme de phases Ni-Al **Figure I- 20**), les oxydes formés sont NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou NiO [101, 126]. La nature de l'oxyde formé dépend de la température, les oxydes riches en aluminium se formant aux températures les plus élevées. Lorsque la teneur en aluminium est très faible ou nulle (domaine à droite de la ligne en pointillés rouge **Figure I- 20**), l'oxyde formé est NiO. Lorsque l'activité de l'aluminium est trop basse pour permettre la formation d'une couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en surface, il peut aussi y avoir oxydation interne de Al [127-131]. Ainsi, lorsque le revêtement devient monophasé  $\gamma$ , il y a formation d'oxydes moins protecteurs : NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> puis NiO et parfois oxydation interne.

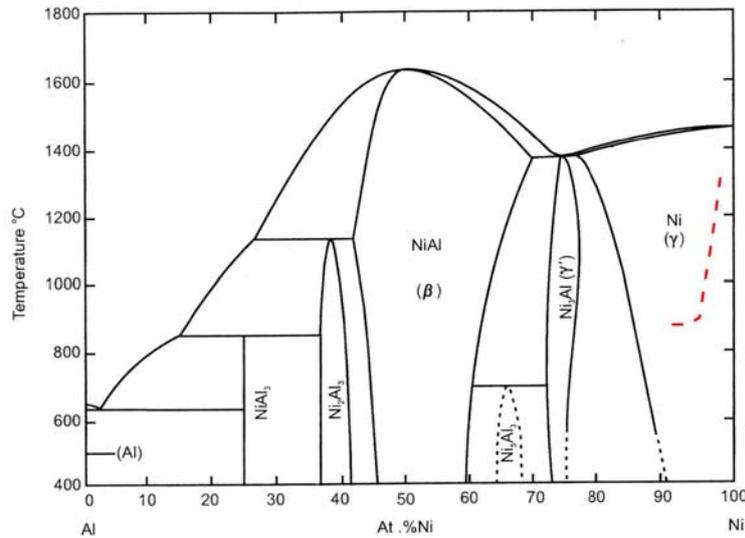


Figure I- 20 : Diagramme de phases Ni-Al avec les domaines de formation des oxydes d'après [126].

### c - La transformation martensitique

La transformation martensitique est la transformation de la phase  $\beta$ -NiAl de structure B2 en martensite de structure tétragonale faces centrées  $L1_0$  (Figure I- 21). Elle a été observée sur des alliages NiAl ayant une teneur en aluminium inférieure à une valeur critique ( $\sim 37\%$ at.) et lorsque le refroidissement est suffisamment rapide pour éviter la transformation de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, après une exposition à une température supérieure à 1000°C [132]. Cette transformation martensitique a aussi été observée dans des revêtements NiAl simples après un appauvrissement en aluminium dû à l'interdiffusion et à la formation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [133, 134]. Une trempe n'est pas toujours nécessaire pour que la transformation martensitique ait lieu, puisqu'elle a été observée dans des alliages refroidis à l'air [133, 135]. La température de transformation  $M_s$  dépend fortement de la concentration en nickel, elle varie de 200 à 900°C [136, 137]. La transformation martensitique s'accompagne d'un changement de volume [133-135] qui peut contribuer à l'écaillage de la couche d'oxyde lors d'un cyclage thermique et favoriser d'autres modes de dégradation en provoquant l'apparition de fissures ou en augmentant la surface exposée à l'oxydation.

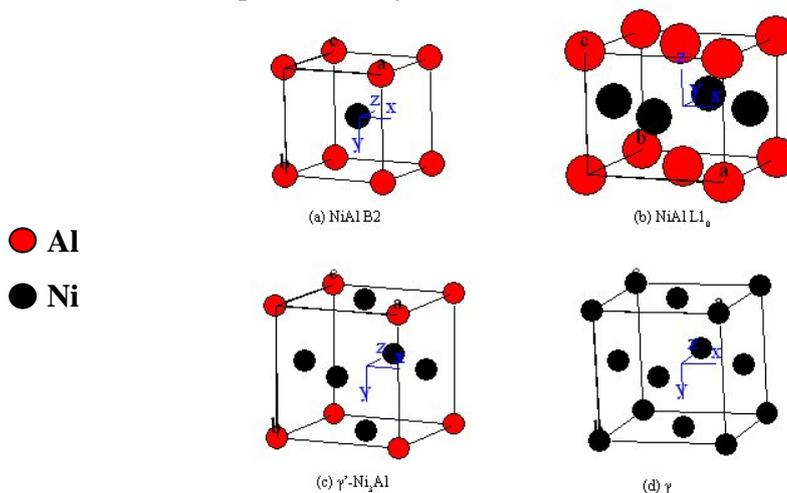
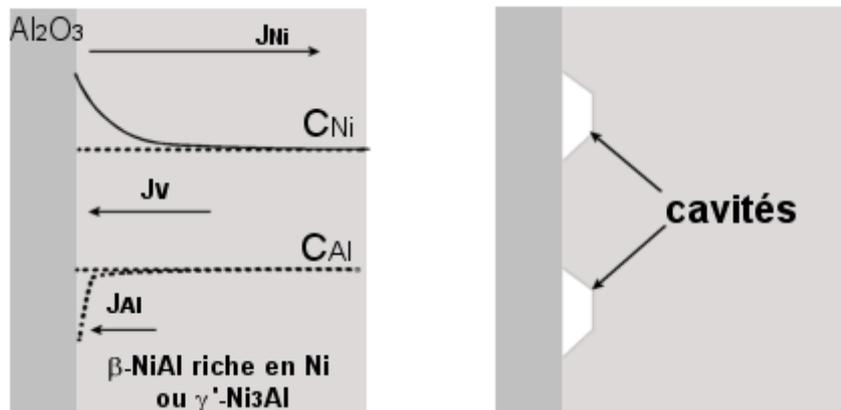


Figure I- 21 : Structures cristallologiques de la martensite et des différentes phases présentes dans le diagramme Ni-Al.

### I.5.1.3 Formation de pores à l'interface métal/oxyde

De nombreuses études ont montré que lors de l'oxydation de  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, des cavités se forment à l'interface métal/oxyde [25, 127, 138-142]. Certains auteurs ont proposé que ces cavités se forment par coalescence de lacunes. Deux hypothèses, faisant appel à des phénomènes de diffusion, sont proposées. Tout d'abord, la consommation de l'aluminium pour former la couche d'alumine provoque l'appauvrissement en aluminium dans l'alliage NiAl se trouvant sous l'oxyde, et donc l'apparition d'un gradient de concentration en aluminium et la diffusion de Al vers la surface. En conséquence, un flux de Ni, opposé à celui de Al apparaît. Le coefficient de diffusion de Ni dans  $\beta$ -NiAl est plus grand que celui de Al et augmente rapidement quand la teneur en Al diminue [19]. Un flux de lacunes vers l'interface métal/oxyde apparaît donc, les lacunes coalescent et forment des cavités à l'interface métal/oxyde comme cela est schématisé à la **Figure I- 22** [102, 122]. Une autre source de lacunes est possible si la croissance de l'oxyde est cationique, pour chaque atome d'aluminium consommé il y a formation d'une lacune d'aluminium  $V_{Al}$ . On parle alors d'injection de lacunes à l'interface métal/oxyde et la coalescence de ces lacunes peut former des cavités [143]. La présence de ces cavités réduit l'adhérence de l'oxyde et leur formation est d'autant plus importante que le coefficient de diffusion du nickel est élevé et que la teneur en aluminium est faible, c'est à dire pour des alliages NiAl riches en nickel [138].



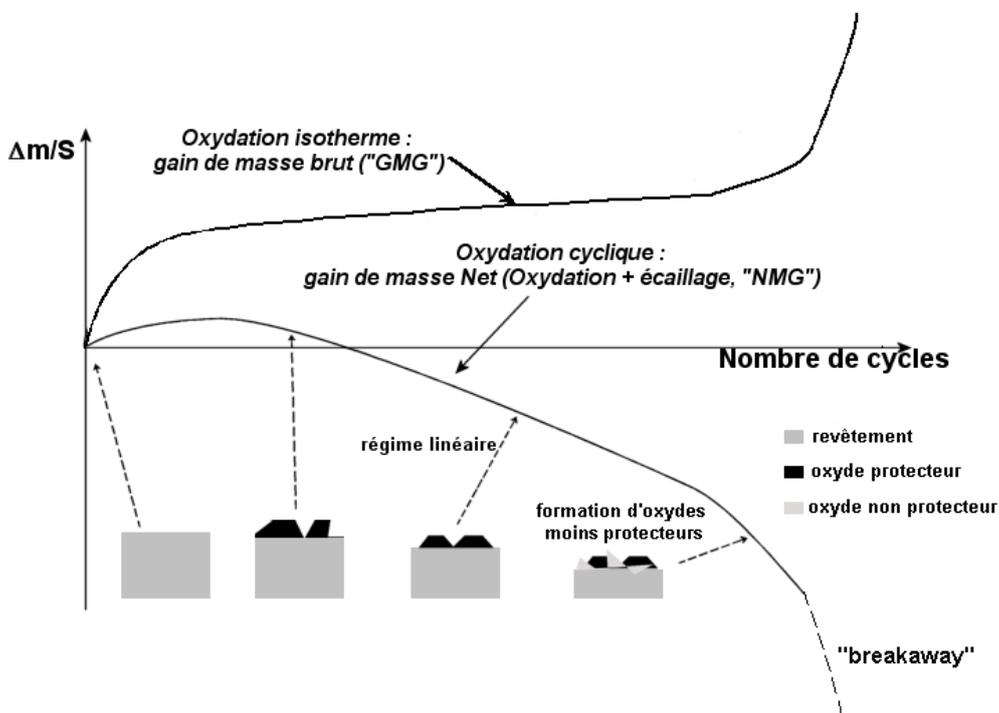
**Figure I- 22** : Schéma expliquant la formation de cavités à l'interface métal/oxyde [122].

De nombreuses études ont montré que le soufre, présent comme impureté dans les alliages, pouvait favoriser la formation des cavités à l'interface métal/oxyde [144, 145]. Même une faible concentration de soufre dans NiAl peut provoquer sa ségrégation à la surface des cavités et fissures déjà présentes à l'interface métal/oxyde. Cette ségrégation du soufre diminuerait fortement l'énergie de surface des cavités et accélérerait ainsi leur croissance, conduisant à la formation de pores plus profonds [104, 107, 140, 142]. Malgré la présence de ces cavités, l'oxyde continue de croître [102, 138, 140]. Plusieurs calculs et expériences [140, 146] ont montré que l'aluminium pouvait être transporté en phase vapeur, la quantité d'aluminium s'évaporant de la surface des cavités étant suffisantes pour former l'oxyde. D'après Grabke [146], l'apport de Al en phase vapeur est possible à 1200°C, mais à 900°C les vitesses d'évaporation de l'aluminium pour NiAl en composition stœchiométrique ou avec du nickel en excès, sont toujours inférieures aux vitesses de consommation en aluminium par oxydation. Ce paramètre devient alors limitant et la couche d'oxyde au-dessus des cavités est moins épaisse. Seul l'alliage avec un excès d'aluminium peut avoir des vitesses d'évaporation suffisantes. Notons enfin que Oquab *et al.* [55] ont montré, grâce à des observations sur NiPdAl en ESEM (MEB environnemental), que les cavités interfaciales se formaient dès les

premiers instants de l'oxydation. Ce qui corrobore le lien entre formation des cavités et formation rapide des alumines de transition.

## 1.5.2 L'oxydation cyclique

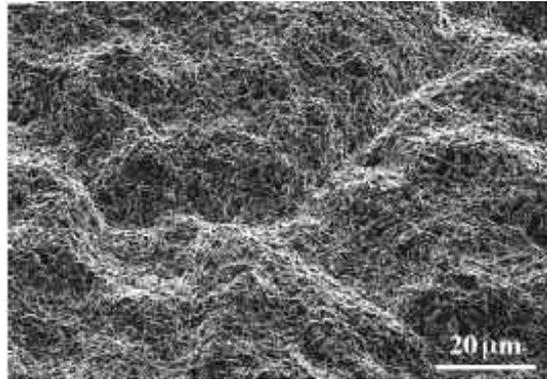
Les cycles thermiques provoquent l'écaillage de la couche d'oxyde. L'écaillage résulte de la combinaison de différents phénomènes. Tout d'abord, d'une mauvaise adhérence de l'oxyde, due, par exemple, à la présence de soufre ou de cavités à l'interface métal/oxyde. Puis, des contraintes de croissance qui apparaissent lors de la formation de la couche d'oxyde pendant le maintien à haute température. Et enfin, à des contraintes d'origine thermique lors du refroidissement, liées à la différence de coefficients d'expansion thermique entre l'oxyde et le revêtement ( $\alpha_{rev} > \alpha_{ox}$ ) [147]. Habituellement l'oxyde est en compression, le revêtement en tension. L'écaillage conduit à une consommation en aluminium plus rapide du fait de la réoxydation du revêtement mis à nu par l'écaillage. Cette succession d'écaillage/ réoxydation accélère la détérioration du revêtement en appauvrissant en aluminium la phase  $\beta$ -NiAl constituant le revêtement. La formation d'oxydes moins protecteurs survient donc plus rapidement. La forme globale de la courbe (**Figure I- 23**) est due à une compétition entre prise de masse due à l'oxydation et perte de masse due à l'écaillage. Pour les FeCrAl, le « breakaway » (fin de vie du système) est marqué par une prise de masse rapide, due à la formation de l'oxyde FeO [148-150]. Dans le cas des alliages aluminifères à base de nickel, nous n'avons pas connaissance d'une telle observation, mais le « breakaway » serait plutôt marqué par l'accélération de la perte de masse comme cela est représenté en pointillé **Figure I- 23**.



**Figure I- 23 :** Evolution de la prise de masse au cours d'une oxydation cyclique, formation d'oxydes moins protecteurs après successions d'oxydation/écaillage.

En plus de l'appauvrissement en Al, un autre mécanisme de dégradation est observé lors de l'oxydation cyclique. Il s'agit d'un effet thermo-mécanique qui est appelé « **rumpling** » ou plissage [36, 151, 152], dont une illustration est donnée à la **Figure I- 24**. L'intensité du

plissage dépend de la composition du revêtement mais aussi de la méthode utilisée pour le dépôt [152].



**Figure I- 24 :** Observation au MEB du plissage (« rumpling ») de la surface d'un revêtement aluminure de platine déposé sur René N5, après 50 cycles de 1h à 1200°C sous air [153].

Ce type de dégradation a souvent été attribué à la différence de coefficients d'expansion thermique entre le revêtement et le substrat [152] ou aux oxydations et écaillages répétés [36, 151]. Tolpygo *et al.* [153] ont montré que le plissage n'est pas dû aux écaillages et oxydations répétés. En effet, au bout de 50 cycles à 1200°C à l'air, subis par des revêtements  $\beta$ -(Ni,Pt)Al sur René N5, aucun écaillage n'apparaît alors qu'une ondulation de surface est observée. Ils attribuent plutôt le plissage à l'apparition de déformations différentes entre le revêtement et l'oxyde. La relaxation des contraintes de croissance, pourrait être la cause de ces déformations et donc du plissage. Mais dans leur étude, ils ont montré que le plissage est deux fois plus prononcé lorsque les contraintes de croissance sont faibles que lorsqu'elles sont élevées. Ainsi l'hypothèse selon laquelle le plissage est dû à la relaxation des contraintes de croissance, n'est pas vérifiée. Ils constatent également que le plissage n'est pas relié à la variation d'épaisseur de l'oxyde formé. Une autre hypothèse suggère que le plissage soit dû à la différence de coefficients d'expansion thermique entre le revêtement et le superalliage [152]. Dans ce cas, l'étendue du plissage devrait augmenter avec le nombre de cycles et, plus important, l'effet produit par le cycle thermique ne devrait pas dépendre de la durée du cycle. Or Tolpygo *et al.* [153] ont constaté que le temps d'oxydation, plutôt que le nombre de cycles, détermine l'étendue du plissage. Cependant, l'oxydation isotherme ne conduit pas à une surface plissée similaire à celle produite par oxydation. Le plissage paraît donc être la conséquence de la combinaison de l'oxydation et du cyclage. L'étude de l'évolution microstructurale d'un revêtement (Ni,Pt)Al durant l'oxydation isotherme et durant l'oxydation cyclique [153], montre que :

- la morphologie de l'oxyde formé est la même,
- l'oxydation isotherme entraîne la formation de cavités dans le revêtement et un léger plissage,
- l'oxydation cyclique produit un fort plissage mais le revêtement reste dense.

Ces différences de microstructure du revêtement suggèrent que le plissage sans formation de cavités (pour l'oxydation cyclique) et la formation de cavités (pour l'oxydation isotherme) peuvent, en fait, être deux manifestations différentes d'un même processus de diffusion. Tolpygo *et al.* proposent que le plissage et la formation de cavités sont dus à la transformation de la phase  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, qui s'accompagne d'une diminution locale de volume. Dans le cas de l'oxydation cyclique, les contraintes d'origine thermique provoqueraient l'affaissement des pores, entraînant le plissage de la surface. Cette hypothèse ne fait cependant pas l'unanimité. En effet, l'observation de coupes de systèmes oxyde/NiPtAl/superalliage, après oxydation cyclique, montre souvent qu'il n'y a pas de

correspondance spatiale entre l'affaissement de la couche d'oxyde et le lieu de la transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Il faut aussi noter que la transformation martensitique, qui s'accompagne d'un changement de volume important (*cf.* paragraphe I.5.1.2c) peut aussi être responsable de la déformation de la surface au cours d'une oxydation cyclique [134, 135].

### I.5.3 Oxydation haute température des aluminures modifiés au platine

De nombreuses études ont montré que l'addition de platine pouvait nettement améliorer la résistance à l'oxydation des revêtements aluminures de diffusion, dont la phase majoritaire est  $\beta$ -NiAl [20, 22-46, 95, 154, 155]. Récemment, Gleeson *et al.* [66] ont montré que l'ajout de platine a aussi un effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation d'alliages  $\gamma+\gamma'$ . Cependant, les mécanismes par lesquels le platine améliore les performances des aluminures de diffusion sont encore débattus. Les évolutions microstructurales observées lors de l'oxydation d'un revêtement aluminure simple sont identiques pour les aluminures modifiés au platine. La perte en aluminium pour former la couche d'oxyde et par diffusion vers le substrat provoque la transformation de la phase  $\beta$ -NiAl présente initialement en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al puis  $\gamma$ . Mais le temps au bout duquel ces transformations ont lieu est différent pour les deux revêtements. Dans le cas des revêtements aluminures modifiés au platine initialement biphasés PtAl<sub>2</sub>/ $\beta$ -NiAl, il faut rajouter la transformation de la phase PtAl<sub>2</sub> en  $\beta$ -NiAl qui, selon la température, se produit dès les premières heures de maintien à haute température (*cf.* paragraphe I.2.2.2).

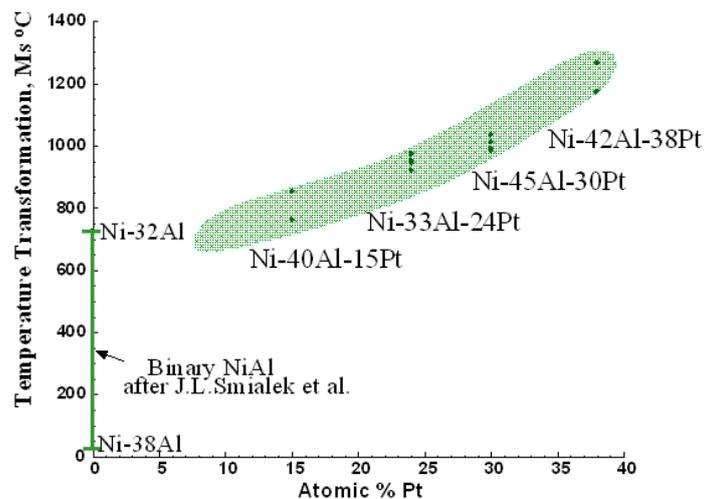
#### I.5.3.1 Effets bénéfiques du Pt

L'effet bénéfique essentiellement observé est l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde [23, 24, 35, 36, 42, 156]. Divers mécanismes ont été proposés pour expliquer cet effet du Pt sur l'adhérence :

- Tout d'abord, certains auteurs ont reporté que le platine diminue les contraintes de croissance de la couche d'oxyde [24],
- D'autres estiment qu'il favorise l'accrochage mécanique de la couche d'oxyde par formation de « chevilles » [23],
- Un autre mécanisme suggère que le platine atténue l'effet néfaste du soufre [35, 36, 42, 46] décrit au paragraphe I.5.1.3. Une étude récente [157], effectuée sur des monocristaux de Ni<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> et Ni<sub>40</sub>Pt<sub>50</sub>Al<sub>10</sub>, dopés avec différents taux de soufre a montré que le Pt diminue la ségrégation du soufre en surface,
- D'autres études ont montré que le platine empêche ou réduit la formation de vides à l'interface métal/oxyde [35, 36, 42, 46, 157, 158]. Cet effet peut être lié à l'effet du platine sur la ségrégation du soufre, puisque ce dernier augmente la formation de cavités. D'autres études suggèrent que le platine augmente la diffusion de Al [88, 159] et par conséquent diminue le flux de lacunes du métal vers la surface et donc inhibe le mécanisme décrit au paragraphe I.5.1.3.
- Wright *et al.* [158] montrent que 2,5 %at de platine diminue le coefficient d'expansion thermique de la phase  $\beta$ -(Ni,Pt)Al enrichie en Al et donc réduit la différence de coefficients d'expansion thermique entre le revêtement et la couche d'alumine.

Certains auteurs ont aussi reporté un effet du platine sur l'interdiffusion, en ralentissant la diffusion d'éléments réfractaires depuis le substrat vers le revêtement pendant l'oxydation [26, 27, 31, 35, 41, 62], réduisant ainsi la formation d'oxydes néfastes à l'adhérence de la

couche d'oxyde [35], ou la formation de précipités dans la zone d'interdiffusion [27]. Il a aussi été noté que le platine favorise la formation sélective d'une couche d'alumine [26, 30, 31, 64, 158, 160] et accélère sa reformation après écaillage [35]. En revanche certains auteurs avaient proposé que le platine ralentissait la vitesse de formation de la couche d'alumine [30]. Mais cette hypothèse s'est révélée inexacte, puisque au contraire le platine semble augmenter la vitesse de croissance de l'oxyde [35, 157, 158] et ralentir la transformation de l'alumine de transition  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci pourrait favoriser la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde [157]. Enfin le platine aurait un effet sur la stabilité de la phase  $\beta$ -NiAl [35] et retarderait ainsi sa transformation en  $\gamma$ '-Ni<sub>3</sub>Al [30] et donc les détériorations liées au changement de volume, provoqué par la transformation de phase. Mais d'après le diagramme NiPtAl établi par Gleeson *et al.* [66] **Figure I- 7**, l'addition de platine ne semble pas avoir d'effet significatif sur la stabilité thermodynamique de la phase  $\beta$ -NiAl lorsqu'elle s'appauvrit en aluminium. Il est possible que l'effet du platine sur la stabilité de la phase  $\beta$ -NiAl soit lié à l'effet de celui-ci sur la diffusion. En ralentissant, par exemple, la diffusion d'éléments réfractaires, néfastes à la stabilité de la phase  $\beta$ -NiAl comme le tungstène, le tantale ou par l'augmentation du coefficient de diffusion de l'aluminium, permettant de maintenir une teneur en aluminium suffisamment élevée à l'interface revêtement/oxyde. Pour finir, il est intéressant de noter que la transformation martensitique est aussi observée pour les aluminures modifiés au platine [135, 161, 162] et la température de départ de la transformation martensitique,  $M_s$ , semble augmenter avec la teneur en platine [163] (**Figure I- 25**).



**Figure I- 25** : Influence de la teneur en Pt sur la température de transformation martensitique  $M_s$ . [163].

### I.5.3.2 Effet de la teneur en Al

Pour les alliages NiAl, le rapport Ni/Al est important puisqu'il détermine la nature des défauts, l'activité et la diffusivité des éléments. Brumm et Grabke [138] ont aussi observé que la formation de cavités interfaciales dépend fortement de la composition puisque la formation de cavités est réduite dans un alliage NiAl riche en aluminium. Selon Brady *et al.* [18], une étude non publiée de Pint et Wright, sur l'effet de la teneur en Al sur les performances en oxydation cyclique d'alliages NiAl, montre que l'oxyde formé sur un alliage Ni-55%atAl après 100 cycles d'une heure à 1150°C est plus adhérent que celui formé sur un alliage contenant moins de Al. Et ils suggèrent que bien que la croissance et/ou formation de cavités dépendent de la teneur en aluminium, la fraction de cavités formées à 1100-1200°C sur les alliages NiAl, avec une teneur en aluminium comprise entre 47,5 et 52,5 %at., est suffisante pour provoquer l'écaillage. Dans le cas des revêtements aluminures modifiés au platine, la

microstructure dépend entre autres, de la quantité d'aluminium introduite lors de l'étape d'aluminisation. Das *et al.* [20] ont étudié l'effet de la teneur en aluminium sur les performances en oxydation cyclique de revêtements aluminieux modifiés au platine. A partir des courbes gravimétriques, obtenues à 1200°C, ils montrent que la quantité d'aluminium introduite dans le revêtement au cours de l'aluminisation a un effet significatif sur la résistance à l'oxydation cyclique. Mais l'augmentation de la teneur en aluminium au-dessus d'un seuil critique n'apporte pas d'améliorations significatives. A titre d'exemple, 16 et 21 mg.cm<sup>-2</sup> semblent être des teneurs en aluminium au-dessus de ce seuil puisque les revêtements correspondants présentent les mêmes performances à 1200°C. La teneur en aluminium a aussi un effet sur la nature des dommages observés à la surface du revêtement durant l'oxydation. Les revêtements avec une teneur en aluminium au-dessous d'un certain niveau présentent des zones localisées d'oxydation interne. Enfin la teneur en aluminium dans le revêtement aura un effet sur l'évolution de son épaisseur au cours de l'oxydation. Comme cela a été dit au paragraphe I.4.1, la transformation du substrat  $\gamma/\gamma'$  en  $\beta$ -NiAl due à l'interdiffusion au début du maintien à haute température, augmente l'épaisseur apparente du revêtement. Les revêtements plus riches en aluminium favorisent la diffusion du nickel du substrat vers le revêtement et donc un revêtement plus épais au cours des premières heures d'oxydation.

### I.5.3.3 Effet des éléments d'alliage

Dès l'élaboration, des éléments d'alliages à diffusion lente se retrouvent en solution solide ou sous forme de précipités dans le revêtement ou la zone d'interdiffusion. Ces éléments continuent à diffuser du substrat vers le revêtement lors d'un maintien à haute température et vont prendre part à l'oxydation, tout d'abord, en ayant un effet sur la formation de la couche d'oxyde et son adhérence, mais aussi, sur la stabilité des phases qui constituent la matrice du revêtement.

#### **a - Effet sur la croissance, la nature et l'adhérence de la couche d'oxyde**

Des éléments d'alliage diffusent vers l'interface revêtement/oxyde. D'après la théorie de Wagner [164], le gradient de potentiel chimique de ces éléments et celui de l'oxygène, sont à l'origine de leur diffusion à travers la couche d'oxyde. Les cations les plus mobiles se retrouvent à l'interface externe et les moins mobiles à l'interface interne. Ainsi les éléments d'alliages tels que Hf, Y, Ti et Ta peuvent se retrouver dans la couche d'oxyde [165] où ils peuvent former des oxydes stables (HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TaO<sub>2</sub>). De nombreuses études ont montré l'effet bénéfique de l'ajout d'éléments actifs tels que Y, Hf, Zr, Ce et La dans les revêtements aluminieux simples [37, 38, 166-168] ou modifiés au platine [168] sur leur résistance à l'oxydation. Parmi ces éléments actifs, seul l'effet du hafnium sera détaillé dans cette revue bibliographique puisque c'est le seul élément actif présent dans un des superalliages étudiés au cours de ce travail de thèse. L'addition d'**hafnium** améliore l'adhérence de la couche d'oxyde et ralentit sa vitesse de croissance. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer son effet bénéfique [68, 169-171]. Des études MET-EDX ont montré que l'hafnium ségrège aux joints de grain de l'oxyde et à l'interface métal/oxyde [167]. Comme Zr, il inhiberait le transport de l'aluminium, mais la diffusion de l'oxygène à travers les joints de grains persisterait [38]. Une autre étude propose que la présence de particules riches en Hf ou oxyde de Hf dans l'oxyde retarde la propagation des fissures dans l'oxyde [39]. Cependant, plusieurs études ont montré que l'ajout d'autres éléments, notamment le Cr, dans NiAl dopé avec Hf, inhibe son effet bénéfique et accélère même la dégradation du revêtement [37, 38, 41, 172] en augmentant la vitesse de croissance de la

couche d'oxyde. La formation de précipités  $\alpha$ -Cr a même été observée à l'interface métal/oxyde sur des alliages NiAl+Hf+2Cr oxydés pendant 2h à 1200°C [37], les auteurs suggèrent que la taille de ces précipités va croître avec le temps d'oxydation et provoquer l'écaillage prématuré de la couche d'oxyde. Dans les revêtements tels que les aluminures de diffusion, l'effet bénéfique du hafnium sera inhibé par la présence des autres éléments d'alliage. Cependant l'addition de chrome améliore la résistance à la corrosion par les sels fondus d'alliages NiAl et accélère la transformation de la phase métastable  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en alumine stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104]. Il s'agira donc de trouver un bon compromis pour la teneur en chrome vis à vis de ces deux effets antagonistes.

Le **titane** diffuse très vite vers la surface et s'incorpore dans la couche d'oxyde où il forme des oxydes de titane tels que TiO<sub>2</sub> [65, 95]. De même des oxydes riches en **tantale** peuvent se former [95]. La présence d'oxyde de titane et de particules riches en tantale dans la couche d'oxyde accélérerait sa croissance [38]. Ils peuvent aussi augmenter les contraintes dans la couche d'oxyde, faciliter sa fissuration et donc son écaillage pendant une oxydation cyclique [173].

### **b - Effet sur la stabilité des phases**

A haute température, la phase  $\beta$ -NiAl se transforme en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\gamma$ . Or les éléments d'alliage, selon leur nature, vont avoir un effet sur la stabilité relative de ces phases. Cet effet est fortement connecté à la solubilité des éléments d'alliage dans les différentes phases. Ceci a été étudié par Jia *et al.* [174], ils montrent qu'à 1100°C le chrome et le cobalt se répartissent préférentiellement dans la phase  $\beta$ -NiAl lorsque sa teneur en aluminium est faible et donc la stabilisent. Alors que le titane, le tantale, le molybdène et le tungstène stabilisent la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Le rhénium quant à lui a une faible solubilité dans la phase  $\beta$ -NiAl [172] qu'il déstabilise. La phase  $\gamma$  est, elle, plutôt stabilisée par le chrome et le cobalt.

Il faut noter que certains éléments d'alliage tels que Ti, Cr, Mo, Ta et W agissent sur la transformation martensitique  $\beta$ -NiAl  $\rightarrow$  L1<sub>0</sub>, en diminuant la température de transformation martensitique M<sub>s</sub>, alors que l'ajout de cobalt augmente cette même température [135].

La formation des précipités dans le revêtement et la zone d'interdiffusion, est le résultat de l'interdiffusion et de la faible solubilité des éléments formant les précipités dans la matrice du revêtement ou de la zone d'interdiffusion. Initialement le revêtement est constitué de phase  $\beta$ -NiAl, les éléments peu solubles dans cette phase tels que Ti, Ta, W et Mo auront donc tendance à former des précipités. Mais lorsque la phase  $\beta$ -NiAl va se transformer en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, ces éléments étant plus solubles dans cette phase, les précipités vont partiellement se dissoudre selon leur degré de solubilité. De la même façon, dans la zone d'interdiffusion, la nature des précipités, leur formation et leur dissolution vont évoluer avec les changements de phases liés à l'interdiffusion.

## **1.5.4 Oxydation haute température des revêtements NiCoCrAlYTa**

Comme les aluminures de diffusion, lors d'un maintien à haute température, les revêtements MCrAlY forment une couche d'alumine protectrice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formation d'une couche protectrice dépend non seulement de la composition chimique du revêtement (teneur en Al ou Y), mais aussi des conditions d'oxydation, du procédé de fabrication et de la structure du revêtement [175-177]. Pour cette revue bibliographique, nous nous bornerons à la description de l'oxydation des revêtements NiCoCrAlYTa élaborés par projection plasma.

### I.5.4.1 Croissance de la couche d'oxyde

Le processus d'oxydation isotherme des MCrAlY comporte trois étapes :

- Une oxydation transitoire pendant laquelle il y a germination et croissance de tous les oxydes thermodynamiquement stables, susceptibles de se former, tels que NiO, (Ni, Co)(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... La formation d'alumines de transition a aussi été observée lors d'oxydations courtes de revêtements MCrAlY, la transformation en alumine stable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être très rapide [178], mais elle dépend de la température et de l'état de surface[53].
- Un régime stationnaire, régi par une loi parabolique, durant lequel il y a formation d'une couche d'alumine stable et continue  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre les oxydes de transition et le revêtement.
- Une oxydation accélérée ("breakaway") au bout d'un temps d'oxydation très long, résultant de la formation d'oxydes non protecteurs avec une cinétique de croissance rapide, tels que NiO, (Ni,Co)(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou de nitrures internes d'aluminium [179]. Cette étape correspond à la fin de vie du matériau.

Au cours de sa thèse, A. Boudot [97] a étudié l'oxydation d'échantillons massifs de NiCoCrAlYTa élaborés par projection plasma. L'étude d'échantillons massifs permet de déterminer les propriétés intrinsèques du NiCoCrAlYTa. Les oxydes détectés par diffraction des rayons X sont les suivants :

- Après 94h à 900°C sous P<sub>O2</sub>=1atm : la couche est constituée d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'alumine de transition  $\theta$ , et de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Après 37h à 1000°C et 6h à 1100°C sous P<sub>O2</sub>=1atm : la couche d'oxyde est composée d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et d'oxydes mixtes Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et AlTaO<sub>4</sub>. Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> se forme selon la séquence suivante :
 
$$2 M_5Y + 3/2 O_2 \rightarrow Y_2O_3 + 10 M \quad (M= Co, Ni)$$

$$Y_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow 2 AlYO_3$$

$$3 AlYO_3 + Al_2O_3 \rightarrow Y_3Al_5O_{12}$$

L'oxydation à 1100°C, d'un revêtement NiCoCrAlYTa déposé sur un superalliage à base de Ni, conduit à la formation d'une couche d'oxyde selon les étapes suivantes [175] :

- Au bout d'environ 30 minutes, il y a formation d'une couche de NiO
- Puis formation d'une couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface revêtement/oxyde
- Après un temps d'oxydation plus long, la couche d'alumine continue de croître et une réaction entre NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduit à la formation de spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### I.5.4.2 Les transformations de phases, évolution microstructurale

La phase  $\beta$ -NiAl dans les revêtements MCrAlY sert de réservoir en aluminium, assurant ainsi une bonne protection à l'oxydation par la formation d'une couche d'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comme dans le cas des aluminures, la formation de l'alumine et l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat, appauvrissent progressivement la phase  $\beta$ -NiAl en aluminium qui se transforme en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al puis en  $\gamma$ . Ainsi, deux couches appauvries en phase  $\beta$ -NiAl peuvent apparaître dans le revêtement. L'une dite « externe », à l'interface oxyde/revêtement est due à la formation de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'autre, dite « interne », à l'interface revêtement/substrat est due à la diffusion de Al du revêtement vers le substrat. Une augmentation de la teneur en Al permet de limiter cet appauvrissement mais augmente la fragilité du revêtement.

### 1.5.4.3 L'oxydation cyclique

Comme pour les revêtements de diffusion, la couche d'oxyde s'écaille sur les revêtements NiCoCrAlYTa lors d'un cyclage thermique. Cet écaillage résulte des mêmes phénomènes. Cependant l'adhérence de la couche d'oxyde peut être améliorée par l'ajout d'éléments actifs, tels que l'yttrium, ou précieux tels que le rhénium et le platine [75, 77].

### 1.5.4.4 Effet des éléments d'addition Y et Ta

Le tantale, le titane et le carbone forment des carbures (Ta,Ti)C dans le revêtement [175]. Comme pour les revêtements aluminieux de diffusion, le titane, généralement présent dans le superalliage, peut diffuser vers la surface. Son effet est désastreux sur la résistance à l'oxydation lorsqu'il se retrouve dans la couche d'oxyde. Ceci peut être dû à l'incorporation d'ions  $Ti^{4+}$  ou à la formation de  $TiO_2$ . Les cations  $Ti^{4+}$  jouent le rôle de donneurs, augmentent la quantité de lacunes  $V_{Al}'''$  ou d'anions interstitiels  $O_i''$  et par conséquent accélèrent la cinétique d'oxydation de  $Al_2O_3$  [175]. Les précipités de  $TiO_2$  sont certainement à l'origine de la formation de microfissures qui provoquent l'écaillage de la couche d'oxyde.

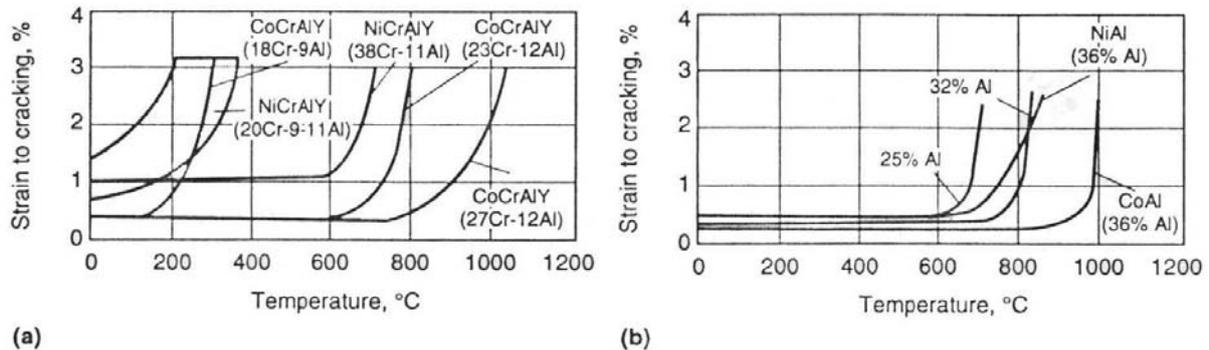
La présence d'yttrium améliore significativement l'adhérence de la couche d'oxyde. Des études ont montré que l'ajout de Y dans un alliage aluminifère entraîne la formation d'une couche d'alumine continue et sans cavités à l'interface [25, 118, 122, 180-184]. Alors que les alliages qui ne sont pas dopés à l'yttrium, forment une couche ondulée avec des vides interfaciaux [25, 68, 118, 122, 180, 181, 184]. De plus l'yttrium favorise la formation d'une couche d'alumine à grains colonnaires avec une taille de grains plus fine que celle des grains équiaxes observés sur les matériaux sans yttrium [181]. Les mécanismes proposés se réfèrent aux points suivants :

- La plasticité de l'oxyde est augmentée par la présence d'yttrium [180] ;
- La couche d'oxyde qui se développe entre le métal et l'oxyde de surface a un coefficient d'expansion thermique intermédiaire entre celui du métal et l'oxyde externe ;
- Une modification du processus de croissance de la couche d'oxyde, conduisant à des contraintes de croissance plus faibles [171] ;
- Le renforcement des liaisons chimiques à l'interface métal/oxyde ;
- Les atomes d'éléments actifs agissent comme des puits de lacunes et éliminent les porosités interfaciales [180] ;
- La formation de « chevilles » à l'interface, aidant l'ancrage mécanique de la couche d'oxyde [68] ;
- Le piégeage du soufre et donc l'inhibition de la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde [185-188].

## 1.6 Comparaison aluminieux modifiés au Pt / MCrAlY

Les deux types de revêtement sont capables de former une couche d'alumine protectrice stable et continue. Dans les deux cas, la perte de protection se fait par consommation de l'aluminium due aux séquences oxydation/écaillage répétées et à l'interdiffusion. En terme de résistance aux séquences oxydation/écaillage, les revêtements aluminieux modifiés au Pt ont un meilleur comportement que les MCrAlY. L'avantage majeur des MCrAlY est leur teneur plus élevée en chrome qui offre une meilleure résistance à la corrosion et permet donc de les utiliser dans des systèmes sans barrière thermique et dans des atmosphères contenant du soufre, du sodium ou du chlore. Leur faible interaction avec le substrat limite aussi l'interdiffusion. La température de transition ductile-fragile (DBTT) est utilisée pour décrire

la capacité d'un revêtement à tolérer la déformation due aux contraintes d'origine thermique et de croissance. La DBTT doit être aussi basse que possible pour qu'il n'y ait pas fissuration du revêtement en service. Les revêtements MCrAlY possèdent généralement une DBTT plus faible que celle des aluminures de diffusion car leur composition chimique peut être contrôlée. La DBTT des aluminures de diffusion augmente avec la teneur en aluminium et l'addition de platine. Les DBTT de différents revêtements aluminures et MCrAlY sont regroupées à la **Figure I- 26**. Un autre avantage des MCrAlY plasma est leur mode d'élaboration qui permet d'obtenir des revêtements plus épais améliorant ainsi leur durée de vie en service, mais ce mode de dépôt ne permet pas de recouvrir les circuits internes.



**Figure I- 26** : Température de transition ductile-fragile de différents revêtements aluminures et MCrAlY [15]

## 1.7 Estimation de la durée de vie

Lorsque la sollicitation la plus endommageante des systèmes « superalliages revêtus » est l'oxydation haute température, la durée de vie est contrôlée principalement par le maintien d'un réservoir en aluminium qui permet de former la couche d'alumine protectrice  $Al_2O_3$ . Contrairement aux alliages FeCrAl(Y), la diffusion dans ces matériaux n'est pas suffisamment rapide par rapport à l'oxydation pour qu'un simple modèle de type « réservoir » [189-191], considérant des profils de concentration en aluminium plats, soit applicable. Un autre modèle développé par Susan et Marder, [131] considère que la durée de vie d'un alliage NiAl est contrôlée par la diffusion et ne tient donc pas compte de l'oxydation. Or la quantité d'aluminium consommée par oxydation, en particulier au cours d'une oxydation cyclique, est loin d'être négligeable. Dans le cas de superalliages à base de nickel, revêtus, il faut donc considérer la succession d'écaillage/oxydation lors de cycles thermiques, qui associée à l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat, conduit à un appauvrissement en aluminium dans le revêtement. Ainsi, l'oxydation et la diffusion réduisent la teneur en aluminium dans le revêtement jusqu'à un niveau tel que la formation d'une couche d'oxyde protectrice n'est plus possible. La détérioration du revêtement est alors accélérée par la formation d'oxydes moins protecteurs à croissance rapide, pouvant conduire à une oxydation dite catastrophique (phénomène de « breakaway ») correspondant généralement à la fin de vie du matériau.

Donc, pour estimer la durée de vie des systèmes, il est essentiel de tenir compte des deux phénomènes qui engendrent la perte en aluminium. Les modélisations numériques qui ont été réalisées à la NASA par Lowell, Nesbitt *et al.* sont basées sur ce modèle de réservoir prenant en compte la diffusion. Dans le modèle appelé COSIM, développé par Nesbitt *et al.* [192, 193], la diffusion est traitée par une loi de Fick modifiée, faisant intervenir les coefficients croisés. L'oxydation/écaillage intervient comme condition aux limites et est traité à l'aide du modèle appelé COSP, développé par Lowell *et al.* [194]. Dans sa version « Monte Carlo », le code COSP simule la cinétique d'oxydation cyclique comme une succession d'événements d'oxydation (pendant le palier à haute température) et d'écaillage d'une fraction de l'oxyde

formé (pendant le refroidissement). Plus récemment, Poquillon et Monceau [195] ont trouvé une solution analytique à un modèle statistique équivalent, dans lequel les paramètres  $k_p$  et  $p$ , décrivant la cinétique d'oxydation isotherme et la probabilité d'écaillage de la couche, sont constants. Les mêmes auteurs ont également introduit l'usage d'un graphe de performances «  $p-k_p$  » où les cinétiques d'oxydation cyclique sont représentées par un point et dans lequel des lignes d'isoperformance peuvent être tracées [196]. Très récemment, Smialek a repris ce graphe et a proposé un nouveau modèle très simple, permettant de normaliser les courbes d'oxydation cyclique [197]. Dans le modèle COSP, le flux d'aluminium à l'interface métal/oxyde est donc imposé par un autre modèle indépendant de COSIM (**Figure I- 27**). Dans le modèle COSIM, la récession de l'interface, du fait de la consommation du métal, est prise en compte, mais aussi les transformations de phases qui ont lieu aux interfaces revêtement/oxyde et revêtement/superalliage. Le code COSIM est en différences finies explicites et en 1D.

**Prédiction de durées de vie contrôlées par l'oxydation-diffusion (COSP + COSIM)**

Exemple de modèle d'oxydation cyclique de  $\beta$ -NiAl (J. Nesbitt et al. 1983-92):

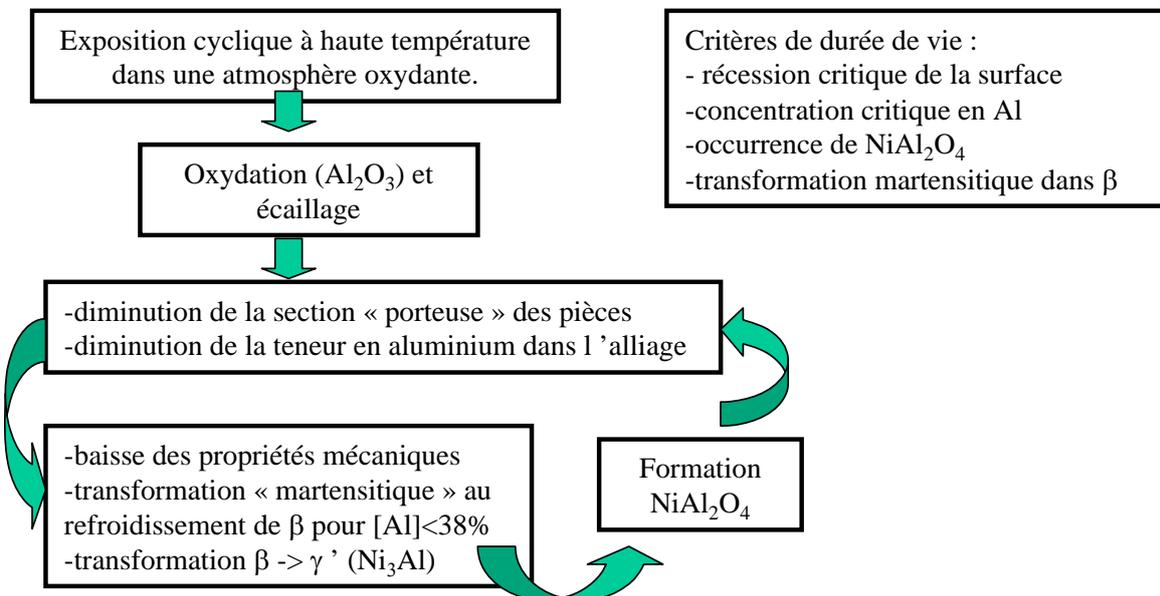
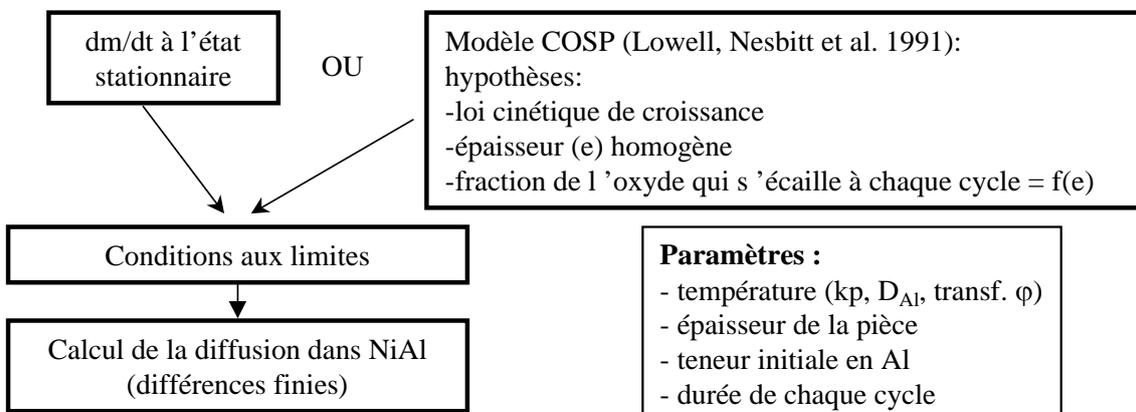


Schéma de principe de la simulation diffusion + écaillage:



**Figure I- 27** : Principe de la modélisation permettant d'estimer de durée de vie d'un revêtement aluminoforme. Code COSIM assemblé avec le code COSP [198].

Un autre modèle, appelé COATLIFE, développé par Chan *et al.* [199], reprend le traitement de l'oxydation, de l'écaillage et de la diffusion de l'aluminium vers le substrat. Il diffère des précédents modèles par un traitement de l'écaillage de l'oxyde utilisant une approche mécanique. Ceci conduit à une relation explicite entre la masse de l'oxyde écaillé et les propriétés physiques et mécaniques de l'oxyde. Le but d'un tel modèle est de pouvoir estimer la durée de vie d'un matériau à une température donnée, à partir de résultats obtenus à plus haute température.

Pour estimer la durée de vie des revêtements aluminifères à partir de ces modèles, il est nécessaire de choisir un critère de durée de vie. Plusieurs critères semblent pertinents au vu des paragraphes précédents :

- Une récession maximale critique de la surface métallique, ce qui correspond à une perte d'intégrité, mécanique par exemple, de la structure. Ce critère a été retenu par Nesbitt *et al.* [200] pour évaluer la durée de vie de divers intermétalliques, en choisissant comme valeur une réduction de 10% de l'épaisseur initiale de l'échantillon.
- La fraction volumique de phase  $\beta$ -NiAl dans le revêtement. Cependant, ce critère dépend des teneurs en éléments d'alliage qui peuvent stabiliser ou pas cette phase. Ainsi la fraction volumique de phase  $\beta$ -NiAl peut être élevée dans un revêtement contenant peu d'aluminium parce qu'elle est stabilisée par des éléments d'alliage tels que le cobalt.
- L'occurrence d'une transformation de phase néfaste dans l'alliage, induite par la consommation de l'élément protecteur. Par exemple la transformation martensitique ou l'apparition de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.
- La formation d'une nouvelle phase d'oxyde. Par exemple la formation de spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> va provoquer une augmentation de la consommation en aluminium du fait de sa cinétique de croissance plus élevée.
- Une teneur minimum critique en aluminium sous la couche d'oxyde. Ce critère est quelquefois utilisé [201-203]. Nesbitt *et al.* [202] ont estimé la durée de vie d'alliages Ni-45Al-0,1Zr à 1300°C en choisissant une teneur critique en aluminium, dans l'échantillon, de 38%at. Cette valeur correspond à la solubilité minimum de l'aluminium dans  $\beta$ -NiAl à 1000°C. La durée de vie de l'échantillon est alors définie comme étant le temps requis pour réduire la teneur en aluminium dans l'échantillon de sa valeur initiale à la concentration critique choisie.

Dans le cas des MCrAlY, nous avons vu que la perte en aluminium entraîne la formation de deux zones appauvries en aluminium qui deviennent monophasées  $\gamma$ . Une se trouve près de l'interface métal/oxyde, l'autre près de l'interface revêtement/substrat. Certains auteurs estiment que les relations entre formation de zones appauvries en aluminium et détérioration du revêtement sont si fortes que l'épaisseur de la zone appauvrie en aluminium a souvent été utilisée comme indicateur de détérioration [74-76, 177] ainsi que pour prévoir la température maximale d'utilisation des aubes de turbine en service [204]. Or l'épaisseur de cette zone va aussi dépendre des teneurs en éléments d'alliage, comme pour la fraction volumique de  $\beta$ -NiAl citée précédemment.

Les transformations de phases, la formation d'oxydes néfastes et la teneur en aluminium dans le revêtement sont corrélées [201]. La teneur minimum critique en aluminium semble donc être le critère le plus pertinent. Cependant, si ce critère est retenu, il dépend de chaque système et doit donc être connu pour chacun d'eux. De plus, la teneur en aluminium dans le revêtement est difficile à déterminer sur les aubes en service puisqu'elle nécessite à priori un contrôle destructif.

## bibliographie

- [1] C.T. Sims and W.C. Hagel, *The superalloys : Vital high temperature gas turbine materials for aerospace and industrial power*. 1972, Wiley-Interscience publication.
- [2] M. Durand-Charre, *The microstructure of superalloys*. 1997, Gordon and Breach Science Publishers. 124.
- [3] E.O. Ezugwu, Z.M. Wang, and A.R. Machado, *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, **86**, p. 1-16.
- [4] C.T. Sims, N.S. Stoloff, and W.C. Hagel, *Superalloys II*. 1987, Wiley-Interscience publication.
- [5] P. Caron, dans *Colloque national sur les superalliages monocristallins*, 1995, Toulouse.
- [6] G.W. Goward and D.H. Boone, *Oxidation of Metals*, 1971, **3**, p. 475–495.
- [7] G.W. Goward and L.W. Cannon, *Journal of Engineering for gas Turbines and Power*, 1988, **110**, p. 150-154.
- [8] G.W. Goward, *Surface and Coatings Technology*, 1998, **108-109**, p. 73-79.
- [9] J.R. Nicholls, *MRS Bulletin Sept2003*, 2003, p. 659-670.
- [10] J.R. Nicholls and D.J. Stephenson, *Surface Engineering. Metals and Materials*, 1991.
- [11] T.N. Rhys-Jones and D.F. Bettridge, dans *First ASM Europe Technical Conference. Advanced Materials and Processing. Techniques for structural applications*, 1987, Paris.
- [12] R. Mevrel, *Materials Science and Engineering*, 1989, **A120**, p. 13-24.
- [13] R. Streiff and D.H. Boone, *Journal of Materials Engineering*, 1988, **10**(1), p. 15-26.
- [14] J.H. Wood and E.H. Goldman, *Protective coatings*, dans *Superalloys II*, N.S. C. Sims, and W. Hagel, Editor. 1987, John Wiley & Sons. p. 359-384.
- [15] *Protective Coatings for Superalloys*, dans *ASM Specialty Handbook. Heat-Resistant Materials*, J.R. Davis, Editor. 1997. p. 335-344.
- [16] G.W. Goward and L.L. Seigle, dans *ASM International, Materials ark*, 1994, OH, USA, ASM Handbook, Surface Engineering.
- [17] M.M.P. Janssen and G.D. Rieck, *Trans. TMS-AIME*, 1967, **239**, p. 1372.
- [18] M.P. Brady, B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, and R.J. Hanrahan, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallics*, dans *Materials Science & Technology*. 2000. p. Chapter6 230-325.
- [19] S. Shankar and L.L. Seigle, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1978, **9A**(october), p. 1467-1476.
- [20] D.K. Das, V. Singh, and S.V. Joshi, *Oxidation of Metals*, 2002, **57**(3-4), p. 245-266.
- [21] J.R. Nicholls and J. Stringer, *High Temperature Corrosion. Notes from the course High Temperature Corrosion, arranged by the Competence Center for High Temperature Corrosion (HTC) at Chalmers Univ. of Techn. Göteborg, Sweden..* 1998.
- [22] G. Lehnert and H.W. Meinhardt, *Electrodeposition Surface Treatment*, 1972, **189**, p. 71-76.
- [23] E.J. Felten and F.S. Pettit, *Oxidation of Metals*, 1976, **10**(3), p. 189-223.
- [24] J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C. Wood, *Oxidation of Metals*, 1976, **10**, p. 341–345.
- [25] F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C. Wood, *Oxidation of Metals*, 1976, **10**, p. 163-.
- [26] G.H. Meier and F.S. Pettit, *Surface and Coatings Technology*, 1989, **39/40**, p. 1–17.

- [27] H.M. Tawancy, N.M. Abbas, and T.N. Rhys-Jones, *Surface and Coatings Technology*, 1991, **49**, p. 1-7.
- [28] H.M. Tawancy, N.M. Abbas, and T.N. Rhys-Jones, *Surface and Coatings Technology*, 1992, **54-55**, p. 1-7.
- [29] H.M. Tawancy, N. Sridhar, B.S. Tawabini, N.M. Abbas, and T.N. Rhys-Jones, *Journal of Materials Science*, 1992, **27**, p. 6463-6474.
- [30] Y. Niu, W.T. Wu, D.H. Boone, J.S. Smith, J.Q. Zhang, and C.L. Zhen, *J. Phys.*, 1993, **3**, p. 511-519.
- [31] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, and D. Rickerby, *Scripta Materialia*, 1995, **33**, p. 1431-1438.
- [32] P.S. Korinko, M.J. Barber, and M. Thomas, dans *International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition, ASME*, 1996, New-York.
- [33] S.B. Newcomb and W.M. Stobbs, dans *Proceedings of the 125th TMS Annual Meeting*, 1996, Warrendale, PA.
- [34] G.R. Krishna, D.K. Das, V. Singh, and S.V. Joshi, *Materials Science and Engineering*, 1998, **A251**, p. 40-47.
- [35] J.A. Haynes, Y. Zhang, W.Y. Lee, B.A. Pint, I.G. Wright, and K.M. Cooley, dans *Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III*, 1999, The Minerals, Metals and Materials Society.
- [36] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, and P.K. Liaw, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, **30A**(10), p. 2679-2687.
- [37] C. Leyens, B.A. Pint, and I.G. Wright, *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133-134**, p. 15-22.
- [38] B.A. Pint, J.A. Haynes, K.L. More, I.G. Wright, and C. Leyens, dans *Superalloys 2000, TMS*, 2000.
- [39] H.M. Tawancy, N. Sridhar, and N.M. Abbas, *Journal of Materials Science*, 2000, **35**, p. 3615-3629.
- [40] K. Vaidyanathan, M. Gell, and E. Jordan, *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133-134**, p. 28-34.
- [41] A.L. Purvis and B.M. Warnes, *Surface and Coatings Technology*, 2001, **146-147**, p. 1-6.
- [42] Y. Zhang, J.A. Haynes, W.Y. Lee, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, and P.K. Liaw, *Metallurgical and materials Transaction A*, 2001, **32A**, p. 1727-1741.
- [43] J. Angenete, K. Stiller, and E. Bakchinova, *Surface and Coatings Technology*, 2004, **176**, p. 272-283.
- [44] J. Angenete, K. Stiller, and V. Langer, *Oxidation of Metals*, 2003, **60**(1-2), p. 47-82.
- [45] J. Angenete and K. Stiller, *Oxidation of Metals*, 2003, **60**(1-2), p. 83-101.
- [46] J.A. Haynes, B.A. Pint, K.L. More, Y. Zhang, and I.G. Wright, *Oxidation of Metals*, 2002, **58**(5-6), p. 513-544.
- [47] J. Balmain and A.M. Huntz, *Oxidation of Metals*, 1996, **45**(1/2), p. 183-196.
- [48] P. Lamesle, M. Vilasi, J.M. Claude, and P. Steinmetz, *Materials Science Forum*, 1997, **4**, p. 171-178.
- [49] P. Lamesle, P. Steinmetz, M. Vilasi, and J.M. Claude, *Materials Science Forum*, 1997, **4**, p. 163-170.
- [50] P. Lamesle, P. Steinmetz, J. Steinmetz, and S. Alperine, *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, **142**(2), p. 497-505.
- [51] S. Alperine, P. Steinmetz, P. Josso, and A. Constantini, *Materials Science and Engineering A*, 1989, **121**, p. 367-372.
- [52] D. Monceau, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie, and B. Pieraggi, *Journal of Materials Research*, 2000, **15**(3), p. 665-675.

- [53] D. Monceau, A. Boudot-Miquet, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie, F. Crabos, and B. Pieraggi, *Journal de Physique IV France*, 2000, **10**(Pr4), p. 167-171.
- [54] F. Ibegazene, R. Mevrel, C. Rio, and L. Aranda, dans *Journal de Physique IV*, 2000.
- [55] D. Oquab and D. Monceau, *Scripta Materialia*, 2001, **44/12**, p. 2741-2746.
- [56] D. Oquab and D. Monceau, dans *ECF 34 - Lifetime Modeling of High temperature Corrosion Processes*, 2001, Frankfurt, IOM Communications.
- [57] D. He, H. Guan, X. Sun, and X. Jiang, *Thin solid films*, 2000, **376**, p. 144-151.
- [58] B.D. Prasad, S.N. Sankara, K.E. Wiedemann, and D.E. Glass, *Thin solid films*, 1999, **345**, p. 255-262.
- [59] M.J. Li, X.F. Sun, H.R. Guan, X.X. Jiang, and Z.Q. Hu, *Oxidation of Metals*, 2004, **61**(1/2), p. 91-104.
- [60] M.J. Li, X.F. Sun, H.R. Guan, X.X. Jiang, and Z.Q. Hu, *Oxidation of Metals*, 2003, **59**(5-6), p. 483-502.
- [61] M.J. Li, X.F. Sun, H.R. Guan, X.X. Jiang, and Z.Q. Hu, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **167**, p. 106-111.
- [62] M.R. Jackson and J.R. Rairden, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1977, **8A**, p. 1697-1707.
- [63] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, and C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **182**, p. 14-23.
- [64] J. Angenete, thèse intitulée *Aluminide diffusion coatings for Ni based superalloys. Coating and oxide microstructure*, 2002, Department of Experimental Physics, Chalmers University of Technology Göteborg University, Göteborg, Sweden.
- [65] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schutze, M. Schorr, and W.T. Wu, *Materials at High Temperatures*, 1994, **12**(4), p. 301-309.
- [66] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, *Materials Science Forum*, 2004.
- [67] D. Delaunay, A.M. Huntz, and P. Lacombe, *Corrosion Science*, 1980, **20**, p. 1109-1117.
- [68] D.P. Whittle and J. Stringer, *Phil. Trans. R. Soc. London*, 1980, **A295**, p. 309.
- [69] R.J. Christensen, V.K. Tolpygo, and D.R. Clarke, *Acta Metallurgica*, 1997, **45**(4), p. 1761-1766.
- [70] A.M. Huntz, S.C. Tsai, J. Balmain, K. Messaoudi, B. Lesage, and C. Dolin, *Materials Science Forum*, 1996.
- [71] J. Jedlinski, *Oxidation of Metals*, 1993, **39**(1/2), p. 55-60.
- [72] K.L. Luthra and C.L. Briant, *Oxidation of Metals*, 1986, **26**(5/6), p. 397-416.
- [73] F. Juarez, D. Monceau, D. Tetard, B. Pieraggi, and C. Vahlas, *Surface and Coatings Technology*, 2002, **163-164**, p. 44-49.
- [74] W. Beele, N. Czech, W.J. Quadackers, and W. Stamm, *Surface and coatings Technology*, 1997, **94-95**, p. 41-45.
- [75] N. Czech, F. Schmitz, and W. Stamm, *Surface and Coatings Technology*, 1995, **76-77**, p. 28-33.
- [76] W.J. Quadackers, W. Stamm, N.Czech, E. Wallura, H. Hoven, and F. Schubert, dans *5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications*, 1997, Maastricht.
- [77] N. Czech, F. Schmitz, and W. Stamm, *Surface and Coatings Technology*, 1994, **68/69**, p. 17-21.
- [78] M. Frances, M. Vilasi, M. Mansour-Gabr, and J.e.P. Steinmetz, *Materials Science and Engineering*, 1987, **88**, p. 89-96.
- [79] K.A. Ellison, J.A. Daleo, and D.H. Boone.
- [80] A. Taylor and R.W. Floyd, *J. Inst. Metal.*, 1952, **81**, p. 451.
- [81] A.J. Bradley and A. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A159**, p. 56.

- [82] M. Kogachi and T. Haraguchi, *Materials Science and Engineering*, 2001, **A312**, p. 189-195.
- [83] S.M. Kim, Y. Takeda, and M. Kogachi, *Scripta Materialia*, 1996, **34**, p. 243.
- [84] S. Frank, S.V. Divinski, U. Södervall, and C. Herzig, *Acta Materialia*, 2001, **49**, p. 1399-1411.
- [85] S.V. Divinski and C. Herzig, *Defect and Diffusion Forum*, 2002, **203-205**, p. 177-192.
- [86] R. Nakamura, K. Fujita, Y. Iijima, and M. Okada, *Acta Materialia*, 2003, **51**, p. 3861-3870.
- [87] Y. Minamino, Y. Koizumi, N. Tsuji, M. Morioka, K. Hirao, and Y. Shirai, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2000, **1**, p. 237-249.
- [88] R. Bouchet, thèse intitulée *Etude de l'interdiffusion dans les revêtements protecteurs à haute température*, 2004, Université Paris XI Orsay, Paris.
- [89] C. Cserhati, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H.V. Dal, and F.J.J.V. Loo, *Intermetallics*, 2003, **11**, p. 291-297.
- [90] M. Watanabe, Z. Horita, D.J. Smith, M.R. McCarney, T. Sano, and M. Nemoto, *Acta metall. mater.*, 1994, **42**(10), p. 3389-3396.
- [91] P. Mazars, D. Manesse, and C. Lopvet, dans *31st ASME International Gas Turbine*, 1986, Düsseldorf.
- [92] R. Anton, J. Birkner, N.Czech, and W. Stamm, *Materials Science Forum*, 2001, **369-372**, p. 719-726.
- [93] J.H. Chen and J.A. Little, *Surface and Coatings Technology*, 1997, **92**, p. 69-77.
- [94] E. Basuki, A. Crosky, and B. Gleeson, *Materials at high temperatures*, 2001, **18**, p. 223-230.
- [95] A. Littner and M. Schütze, dans *Corrosion Science in the 21st Century*, 2003.
- [96] R.A. Page and G.R. Leverant, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1999, **121**(313-319).
- [97] A. Boudot, thèse intitulée *Propriétés des revêtements de protection haute température pour les pales de turbine haute pression*, 1999, CIRIMAT, INPT, Toulouse.
- [98] C. Wagner, *Journal of Electrochemical Society*, 1952(october), p. 369-380.
- [99] B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 1987, **27**(3/4), p. 177-185.
- [100] D. Monceau and B. Pieraggi, dans *Gordon Research Conference on High Temperature Corrosion*, 1997, New-London, NH.
- [101] F.S. Pettit, *Met. Soc. AIME*, 1967, **239**, p. 1296-1305.
- [102] H.M. Hindam and W.W. Smeltzer, *Journal of Electrochemical Society*, 1980, **127**(7), p. 1630-1635.
- [103] J. Doychak, J.L. Smialek, and T.E. Mitchell, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1989, **A20**(3), p. 499-518.
- [104] M.W. Brumm and H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 1992, **33**(11), p. 1677-1690.
- [105] J. Yang, E. Schumann, I. Levin, and M. Ruhle, *Acta Materialia*, 1998, **46**(6), p. 2195-2201.
- [106] G.C. Rybicki and J. Smialek, *Oxidation of Metals*, 1989, **31**(3/4), p. 275--304.
- [107] H.J. Grabke, *Intermetallics*, 1999, **7**, p. 1153-1158.
- [108] B.A. Pint, J.R. Martin, and L.W. Hobbs, *Solid State Ionics*, 1995, **38**, p. 99-107.
- [109] E. Schumann, J.C. Yang, M.J. Graham, and M. Ruehle, *Materials and Corrosion*, 1996, **47**, p. 631.
- [110] W.J. Quadackers and K.H.M. Prasanna, *Oxidation of Metals*, 1996, **46**(5-6), p. 465-480.
- [111] J. Jedlinski, G. Borchardt, and S. Mrowec, *Solid State Ionics*, 1992, **50**, p. 67-74.
- [112] P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy, and G. Tappin, *Corrosion science*, 1984, **24**(6), p. 547--565.

- [113] E.W. Young and J.H.W.d. Witt, *Solid State Ionics*, 1985, **16**, p. 39-46.
- [114] J.L. Smialek and R. Gibala, *Metallurgical Transaction*, 1983, **14A**, p. 2143-2161.
- [115] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, and J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials*, 1999, **1**, p. 325-336.
- [116] P. vanManen, E.W.A. Young, D. Schalkoord, C.J. vanderWekken, and J.H.W. deWit, *Surf. Interface Anal.*, 1988, **12**, p. 391.
- [117] B.A. Pint, J.R. Martin, and L.W. Hobbs, *Oxidation of Metals*, 1993, **39**(3/4), p. 167-174.
- [118] J. Jedlinski and S. Mrowec, *Materials Science and Engineering*, 1987, **87**, p. 281.
- [119] D. Oquab, M.-C. Lafont, B. Viguier, D. Poquillon, and D. Monceau, *Materials Science Forum*, 2004.
- [120] V.K. Tolpygo, *Oxidation of Metals*, 1999, **51**(5/6), p. 449.
- [121] P.F. Tortorelli and J.H. DeVan, dans *Oxidation and Corrosion of Intermetallics Alloys*, G. Welsch and P.D. Desai, Editors. 1996, West Lafayette. p. 1-119.
- [122] J.D. Kuenzly and D.L. Douglass, *Oxidation of Metals*, 1974, **8**, p. 139.
- [123] J.V. Cathcart, dans *High Temperature Ordered Intermetallics Alloys*, MRS, Editor. 1985, C. C. Koch, C. T. Liu, N. S. Stoloff, Pittsburgg, PA. p. 445-459.
- [124] E. Schumann and M. Ruhle, *Acta Metallurgica*, 1994, **42**, p. 1481.
- [125] J. Doychak and M. Rühle, *Oxidation of Metals*, 1989, **31**(5/6), p. 431-452.
- [126] D.F. Susan and A.R. Marder, *Oxidation of Metals*, 2002, **57**(1-2), p. 131-157.
- [127] H. Hindam and W.W. Smeltzer, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**(7), p. 1622.
- [128] Y. Shida, F.H. Stott, B.D. Bastow, D.P. Whittle, and G.C. Wood, *Oxidation of Metals*, 1982, **18**(3/4), p. 93-.
- [129] F.H. Stott, Y. Shida, D.P. Whittle, G.C. Wood, and B.D. Bastow, *Oxidation of Metals*, 1982, **18**(3/4), p. 127-.
- [130] H. Hindam and D.P. Whittle, *Journal of Materials Science*, 1983, **18**, p. 1389-.
- [131] D.F. Susan and A.R. Marder, *Acta Materialia*, 2001, **49**, p. 1153-1163.
- [132] S. Rosen and J.A. Goebel, *Trans. TMS-AIME*, 1968, **242**, p. 722.
- [133] J.L. Smialek, *Metallurgical Transaction*, 1971, **2**, p. 913-915.
- [134] E.G. Lesnikova and V.P. Lesnikov, *Met. Sci. Heat Treat.*, 1986, **28**, p. 372.
- [135] Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, and W.Y. Lee, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163-164**, p. 19-24.
- [136] J.L. Smialek and R.F. Hehemann, *Metallurgical Transaction*, 1973, **4**, p. 1571-1575.
- [137] R. Kainuma, H. Ohtani, and K. Ishida, *Metallurgical and materials Transaction A*, 1996, **27A**, p. 2445-2453.
- [138] M.W. Brumm and H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 1993, **34**, p. 547.
- [139] M. Bobeth, E. Bischoff, E. Schumann, M. Rockstroh, and M. Rühle, *Corrosion Science*, 1995, **37**(4), p. 657-670.
- [140] J.L. Smialek, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1978, **9A**, p. 309-319.
- [141] H. Hindam and D.P. Whittle, *Oxidation of Metals*, 1982, **18**(5/6), p. 245-284.
- [142] J.C. Yang, K. Nadarzynski, E. Schumann, and M. Ruhle, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, **33**(7), p. 1043-1048.
- [143] L. Rivoaland, thèse intitulée *Etude de la ségrégation du soufre à l'interface aluminium de nickel pour applications barrières thermiques*, 2001, Université Paris 6,
- [144] H.J. Grabke, D. Wiemer, and H. Viehhaus, *Applied Surface Science*, 1991, **47**, p. 243-250.
- [145] H.J. Grabke, G. Kurbatov, and H.J. Schmiltzer, *Oxidation of Metals*, 1995, **43**(1/2), p. 97-114.
- [146] H.J. Grabke, *High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, 1997, p. 149-161.

- [147] D. Clemens, V.R. Vosberg, F. Tietz, W.J. Quadakkers, and L. Singheiser, unpublished results.
- [148] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, and I.G. Wright, *Effect of cycle frequency on high-temperature oxidation behavior of alumina- and chromia-forming alloys*, dans *Cyclic oxidation of high temperature materials*, M. Schütze and W.J. Quadakkers, Editors. 1999, IOM Communications Ltd, London. p. 111-132.
- [149] I.G. Wright, B.A. Pint, L.M. Hall, and P.F. Tortorelli, *Oxidation lifetimes: experimental results and modelling*, dans *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, M. Schütze and W.J. Quadakkers, Editors. 2001, Maney. p. 339-358.
- [150] R. Newton, M.J. Bennet, J.P. Wilber, J.R. Nicholls, D. Naumenko, J. Quadakkers, H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, G. Strehl, G. Borchardt, A. Kolb-telieps, B. Jonsson, A. Westerlund, V. Guttman, M. Maier, and P. Beaven, dans *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, 2001, Franckfurt, Maney publishing.
- [151] J.W. Holmes and F.A. McClintock, *Metallurgical and Materials Transaction A*, 1990, **21A**, p. 1209.
- [152] R.C. Pennefather and D.H. Boone, *Surface and Coatings Technology*, 1995, **76-77**, p. 47-52.
- [153] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *Acta Materialia*, 2000, **48**, p. 3283-3293.
- [154] D. Monceau, F. Crabos, A. Malie, and B. Pieraggi, *Materials Science Forum*, 2001, p. 607-614.
- [155] D.K. Das, V. Singh, and S.V. Joshi, *JOM*, 2000, **52**.
- [156] J.H.W. deWit and P.A. vanManen, *Materials Science Forum*, 1994, **154**, p. 109.
- [157] Y. Cadoret, M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, and S. Zanna, *Materials Science Forum*, 2004.
- [158] I. Wright, B. Pint, and R. Judkins, dans *First International Conference on Industrial Gas Turbine Technologies*, 2003, Brussels.
- [159] F. Ibegazene, thèse intitulée *Etude de l'oxydation d'alliages aluminiformeurs à base de (Ni, Pd)Al et (Ni, Pt)Al. Influence d'une barrière thermique*, 2000, Université Paris XI Orsay,
- [160] D.K. Das, M. Roy, V. Singh, and S.V. Joshi, *Materials Science and Technology*, 1999, **15**, p. 1199.
- [161] M.W. Chen, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, P.K. Wright, and K.J. Hemker, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163-164**, p. 25-30.
- [162] M. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, and K.J. Hemler, *Acta Materialia*, 2003, **51**, p. 4279-4294.
- [163] S. Hayashi, B. Gleeson, W. Wang, B. Zimmerman, and D. Sordélet, *Effects of Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys*. 2004, Les Embiez.
- [164] C. Wagner, *Corrosion Science*, 1969, **9**, p. 91-109.
- [165] B.A. Pint, *Oxidation of Metals*, 1996, **45**(1/2), p. 1-37.
- [166] B.A. Pint, *Oxidation of Metals*, 1998, **49**(5/6), p. 531-.
- [167] B. Pint, I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prübner, and K. Alexander, *Materials Science and Engineering A*, 1998, **A245**, p. 201-211.
- [168] B.M. Warnes, *Surface and Coatings Technology*, 2001, **146-147**, p. 7-12.
- [169] D.P. Moon, *Materials Science and Technology*, 1989, **A120**(5), p. 754-764.
- [170] P.Y. Hou and J. Stringer, *Materials Science & Engineering A*, 1995, **A202**, p. 1-10.
- [171] B. Pieraggi and R.A. Rapp, *Materials at High Temperatures*, 1994, **12**(2-3), p. 229-235.

- [172] B.A. Pint, K.L. More, and I.G. Wright, *Oxidation of Metals*, 2003, **59**(3/4), p. 257-283.
- [173] P.S. Liu, K.M. Liang, H.Y. Zhou, S.R. Gu, X.F. Sun, H.R. Guan, T. Jin, and K.N. Yang, *Surface and Coatings Technology*, 2001, **145**, p. 75-79.
- [174] C.C. Jia, K. Ishida, and T. Nishizawa, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1994, **25A**(3), p. 173-485.
- [175] A.M. Huntz, A. Boumaza, G. Moulin, and J.L. Lebrun, dans *10th ICMC*.
- [176] L. Debrus, D. Bertheau, J. Petit, and C. Ramade, *J. Phys.IV*, 2000, **10**, p. 119-124.
- [177] W. Brandl, H.J. Grabke, D. Toma, and J. Krüger, *Surface and Coatings Technology*, 1996, **86-87**, p. 41-47.
- [178] D. Toma, W. Brandl, and U. Köster, *Surface and Coatings Technology*, 1999, **120-121**, p. 8-15.
- [179] G. Merceron, R. Molins, J.L. Strudel, I. Alliat, and L. Menneron, *Materials Science Forum*, 2001, **369-372**, p. 269-276.
- [180] J.K. Tien and F.S. Pettit, *Metallurgical Transactions*, 1972, **3**, p. 1587.
- [181] F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C. Wood, *Journal of Electrochemical Society*, 1979, **126**, p. 1035.
- [182] A.M. Huntz, *Materials Science & Engineering A*, 1987, **87**, p. 251-260.
- [183] K.L. Luthra and C.L. Briant, *Materials Science Forum*, 1989, **43**, p. 299-326.
- [184] V.K. Tolpygo and H.J. Grabke, *Oxidation of Metals*, 1994, **41**, p. 343.
- [185] J.G. Smeggil, A.W. Funkenbusch, and N.S. Bornstein, *Metallurgical Transaction A*, 1986, **17**, p. 923.
- [186] A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil, and N.S. Bornstein, *Mettalurgical Transactions A*, 1985, **16A**, p. 1164-.
- [187] J.L. Smialek, dans *172nd Meeting of the Electrochemical Society*, 1987, Honolulu, Hawaii.
- [188] J.G. Smeggil and G.G. Peterson, *Oxidation of Metals*, 1988, **29**, p. 103-119.
- [189] I. Gurrappa, S. Weinbruch, D. Naumenko, and W.J. Quadackers, *Materials and Corrosion*, 2000, **51**, p. 224-235.
- [190] W.J. Quadackers, T. Malkow, and H. Nickel, dans *2nd International Conference on Heat-Resistant Materials*, 1995, Gatlinburg, Tennessee, ASM.
- [191] J.R. Nicholls, R. Newton, M.J. Bennett, H.E. Evans, H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, D. Naumenko, W.J. Quadackers, G. Strehl, and G. Borchardt, *Development of a life prediction model for the chemical failure of FeCrAl(RE) alloys in oxidizing environments*, dans *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, M. Schütze, W.J. Quadackers, and J.R. Nicholls, Editors. 2001, Maney Publishing, London. p. 83-106.
- [192] J.A. Nesbitt and R.W. Heckel, dans *High Temperature protective coatings*, 1983, Atlanta, AIME.
- [193] J.A. Nesbitt and R.W. Heckel, *Thin Solid Films*, 1984, **119**, p. 281-290.
- [194] C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, and H.B. Probst, *Oxidation of Metals*, 1991, **36**(1/2), p. 81-112.
- [195] D. Poquillon and D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 2003, **59**(3/4), p. 409-431.
- [196] D. Poquillon and D. Monceau, dans *TMS Annual Meeting*, 2003, San Diego, TMS.
- [197] J. Smialek, *Acta Materialia*, 2004, **52**(8), p. 2111-2121.
- [198] D. Monceau and D. Poquillon, *Modélisation numérique et aspects prévisionnels*, dans *Oxydation-Corrosion et comportement des matériaux métalliques à haute température*. 2002, Hermès. p. 1-77.
- [199] K.S. Chan, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, **28**(A), p. 411-422.
- [200] J.A. Nesbitt and C.E. Lowell, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 1993, **288**, p. 107-118.

- [201] J.A. Nesbitt and E.J. Vinarcik, *Predicting the oxidative lifetime of  $\beta$ -NiAl-Zr alloys*, dans *Damage and oxidation propection in High Temperature Composites*, G.K. Haritos and O.O. Ochoa, Editors. 1991, The American Society of Mechanical Engineers. p. 9-22.
- [202] J.A. Nesbitt and C.A. Barrett, *Predicting the oxidation-limited lifetime of  $\beta$ -NiAl*, dans *Structural Intermetallics*, R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, and M.V. Nathal, Editors. 1993, The Minerals, Metals and Materials Society. p. 601-609.
- [203] K.S. Chan, N.S. Cheruvu, and G.R. Leverant, dans *International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exhibition*, 1998, Stockolm.
- [204] V. Srinivasan, N.S. Cheruvu, T.J. Carr, and C.M. O'Brien, *Mater. Manuf. Process*, 1995, **10**(5), p. 955-969.



# Chapitre II

## Matériaux et Méthodes Expérimentales

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux (revêtements et superalliages) utilisés au cours de ce travail de thèse. Les essais d'oxydation employés seront explicités, ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des microstructures et l'identification des oxydes formés.

### II.1 Matériaux

#### II.1.1 Les superalliages

Trois superalliages ont été utilisés comme substrat. Il s'agit de superalliages à base de Ni, deux sont des monocristaux à solidification dirigée (CMSX-4<sup>TM</sup> et SCB<sup>TM</sup>), le troisième est un polycristal (IN792<sup>TM</sup>). SCB<sup>TM</sup> est un superalliage développé par l'ONERA dans le cadre d'un programme européen [1]. Leurs compositions chimiques, en %at., sont données dans le **Tableau II- 1**.

%at	Ni	Cr	Co	Al	Ti	Ta	W	Mo	Re	Hf	Zr	Fe	Si
CMSX-4	63	7,5	10	12,6	1,3	2,2	2,1	0,3	1	0,03	0,005		
SCB	66	13	5	8,5	5,5	0,6	1,2	0,6					
IN792	60,1	13,5	9,0	7,6	5,0	1,3	1,2	1,2	0,0	0,2	0,1	0,5	0,4

**Tableau II- 1** : Composition chimique (%at.) des superalliages étudiés.

CMSX-4<sup>TM</sup>, contient plus de Al et de Ta mais moins de Cr et de Ti, il contient aussi du Re, contrairement aux deux autres substrats. SCB<sup>TM</sup> contient plus de Ni et moins de Co. A noter aussi que, contrairement à sa composition « classique » sans hafnium, le IN792<sup>TM</sup> étudié est une nuance contenant 0,2%at. de Hf. Les échantillons sont des disques de 9mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur, sur lesquels vont être déposés les revêtements.

#### II.1.2 Les revêtements

Les revêtements étudiés sont deux aluminures modifiés au platine (RT22<sup>TM</sup> et CN91<sup>TM</sup>) et un revêtement déposé type MCrAlY (NiCoCrAlYTa). Tous ont été élaborés par Chromalloy France.

##### II.1.2.1 Revêtements aluminures modifiés au Pt

Les revêtements RT22 et CN91 sont des aluminures modifiés au platine, haute activité, ils sont réalisés selon la procédure suivante :

- ◆ **Préparation de l'échantillon** : les échantillons à revêtir sont préalablement dégraissés au trichloréthylène, ils subissent ensuite un sablage à l'alumine  $\alpha$  puis sont nettoyés à l'eau pour éliminer l'alumine de sablage.
- ◆ **Dépôt de platine** : La couche de platine est réalisée par dépôt électrolytique, cette étape nécessite un contact électrique, une tige métallique a donc été soudée sur la tranche des échantillons. Pour les échantillons revêtus avec RT22, cette tige est en alliage IN82<sup>TM</sup> dont la composition est donnée au **Tableau II- 2** et pour ceux revêtus avec CN91, la tige est en MCrAlY massif. L'épaisseur de la couche de platine déposée est de  $7\pm 2\mu\text{m}$ .

Eléments	Ni	Cr	Mn	Fe	Nb	Ti	Cu	Si	Ta	C	Co	P	S
% massique	base	18-22	2,5-3,5	<3	1,7-2,7	<0,75	<0,5	<0,5	<0,3	<0,1	<0,1	<0,03	<0,015

**Tableau II- 2** : Composition chimique de IN82<sup>TM</sup> (%massique).

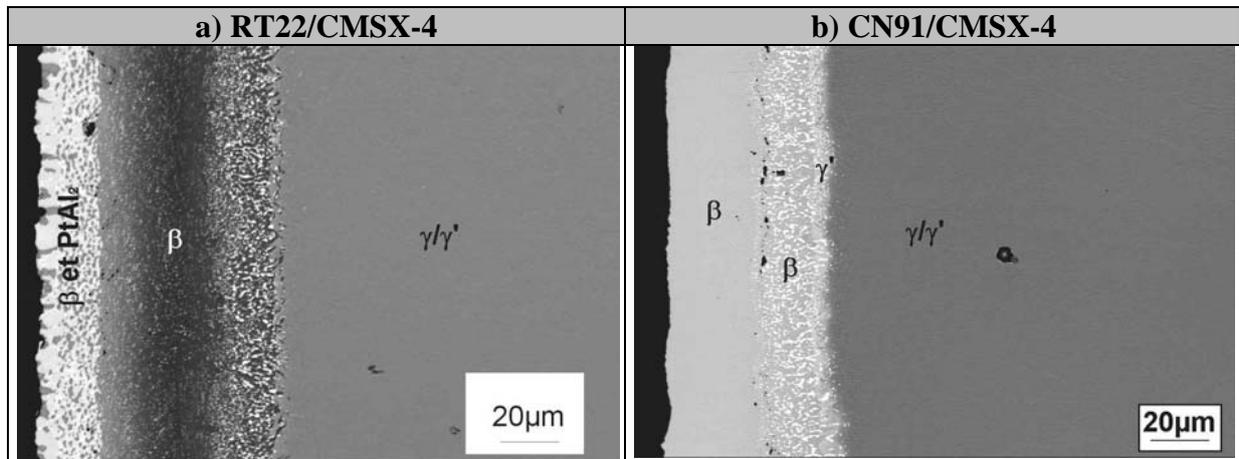
- ◆ **Traitement de diffusion sous vide (<10<sup>-5</sup> Torr)** : les paramètres du traitement dépendent du superalliage. Pour les deux monocristaux CMSX-4<sup>TM</sup> et SCB<sup>TM</sup>, le traitement est de 1h à 1010°C, pour le polycristal IN792<sup>TM</sup>, de 2h à 1010°C.
- ◆ **Aluminisation** : pour RT22<sup>TM</sup>, elle est réalisée par cémentation en caisse, pour CN91<sup>TM</sup> par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Pour les trois superalliages, l'aluminisation par cémentation en caisse se fait à 996°C et à 1080°C $\pm$ 10°C pour le procédé CVD.
- ◆ **Traitements thermiques** : les conditions dépendent du superalliage.
  - Sur CMSX-4 : traitement de mise en solution à 1120°C $\pm$ 10°C pendant 2h. Traitement de vieillissement à 870°C pendant 20h.
  - Sur SCB : traitement de vieillissement à 850°C pendant 24h.
  - Sur IN792 : traitement de mise en solution à 1120°C $\pm$ 10°C pendant 2h, refroidissement rapide jusqu'à 500°C sous argon. Premier traitement de vieillissement à 845°C $\pm$ 10°C pendant 24h, refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante, sous argon. Deuxième traitement de vieillissement à 760°C $\pm$ 10°C pendant 16h, refroidissement rapide sous argon.

La **Figure II- 1** présente deux échantillons (RT22/CMSX-4 et CN91/CMSX-4), après le dépôt dont le procédé vient d'être décrit. A noter que la tige en MCrAlY sur les échantillons recouverts par CN91, est découpée à 2mm de l'échantillon, avant oxydation (pointillés **Figure II- 1b**).



**Figure II- 1** : Photo d'un échantillon CMSX-4 recouvert par RT22 (a) et CN91 (b).

Les revêtements ainsi élaborés ont la microstructure présentée **Figure II- 2**.



**Figure II- 2** : Microstructure des systèmes RT22/CMSX-4 (a) et CN91/CMSX-4 (b). Images MEB en mode électrons rétrodiffusés.

### II.1.2.2 Revêtement NiCoCrAlYT

Le revêtement NiCoCrAlYT est élaboré par projection plasma sous pression réduite LPPS selon la procédure suivante :

- ◆ **Préparation des échantillons** : dégraissage au trichloréthylène, sablage avec  $Al_2O_3$  puis nettoyage.
- ◆ **Réalisation du dépôt** : nettoyage par arc transféré sous 20-30hPa, préchauffage entre 700 et 900°C pour permettre une meilleure adhérence du revêtement, puis projection de la poudre pendant environ 10 secondes. La poudre utilisée est Amdry997 dont la composition chimique est reportée dans le **Tableau II- 3**.

Eléments	Ni	Co	Cr	Al	Ta	Y
%at.	40	21	21	17	1,2	0,4

**Tableau II- 3** : Composition chimique (%at.) de la poudre Amdry997.

- ◆ **Traitement de diffusion** : il est réalisé sous vide et dépend du superalliage.
  - CMSX-4 et SCB : 6h à 1080°C±10°C
  - IN792 : 2h à 1120°C±10°C
- ◆ **Traitements thermiques** : ils dépendent du superalliage et sont identiques à ceux appliqués pour le revêtement aluminure modifié au Pt.

La petite taille des échantillons a nécessité l'utilisation d'un dispositif particulier pour maintenir les échantillons devant la torche plasma. Les échantillons sont placés entre deux écrous vissés sur un boulon (**Figure II- 3**), la torche effectue un premier passage, puis les échantillons sont tournés d'un quart de tour puis retournés pour revêtir les parties masquées

par les écrous et l'autre face de l'échantillon. Malgré ces précautions, le revêtement était moins épais sur les zones en contact avec les écrous.

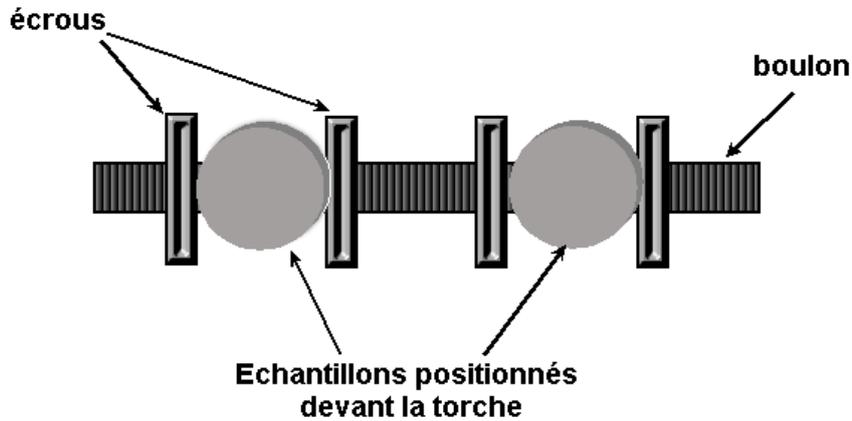


Figure II- 3 : Dispositif utilisé pour effectuer le dépôt plasma.

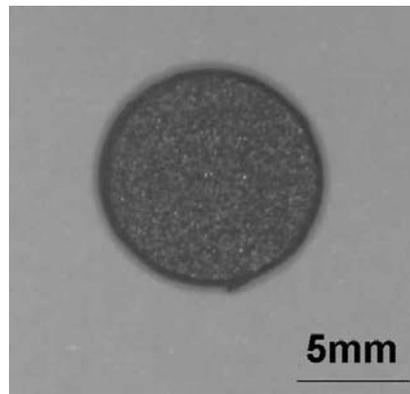


Figure II- 4 : Photo d'un échantillon IN792 recouvert par le revêtement NiCoCrAlYTa.

Le revêtement de 110 $\mu\text{m}$  d'épaisseur est composé de phase  $\gamma$  et de petits précipités de phase  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (Figure II- 5) :

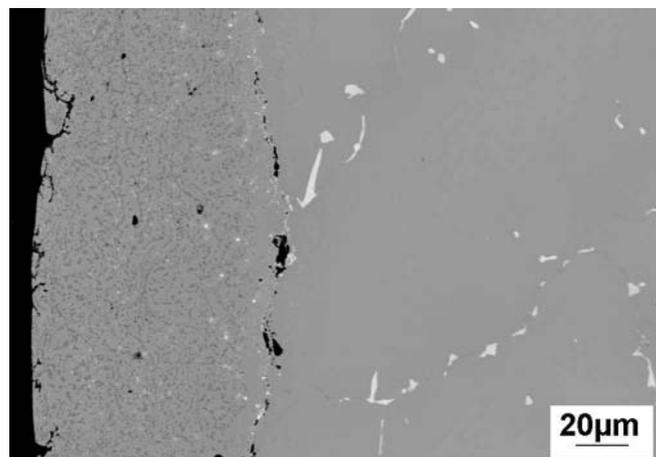


Figure II- 5 : Microstructure du système NiCoCrAlYTa/IN792. Images MEB en mode électrons rétrodiffusés.

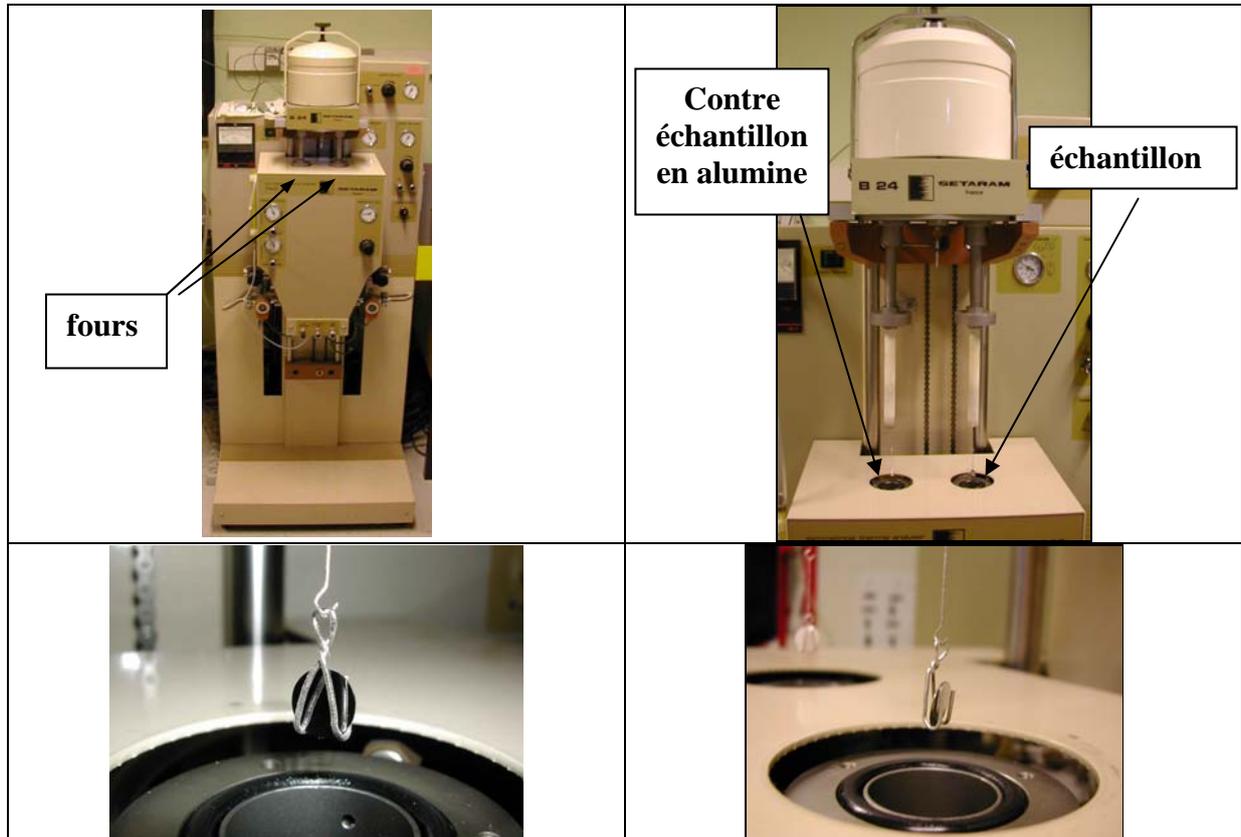
## II.2 Méthodes expérimentales

### II.2.1 Les essais d'oxydation

#### II.2.1.1 Thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) est une technique permettant de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Elle consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon soumis à un programme de température sous atmosphère contrôlée. Les deux thermobalances utilisées sont de type SETARAM TAG24 (**Figure II- 6**). Elles possèdent deux fours identiques et symétriques, l'échantillon à oxyder est placé dans l'un des fours, et un échantillon inerte en alumine, de géométrie identique, est positionné dans l'autre four. Cette symétrie permet de compenser toutes les perturbations provenant du flux gazeux, de la poussée d'Archimède, de la convection, de l'évaporation du platine des suspensions et permet d'obtenir une précision de l'ordre de  $1\mu\text{g}$ .

Avant d'être oxydés, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone, puis d'alcool. Ils sont maintenus dans la thermobalance à l'aide de crochets en platine.



**Figure II- 6** : Thermobalance SETARAM TAG24.

Les essais ont été réalisés à trois températures :  $900^{\circ}\text{C}$ ,  $1050^{\circ}\text{C}$  et  $1150^{\circ}\text{C}$  sous flux d'air synthétique pendant 100h. La montée en température est de  $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (**Figure II- 7**). Les courbes expérimentales de prise de masse en fonction du temps ont l'allure parabolique et la constante de vitesse parabolique peut être déterminée selon la méthode décrite en **annexe 1**.

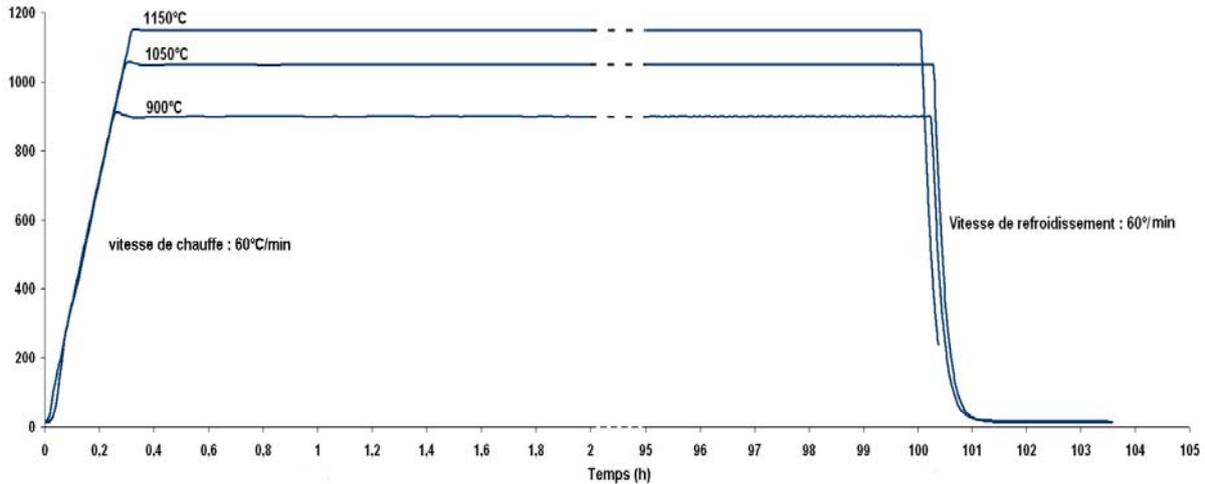


Figure II- 7 : Courbes de température mesurées des essais de thermogravimétrie.

### II.2.1.2 Oxydation cyclique

Les essais d'oxydation cyclique sont de deux sortes : « court terme » et « long terme ». Les premiers sont de type « aéronautique » et destinés à classer les systèmes et à comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Les seconds, destinés à atteindre des durées très longues (jusqu'à 15000h), sont plus représentatifs des conditions industrielles.

#### a - Essais « court terme »

Les essais « court terme » sont réalisés à l'aide d'un banc d'oxydation cyclique, schématisé **Figure II- 9a**. Ce dispositif permet de réaliser des essais sous atmosphère contrôlée (air synthétique, air humide ou vide) pendant toute la durée d'un cycle (chauffage et refroidissement). Les échantillons, maintenus sur un porte-échantillon par des crochets en Pt/Rh (**Figure II- 9c**), sont insérés automatiquement dans le four. La vitesse de chauffage est d'environ 2°C/s (calculée selon les instructions COTEST [2]). Le palier à haute température (échantillons dans le four) est de 1h, puis les échantillons sont retirés automatiquement du four et le maintien dans la zone froide est de 15 minutes (**Figure II- 8**). Les essais ont été effectués sous flux d'air synthétique et air humidifié avec 5% volumique d'eau (quantité mesurée dans les turbines de Siemens Royaume-Uni). Les échantillons sont retirés périodiquement du banc pour être pesés et/ou analysés par diffraction des rayons X. Ils sont ensuite replacés sur le porte-échantillon, à des positions différentes, pour limiter l'effet d'un éventuel gradient thermique. La régulation de la vapeur d'eau se fait grâce à un dispositif, constitué de 3 tubes en verre (**Figure II- 9b**), immergés dans un bain d'eau thermostaté. Le gaz (air synthétique) passe à travers le premier tube rempli d'eau puis il arrive dans le second tube, en passant à travers un fritté. Il traverse alors l'eau du second tube sous forme de petites bulles puis le dernier tube et ressort ainsi saturé en vapeur d'eau pour arriver directement, à l'aide d'une tige en alumine bifilaire, au niveau des échantillons, lorsqu'ils sont au milieu du four. La teneur en vapeur d'eau est régulée par la température du bain. Pour obtenir une pression partielle en vapeur d'eau de 0,05g, la température est fixée à 35°C. Pour éviter que l'eau se condense dans les parties froides de l'appareillage, un cordon chauffant est disposé autour du tube allant de la sortie du régulateur jusqu'au four et une cloche en Plexiglas est placée au-dessus de la partie gauche du dispositif et chauffée à 60°C. 1800 cycles de 1heure seront effectués à 1050°C sous air synthétique et sous air humide et 300 cycles de 1h à 1150°C sous air synthétique.

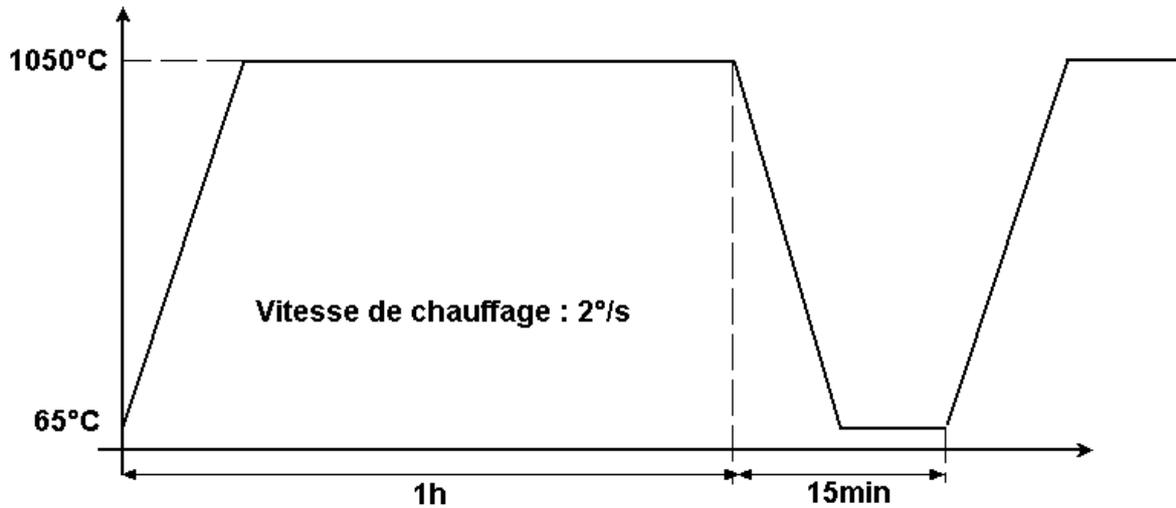


Figure II- 8 : Courbe de température des essais cycliques « court terme ».

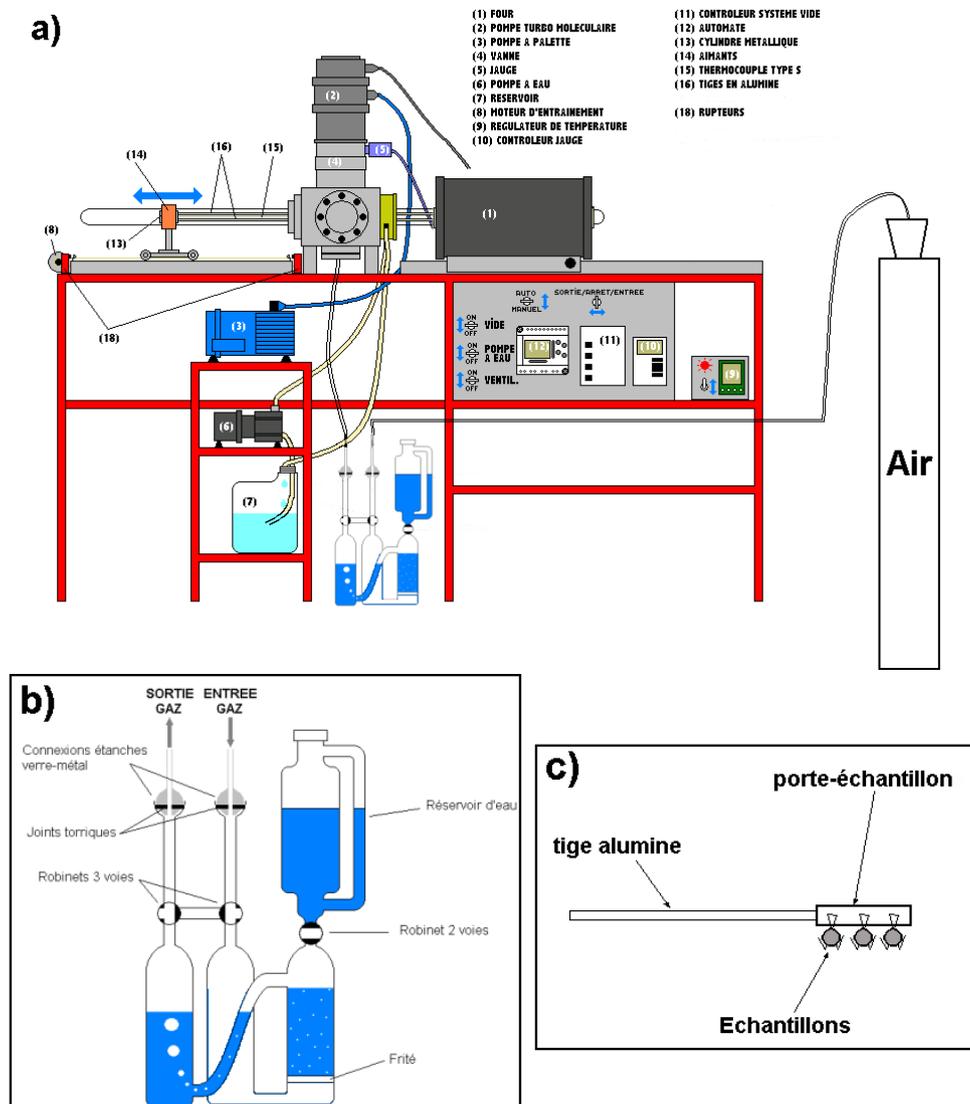


Figure II- 9 : Dispositif utilisé pour les essais d'oxydation cyclique « court terme » : a) banc d'oxydation cyclique, b) régulateur de vapeur d'eau et c) porte-échantillon.

### b - Essais « long terme »

Les essais d'oxydation cyclique « long terme » sont réalisés dans des fours à porte guillotine Carbolite CWF13/13 volume 13L, dont la température maximale d'utilisation est 1300°C. La température est régulée par un thermocouple de contrôle, placé dans l'enceinte du four. Les échantillons, maintenus par des crochets en Pt/Rh sont placés rapidement dans les fours à 900°C et 1050°C. La température dans les fours a été cartographiée, les échantillons sont maintenus à 900±3°C et 1050±4°C, leur position sur le porte-échantillon est modifiée à chaque cycle. La vitesse de chauffage est de 3°C/s (**Figure II- 10**). Après un palier à haute température de 300h, les échantillons sont retirés du four et placés devant des ventilateurs assurant un refroidissement rapide de 9°C/s. Les échantillons sont pesés trois fois et observés visuellement à chaque cycle. Les observations au MEB, de surface et en coupe, sont faites après 6, 17 et 35 cycles de 300h, alors que les couches d'oxydes sont analysées par DRX à des temps variables, dépendant de l'allure de la courbe de prise de masse. Pour ces essais « long terme », 4 échantillons des systèmes RT22/superalliage ont été placés dans les fours à 900°C et 1050°C pour atteindre 6, 17 et 35 cycles de 300h. Le dernier échantillon est toujours en cours de traitement et 50 cycles de 300h, soit 15000h de traitement ont été atteints. Les autres systèmes (CN91/superalliage et NiCoCrAlYTaNi/superalliage), ayant été élaborés plus tard, ont atteint respectivement, 30 cycles de 300h (soit 9000h) et 18 cycles de 300h (soit 5400h).

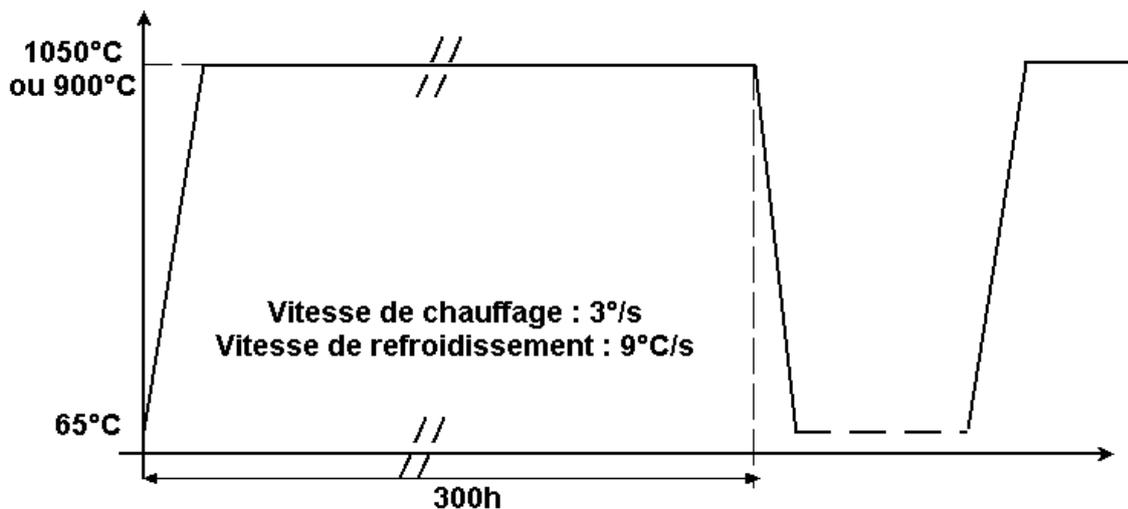


Figure II- 10 : Courbe de température des essais cycliques « long terme ».

Pour les deux types d'essais, le gain de masse net (NMG) est suivi en fonction du nombre de cycles effectués, l'oxyde écaillé n'est pas inclus dans le gain de masse net (NMG). Le gain de masse suivi est la moyenne des trois pesées, avec une précision de 10µg (balance Sartorius, modèle Genius ME215S).

## II.2.2 Caractérisations microstructurales

La thermogravimétrie par ATG ou le suivi du gain de masse net (NMG), pendant une oxydation cyclique, ne suffisent pas pour analyser la résistance d'un système à l'oxydation haute température et déterminer ses modes de dégradation et les mécanismes associés. Il est

nécessaire de corréler les courbes de prise de masse à une caractérisation détaillée des couches d'oxyde et des microstructures des alliages métalliques sous-jacents, par observations et analyses EDX, au MEB et/ou au MET et analyse par diffraction des rayons X (DRX).

### II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un appareil LEO 435VP, équipé d'un système EDS-IMIX de PGT, d'analyse par spectrométrie de rayons X (EDX).

#### **a - Morphologie de surface**

La surface des échantillons oxydés est observée au microscope électronique à balayage, en mode électrons secondaires et mode électrons rétrodiffusés.

#### **b - Vue en coupe et analyses EDX**

Pour les observations en coupe, les échantillons sont découpés puis enrobés et polis. Le polissage s'effectue manuellement, sur disques SiC du grade 300 jusqu'au 4000, puis sur feutre avec une pâte diamantée de  $3\mu\text{m}$ ,  $1\mu\text{m}$  et  $1/4\mu\text{m}$ . Un pont avec une colle au carbone rend l'échantillon conducteur et une légère métallisation à l'argent est nécessaire pour éviter tout problème de charge. Les analyses EDX des échantillons et des témoins, nécessaires à l'analyse quantitative, sont réalisées dans les mêmes conditions:

- ◆ Tension d'accélération 15kV ;
- ◆ Distance de travail de 19mm ;
- ◆ Courant de sonde de 1500 nA ;
- ◆ Temps d'analyse 100s.

Le courant de sonde, dont la valeur varie assez rapidement en raison du vieillissement du filament, est mesuré régulièrement grâce à une cage de Faraday, montée sur le porte objet, avec l'échantillon. La procédure ZAF permettant de corriger les effets de matrice, tels que ceux de numéro atomique (Z), d'absorption (A), et de fluorescence (F), a été utilisée pour l'analyse quantitative.

#### **c - Cartographie élémentaire X**

Le système d'analyse IMIX permet l'acquisition de cartographies élémentaires X en format numérique. Un spectre X est associé à chaque pixel. Le nombre de pixels a été adapté en fonction du grandissement utilisé et du volume d'émission X, de sorte que la taille associée à un pixel soit inférieure à la résolution latérale de l'émission X qui est de l'ordre de  $0,3\mu\text{m}$  pour la raie  $K\alpha$  de l'aluminium. Selon les grandissements utilisés, une trame de 256 par 256 pixels ou 512 par 512 pixels a été utilisée.

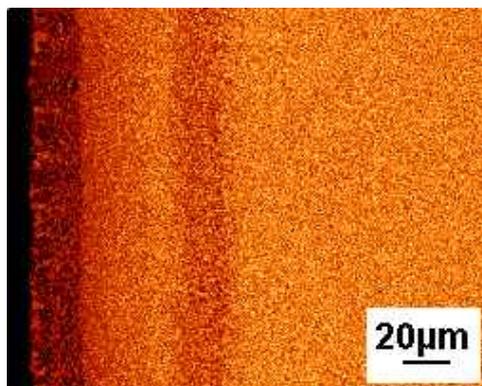
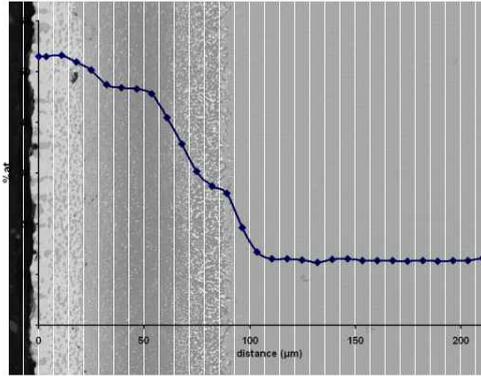


Figure II- 11 : Cartographie X de Ni du système RT22/CMSX-4 présenté Figure II- 2a.

### d - Profils de concentration

Les profils de concentration sont mesurés à partir des cartographies élémentaires X. La concentration moyenne de 9 éléments est donnée par analyse quantitative de zones rectangulaires, parallèles à la surface, partant de l'interface métal/oxyde jusqu'au substrat (**Figure II- 12**). Un spectre représentatif de chaque zone est obtenu, comme moyenne des spectres de l'ensemble des pixels de la zone. La correction ZAF est ensuite appliquée à chaque spectre moyen.



**Figure II- 12** : Zones rectangulaires correspondant aux zones analysées pour mesurer les profils de concentration (le profil de Al est donné en exemple).

### II.2.2.2 Microscopie électronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) permet de caractériser les microstructures des couches d'oxyde et du revêtement, jusqu'à l'échelle atomique. Le microscope utilisé est un Jeol 2010, équipé d'un détecteur EDS de marque Voyager, permettant de faire de l'analyse chimique semi-quantitative. Les lames minces pour les observations, parallèlement à l'interface métal/oxyde, sont préparées suivant le protocole schématisé **Figure II- 13** :

- ◆ Collage de deux morceaux d'échantillon, oxyde contre oxyde ;
- ◆ Le bloc est placé dans un tube en cuivre de 3mm de diamètre, rempli de colle G1<sup>TM</sup> de Gatan ;
- ◆ Des tranches sont découpées et polies mécaniquement à plat jusqu'à une épaisseur de 100 à 150µm ;
- ◆ Le centre des tranches est ensuite aminci par cuvetage jusqu'à une épaisseur en fond de cuvette de l'ordre de 40µm ;
- ◆ Le polissage final est réalisé par bombardement ionique sur un appareil PIPS<sup>TM</sup> de Gatan à l'aide de canons à Argon fonctionnant sous une tension de 5kV et pour une incidence de 8/9° jusqu'à obtenir une zone transparente aux électrons allant jusqu'au superalliage.

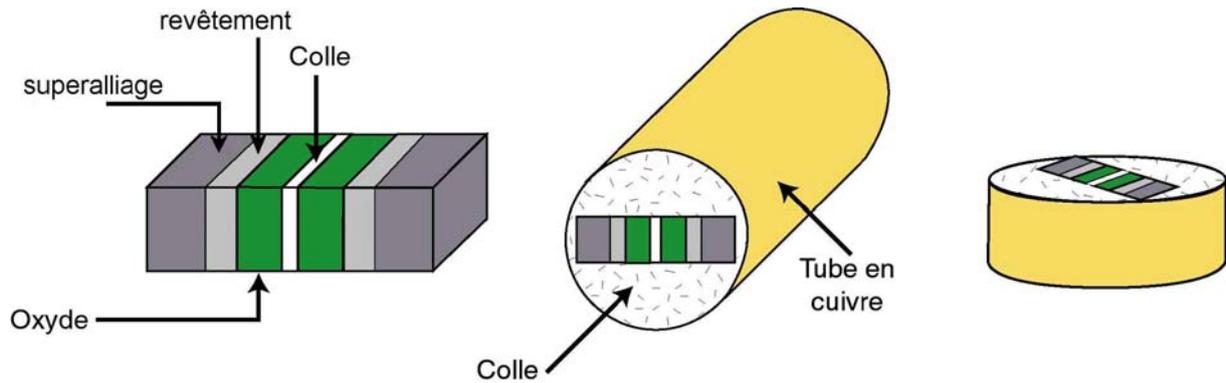


Figure II- 13 : Protocole de préparation des lames minces.

La préparation des lames minces, les observations et analyses ont été effectuées par M.C. Lafont (CIRIMAT).

### II.2.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases présentes. Le diffractomètre utilisé est un SEIFERT 3000TT, la longueur d'onde de travail est celle d'une anticathode en cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1,54056\text{\AA}$ ,  $K_{\alpha 2} = 1,54439\text{\AA}$ , filtre  $k\beta$ ). Les mesures sont effectuées en mode rasant, le faisceau incident arrive sur l'échantillon avec un angle  $\theta = 4^\circ$ . L'angle  $\omega$  du détecteur varie de  $5$  à  $60^\circ$ , par pas de  $0.04^\circ$ , avec un temps de comptage de  $4\text{ s}$  à chaque pas. L'indexation des diffractogrammes est effectuée grâce aux fichiers JCPDS disponibles ou en utilisant le logiciel « Carine Crystallography » [3]. Le **Tableau II- 4** regroupe les phases et les oxydes utilisés pour indexer les pics des diffractogrammes.

	Phase ou oxyde	Type	Système cristallin
Revêtement	$\text{PtAl}_2$	$\text{CaF}_2$	Cubique
	$\beta\text{-NiAl}$	ClCs	Cubique
	$\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$	$\text{Cu}_3\text{Au}$	Cubique
alumine	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Corindon	Rhomboédrique-hexagonal
	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$		Monoclinique
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{MgO}_4$	Cubique
oxyde	$\text{TiO}_2$	rutile	Tetragonal
	$\text{NiAl}_2\text{O}_4$	spinelle	Cubique

Tableau II- 4 : Phases du revêtement et de la couche d'oxyde, utilisées pour l'indexation des diagrammes DRX.

La **Figure II- 14** met en évidence les pics permettant de faire la distinction entre les aluminés  $\alpha$ ,  $\theta$  et  $\gamma$ . L'alumine  $\alpha$  est facilement indexée avec les pics  $\theta = 12,8$  ou  $\theta = 28,8$ . La distinction entre l'alumine  $\theta$  de l'alumine  $\gamma$  peut se faire grâce aux pics repérés par les flèches.

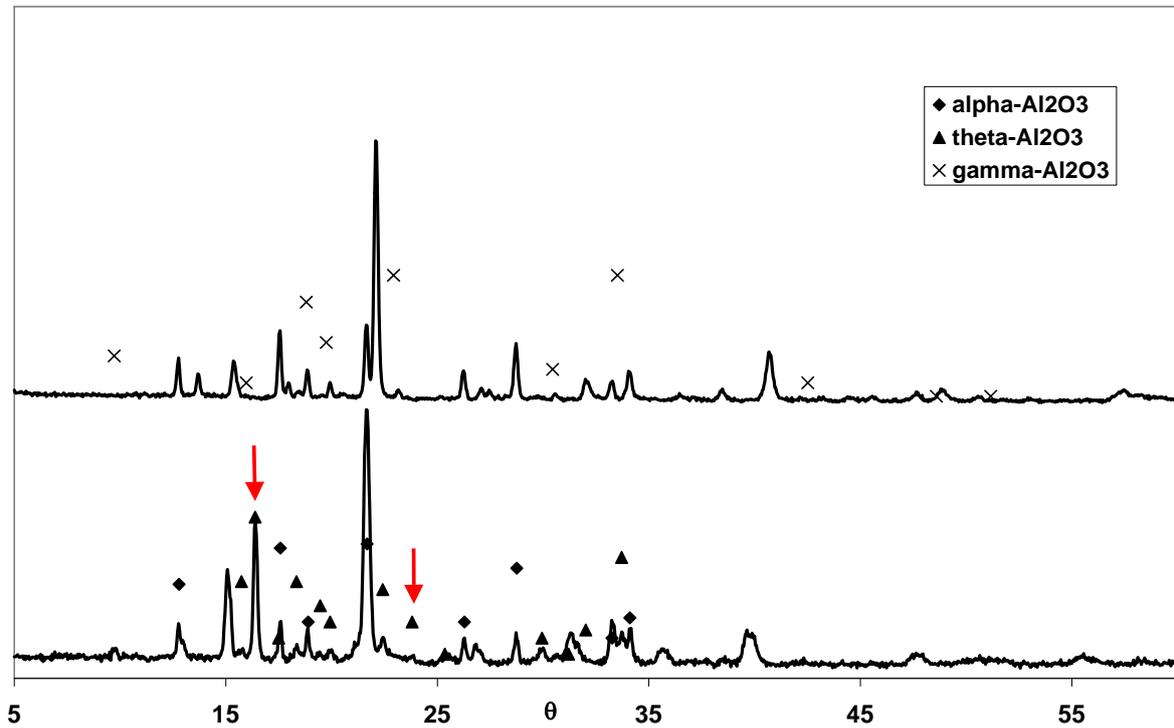


Figure II- 14 : Distinction entre alumine  $\alpha$ ,  $\theta$  et  $\gamma$ .

Les pics utilisés pour indexer l'oxyde de type rutile et les spinelles de type  $(\text{Ni},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$  sont reportés dans le diagramme DRX de la **Figure II- 15**. Enfin la **Figure II- 16** regroupe les pics utilisés pour indexer les phases du revêtement, c'est à dire  $\text{PtAl}_2$ ,  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

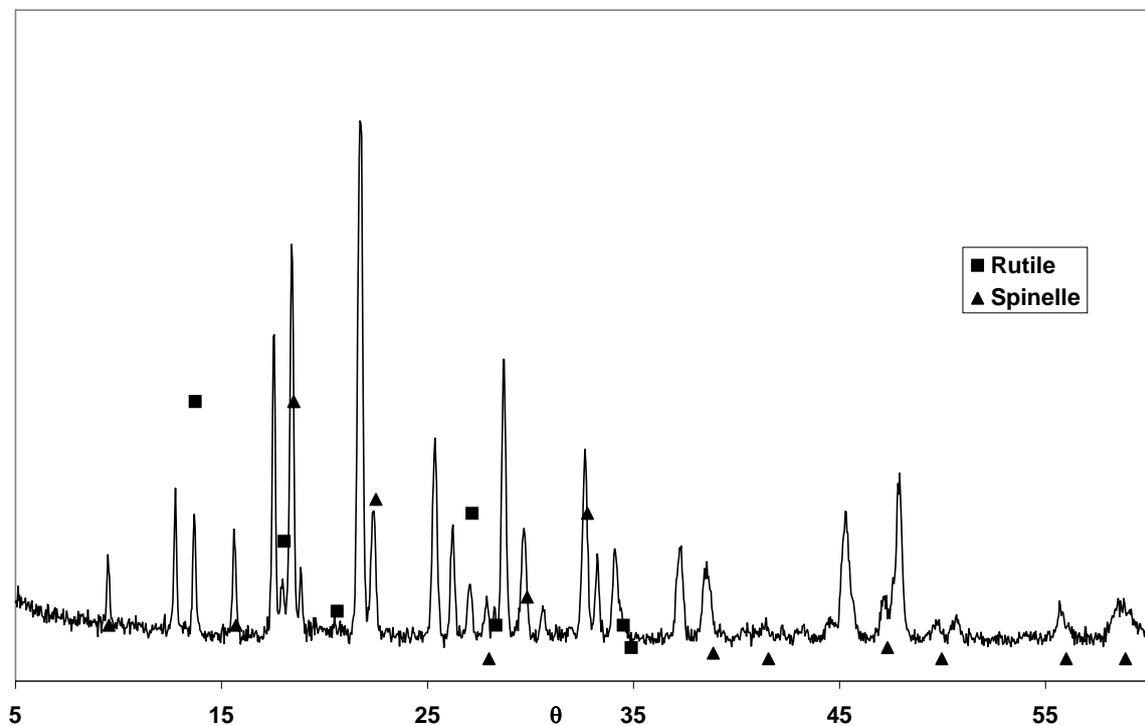


Figure II- 15 : Pics DRX utilisés pour l'indexation de l'oxyde type rutile et des spinelles.

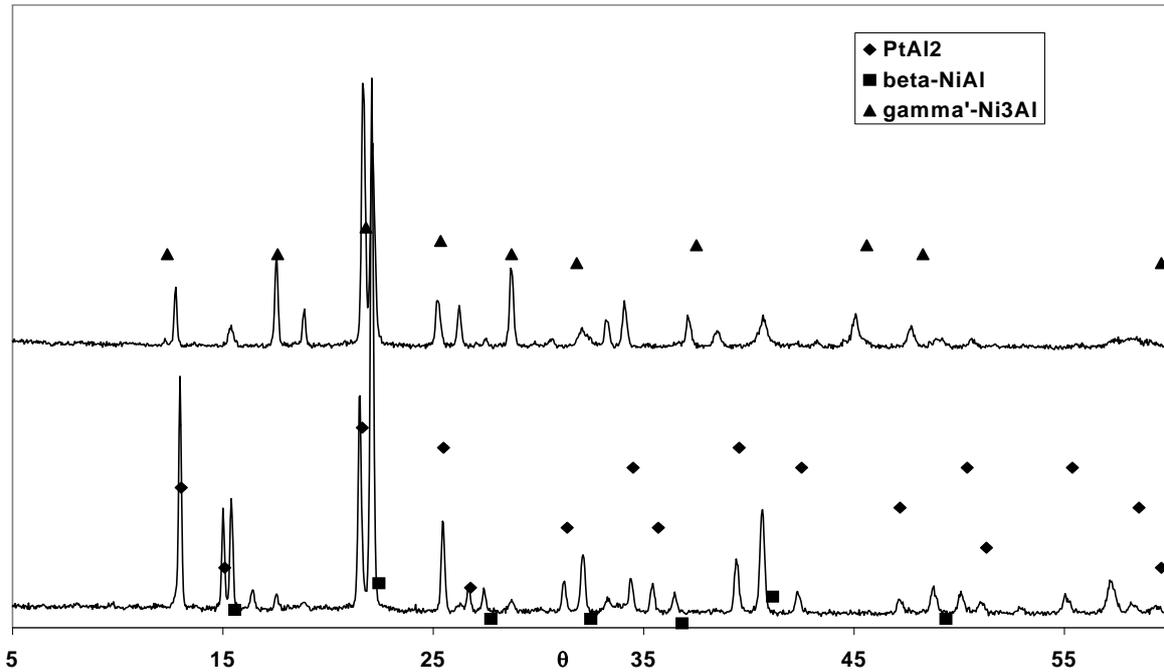


Figure II- 16 : Pics DRX utilisés pour l'indexation des phases  $PtAl_2$ ,  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

### II.3 Synthèse

Les systèmes étudiés sont regroupés au **Tableau II- 5**. Apparaissent dans ce tableau, les résultats des mesures de rugosité, effectuées à l'aide d'un microscope optique équipé d'un interféromètre Zygo-newview-100, dont la résolution en z, avec un objectif  $\times 40$  est de 1nm.

Le paramètre de rugosité mesuré est la rugosité arithmétique moyenne  $Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$ .

Superalliages	CMSX-4	SCB	IN792
Revêtements			
RT22	1,29	1,47	1,34
CN91	1,39	1,27	1,37
NiCoCrAlYTaNi	6,88	5,39	5,33

Tableau II- 5 : Rugosité arithmétique moyenne ( $Ra$ ) des systèmes étudiés.

Pour un même type de revêtement, le substrat n'influe pas sur la rugosité. Mais, les revêtements NiCoCrAlYTaNi sont plus rugueux que les revêtements aluminieux RT22 ou CN91.

Ces échantillons sont oxydés par :

- ◆ ATG
- ◆ Oxydation cyclique « court terme »
- ◆ Oxydation cyclique « long terme »

Après traitement thermique, l'étude cinétique de croissance des couches d'oxyde et d'écaillage est complétée par l'analyse détaillée de la morphologie des couches d'oxyde (MEB, MET) et de l'évolution microstructurale (MEB, MET, DRX) et chimique (MEB-EDX, cartographie, profils de concentration) des systèmes revêtement/superalliage.

## Bibliographie

- [1] P. Caron, A. Escalé, G. McColvin, M. Blacker, R. Wahi, and L. Lelait, dans *5th International Charles Parsons Turbine Conference : Parsons 2000-Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant*, 2000, Cambridge, UK, 03-07-00.
- [2] COTEST, *Test method for thermal cycling oxidation testing at elevated temperatures for metallics materials*. 2004.
- [3] C. Boudias and D. Monceau, *CaRine Crystallography (c) site web* : <http://pro.wanadoo.fr/carine.crystallography/>, 1989-2003.

# ***Chapitre III***

## ***Effet du substrat, sur la détérioration des systèmes RT22/superalliage, par oxydation et interdiffusion***

De par son mode d'élaboration, les interactions entre un revêtement dit « de diffusion » et le superalliage qu'il protège sont très importantes. En effet, la composition chimique du substrat et les traitements thermiques qui en dépendent influencent la microstructure et la composition chimique du revêtement initial, donc sa résistance à l'oxydation et l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage. La simple caractérisation de la réactivité du revêtement vis à vis de l'atmosphère est insuffisante, il est nécessaire de caractériser le couple ou « système » revêtement-superalliage. Un même revêtement aluminure modifié au platine, appelé RT22, a donc été déposé sur 3 superalliages différents : CMSX-4, SCB et IN792. Dans ce chapitre, l'effet du substrat sera mis en évidence à partir des microstructures initiales et de l'étude de deux modes de détérioration des couples revêtement-superalliage. Ces modes de détérioration sont, d'une part, l'oxydation haute température, d'autre part, l'interdiffusion. Les cinétiques d'oxydation seront déterminées à l'aide de tests d'oxydations isothermes « courts ». Les modes de dégradation principaux et les mécanismes associés seront étudiés à partir de traitements d'oxydations cycliques prolongés, allant jusqu'à 15000h.

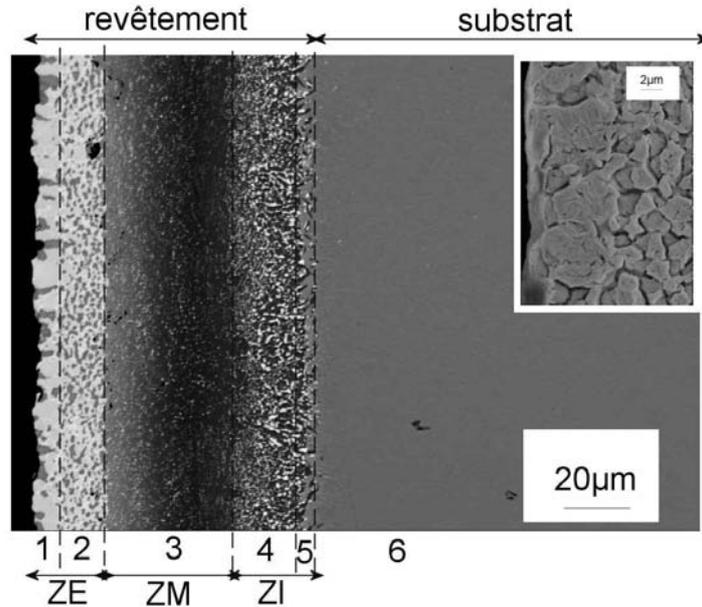
### ***III.1 Microstructures initiales***

#### **III.1.1 RT22/CMSX-4**

D'après la littérature [1, 2], le revêtement RT22, lorsqu'il est déposé sur CMSX-4 est généralement composé d'une zone externe d'une épaisseur moyenne de 41  $\mu\text{m}$ , monophasée  $\beta$ -NiAl contenant des précipités riches en éléments lourds, suivie d'une zone d'interdiffusion de 10 $\mu\text{m}$ . Dans notre cas, le revêtement RT22 est composé :

- ◆ d'une zone externe biphasée (ZE) d'environ 20  $\mu\text{m}$ , composée des phases  $\beta$ -NiAl et  $\text{PtAl}_2$  ;
- ◆ d'une zone médiane (ZM) d'environ 45 $\mu\text{m}$ , monophasée  $\beta$ -NiAl et contenant de nombreux précipités riches en éléments lourds ;
- ◆ d'une zone d'interdiffusion (ZI) d'environ 25 $\mu\text{m}$ , composée d'une matrice  $\beta$ -NiAl avec quelques précipités de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et de gros précipités riches en éléments lourds (Ta, W et Re).

L'épaisseur totale du revêtement est donc de 90 $\mu\text{m}$ . A l'interface entre la zone externe biphasée et la zone médiane monophasée  $\beta$ -NiAl, des particules, de contraste noir bien marqué, sont observées. Il s'agit de particules d'alumine qui proviennent du sablage effectué avant le dépôt de platine. Cette zone marque donc la surface originale de l'alliage, avant le dépôt.



**Figure III- 1 :** Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement RT22 recouvrant CMSX-4, à l'état initial. L'image insérée est une observation au MEB en mode électrons secondaires de la partie externe (ZE) du revêtement après une attaque chimique de quelques secondes dans 0,5g de  $\text{CrO}_3$  + 100ml HCl.

Les images obtenues au MEB (**Figure III- 1**) et au MET (**Figure III- 2**) et les analyses EDX correspondantes (**Tableau III- 1**) indiquent que :

- ◆ La partie de la zone externe, près de la surface (repérée 1 sur les **Figures III-1 et 2**) est composée des phases  $\text{PtAl}_2$  et  $\beta\text{-NiAl}$ . Dans cette zone, la phase  $\text{PtAl}_2$  est majoritaire par rapport à  $\beta\text{-NiAl}$ . Quelques petits précipités arrondis, riches en W sont aussi détectés. D'après leur composition chimique et les données de la littérature [3, 4], ces précipités correspondent à des particules  $\alpha\text{-W}$  de structure cubique centré de paramètre de maille  $a = 3,16\text{\AA}$ .
- ◆ L'autre partie de la zone externe (repérée 2 sur les **Figures III-1 et 2**) est composée des mêmes phases mais la phase  $\text{PtAl}_2$  est répartie de façon plus homogène dans  $\beta\text{-NiAl}$  et les précipités  $\alpha\text{-W}$  sont plus nombreux.
- ◆ La zone médiane (repérée 3 sur les **Figures III-1 et 2**) est constituée d'une matrice  $\beta\text{-NiAl}$  dans laquelle sont piégés des précipités  $\alpha\text{-W}$  plus gros que dans la zone externe. On trouve aussi des précipités arrondis plus petits, riches en Cr, Ta, Re, Ni et W correspondant peut-être aux précipités  $\sigma$  de structure tétragonale identifiés dans la littérature [1, 3, 4].
- ◆ Les précipités de la zone d'interdiffusion (zone 4 sur les **Figures III-1 et 2**) sont plus gros, arrondis ou cubiques, et correspondent à la phase  $\mu$  de structure rhomboédrique identifiée par Angenete *et al.*, dont les paramètres de maille sont  $a = 4,75$  et  $c = 25,67\text{\AA}$  [3, 5].
- ◆ A l'interface de la zone d'interdiffusion et du substrat (zone 5, **Figure III- 1 et 2**), des précipités riches en Cr (50%at.) ont été observés entre les cubes de  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  généralement coalescés. Ces précipités, plus petits que les précipités de phase  $\mu$ , sont de forme sphérique ou cubique, il s'agit certainement de précipités  $\alpha\text{-Cr}$  de structure cubique centré avec  $a = 2,88\text{\AA}$ .
- ◆ Dans le substrat (zone 6, **Figure III- 1 et 2**), on retrouve la microstructure typique des superalliages monocristallins à base de Ni : la phase  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  cuboïdale dans la phase  $\gamma$ .

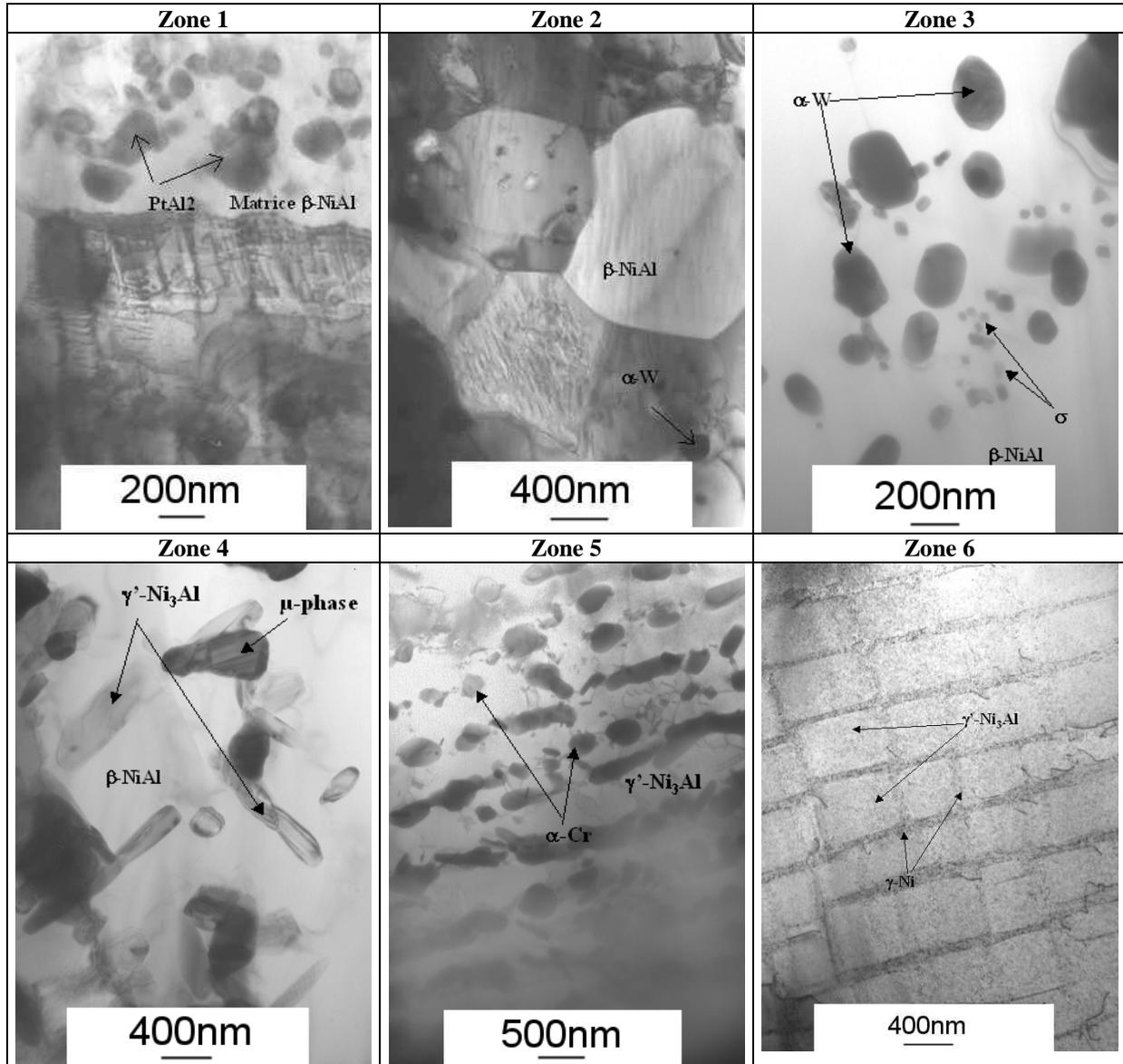


Figure III- 2 : Images MET des différentes zones composant le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4.

Le **Tableau III- 1** regroupe les compositions chimiques, mesurées au MET-EDX et MEB-EDX, des phases et précipités rencontrés dans le revêtement. Les valeurs reportées sont les domaines de concentration, obtenus à partir de plusieurs mesures effectuées sur différentes zones et précipités (N.M signifie « non mesuré »). Les importantes variations de compositions des précipités, peuvent être dues soit à la contribution de la matrice, du fait de leur petite taille, soit à de réelles différences de composition.

Phase	Technique	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Pt	Re
$\beta$ -NiAl (zone 1,2)	MEB-EDX	49-51	0	1	4	34-36	1	0	0-1	7-8	1
	MET-EDX	38-47	2-5	0,5-4	3-5	26-43	0	0-2	0-1	6-21	0
$\beta$ -NiAl (zone 3,4,5)	MEB-EDX	38-47	0-1	1-4	5-7	40-50	0	0-1	0-1	0-3	0-1
	MET-EDX	32-47	1-3	1-4	5-8	42-54	0	0-1	0-1	0-5	0-1
PtAl <sub>2</sub> (zone 1,2)	MEB-EDX	54-55	0-1	4-7	2-3	13-17	1	0	0	20-21	0
	MET-EDX	44-46	5-6	6-7	2	9-10	0	0-2	0	31	0
$\alpha$ -W (zone 1,2,3)	MEB-EDX	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M
	MET-EDX	2-10	6-11	1-5	1-2	6-15	2-5	24-35	32-40	0-7	8-10
$\sigma$ (zone 3)	MEB-EDX	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M
	MET-EDX	1-2	5-7	34-35	2-5	6-10	1-8	20-26	6-8	1-2	13-16
$\mu$ (zone 4,5)	MEB-EDX	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M
	MET-EDX	0-4	3-5	18-32	12-14	13-22	1-5	8-19	11-21	0	7-12
$\alpha$ -Cr (zone 5)	MEB-EDX	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M
	MET-EDX	1-2	2-3	48-49	18-19	10-11	1-2	4-5	6-7	0	5-6
$\gamma'$ -Ni <sub>3</sub> Al (zone 4,5,6)	MEB-EDX	20	2	4	9	60	0-1	4	0	0	0
	MET-EDX	9-18	2-5	0-3	6-9	62-68	0-1	3-6	0-3	0-1	0
$\gamma$ -Ni	MEB-EDX	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M	N.M
	MET-EDX	2-3	1-2	18-19	18-19	47-48	1-2	1-2	3-4	0	3-4

Tableau III- 1 : Composition chimique mesurée au MET et MEB par EDX, en %at., des phases et précipités rencontrés dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, avant oxydation.

La surface du revêtement (**Figure III- 3 a**) est plutôt rugueuse et irrégulière ( $R_a = 1,3 \mu\text{m}$ ). L'image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la même zone (**Figure III- 3 b**), révèle en surface, entre les grains de phase  $\beta$ -NiAl, la présence d'une phase riche en éléments lourds puisqu'elle apparaît plus claire.

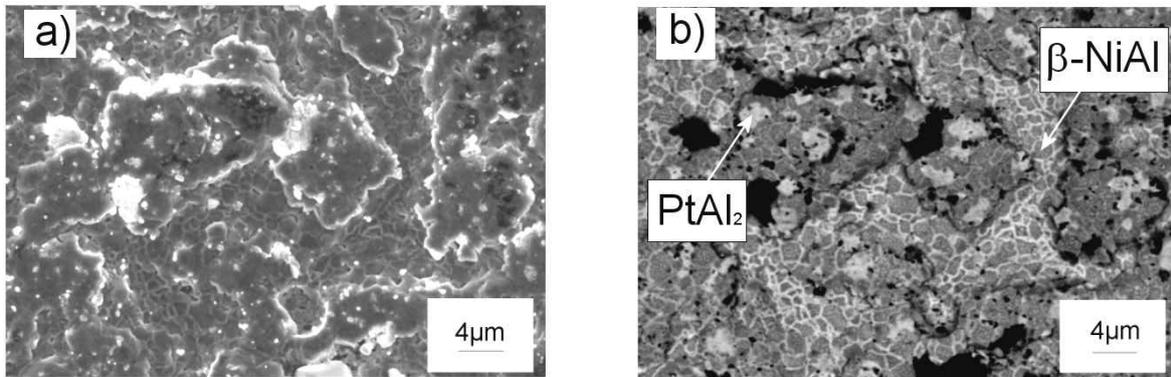
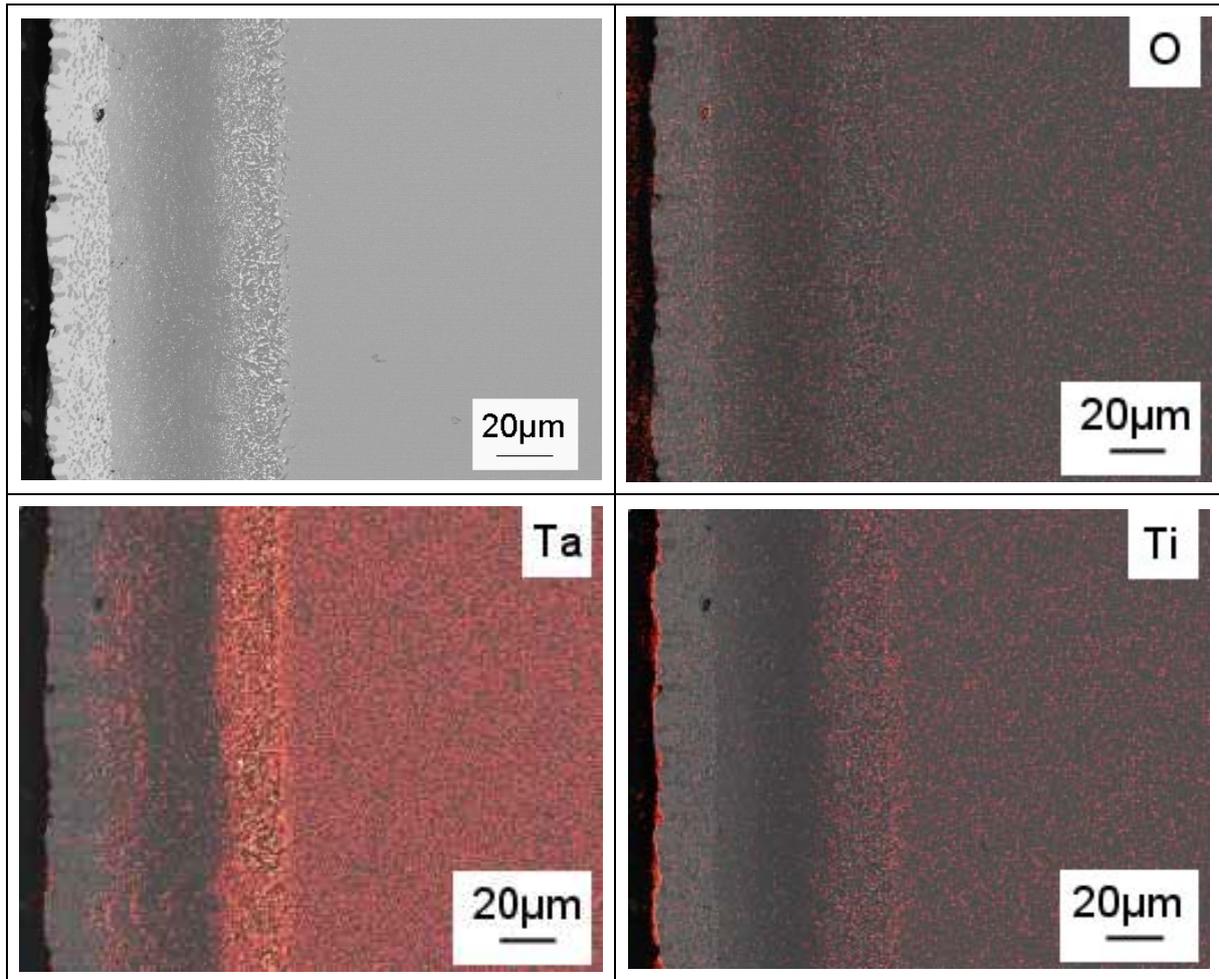
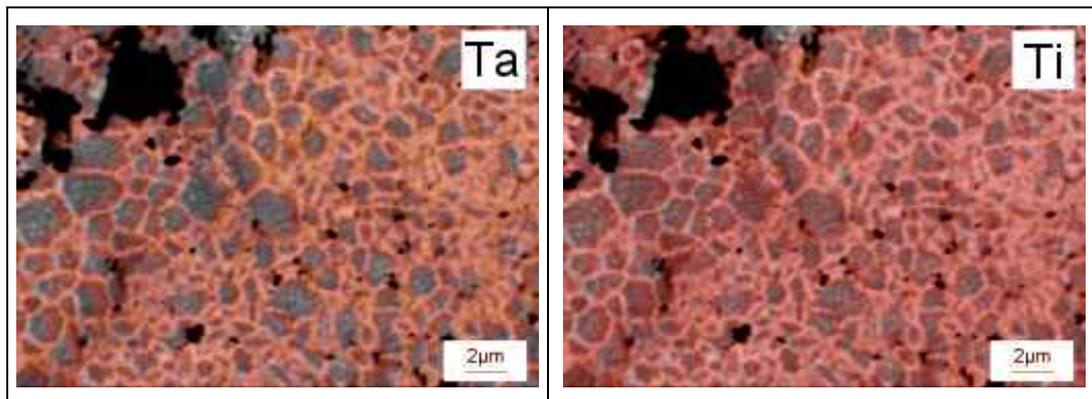


Figure III- 3 : Image MEB, en mode a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés, de la surface du revêtement RT22 déposé sur CMSX-4.

La cartographie élémentaire par EDX (**Figure III- 4 et 5**) indique qu'il ne s'agit pas d'un oxyde mais d'une phase riche en Al, Ni, Ti et Ta (élément lourd responsable de la teinte claire), qui n'est présente qu'à l'extrême surface du revêtement. Cette phase n'a pas été observée sur les échantillons étudiés au MET, ni par diffraction des rayons X (**Figure III- 12**). Dans le cas des observations MET, elle a pu être enlevée au moment de la préparation des lames minces, ou bien elle n'était pas présente dans la zone observée. Dans le cas de la diffraction des rayons X, elle est certainement en quantité insuffisante pour être détectée.



**Figure III- 4 :** Cartographie EDX des éléments O, Ti et Ta, réalisée sur le revêtement RT22 recouvrant CMSX-4 avant oxydation. Mise en évidence de la présence en surface de la phase riche en Ti et Ta.



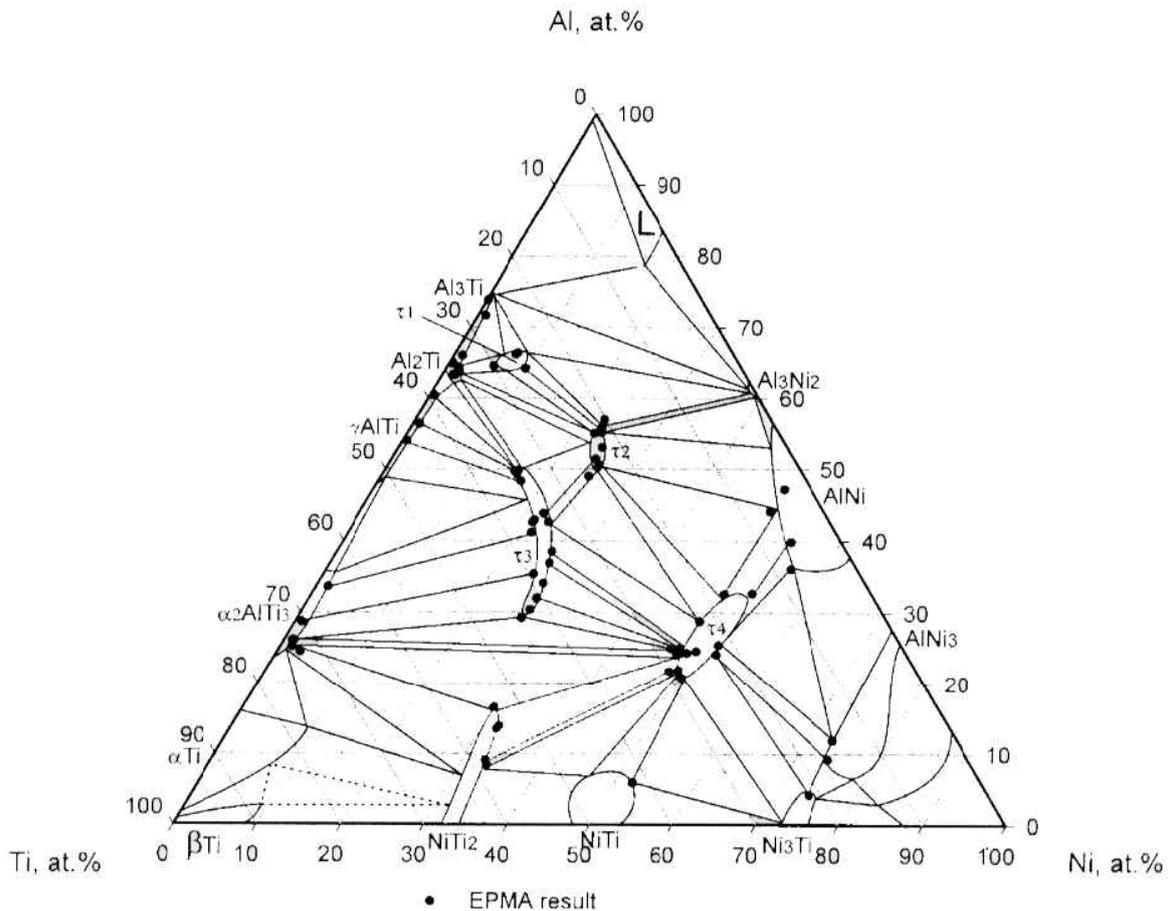
**Figure III- 5 :** Cartographie EDX des éléments Ti et Ta, réalisée sur le revêtement RT22 recouvrant CMSX-4 avant oxydation. Mise en évidence de la présence en surface, entre les grains  $\beta$ , de la phase riche en Ti et Ta.

La composition chimique de cette phase a été déterminée par MEB-EDX (**Tableau III- 2**).

%at.	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Pt	Re
<b>Phase riche en Ti et Ta</b>	28	23	2	3	25	0-1	12	1	4	1

**Tableau III- 2 :** Composition chimique (%at.) de la phase riche en Al, Ni, Ti et Ta détectée en surface, entre les grains  $\beta$ -NiAl.

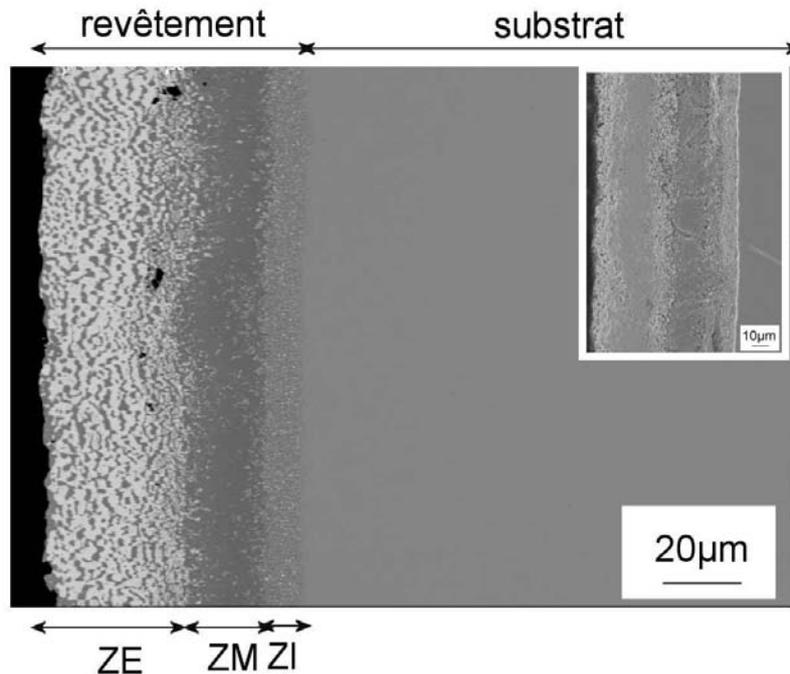
La taille de la zone analysée est inférieure à la taille de la poire d'interaction ( $1\mu\text{m}$ ), les valeurs reportées ne donnent donc pas la composition exacte de cette phase car elles prennent aussi en compte des éléments de la phase  $\beta$ -NiAl qui l'entoure. Donc, en considérant que les teneurs en Al et Ni peuvent être éventuellement plus faibles et celles en Ti et Ta plus élevées, d'après le diagramme de phases à  $900^\circ\text{C}$  du système Ni-Ti-Al (**Figure III- 6**), la phase correspondant à cette composition chimique pourrait être  $\text{NiTi}_2$ , de structure cubique ( $Fd\bar{3}m$ ) avec un paramètre de maille  $a = 11,27\text{\AA}$  [6]. La phase observée pourrait donc être isomorphe de  $\text{NiTi}_2$ , Ta pouvant se substituer au Ti pour former  $\text{NiTa}_2$ . D'après le diagramme de phases Ni-Ta, la phase  $\text{NiTa}_2$  existe mais sa structure est différente, elle est tétragonale ( $tI12$ ) avec  $a = 6,197\text{\AA}$  et  $c = 4,86\text{\AA}$  [7]. Donc la phase observée est vraisemblablement une solution solide  $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Al},\text{Ta})_2$  de même structure que  $\text{NiTi}_2$ . La structure de cette phase n'a pas pu être déterminée puisqu'elle n'a pas été observée au MET, ni détectée par diffraction des rayons X.



**Figure III- 6 :** Section isotherme à  $900^\circ\text{C}$  du système Al-Ni-Ti [6].

## III.1.2 RT22/SCB

Les revêtements RT22 déposés sur SCB (**Figure III- 7**) et CMSX-4 sont composés des mêmes phases. Cependant, la partie externe biphasée PtAl<sub>2</sub>/β-NiAl est deux fois plus épaisse (40μm) et les deux phases sont réparties de façon homogène sur l'ensemble de la zone avec peu de PtAl<sub>2</sub> près de la surface. La zone médiane, monophasée β-NiAl est moins épaisse (20μm). Des précipités riches en W sont observés à l'interface entre la zone monophasée, il s'agit certainement de α-W. La zone d'interdiffusion, d'environ 10 μm, contient des précipités très fins, riches en Cr (α-Cr), d'autres sont riches en Ta et Ti et une troisième catégorie est riche en Cr, Ni, W et Co (phase σ). L'épaisseur totale du revêtement est de 70μm et des particules d'alumine provenant du sablage avant le dépôt de Pt sont aussi observées.



**Figure III- 7 :** Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement RT22 recouvrant SCB à l'état initial. L'image insérée est une observation au MEB en mode électrons secondaires du revêtement après une attaque chimique de quelques secondes dans 0,5g de CrO<sub>3</sub> + 100ml HCl.

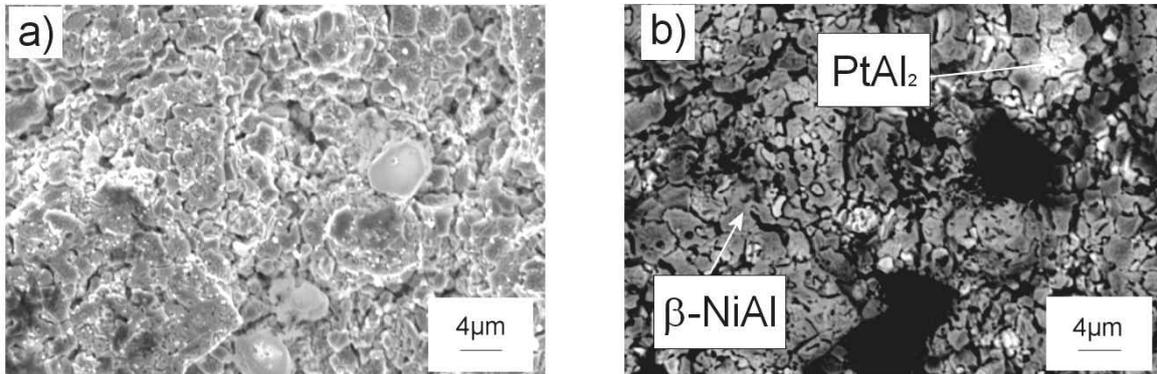
Aucune observation au MET n'a été effectuée sur ce système, les précipités présents étant très fins, leur nature exacte n'a pas été déterminée. Les compositions chimiques, mesurées au MEB-EDX, des phases rencontrées sont reportées au **Tableau III- 3**.

Phase	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Pt
β-NiAl (ZE)	56	0-1	0-1	2	35	0-1	1	1	4
β-NiAl (ZM)	53	0-1	1	2	41	0-1	0-1	1	1
PtAl <sub>2</sub> (ZE)	58-59	1	4	1	10-12	1	0-1	0	21-23

**Tableau III- 3 :** Composition chimique mesurée au MEB par EDX, en %at., des phases et précipités rencontrés dans le revêtement RT22 déposé sur SCB, avant oxydation.

La surface du revêtement est rugueuse (Ra = 1,5 μm), irrégulière et poreuse (**Figure III- 8**). Des oxydes ont aussi été observés, la diffraction des rayons X (**Figure III- 12**) révèle qu'il s'agit d'alumine α mais aussi d'alumines de transition qui se sont certainement formées au

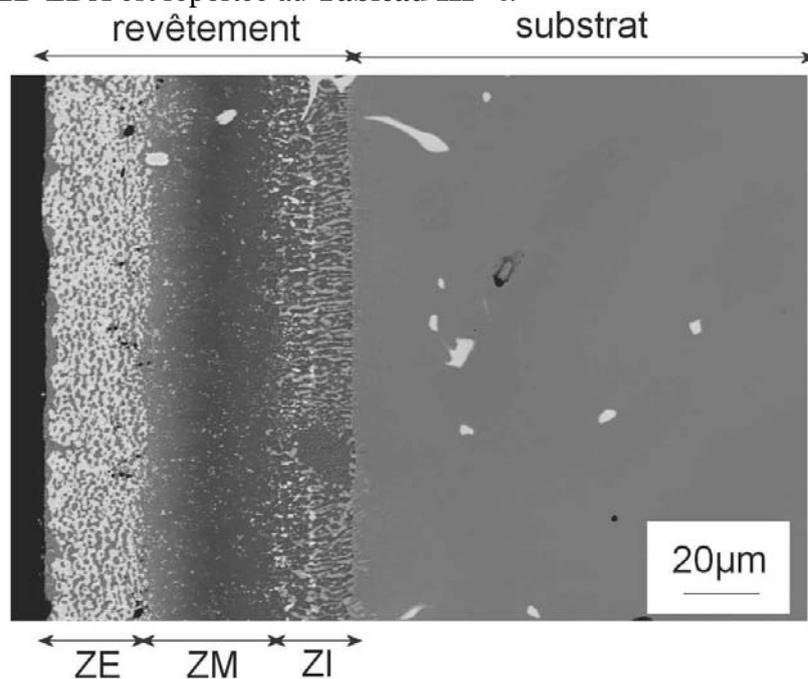
cours du dernier traitement thermique, effectué à 860°C. La phase riche en Al, Ni, Ti et Ta, localisée entre les grains de phase  $\beta$ -NiAl lorsque le revêtement RT22 est déposé sur CMSX-4, n'est pas observée dans le cas de l'alliage SCB.



**Figure III- 8 :** Image MEB, en mode a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés, de la surface du revêtement RT22 déposé sur SCB.

### III.1.3 RT22/IN792

Sur IN792, le revêtement RT22 est aussi constitué d'une zone externe biphasée  $PtAl_2/\beta$ -NiAl de 25 $\mu$ m, d'une zone monophasée  $\beta$ -NiAl de 35 $\mu$ m et d'une zone d'interdiffusion de 20 $\mu$ m, constituée des phases  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al (**Figure III- 9**). L'épaisseur totale du revêtement est donc de 80 $\mu$ m. De gros précipités riches en Ti et Ta sont observés dans le revêtement, la zone d'interdiffusion et le superalliage. Deux autres types de précipités sont observés. Les premiers, riches en Cr, Ta, W et Mo, sont localisés dans la zone médiane (ZM) et la zone d'interdiffusion (ZI), les seconds, riches en Cr, Ni, Co et Mo, sont certainement des précipités de phase  $\sigma$  et se trouvent dans la zone d'interdiffusion (ZI). Leur composition chimique, mesurée par MEB-EDX est reportée au **Tableau III- 4**.

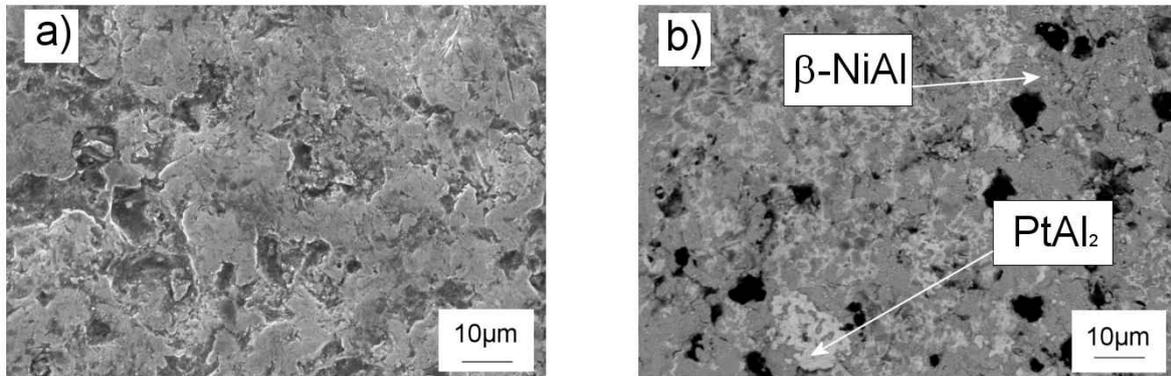


**Figure III- 9 :** Image MEB en mode électrons rétrodiffusés du revêtement RT22 recouvrant IN792 à l'état initial.

Phase	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Pt
$\beta$ -NiAl (ZE)	51	1	2	5	37	0-1	0	0	5
$\beta$ -NiAl (ZM)	48	1	1	6	44	0-1	0	0	1
$\beta$ -NiAl (ZI)	35	5	7	7	45	0	0	0	0
PtAl <sub>2</sub> (ZE)	54	1	8	2	12	1	0	0-1	20
$\gamma$ '-Ni <sub>3</sub> Al (ZI)	15	9	2	6	64	0	3	0	0
Préc 1 Ti Ta	1-5	46-50	1-2	1	6-8	3-4	33-34	3-4	0
Préc 2	1	10	31	2	7	16	16	16	0
Préc 3 $\sigma$	2	1	50-52	13	18	6	1	6	0

**Tableau III- 4 :** Composition chimique mesurée au MEB-EDX, en %at., des phases et précipités rencontrés dans le revêtement RT22 déposé sur IN792, avant oxydation.

La surface du revêtement (**Figure III- 10**) est aussi rugueuse que sur CMSX-4 ( $R_a = 1,3\mu\text{m}$ ). Les observations au MEB révèlent la présence d'alumine. La phase riche en Al, Ni, Ti et Ta, observée sur RT22 déposé sur CMSX-4, n'est pas détectée à la surface de cet échantillon.



**Figure III- 10 :** Image MEB, en mode a) électrons secondaires et b) rétrodiffusés, de la surface du revêtement RT22 déposé sur IN792.

### III.1.4 Synthèse

Le revêtement aluminure modifié au platine RT22, possède une microstructure et une composition chimique à cœur et de surface qui diffèrent selon le superalliage sur lequel il est déposé (**Figure III- 11**). Ces paramètres dépendent évidemment de la composition chimique du substrat mais aussi des traitements thermiques associés, décrits au Chapitre II. La phase riche en Al, Ni, Ti et Ta, observée en surface entre les grains de  $\beta$ -NiAl du revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, n'a pas été détectée lorsqu'il recouvre les alliages SCB ou IN792. Il est difficile de déterminer au cours de quelle étape du procédé d'élaboration cette phase s'est formée. Pour cela, il faudrait connaître la solubilité et la diffusivité des éléments qui la constituent, dans les phases qui se forment tout au long du procédé d'élaboration comme  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Cependant, sa formation (ou pas) est probablement liée aux teneurs respectives en Ti et Ta des trois superalliage. En effet, les superalliage SCB et IN792 se distinguent de CMSX-4 par leurs teneurs plus faibles en Ta et plus élevées en Ti. Dans le cas de SCB et IN792, Ti et Ta se trouvent essentiellement dans des précipités au niveau de la zone d'interdiffusion et de la zone médiane. La rugosité du revêtement est approximativement la même quel que soit le superalliage qu'il recouvre. L'épaisseur des revêtements varie de 70 $\mu\text{m}$  sur SCB, à 80 $\mu\text{m}$  sur IN792 et 90 $\mu\text{m}$  sur CMSX-4.

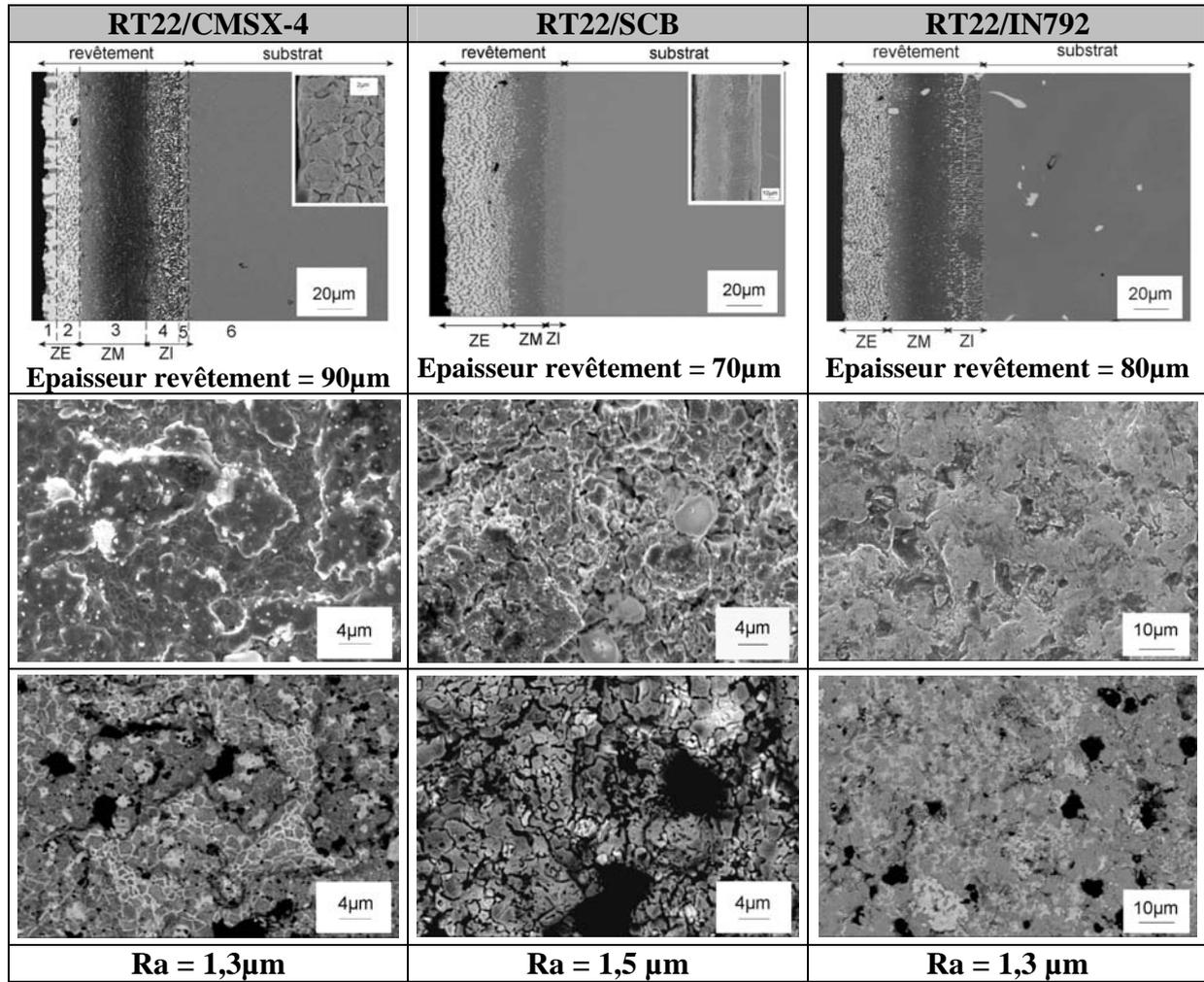
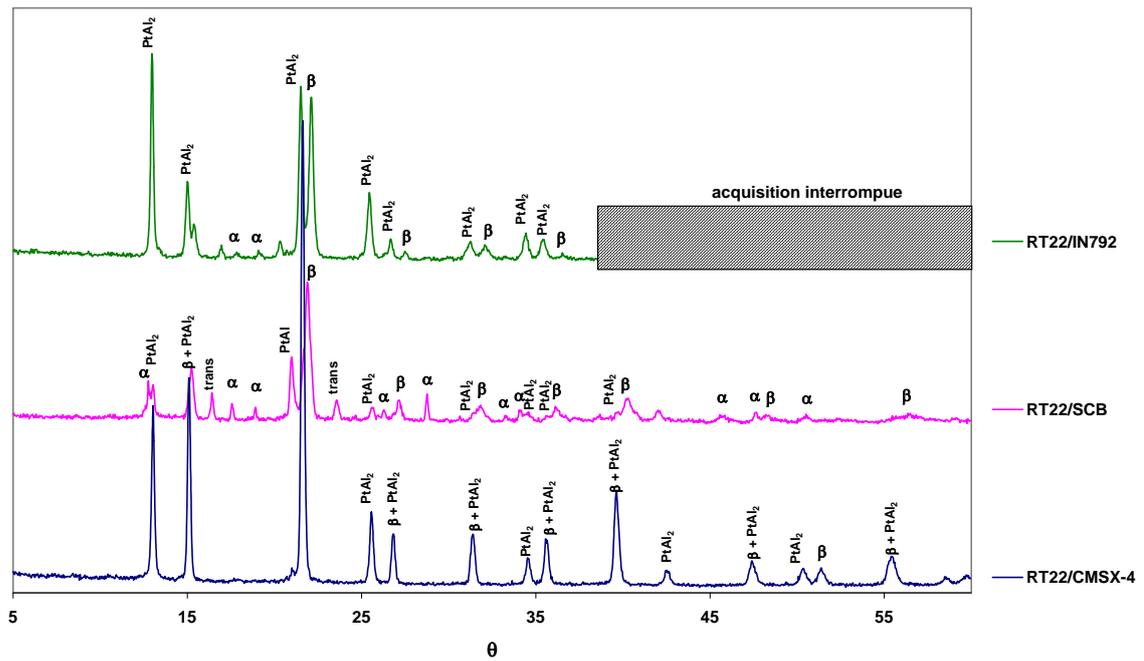


Figure III- 11 : Comparaison de la microstructure et de la surface du revêtement RT22 déposé sur trois superalliages différents (CMSX-4, SCB et IN792).



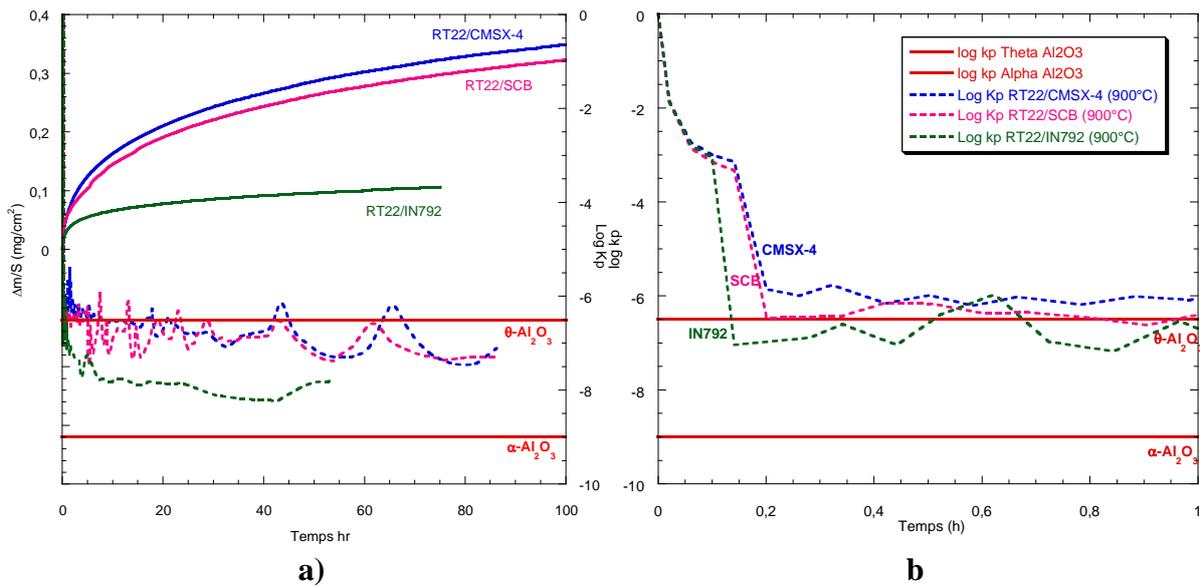
**Figure III- 12 :** *Diffractogrammes des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 avant oxydation.  $\beta$  représente la phase  $\beta$ -NiAl,  $\alpha$  représente  $\alpha$ - $Al_2O_3$  et trans représente des aluminés de transition  $\theta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ .*

## III.2 Oxydations isothermes « courtes »

Les trois systèmes : RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 ont été oxydés de façon isotherme par analyse thermogravimétrique (ATG) pendant 100h à 900°C, 1050°C et 1150°C sous flux d'air synthétique.

### III.2.1 Les cinétiques d'oxydation

Pour chaque température, le gain de masse par unité de surface est suivi en fonction du temps d'oxydation. La prise de masse pendant la montée en température n'est pas prise en compte. Les courbes ainsi obtenues ont été analysées en ajustant localement une loi parabolique générale [8] permettant de suivre l'évolution de la constante de vitesse parabolique  $k_p$  (Annexe 1). Les courbes sont reportées aux **Figure III- 13**, **Figure III- 14** et **Figure III- 15**. Les cinétiques de formation des alumines  $\alpha$  et  $\theta$ , déterminées d'après les données de la littérature pour des monocristaux de NiAl [9], sont reportées sur les courbes donnant l'évolution de  $\log k_p$  en fonction du temps.



**Figure III- 13 :** a) Prise de masse et évolution du  $\log k_p$  à 900°C des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. b) Agrandissement de l'évolution du  $k_p$  lors du régime transitoire.

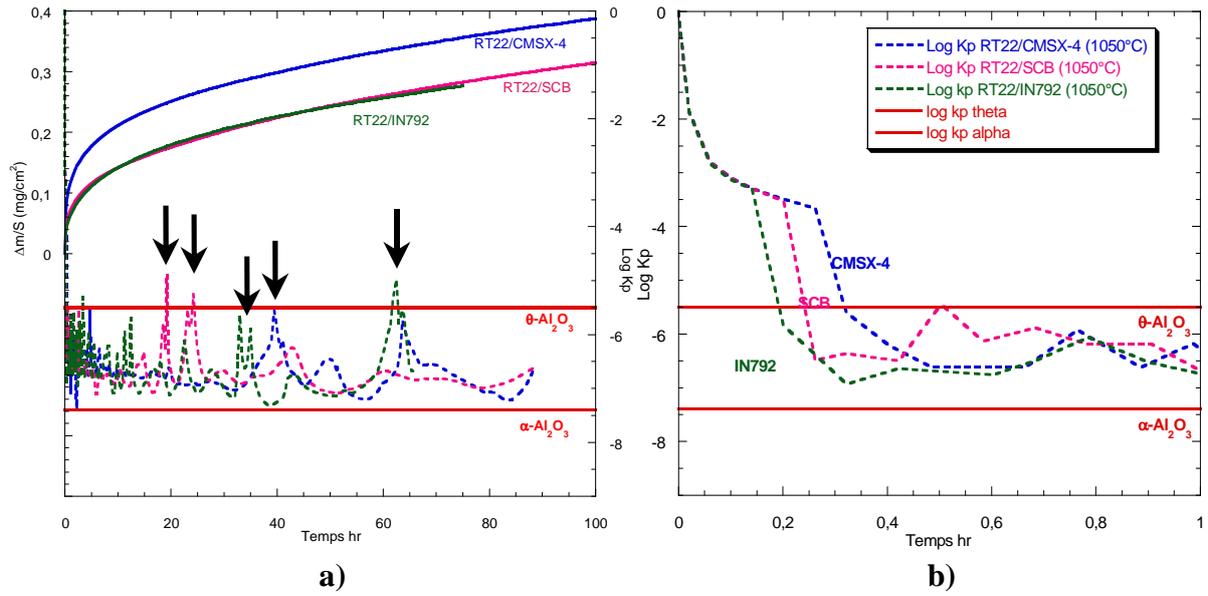


Figure III- 14 : a) Prise de masse et évolution du  $\log k_p$  à 1050°C des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. b) Agrandissement de l'évolution du  $k_p$  lors du régime transitoire.

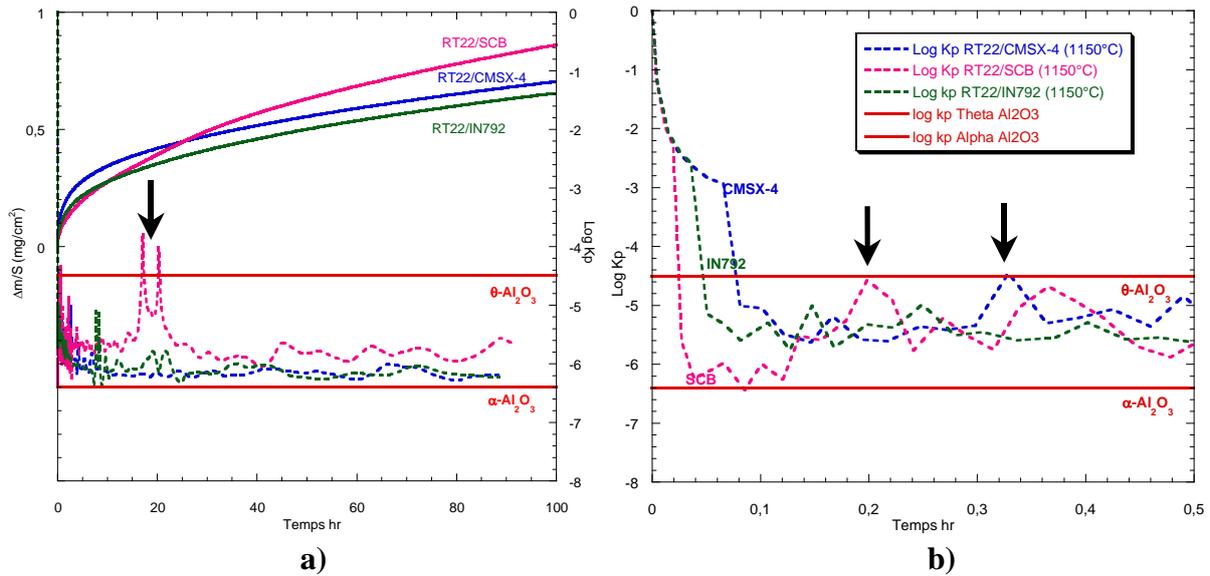


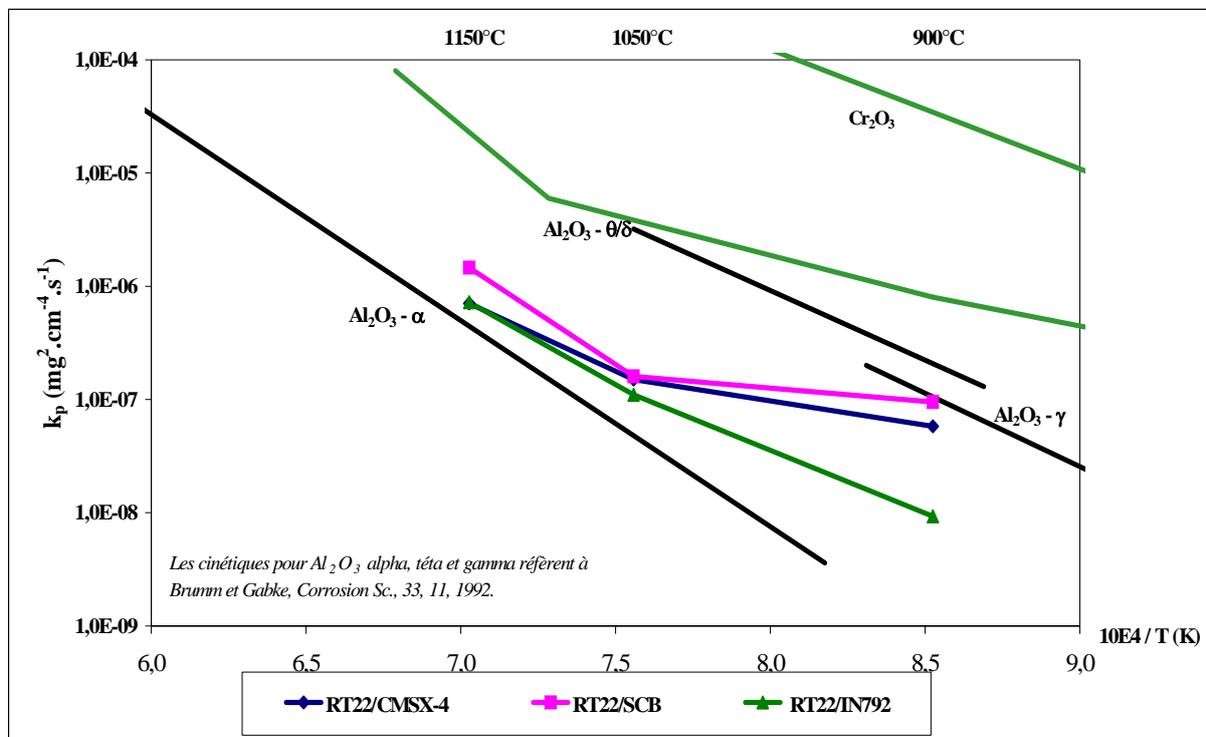
Figure III- 15 : a) Prise de masse et évolution du  $\log k_p$  à 1150°C des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. b) Agrandissement de l'évolution du  $k_p$  lors du régime transitoire.

Pour les trois systèmes, aux trois températures, les cinétiques d'oxydation deviennent rapidement paraboliques et la constante de vitesse parabolique  $k_p$  varie peu au cours du temps. La première partie des courbes, caractérisée par une prise de masse rapide, correspond à un régime transitoire. La seconde partie, durant laquelle la prise de masse est plus lente et le  $k_p$  se stabilise, correspond au régime stationnaire. Tous les oxydes stables possibles peuvent se former au cours du régime transitoire, ainsi que les alumines de transition, le régime stationnaire est, quant à lui, contrôlé par la croissance de l'alumine stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

A 900°C, les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB ont des cinétiques d'oxydation semblables et le régime stationnaire n'a pas été atteint. Les oxydes formés sur ces deux systèmes sont certainement des oxydes transitoires. A cette température, pour ces deux systèmes, il faudrait une durée d'oxydation beaucoup plus longue que 100h pour atteindre le

régime stationnaire. La constante de vitesse parabolique  $k_p$ , pour le système RT22/IN792 se rapproche de la valeur correspondant à la formation de l'alumine  $\alpha$ . A 1050°C, le régime transitoire est légèrement plus long pour le système RT22/CMSX-4 alors que RT22/SCB et RT22/IN792 ont des cinétiques semblables. Ceci traduit certainement la formation d'oxydes transitoires plus nombreux ou de nature différente pour RT22/CMSX-4. Le calcul local du  $k_p$  détecte plusieurs points d'inflexion (repérés par des flèches **Figure III- 14** et **Figure III- 15**), notamment vers 20h pour RT22/SCB, avant de revenir vers la valeur initiale du  $k_p$ . Ceci peut être dû à une fissuration de la couche d'oxyde. Les constantes de vitesse paraboliques  $k_p$  restent ensuite proches pour les trois systèmes tout au long du régime stationnaire. A 1150°C, le régime transitoire est à nouveau plus long pour le système RT22/CMSX-4. Au contraire, le système RT22/SCB atteint le régime stationnaire plus rapidement avec une constante de vitesse  $k_p$  supérieure à celle des deux autres systèmes, traduisant une croissance plus rapide de la couche d'oxyde.

Les valeurs des constantes de vitesse paraboliques globales, calculées en ajustant une parabole dans le domaine du régime stationnaire des courbes de prise de masse (Annexe 1), sont reportées dans un diagramme d'Arrhenius (**Figure III- 16**).



**Figure III- 16 :** Diagramme d'Arrhenius regroupant les constantes de vitesse paraboliques des systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 à 900°C, 1050°C et 1150°C.

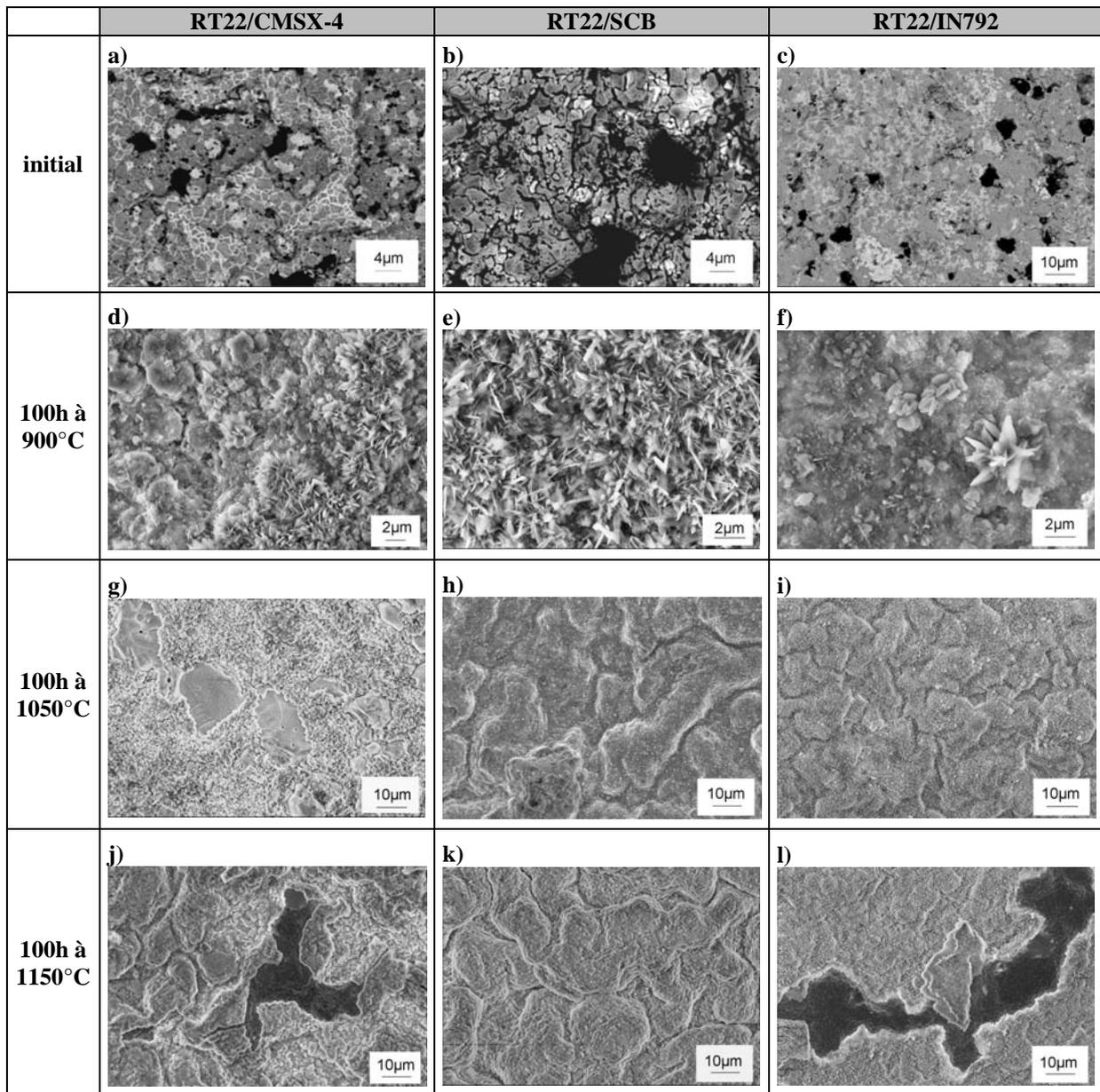
Ce diagramme fait apparaître un faible, mais **réel**, effet du substrat sur les constantes de vitesse paraboliques mesurées pendant le régime stationnaire. A 1050°C et 1150°C, les constantes de vitesse paraboliques sont cohérentes avec un contrôle de la cinétique par la formation de l'alumine  $\alpha$ . A ces deux températures, le revêtement RT22 a une cinétique d'oxydation sensiblement plus lente lorsqu'il est déposé sur IN792 que sur CMSX-4 et SCB. A 900°C, les oxydes formés au bout de 100h sur ce revêtement déposé sur ces deux derniers superalliages, sont encore des oxydes transitoires, alors que le contrôle de la cinétique par formation de l'alumine  $\alpha$  a déjà débutée lorsque ce revêtement est déposé sur IN792.

L'effet du substrat apparaît donc essentiellement lors des premières heures d'oxydation, au cours du régime transitoire. Quelle que soit la température, la croissance de la couche

d'oxyde, au cours du régime transitoire, dépend de la nature du superalliage recouvert par le revêtement RT22. Cet effet est lié à la composition chimique de la surface du revêtement qui, comme nous l'avons vu, est différente selon le superalliage. En particulier, la présence de la phase riche en Al, Ni, Ti et Ta à la surface du système RT22/CMSX-4 a un effet sur la nature des oxydes formés au cours du régime transitoire.

### III.2.2 Morphologie et nature des couches d'oxyde

Les couches d'oxyde observées au MEB après les oxydations isothermes à 900°C, 1050°C et 1150°C sont reportées **Figure III- 17**, la diffraction des rayons X en incidence rasante permet de déterminer la nature de ces oxydes (**Figure III- 18**). L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est déterminée à partir d'une dizaine de mesures effectuées sur plusieurs images MEB (**Figure III- 19**).



**Figure III- 17** : Surface initiale (a,b,c) et oxydes observés au MEB sur les trois systèmes après oxydation isotherme de 100h à 900°C (d,e,f), 1050°C (g,h,i) et 1150°C (j,k,l) sous air synthétique.

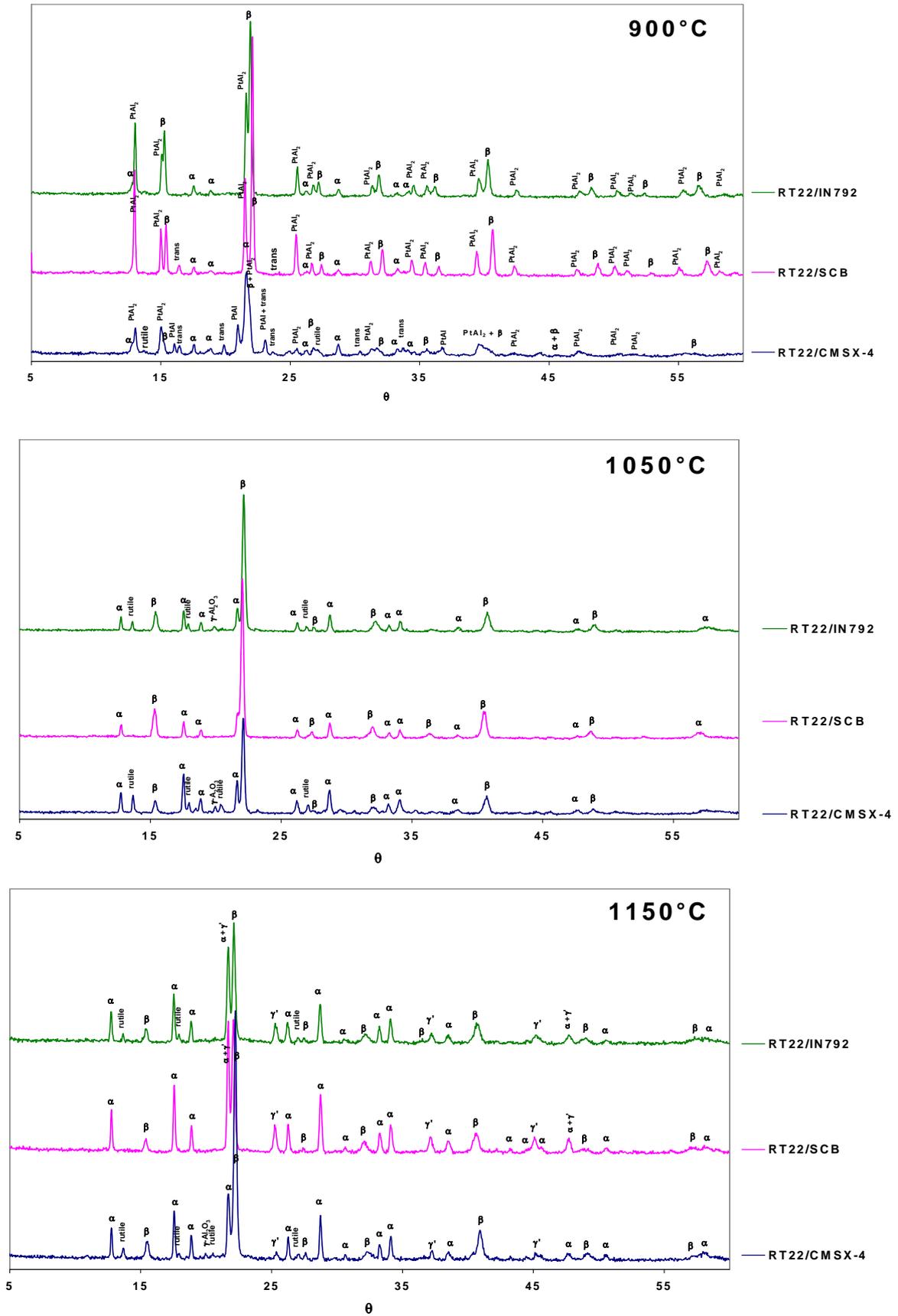
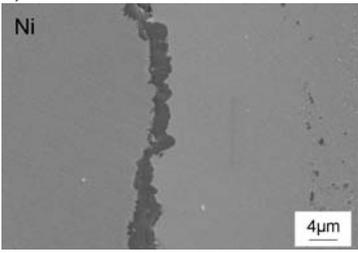
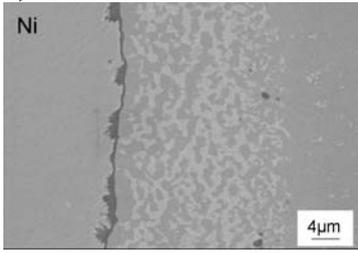
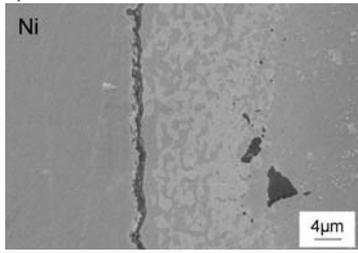
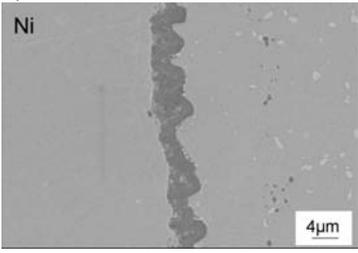
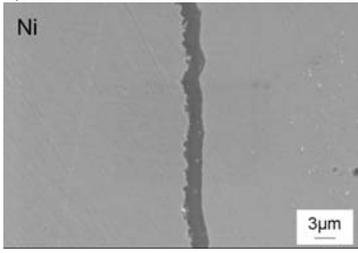
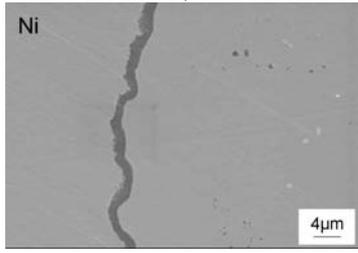
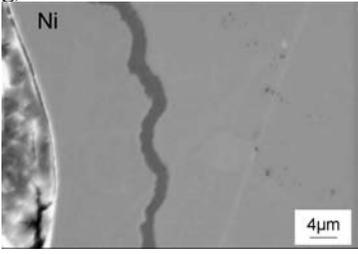
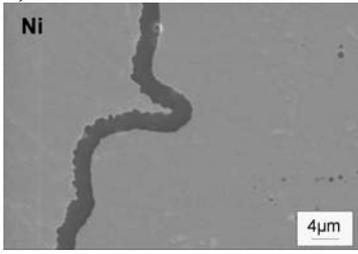
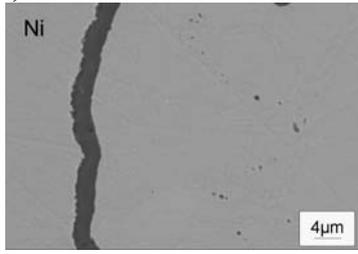


Figure III- 18 : Diffractogrammes des trois systèmes oxydés 100h à 900°C, 1050°C et 1150°C,  $\alpha$  =  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$  =  $\beta$ -NiAl,  $\gamma'$  =  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, trans = alumine de transition, rutile = oxydes type rutile tels que TiO<sub>2</sub>.

	RT22/CMSX-4	RT22/SCB	RT22/IN792
100h à 900°C	<p>a)</p>  <p><math>e = 2,3 \pm 0,8 \mu\text{m}</math></p>	<p>b)</p>  <p><math>e = 1,4 \pm 0,7 \mu\text{m}</math></p>	<p>c)</p>  <p><math>e = 1 \pm 0,3 \mu\text{m}</math></p>
100h à 1050°C	<p>d)</p>  <p><math>e = 3,4 \pm 1 \mu\text{m}</math></p>	<p>e)</p>  <p><math>e = 1,7 \pm 0,2 \mu\text{m}</math></p>	<p>f)</p>  <p><math>e = 1,5 \pm 0,2 \mu\text{m}</math></p>
100h à 1150°C	<p>g)</p>  <p><math>e = 2,1 \pm 0,2</math></p>	<p>h)</p>  <p><math>e = 3 \pm 0,4 \mu\text{m}</math></p>	<p>i)</p>  <p><math>2,9 \pm 0,3 \mu\text{m}</math></p>

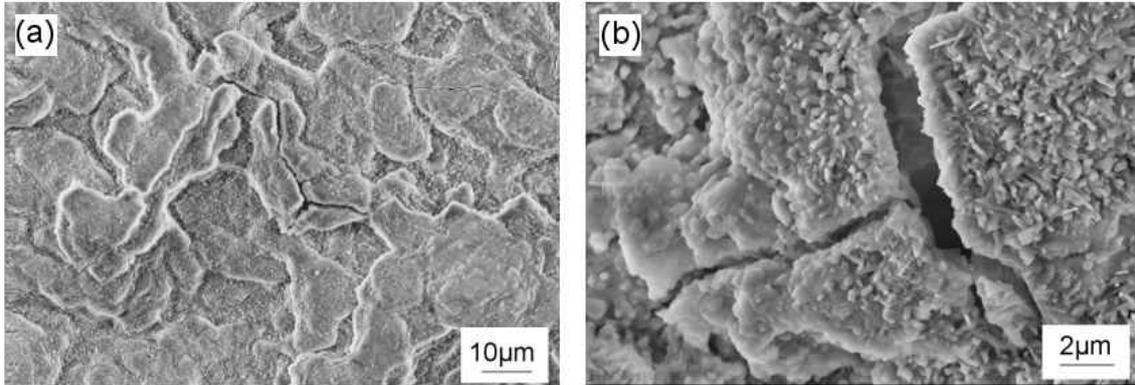
**Figure III- 19** : Epaisseur des couches d'oxyde formées sur les trois systèmes après oxydations isothermes de 100h à 900°C (a,b,c), 1050°C (d,e,f) et 1150°C (g,h,i).

A 900°C, la morphologie, en forme de plaquettes, de l'oxyde observé sur les trois systèmes est typique des alumines de transition. Ces alumines de transition,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ont été détectées par diffraction des rayons X, uniquement pour RT22/CMSX-4 et RT22/SCB. Dans le cas de RT22/IN792, ces oxydes ne sont pas en quantité suffisante pour être détectés. Ces observations sont en accord avec les constantes de vitesse  $k_p$ , calculées à partir des courbes de prise de masse, qui se situent dans le domaine de formation des alumines de transition (**Figure III- 16**). A 1050°C et 1150°C, la couche d'oxyde est essentiellement constituée d'alumine  $\alpha$ , excepté pour les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 qui contiennent un **oxyde de type rutile** et de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , qui ne s'est pas transformée en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (hormis RT22/IN792 à 1150°C).

Des zones écaillées sont observées sur le système RT22/CMSX-4 après 100h d'oxydation isotherme à 1050°C et 1150°C (**Figure III- 17 g et j**) ainsi que sur RT22/IN792 après 100h à 1150°C (**Figure III- 17 l**). La présence de **l'oxyde type rutile** semble responsable de l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde (**Figure III- 20**) et de son écaillage.

L'interface oxyde/revêtement du système RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 900°C et 1050°C (**Figure III- 19 a et d**) est ondulée et l'épaisseur de l'oxyde est très variable, entre 2,4 et 4,4 $\mu\text{m}$ . La surface du système RT22/SCB oxydé 100h à 1150°C est aussi plissée (**Figure III- 19 i**), avec une période plus grande. Dans ce cas, l'ondulation peut être expliquée par la

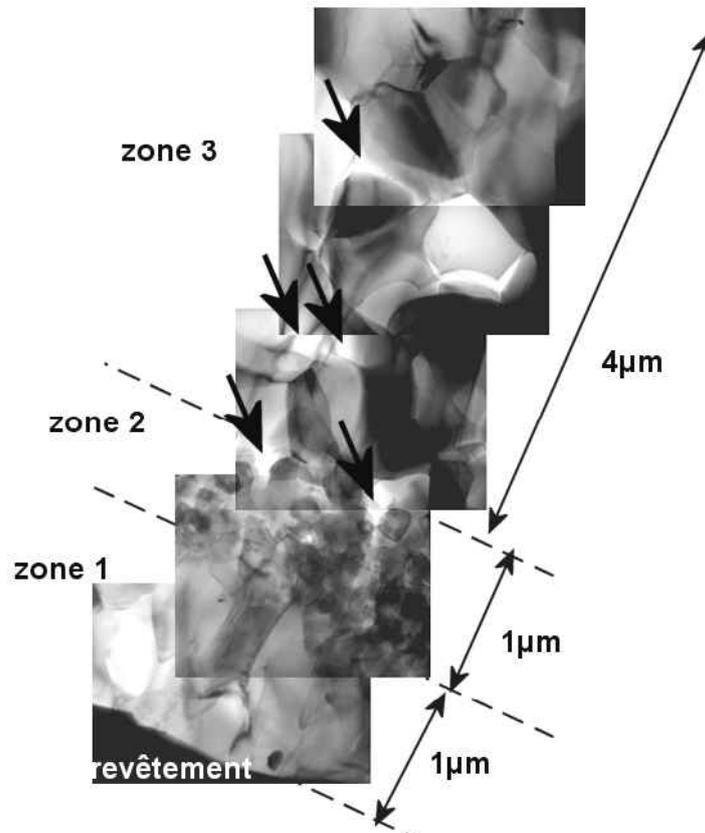
rugosité initiale, mais pas dans le cas du RT22/CMSX-4 puisque l'interface oxyde/gaz ne suit pas la même ondulation que l'interface oxyde/revêtement.



**Figure III- 20** : Fissures observées dans les couches d'oxyde contenant l'oxyde type rutile. (a) RT22/CMSX-4 et (b) RT22/IN792 oxydés 100h à 1150°C.

L'oxyde type rutile est détecté sur le système RT22/CMSX-4 aux trois températures (**Figure III- 18**). La formation de cet oxyde est liée à la présence, en surface du revêtement initial, de la phase riche en Al, Ni, Ti et Ta. Il se forme dès les premières heures d'oxydation et cela se traduit sur les courbes de prise de masse par un régime transitoire plus long.

L'observation au MET, de la couche d'oxyde formée sur le système RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C, est reportée à la **Figure III- 21**.



**Figure III- 21** : Observation au MET de la couche d'oxyde formée sur RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C sous air. Les flèches repèrent les cavités.

Trois zones peuvent être distinguées :

- ◆ La première d'une épaisseur de 1µm, observée près de l'interface métal/oxyde, est composée de gros grains colonnaires d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dense, d'environ 1µm.
- ◆ L'oxyde de type rutile est identifié dans la seconde zone d'environ 1µm, constituée de petits grains de 100-200nm.
- ◆ La zone 3 d'une épaisseur de 4µm est composée de grains larges de 1µm d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de quelques cavités. Il est difficile de dire si ces cavités sont liées à la préparation des lames minces ou si elles sont inhérentes à la couche d'oxyde.

L'analyse par MET-EDX, des oxydes (**Tableau III- 5**), a permis de déterminer la composition de l'oxyde type rutile détecté aux rayons X. L'oxygène étant un élément léger, sa quantification par EDX est difficile et inexacte, les teneurs en O ne correspondent donc pas aux compositions réelles.

%at.	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Pt	O
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58	0	0	0	0	0	0	0	0	41
<b>rutile</b>	11-14	40-46	0-1	0-1	1-2	0	2-4	0	0	33-34

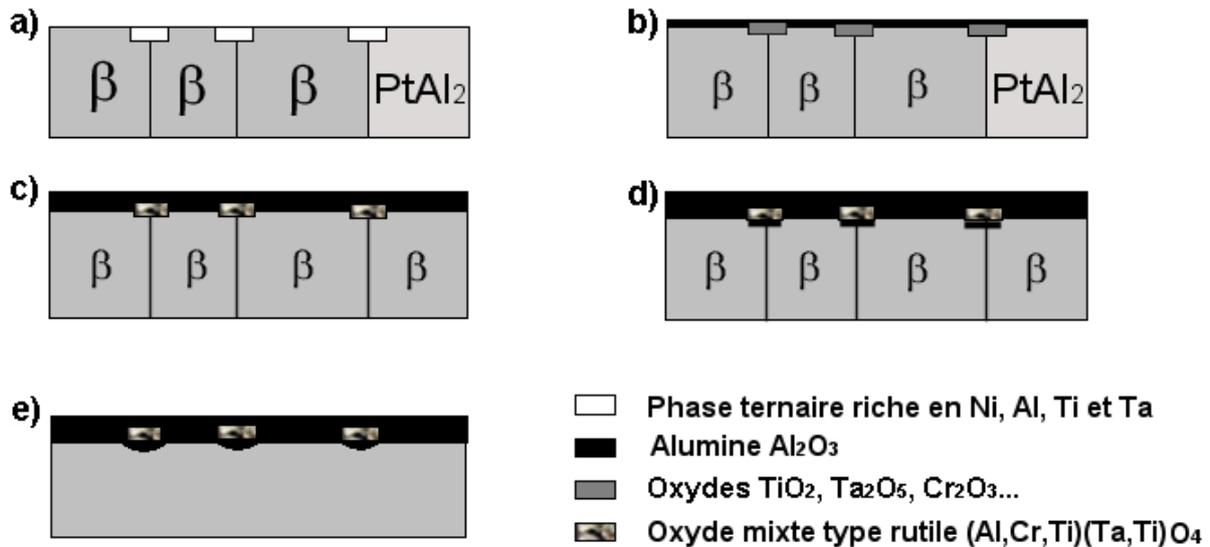
**Tableau III- 5** : Analyse par MET-EDX des oxydes observés sur RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C.

Les oxydes de type rutile ou trirutile, susceptibles de se former, par oxydation de la phase riche en Ni, Al, Ti et Ta identifiée sur RT22/CMSX-4, sont TiO<sub>2</sub>, AlTaO<sub>4</sub>, CrTaO<sub>4</sub>, NiTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CoTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ou CrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Les paramètres de maille de ces différents oxydes sont très proches ainsi la diffraction des rayons X et la diffraction électronique en transmission ne permettent pas de les distinguer. Il est probable que des oxydes mixtes se forment. J. Prades [10] a étudié le diagramme pseudo-ternaire AlTaO<sub>4</sub>-CrTaO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> à 1200°C. Ses résultats montrent qu'il existe, à cette température, une solubilité continue entre les oxydes CrTaO<sub>4</sub> et TiO<sub>2</sub>. L'oxyde type rutile observé correspond vraisemblablement à une solution solide (Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O<sub>4</sub>, les cations majoritaires Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> et Ta<sup>5+</sup> étant répartis de façon aléatoire sur les sites cationiques du réseau rutile.

### III.2.3 Synthèse

#### III.2.3.1 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur RT22/CMSX-4

D'après les résultats précédents, un mécanisme expliquant la formation de la couche d'oxyde observée sur le système RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C peut être proposé et schématisé ainsi (**Figure III- 22**) :



**Figure III- 22** : Schéma du mécanisme de formation de l'oxyde observé sur RT22/CMSX-4 oxydé 100h à 1050°C.

La phase riche en Al, Ni, Ti et Ta a été observée entre les grains de  $\beta$ -NiAl. Au MEB le contraste de cette phase est identique à celui de  $PtAl_2$ , les observations n'ont donc pas permis de l'identifier entre les grains de  $PtAl_2$ . Or Ta et Ti ne sont pas plus solubles dans  $PtAl_2$  que dans  $\beta$ -NiAl, il est donc probable que cette phase, riche en Ti et Ta, soit aussi localisée entre les grains de  $PtAl_2$  (**Figure III- 22a**). Au cours du régime transitoire, en plus de la formation d'alumines de transition, la présence de cette phase provoque la formation d'oxydes riches en Ti et Ta, tels que  $TiO_2$  et  $Ta_2O_5$  (**Figure III- 22b**). Puis, alors que l'alumine de transition se transforme en alumine  $\alpha$ , ces oxydes, riche en Ti et Ta, peuvent réagir entre eux, à l'état solide, pour former l'oxyde mixte de type rutile  $(Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O_4$  (**Figure III- 22c**). Après cette étape transitoire, le régime stationnaire est contrôlé par la formation d'alumine  $\alpha$ . Les observations au MET indiquent une couche d'alumine  $\alpha$  à gros grains d'une épaisseur de  $4\mu m$  au-dessus de l'oxyde mixte rutile et de  $1\mu m$  à l'interface revêtement/oxyde. Cette observation suggère une croissance au départ cationique des alumines de transition, puis transformation des alumines de transition en alumine  $\alpha$  et enfin croissance anionique d'alumine  $\alpha$  (**Figure III- 22d**). Le changement de mécanisme peut expliquer la présence de cavités dans la couche d'alumine externe (**Figure III- 21**). Un effet de dopage peut aussi être à l'origine de la croissance cationique de départ. Un tel mécanisme explique les variations d'épaisseur de la couche d'oxyde et l'ondulation de l'interface oxyde/gaz qui ne suit pas l'ondulation de l'interface revêtement/oxyde (**Figure III- 22e**), dont la rugosité initiale ne peut être l'unique responsable.

### III.2.3.2 Effet du substrat au cours d'une oxydation isotherme « courte »

La nature du substrat, sur lequel est déposé le revêtement RT22, a un effet sur les cinétiques d'oxydation au cours du régime transitoire. En effet, la nature des oxydes formés au cours du régime transitoire dépend de la composition chimique des phases en contact avec l'atmosphère environnante, qui elle-même est fonction de la composition chimique du substrat. Comme le propose le mécanisme précédent, la présence d'une phase riche en Al, Ni, Ti et Ta sur RT22/CMSX-4 provoque la formation d'un oxyde mixte type rutile  $(Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O_4$  dont l'effet est néfaste pour l'adhérence de la couche d'oxyde. En effet,

des fissures ont été observées dans cet oxyde, favorisant son écaillage. Les courbes ATG (**Figure III- 14**), indiquent qu'il peut y avoir fissuration pendant le palier à haute température pour RT22/CMSX-4 et RT22/IN792. Ceci n'exclue pas pour autant, une fissuration pendant le refroidissement et donc que l'oxyde type rutile augmente les contraintes d'origine thermique. Un oxyde type rutile a aussi été identifié par DRX sur le système RT22/IN792 oxydé à 1050°C et 1150°C, provoquant aussi la formation de fissures dans la couche d'oxyde formée à 1150°C et son écaillage. Ce système n'a pas été observé au MET, il est donc difficile de dire que l'oxyde type rutile est de même nature et localisé au même niveau que celui formé sur RT22/CMSX-4. Cependant, la phase à l'origine de la formation de l'oxyde mixte (Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O<sub>4</sub> n'a pas été identifiée sur RT22/IN792. De plus, mis à part la fissuration et l'écaillage de l'oxyde à 1150°C, la morphologie de la couche n'est pas semblable à celle observée sur RT22/CMSX-4 et le régime transitoire aux trois températures n'est pas aussi long que celui de RT22/CMSX-4. Le mécanisme de formation de l'oxyde type rutile identifié sur RT22/IN792 n'est donc pas le même que pour RT22/CMSX-4. Sa croissance est probablement due à la diffusion au cours du traitement thermique du Ti (et/ou Ta) depuis le substrat jusqu'à la surface où il forme TiO<sub>2</sub> ou un oxyde mixte, au-dessus de l'alumine, en faible quantité puisque la valeur du k<sub>p</sub> n'est pas modifiée.

Au cours d'une oxydation courte, l'effet du substrat est essentiellement observé au cours du régime transitoire durant lequel des oxydes différents se forment selon la composition chimique en surface. Lorsque le régime stationnaire est atteint, les trois systèmes ont des cinétiques semblables. En revanche, la morphologie et l'adhérence de la couche d'oxyde dépendent essentiellement des oxydes formés au cours de la période transitoire. L'oxyde formé sur le système RT22/SCB à 1050°C et 1150°C est dense et adhérent sans formation d'oxydes autres que l'alumine  $\alpha$  tels que l'oxyde type rutile.

### III.2.3.3 Remarque sur les problèmes liés à l'élaboration des revêtements

Les observations microstructurales des échantillons RT22/superalliage ont révélé des problèmes d'élaboration. Pour certains échantillons, une des deux faces de l'échantillon n'a pas été correctement aluminisée (cf. Annexe 2). Les observations microstructurales, les analyses EDX et les diagrammes de diffraction ont cependant été effectuées sur la face bien aluminisée. Mais cette mauvaise élaboration pourrait remettre en cause les résultats de cinétique. Pour le vérifier, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde formée sur les deux faces a été mesurée. Ces mesures d'épaisseurs moyennes peuvent alors être comparées aux épaisseurs calculées à partir des courbes de thermogravimétrie puisque le gain de masse est directement lié à l'épaisseur de la couche d'oxyde formée :

$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = M \cdot e$  où M représente la masse d'oxygène fixé par cm<sup>3</sup> d'oxyde formé.

$e(\mu m) \approx 5,3 \times \frac{\Delta m}{S} (mg/cm^2)$  pour l'alumine.

Les résultats sont présentés en Annexe 2. Excepté pour le système RT22/CMSX-4, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur la face mal aluminisée est proche de celle formée sur la face bien aluminisée. De plus, l'épaisseur moyenne mesurée est proche de l'épaisseur calculée à partir des courbes de thermogravimétrie, quelle que soit la température.

Les cinétiques d'oxydation ne semblent donc pas affectées par la mauvaise élaboration d'une des deux faces de l'échantillon. Il faudra toutefois être prudent sur l'interprétation des courbes de prise de masse après des temps d'oxydation plus longs et valider les résultats grâce aux observations microstructurales et analyses chimiques réalisées sur les faces correctement aluminisées.

### **III.3 Oxydation cyclique « long terme »**

Des essais d'oxydation cyclique « long terme » ont été effectués sur les trois systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792, à 900°C et 1050°C, dans l'air du laboratoire. Au total, 52 cycles de 300h ont été effectués pour le système RT22/IN792 et 49 pour les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, soit respectivement 15600h et 14700h de maintien à haute température. Quatre échantillons de chaque système ont été oxydés. Puis un échantillon de chaque système a été retiré pour être examiné après trois durées différentes :  $6 \times 300h = 1800h$ ,  $17 \times 300h = 5100h$ ,  $35 \times 300h = 10500h$ .

#### **III.3.1 Courbes de prise de masse et caractérisation des couches d'oxyde à 900°C**

##### **III.3.1.1 Résultats**

Les gains de masse nets (NMG), c'est à dire sans la masse des écailles, par unité de surface ont été suivis en fonction du nombre de cycles. Les courbes obtenues à 900°C sont reportées **Figure III- 23**.

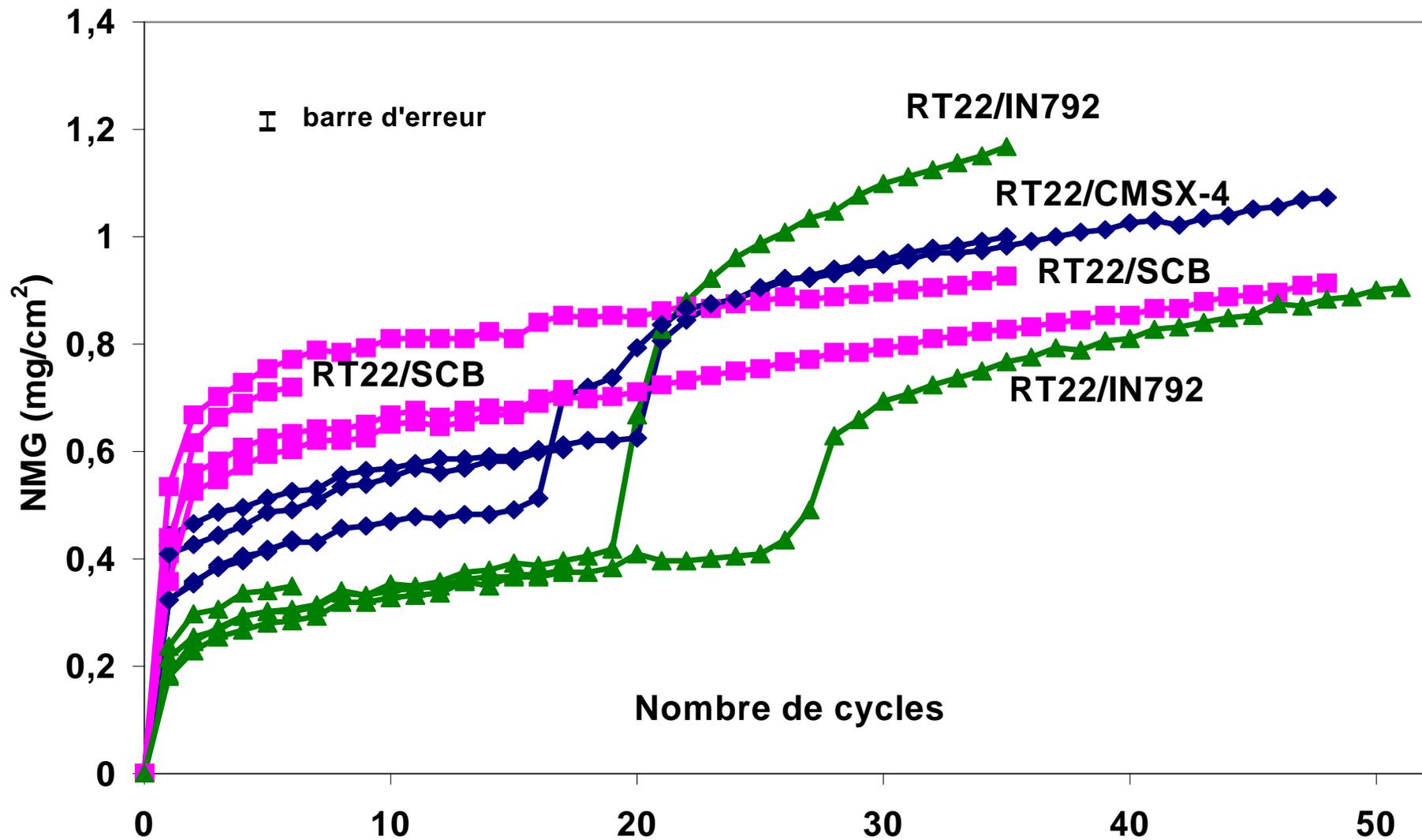
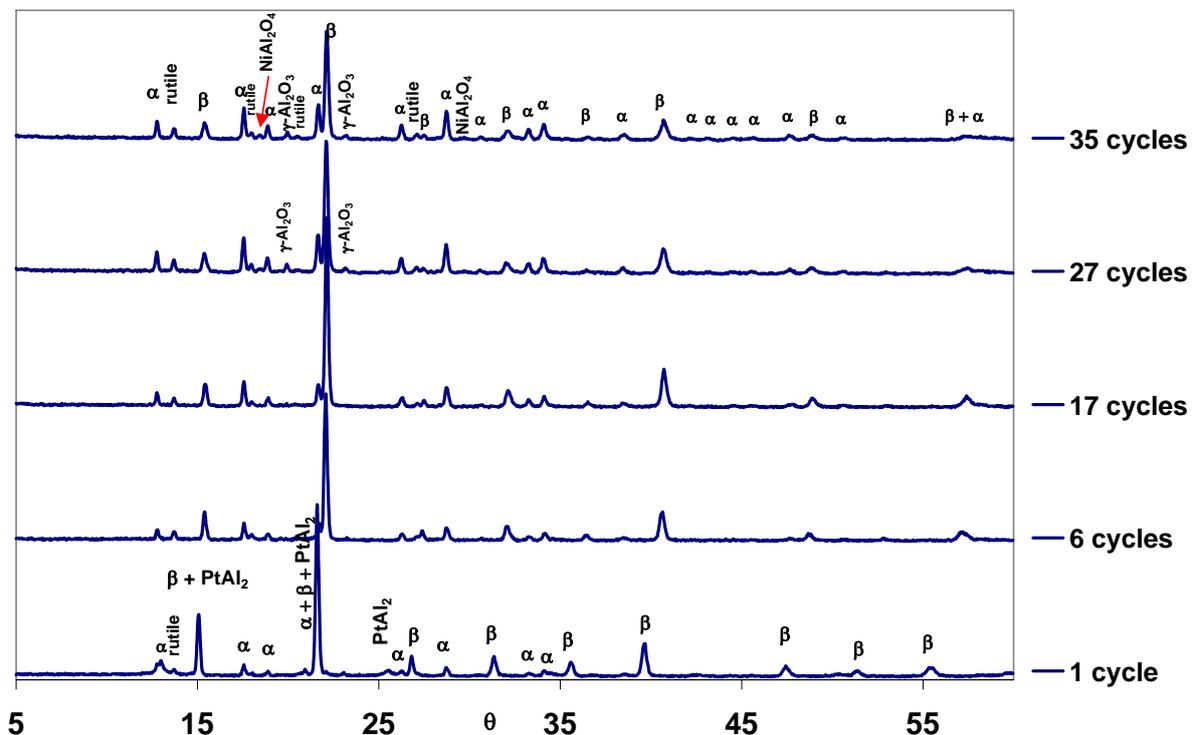
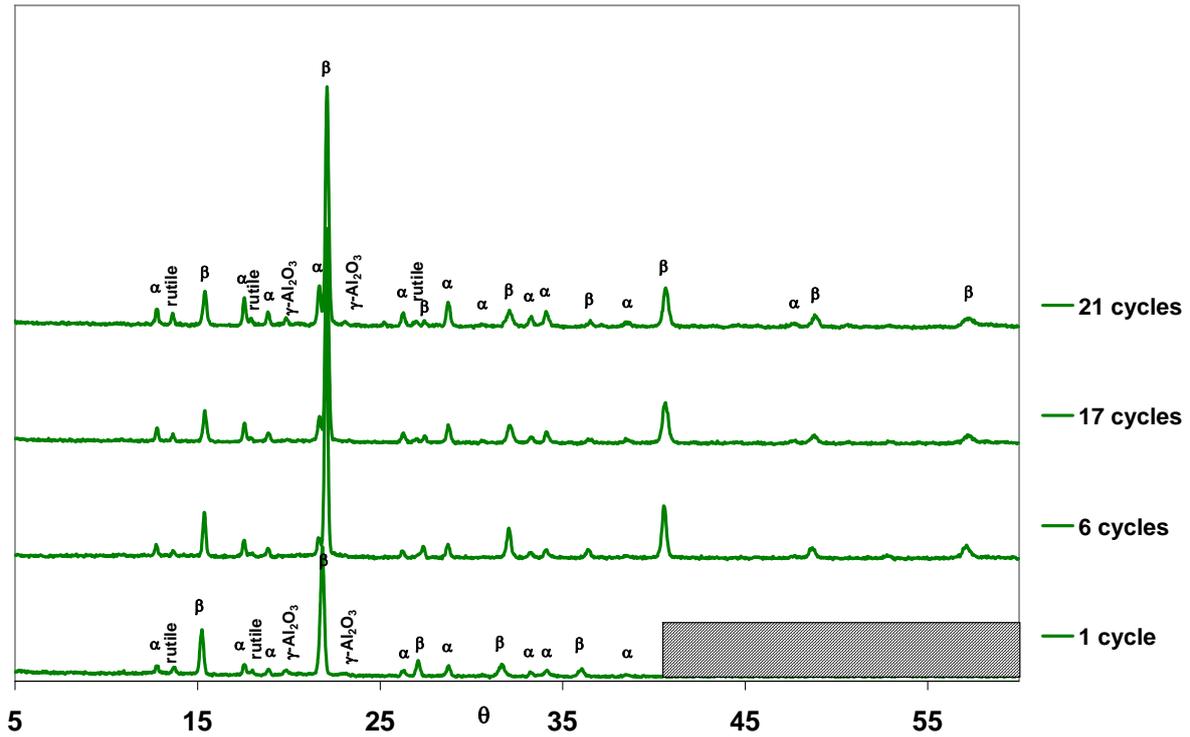


Figure III- 23 : Prise de masse (NMG) à 900°C des trois systèmes après 6 cycles, 17 cycles, 35 cycles et 50 cycles de 300h.

Aucune perte de masse n'est détectée pour les trois systèmes même après 50 cycles de 300h. Cela signifie, qu'il n'y a pas d'écaillage ou bien que la quantité d'oxyde écaillé au refroidissement est systématiquement inférieure à la quantité d'oxyde formé au cours du palier à haute température. Après respectivement 20 et 25 cycles de 300h, la cinétique d'oxydation augmente subitement pour les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/IN792. Cette augmentation est certainement due à la formation d'oxydes autres que l'alumine  $\alpha$ , à croissance plus rapide. La diffraction des rayons X a permis de détecter la formation de spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  après 27 et 35 cycles dans le cas de RT22/CMSX-4 (**Figure III- 24**). Les spinelles  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ont une cinétique d'oxydation plus rapide que l'alumine  $\alpha$ , mais les pics correspondant à cet oxyde ne sont pas en proportion suffisante pour expliquer l'augmentation de masse soudaine d'environ  $0,2 \text{ mg/cm}^2$ . En revanche, l'alumine de transition  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a été détectée sur RT22/CMSX-4 après 27 et 35 cycles de 300h et sur RT22/IN792 après 21 cycles de 300h, alors qu'elle est absente pour les deux systèmes après 6 et 17 cycles (**Figure III- 24** et **Figure III- 25**). Un oxyde de type rutile, tel que  $\text{TiO}_2$ , a été aussi identifié sur RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 dès le premier cycle de 300h et la proportion de cette oxyde ne cesse d'augmenter avec le nombre de cycles effectués. Or, nous l'avons vu précédemment, la formation d'un tel oxyde augmente les contraintes de croissance ou d'origine thermique dans la couche d'oxyde et provoque sa fissuration. Il est donc probable que l'augmentation soudaine de la cinétique d'oxydation soit due à la formation d'alumines de transition  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , après remise à nu localisée du revêtement, par fissuration de la couche d'oxyde. En effet la constante de vitesse parabolique  $k_p$  de l'alumine  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  est supérieure à celle de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de deux ordres de grandeurs, respectivement  $10^{-7} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  et  $10^{-9} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ .



**Figure III- 24 :** Diagrammes DRX sur RT22/CMSX-4 après 1, 6, 17, 27 et 35 cycles de 300h à  $900^\circ\text{C}$ .  $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta = \beta\text{-NiAl}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{alumine de transition } \gamma$ .



**Figure III- 25 :** Diagrammes DRX sur RT22/IN792 après 1, 6, 17 et 21 cycles de 300h à 900°C.  $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta = \beta\text{-NiAl}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{alumine de transition}$ .

Sur RT22/SCB, l'alumine de transition détectée après 1, 6 et 17 cycles est l'alumine  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Figure III- 26**) et non  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  comme pour RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 (**Figure III- 24**, **Figure III- 25**). D'après Brumm et Grabke [9], la constante de vitesse parabolique de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $k_p = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) est plus élevée que celle de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $k_p = 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ), ce qui peut expliquer une prise de masse au cours du régime transitoire systématiquement plus élevée pour le système RT22/SCB.

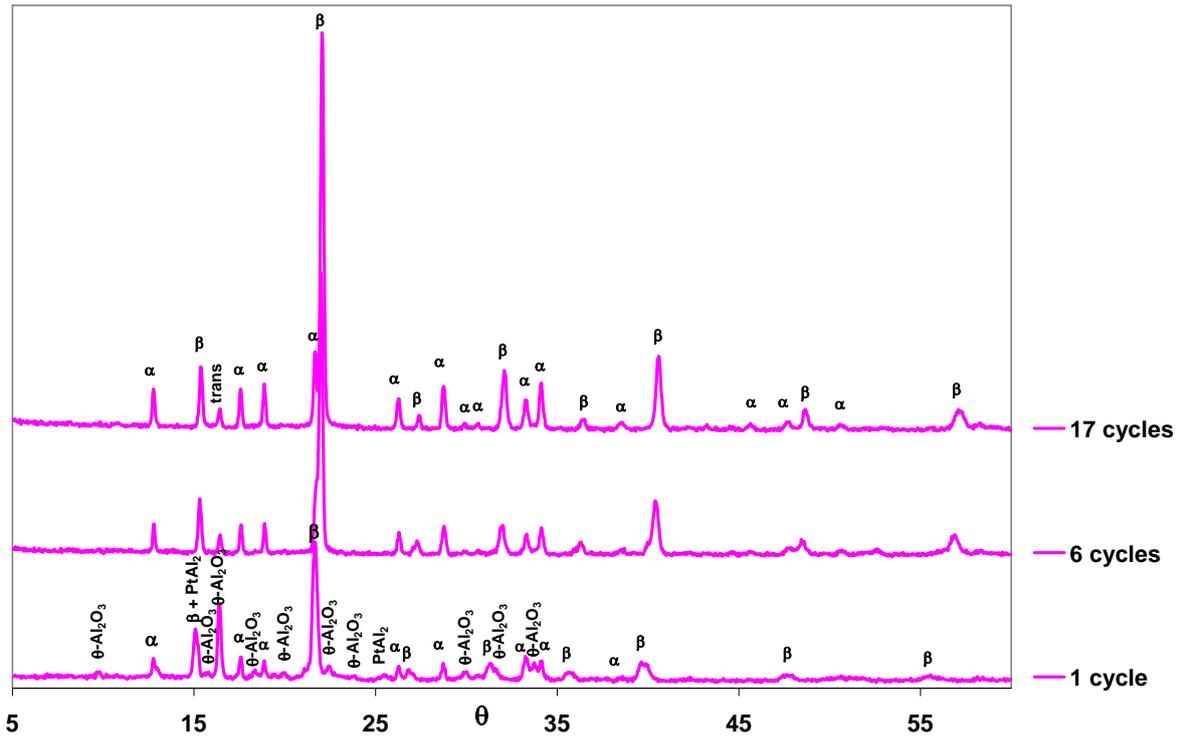


Figure III- 26 : Diagrammes DRX sur RT22/SCB après 1, 6, et 17 cycles de 300h à 900°C.  $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta = \beta\text{-NiAl}$ ,  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 = \text{alumine de transition}$ .

### III.3.1.2 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur RT22/CMSX-4 ou RT22/SCB :

En considérant qu'il n'y a pas ou peu d'écaillage, la formation des couches d'oxyde à 900°C peut donc être schématisée ainsi (Figure III- 27) :

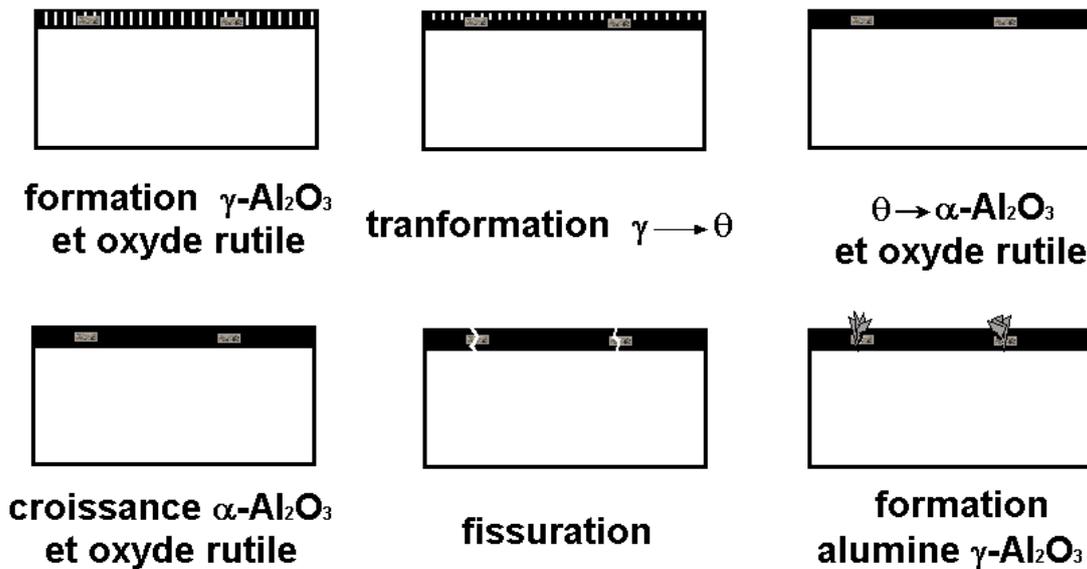
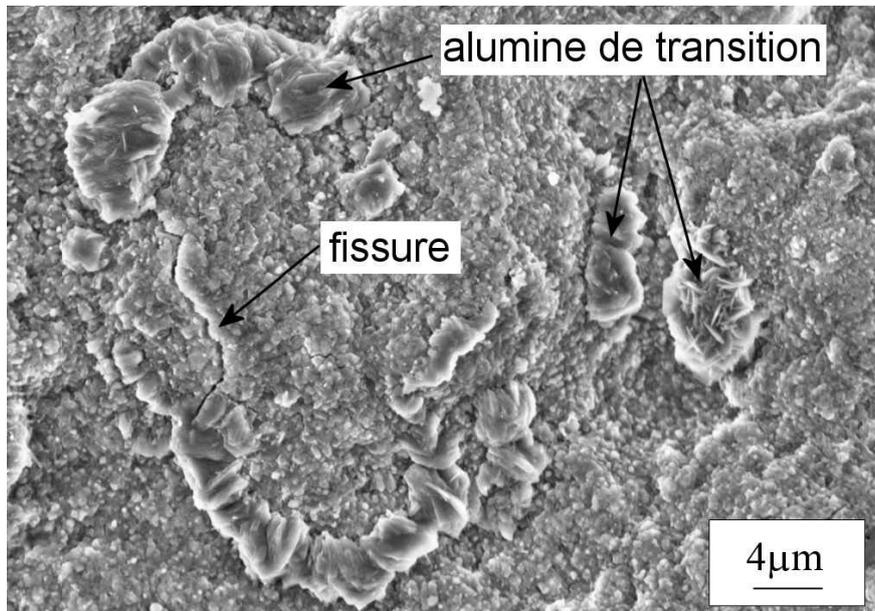


Figure III- 27 : Formation de la couche d'oxyde sur RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 à 900°C.

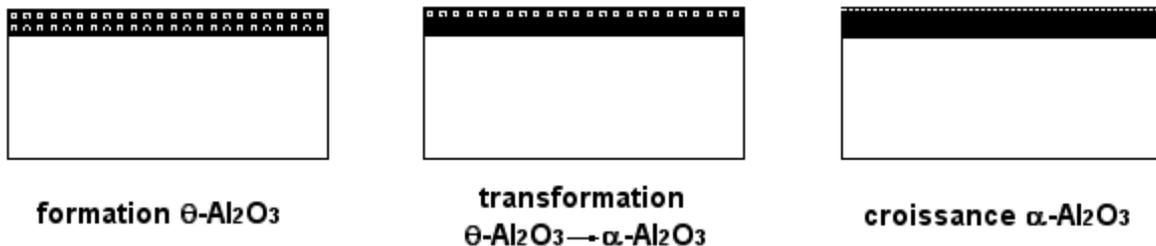
Dans le cas du RT22/CMSX-4, le mécanisme de formation de l'oxyde type rutile est certainement identique à celui proposé précédemment (cf. paragraphe III.2.3), il est donc localisé plus près de l'interface métal/oxyde mais les étapes de fissuration et de croissance d'alumine de transition restent inchangées. La formation d'alumine de transition, au niveau des zones fissurées est confirmée par les images MEB de la surface de l'échantillon RT22/IN792 oxydé 35×300h à 900°C (**Figure III- 28**). La morphologie de l'oxyde  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est en forme de rose des sables.



**Figure III- 28** : Observation au MEB de la surface de RT22/IN792 après 35 cycles de 300h à 900°C. Mise en évidence de la formation d'alumine de transition au niveau des fissures.

### III.3.1.3 Mécanisme de formation de la couche d'oxyde sur RT22/SCB :

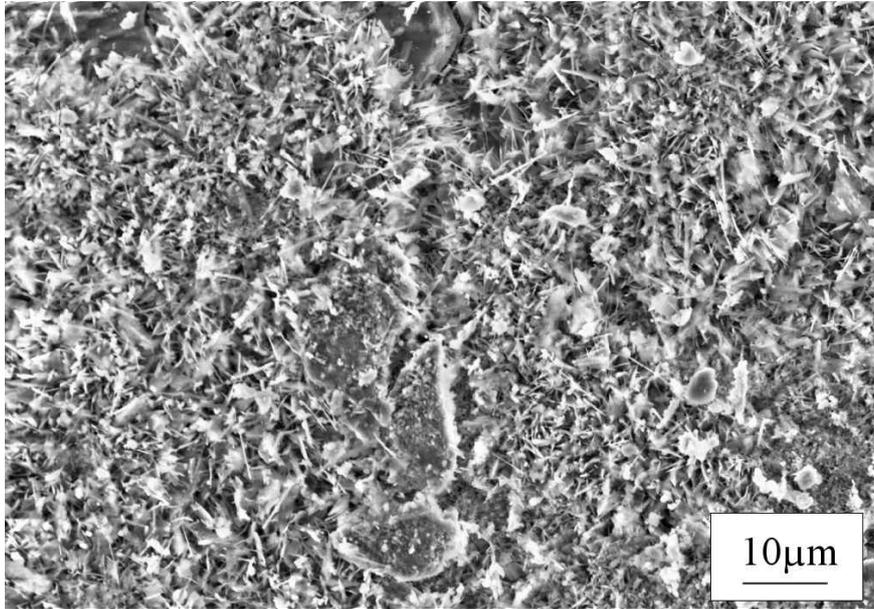
La formation de la couche d'oxyde sur RT22/SCB à 900°C, se fait selon le mécanisme décrit à la **Figure III- 29**.



**Figure III- 29** : Formation de la couche d'oxyde sur RT22/SCB à 900°C.

La présence d'alumine de transition, détectée par DRX sur l'ensemble de la surface de l'échantillon RT22/SCB, après 35 cycles de 300h à 900°C, est confirmée par l'image MEB reportée à la **Figure III- 30**. L'alumine de transition  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une morphologie en forme

d'aiguille. L'alumine  $\alpha$  n'a pas été observée en surface, elle est pourtant identifiée par DRX, ce qui est cohérent avec la transformation de  $\theta$  en  $\alpha$  qui a lieu à l'interface métal/oxyde.



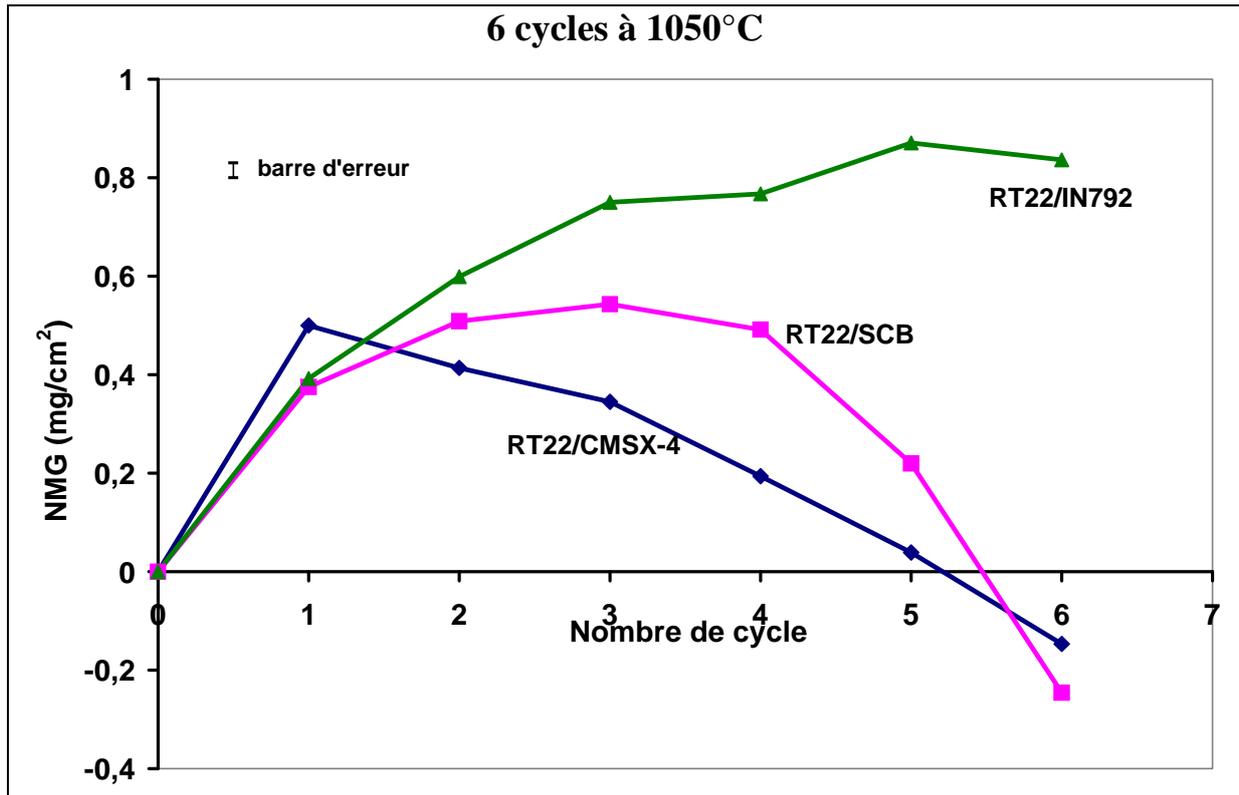
**Figure III- 30** : Observation au MEB de la surface de RT22/SCB oxydé 35x300h à 900°C.

Ainsi, la couche d'oxyde formée sur RT22 après oxydation prolongée à 900°C est différente selon le superalliage qu'il protège. Mais 900°C n'est pas une température suffisamment endommageante pour un tel système revêtement/superalliage. Même après 50 cycles de 300h, on ne peut pas dire quel système est le plus détérioré. Les mêmes essais ont été effectués à 1050°C, et nous allons voir que cette température est plus discriminante.

### III.3.2 Courbes de prise de masse à 1050°C

#### III.3.2.1 Résultats

Les courbes de prise de masse après 6, 17, 35 et 50 cycles de 300h à 1050°C, pour les trois systèmes, sont reportées aux **Figure III- 31**, **Figure III- 32**, **Figure III- 33** et **Figure III- 34**.



**Figure III- 31** : Prise de masse (NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4 et RT22/SCB après 6 cycles de 300h.

Comme au cours de l'oxydation isotherme de 100h à 1050°C, le régime transitoire du système RT22/CMSX-4, est certainement marqué par la formation de l'oxyde mixte de type rutile  $(Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O_4$ . La prise de masse juste après le premier cycle est plus élevée pour ce système. Mais, dès le second cycle, RT22/CMSX-4 perd de la masse alors que sur RT22/SCB la perte de masse n'apparaît qu'après le quatrième cycle et pour RT22/IN792 après le 5<sup>ème</sup> cycle. Au cours des premiers cycles, l'oxyde formé sur RT22/SCB et RT22/IN792 s'écaille moins que celui formé sur RT22/CMSX-4. Ceci est lié à la présence de l'oxyde mixte type rutile qui provoque la fissuration de la couche d'oxyde et son écaillage. Après le 4<sup>ème</sup> cycle, la perte de masse sur RT22/SCB devient très marquée, jusqu'à devenir proche de celle mesurée sur RT22/CMSX-4 après le 6<sup>ème</sup> cycle. Le système RT22/IN792 a une bien meilleure résistance à l'oxydation cyclique que les deux autres systèmes.

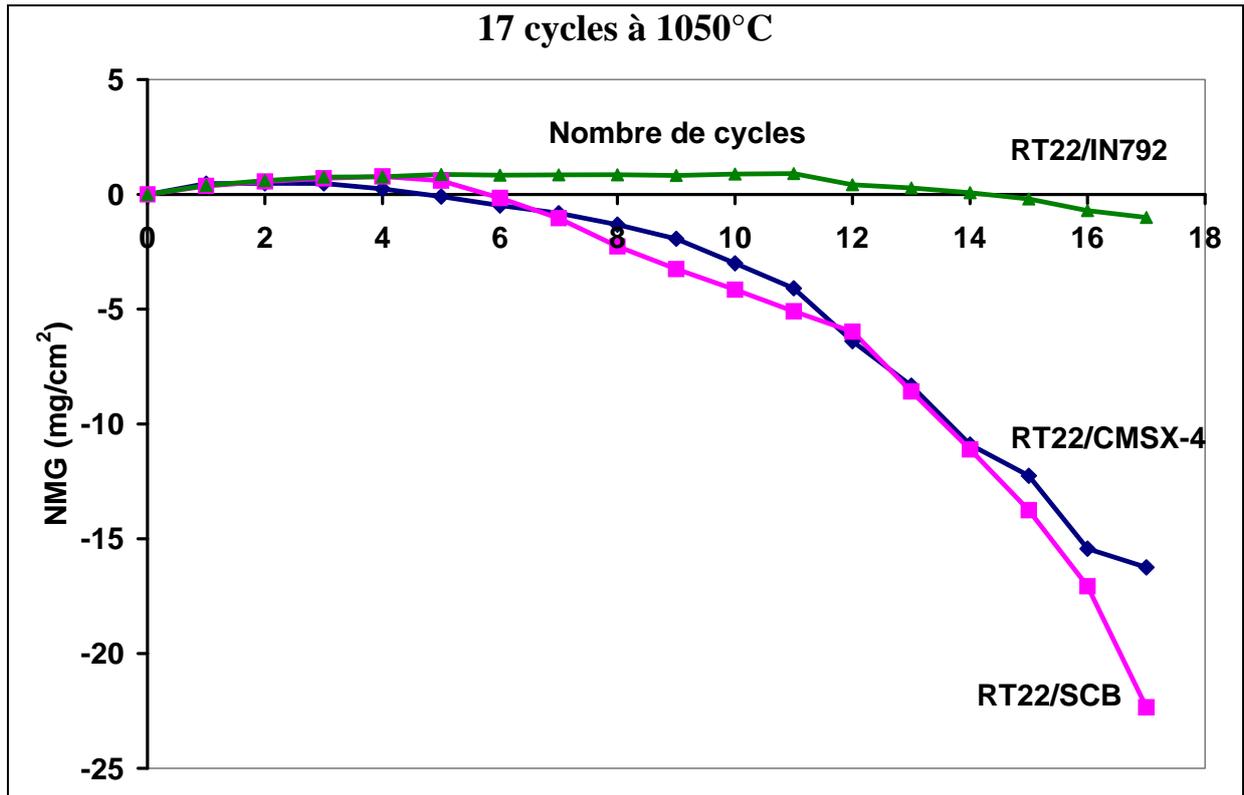


Figure III- 32 : Prise de masse (NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 après 17 cycles de 300h.

Avec la deuxième série d'échantillons, la supériorité de RT22/IN792, observée après 6 cycles, est confirmée. Ce système se détache nettement des deux autres puisque la perte de masse n'apparaît qu'après le 11<sup>ème</sup> cycle.

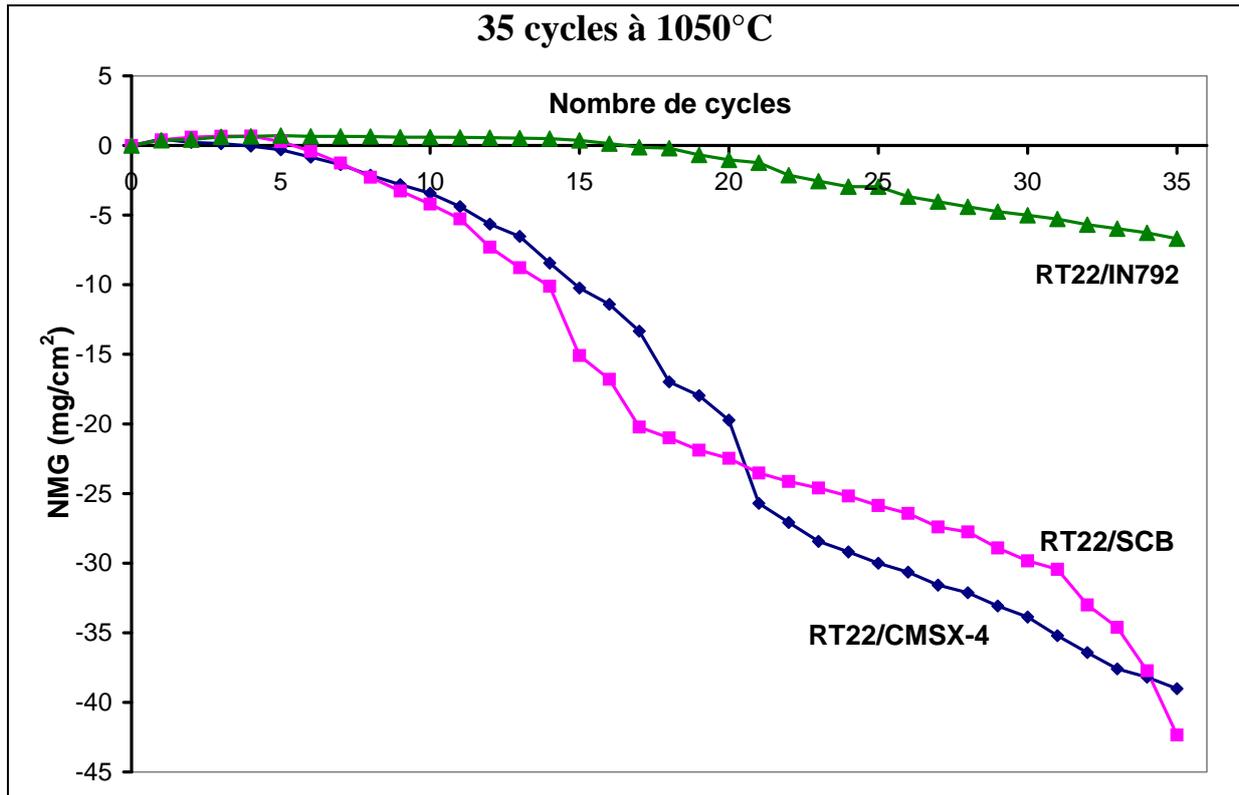
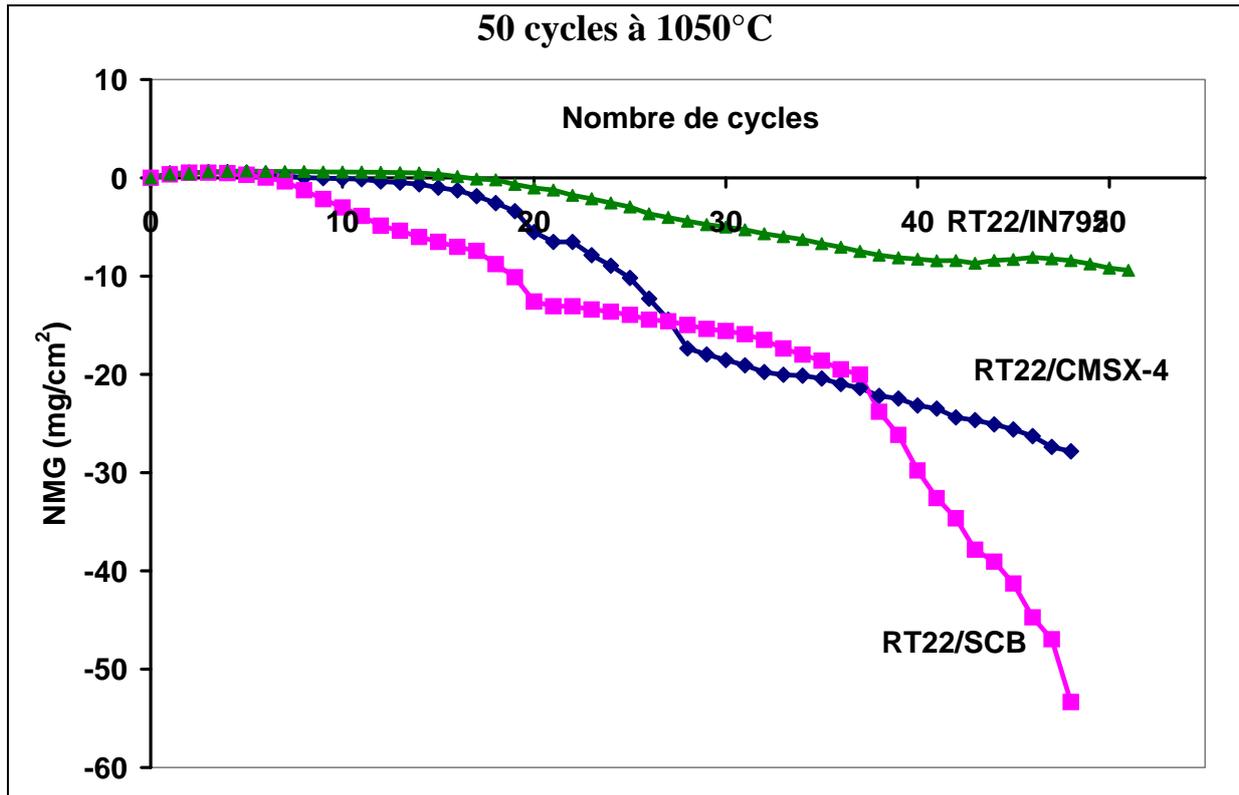


Figure III- 33 : Prise de masse (NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4 et RT22/SCB après 35 cycles de 300h.

Entre 17 et 31 cycles pour l'échantillon RT22/SCB, 21 et 35 cycles pour l'échantillon RT22/CMSX-4, le gain de masse atteint un régime stationnaire durant lequel la pente négative reste sensiblement constante. La masse diminue de façon linéaire car la masse d'oxyde formé à chaque palier à 1050°C et la masse d'oxyde écaillé au cours du refroidissement qui suit sont constantes puisque l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est constante, comme cela est prévu par les modèles COSP [11] et p-k<sub>p</sub> [12]. Après 31 cycles, la pente négative, de la courbe correspondant au système RT22/SCB, augmente fortement. Ce changement de pente peut être attribué à la formation d'un oxyde à croissance plus rapide que  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mais relativement adhérent, comme les spinelles ou NiO. En effet la modélisation cinétique de l'oxydation cyclique (qui sera détaillée au chapitre V), montre que la pente de cette courbe est proportionnelle à  $\sqrt{k_p \Delta t}$  et approximativement  $\sqrt{p}$  (p étant la fraction surfacique d'oxyde écaillé à chaque cycle). RT22/IN792 est toujours le système qui semble avoir la meilleure résistance à l'oxydation cyclique. Le mode de croissance des spinelles n'est pas clairement établi. Leur formation peut résulter de la réaction, à l'état solide, entre NiO et l'alumine. Dans ce cas, la cinétique apparente d'oxydation augmente, car la formation de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  réduit l'épaisseur « utile » de la couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est également possible que la phase spinelle se forme relativement rapidement sur des zones écaillées.



**Figure III- 34 :** *Prise de masse(NMG) à 1050°C de RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792 après 46 et 49 cycles de 300h.*

Avec cette dernière série d'échantillon, le changement de pente, précédemment observé après 30 cycles pour RT22/SCB, est à nouveau détecté, mais après 37 cycles. Pour RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 le régime linéaire respectivement débuté aux 28 et 21<sup>ème</sup> cycles n'est pas achevé, et les pentes sont assez proches. Le revêtement RT22 semble donc avoir une meilleure résistance à l'oxydation cyclique longue lorsqu'il recouvre le superalliage IN792 que lorsqu'il est déposé sur CMSX-4 et surtout sur SCB. Cependant, les problèmes d'élaboration identifiés sur certains systèmes ne permettent pas de l'affirmer, uniquement à partir de ces courbes. Les mêmes essais ont donc été effectués sur un revêtement appelé CN91, autre aluminure modifié au platine, déposé sur les trois superalliage et ne présentant aucun problème d'élaboration. Les courbes de prise de masse sont reportées **Figure III- 35**.

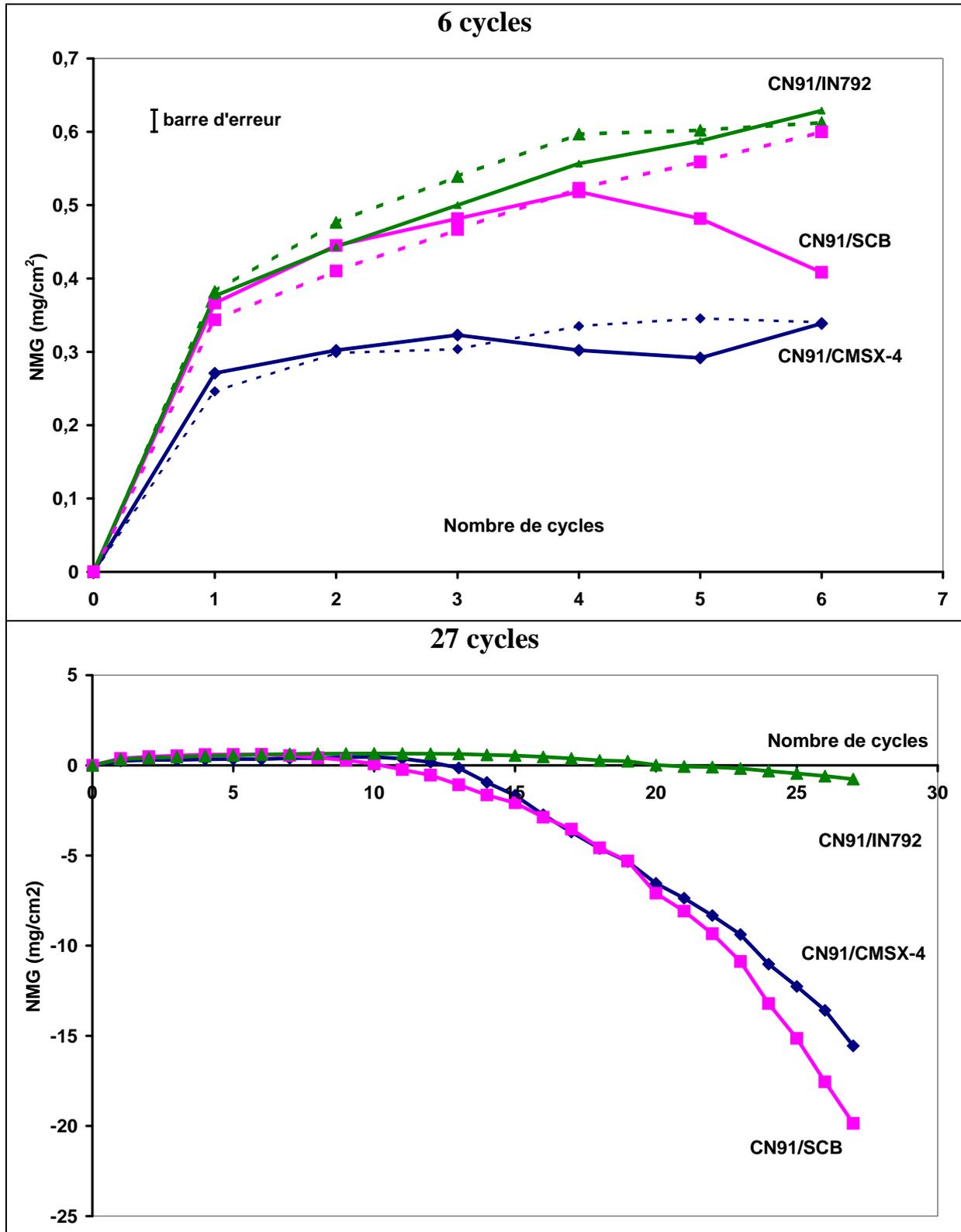


Figure III- 35 : Prise de masse à 1050°C des systèmes CN91/CMSX-4, CN91/SCB et CN91/IN792 après 6 et 27 cycles de 300h.

Comme pour RT22, d'après ces courbes, le revêtement CN91 a une résistance à l'oxydation cyclique nettement meilleure lorsqu'il est déposé sur IN792. Les revêtements RT22 et CN91 sont deux revêtements de diffusion, qui se différencient par le procédé d'aluminisation. Le revêtement RT22 est aluminisé par cementation en caisse, alors que CN91 l'est par dépôt chimique en phase vapeur. L'effet du substrat sur la résistance à l'oxydation cyclique prolongée de RT22, révélé par les courbes de prise de masse, semble donc réel et non affecté par les problèmes d'aluminisation. L'influence exercée par le substrat sur un revêtement de diffusion est la même quel que soit le mode d'aluminisation.

Nous pouvons noter que le régime transitoire du système CN91/CMSX-4 est différent de celui de RT22/CMSX-4, durant lequel l'oxyde type rutile se forme. En effet, la phase riche en Ni, Ti et Ta responsable de la formation de cet oxyde rutile n'est pas observée sur le revêtement CN91. Ce qui laisse penser que la présence de cette phase riche en Ni, Ti et Ta est liée au mode d'élaboration.

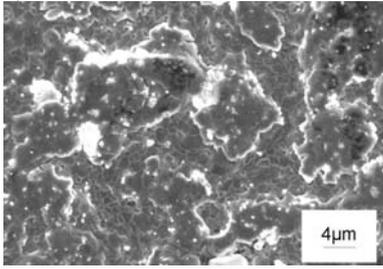
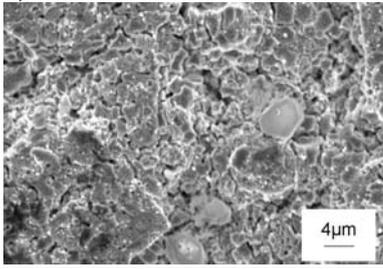
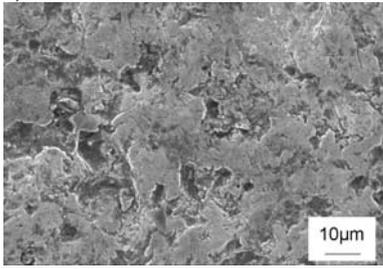
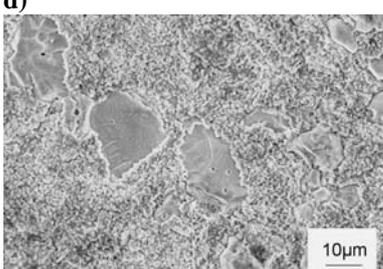
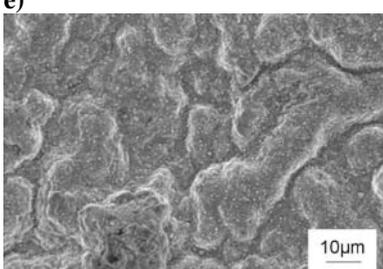
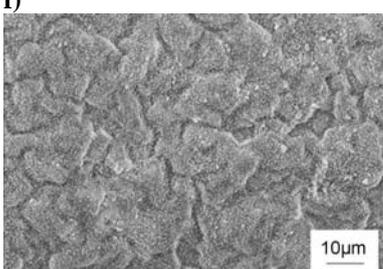
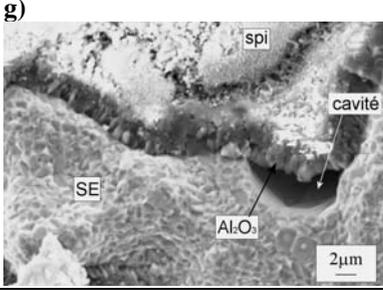
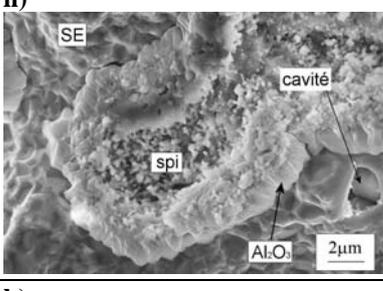
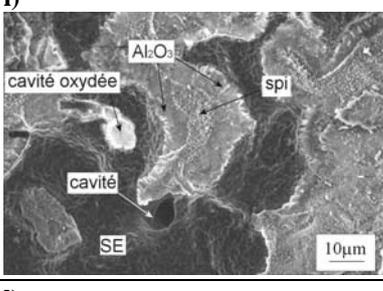
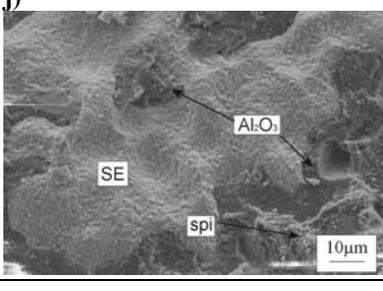
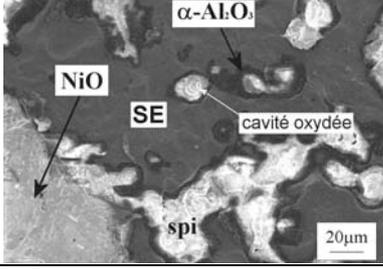
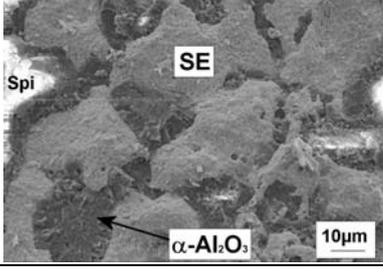
### **III.3.2.2 Synthèse**

Le substrat, qui avait une influence minimale après une oxydation isotherme « courte », semble donc avoir un effet plus marqué après une oxydation cyclique longue. Ces essais d'oxydation cyclique « long terme » qui n'étaient pas suffisamment endommageants après 50 cycles de 300h à 900°C pour être discriminants, le sont à 1050°C. A cette température, l'effet du substrat est marqué et les modes de détérioration seront plus facilement identifiables qu'à 900°C. L'allure des courbes de prise de masse indique que le revêtement RT22 semble avoir une meilleure résistance à l'oxydation cyclique lorsqu'il protège IN792 que CMSX-4 et SCB. Mais des observations microstructurales sont nécessaires pour confirmer cette observation.

### **III.3.3 Morphologie, nature et adhérence des couches d'oxyde après oxydation cyclique « long terme » à 1050°C**

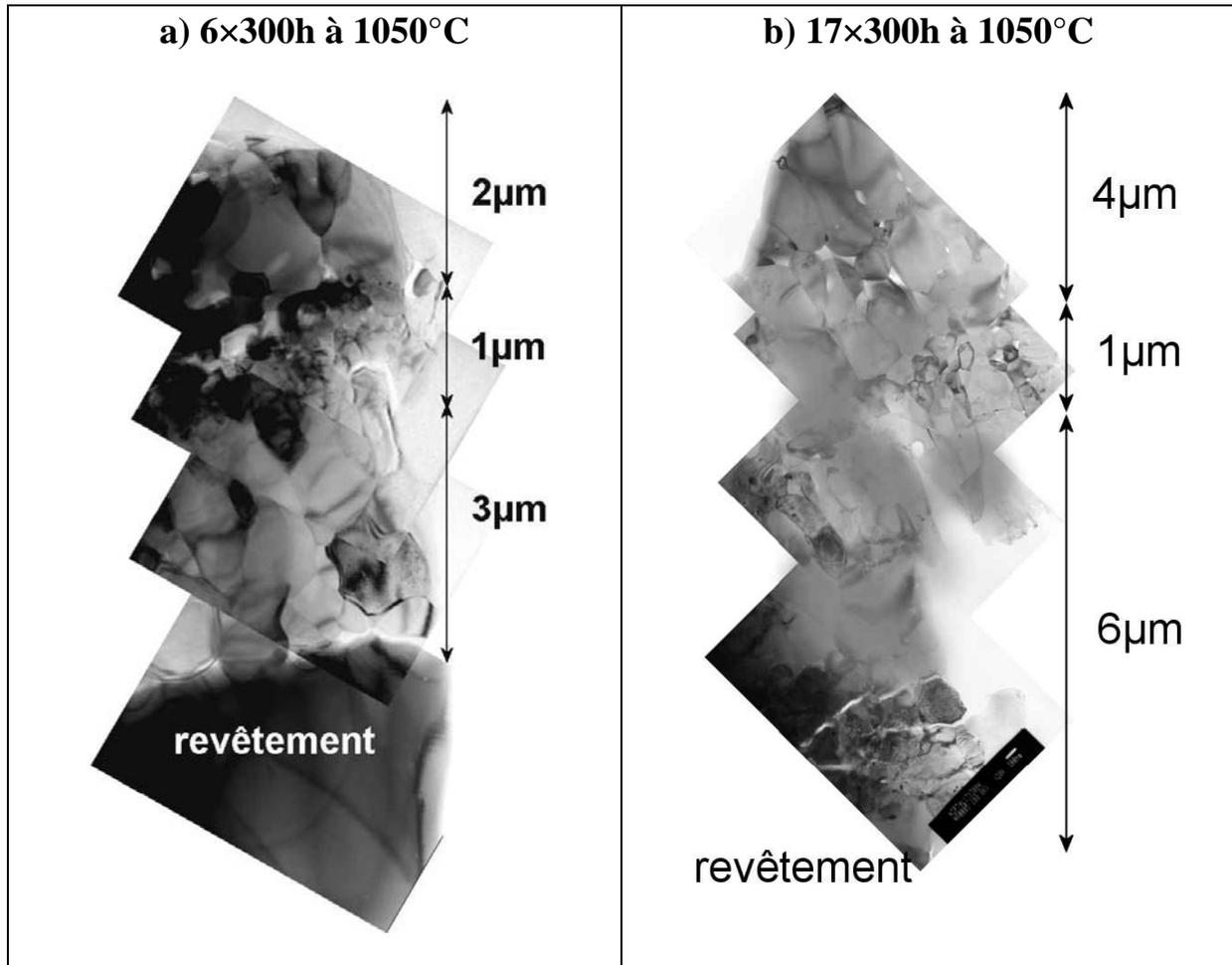
#### **III.3.3.1 Résultats**

Afin de suivre l'évolution des systèmes, les observations effectuées initialement et après l'oxydation isotherme de 100h à 1050°C, sont confrontées aux observations de la surface des échantillons après oxydation cyclique. Les échantillons RT22/IN792, destinés aux observations microstructurales après 6 et 35 cycles de 300h contenaient peu de platine. Ils ne sont pas représentatifs d'un aluminure modifié au platine, les observations réalisées sur ces échantillons ne sont donc pas reportées.

Durée	RT22/CMSX-4	RT22/SCB	RT22/IN792
initial	a) 	b) 	c) 
100h	d) 	e) 	f) 
6×300h = 1800h	Non observée	g) 	Pas d'échantillon
17×300h = 5100h	h) 	i) 	j) 
35×300h = 10500h	k) 	l) 	Pas d'échantillon

**Figure III- 36 :** Images au MEB (électrons secondaires) de la surface des échantillons avant oxydation (a,b,c), après oxydation isotherme de 100h (d,e,f) et oxydation cyclique (6, 17, et 35 cycles de 300h) à 1050°C. SE = surface écaillée, Spi = spinelle type  $(Ni,Cr)(Co,Al)_2O_4$ .

En complément de cette étude, l'oxyde formé sur RT22/CMSX-4 après 6 et 17 cycles de 300h a été observé au MET (**Figure III- 37 a et b**).



**Figure III- 37** : Images au MET de l'oxyde formé sur RT22/CMSX-4, après a) 6 et b) 17 cycles de 300h.

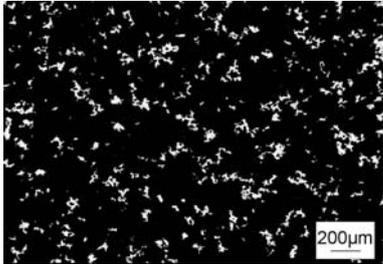
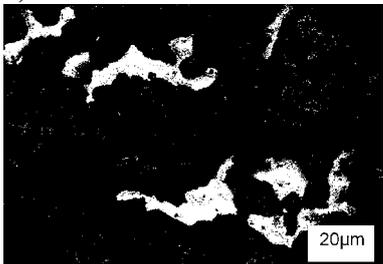
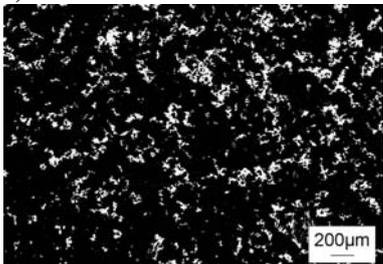
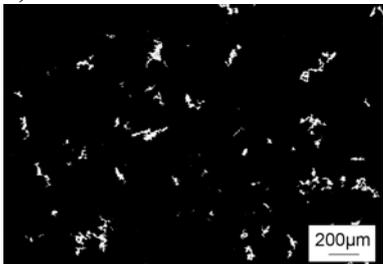
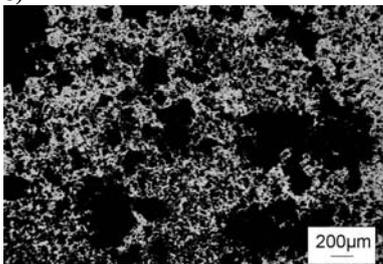
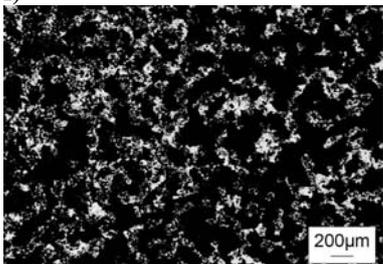
La couche d'oxyde observée au MET sur RT22/CMSX-4, après 6 et 17 cycles de 300h à 1050°C, est constituée de trois zones, identiques à celles observées après une oxydation isotherme de 100h à 1050°C :

- Une zone interne constituée de gros grains (1µm) d'alumine. Après 100h à 1050°C, cette zone avait une épaisseur de 1µm, après 6 cycles de 300h, elle est de 3µm et après 17 cycles, elle est de 6µm
- Une zone intermédiaire à petits grains (100-200nm), composée d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'alumine riche en Cr, de l'oxyde mixte type rutile (Al,Ti,Cr)(Ta,Ti)O<sub>4</sub> et de spinelles type (Ni,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'épaisseur de cette zone intermédiaire est toujours de 1µm, même après 6 et 17 cycles de 300h. Elle est formée au cours du régime transitoire et peut donc être utilisée comme marqueur.
- Une zone externe composée de gros grains (1µm) d'alumine. L'épaisseur de cette zone sur l'échantillon oxydé 100h à 1050°C était de 4µm, puis après 6 cycles de 300h à 1050°C l'épaisseur mesurée est de 2 µm et enfin de 4µm sur l'échantillon oxydé 17x300h.

Quelques cavités sont visibles dans les couches externes et intermédiaires.

Une seule lame mince ayant été réalisée, on ne peut pas affirmer que cette zone est représentative. La microstructure et la composition de la couche d'oxyde peuvent être différentes sur une autre zone.

Des images de la surface des échantillons, après 6, 17 et 35 cycles ont été faites au MEB en mode électrons rétrodiffusés. La brillance et le contraste sont réglés de telle sorte que les zones fraîchement écaillées au cours du dernier refroidissement, apparaissent en blanc, et les oxydes restés adhérents en noir (**Figure III- 38**).

Durée	RT22 / CMSX-4	RT22 / SCB	RT22 / IN792
6×300h = 1800h	Non observé	a) 	Pas d'échantillon
17×300 h = 5100h	b) 	c) 	d) 
35×300h = 10500h	e) 	f) 	Pas d'échantillon

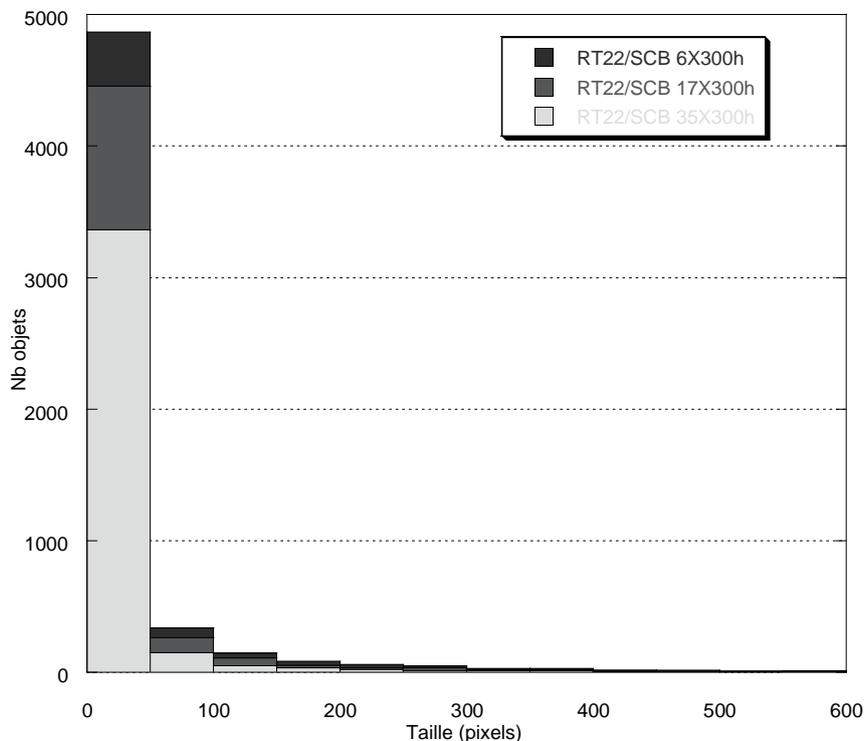
**Figure III- 38** : Images au MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface des échantillons après oxydation cyclique (6, 17, et 35 cycles de 300h) à 1050°C.

Les images reportées à la **Figure III- 38** ont été analysées à l'aide du logiciel d'analyse d'images Aphélon avec l'aide de J. Lacaze et M. Lupker. La fraction de surface écaillée a été quantifiée, le nombre d'écailles détachées et leur surface moyenne ont aussi été déterminés (**Tableau III- 6**).

Echantillon	Nombre objets	Taille moyenne (pixels)	Fraction écaillée
RT22/SCB 6×300h	610	95	<b>8,3%</b>
RT22/SCB 17×300h	1376	51	<b>10%</b>
RT22/SCB 35×300h	3702	29	<b>15%</b>
RT22/IN792 17×300h	172	101	2,5%
RT22/CMSX-4 35×300h	2125	92	28%

**Tableau III- 6** : Résultats des analyses d'image effectuées sur les images de la surface des échantillons écaillés.

Les images a), c) et f) **Figure III- 38**, et l'analyse quantitative correspondante (**Tableau III- 6**) montrent que pour un même système, RT22/SCB, soumis à 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C, la fraction fraîchement écaillée, c'est à dire écaillée après le dernier cycle, augmente significativement avec le nombre de cycles effectués. Le nombre d'écailles détachées augmente mais leur taille moyenne diminue. Cependant la distribution de la taille des écailles reste similaire avec une augmentation du nombre de petites écailles (**Figure III- 39**). Autrement dit, la taille moyenne diminue uniquement parce que le nombre de petites écailles augmente et non parce que la taille des zones écaillées diminue. Ainsi à la fin du 6<sup>ème</sup>, 17<sup>ème</sup> et 35<sup>ème</sup> cycles, la fraction de surface écaillée est différente. Ceci montre que la fraction de surface écaillée dépend de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée au cours du maintien à chaud. Cependant, l'épaisseur de la couche d'oxyde après 35 cycles n'est pas supérieure à l'épaisseur après 17 cycles, la fraction de surface écaillée dépend donc aussi de la nature des oxydes formés.

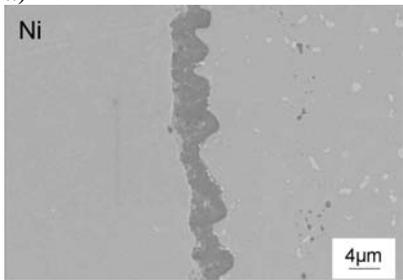
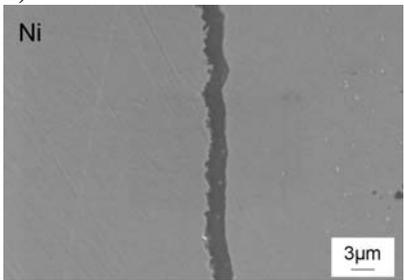
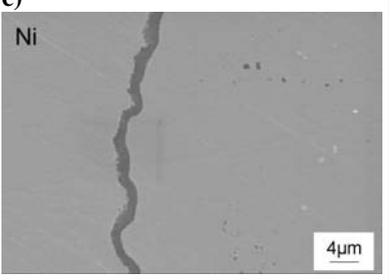
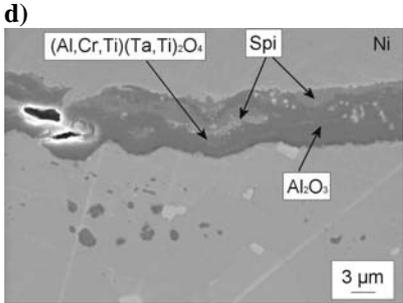
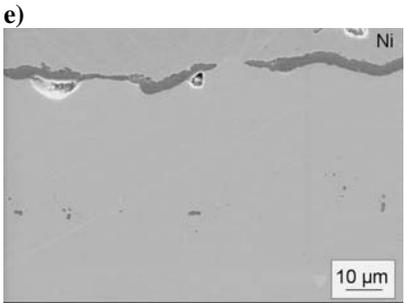
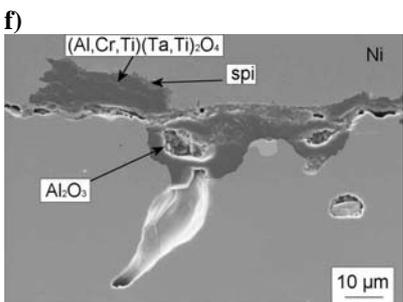
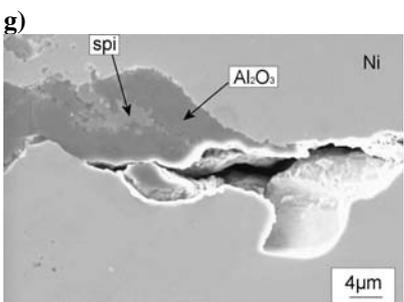
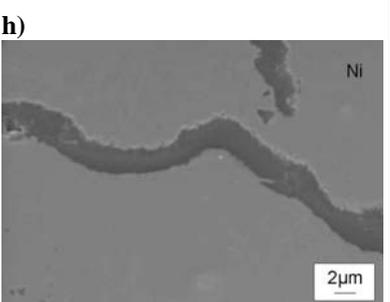
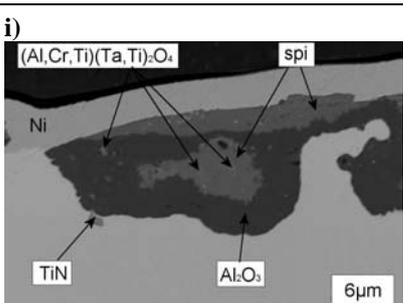
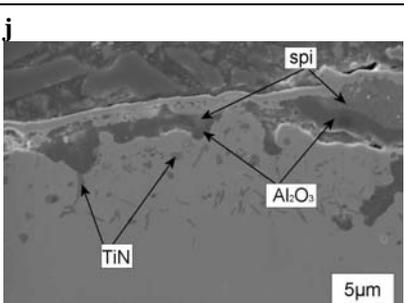


**Figure III- 39** : Distribution de la taille des zones écaillées après 6, 17 et 35 cycles de 300h sur RT22/SCB.

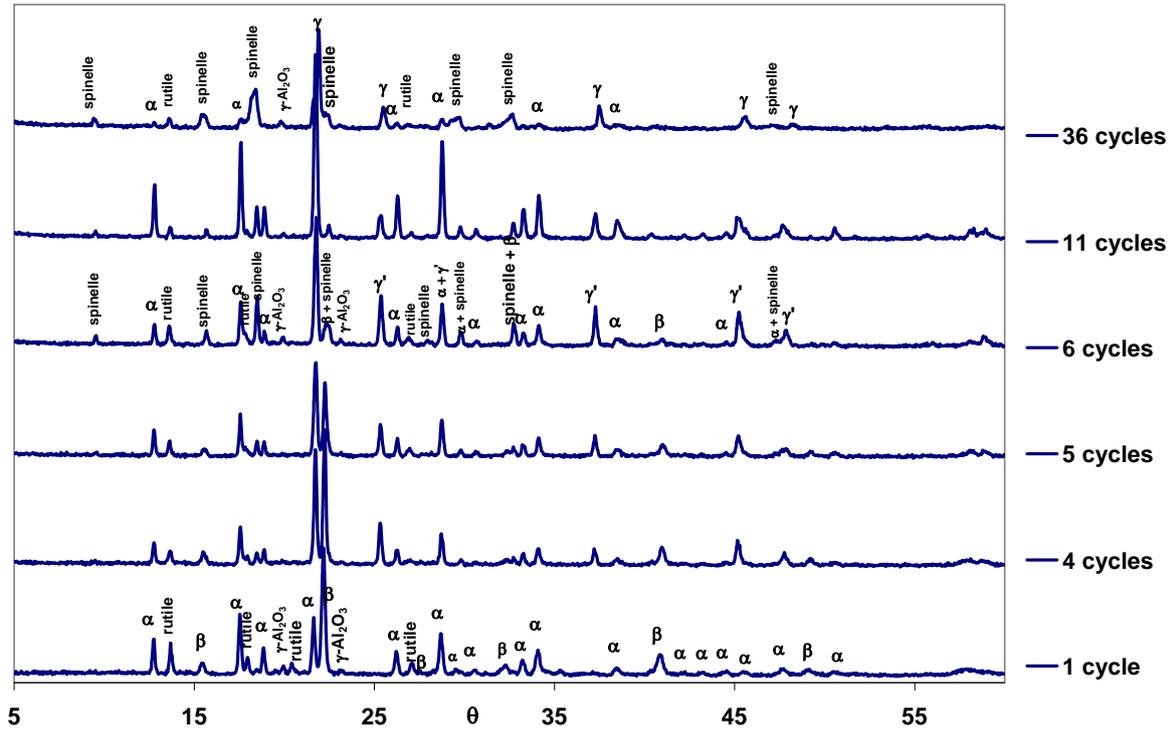
Une autre caractéristique notable est que de larges surfaces non écaillées sont préservées, leur taille ne diminue que légèrement quand le nombre de cycles augmente. Les zones écaillées peuvent être décrites comme l'arrangement de petites écailles, en amas de forme variée. Cette série d'image suggère que l'écaillage se développe par germination et croissance de zones écaillées.

Pour un même nombre de cycles effectués (17×300h), la fraction de surface écaillée est plus faible pour le système RT22/IN792 que pour RT22/SCB. 17 cycles de 300h sont même moins endommageants pour RT22/IN792 (fraction écaillée=2,5%) que 6 cycles de 300h pour RT22/SCB (fraction écaillée=8,3%). RT22/CMSX-4 est plus écaillé que RT22/SCB après 35 cycles de 300h. Ces observations sont en accord avec les courbes de prise de masse (**Figure III- 31**, **Figure III- 32**, **Figure III- 33**, **Figure III- 34**) qui montrent que le système RT22/IN792 est celui qui s'écaille le moins.

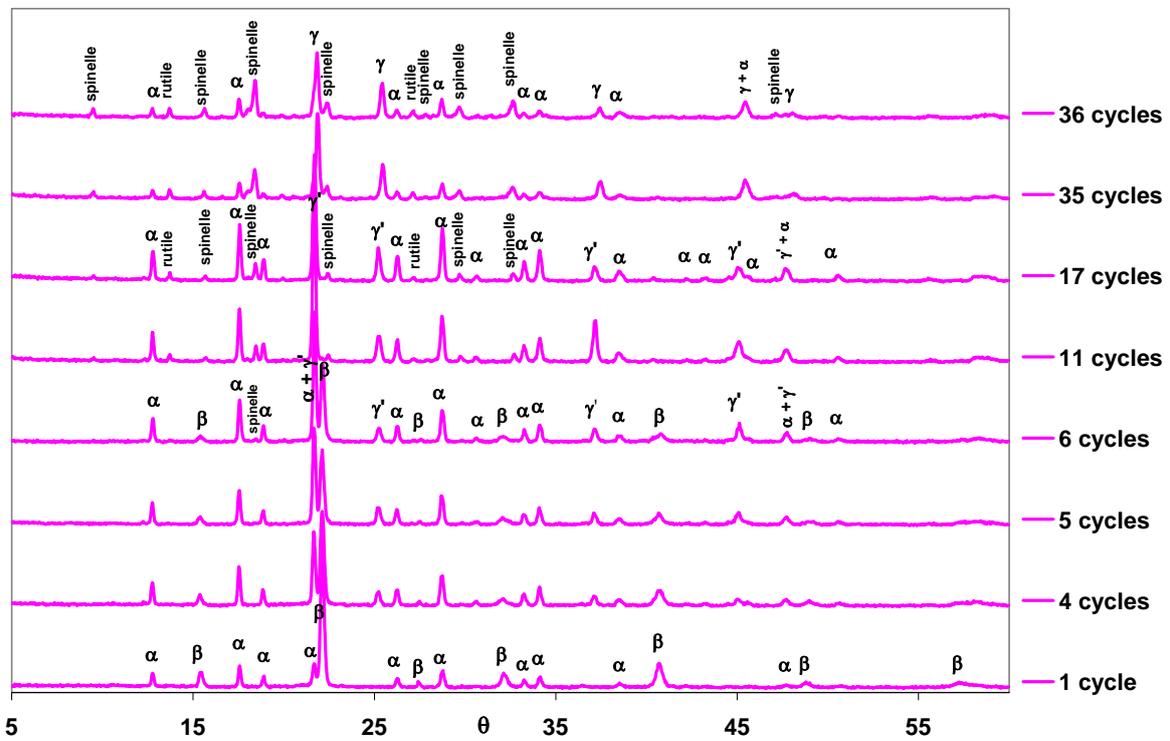
Les couches d'oxyde ont été observées en coupe (**Figure III- 40**). Les analyses EDX, associées à la diffraction des rayons X (**Figure III- 41**, **Figure III- 42**, **Figure III- 43**) ont permis d'identifier les oxydes formés sur les trois systèmes.

Durée	RT22/CMSX-4	RT22/SCB	RT22/IN792
100h	a) 	b) 	c) 
6×300h = 1800h	d) 	e) 	Pas d'échantillon
17×300h = 5100h	f) 	g) 	h) 
35×300h = 10500h	i) 	j) 	Pas d'échantillon

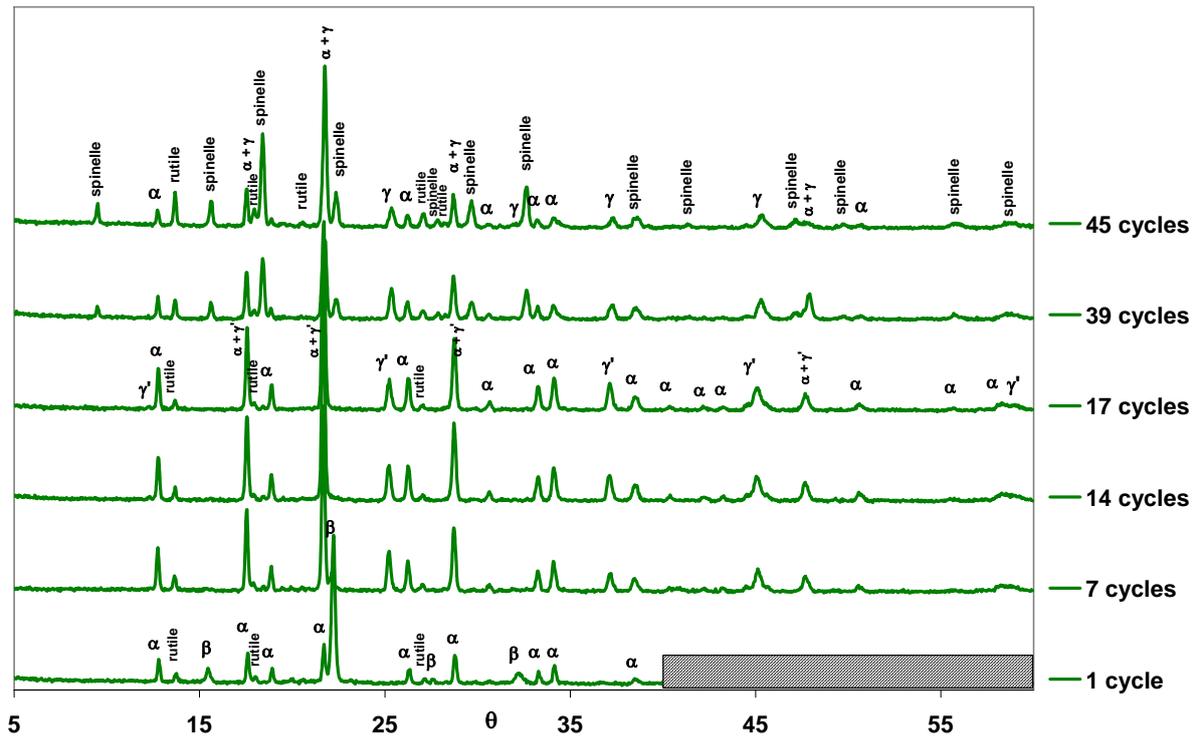
**Figure III- 40** : Images au MEB (électrons secondaires ou retrodiffusés (i)) des couches d'oxyde, après oxydation isotherme de 100h, oxydation cyclique (6, 17 et 35 cycles de 300h) à 1050°C sous flux d'air synthétique.



**Figure III- 41 :** Diagrammes DRX sur RT22/CMSX-4 après 1, 4, 5, 6, 11, et 36 cycles de 300h à 1050°C.  $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta = \beta\text{-NiAl}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 =$  alumine de transition, rutile =  $\text{TiO}_2$  ou  $(\text{Al,Ti,Cr})(\text{Ta,Ti})\text{O}_4$ , spinelle = type  $(\text{Ni,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ ,  $\gamma' = \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ ,  $\gamma =$  solution solide riche en Ni.



**Figure III- 42 :** Diagrammes DRX sur RT22/SCB après 1, 4, 5, 6, 11, 17, 35 et 36 cycles de 300h à 1050°C.  $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , rutile =  $\text{TiO}_2$  ou  $(\text{Al,Ti,Cr})(\text{Ta,Ti})\text{O}_4$ , spinelle = type  $(\text{Ni,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ ,  $\gamma' = \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ ,  $\gamma =$  solution solide riche en Ni.



**Figure III- 43 :** Diagrammes DRX sur RT22/IN792 après 1, 7, 14, 17, 39 et 45 cycles de 300h à 1050°C.  $\alpha = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta = \beta\text{-NiAl}$ , rutile =  $\text{TiO}_2$  ou  $(\text{Al,Ti,Cr})(\text{Ta,Ti})\text{O}_4$ , spinelle = type  $(\text{Ni,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$ ,  $\gamma' = \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ ,  $\gamma =$  solution solide riche en Ni.

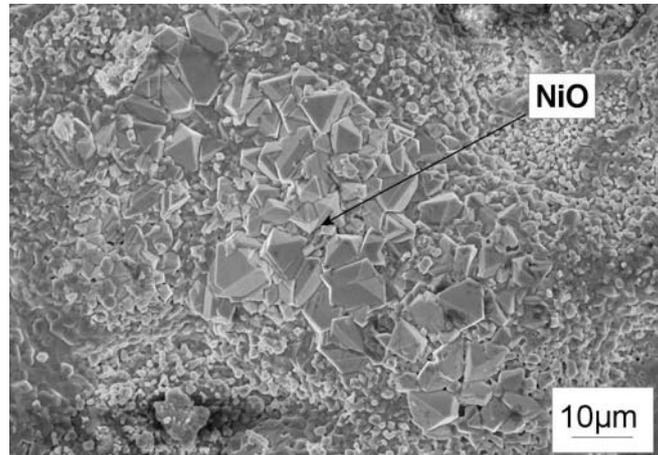
### III.3.3.2 Microstructure des couches d'oxyde

#### ◆ RT22/CMSX-4 :

Les couches d'oxyde observées au MET après 100h (**Figure III- 21**), 6×300h et 17×300h (**Figure III- 37 a et b**), sont certainement des couches restées adhérentes depuis le début de l'oxydation puisque la zone intermédiaire, d'épaisseur constante, où est localisé l'oxyde de type rutile formé au début de l'oxydation, est toujours présente. En utilisant cette couche intermédiaire comme marqueur, on constate que l'épaisseur de la couche interne, augmente avec la durée de maintien à haute température. **La formation de la couche d'oxyde interne, entre 100 et 10000h, se fait donc par croissance anionique.** Il est difficile de raisonner sur l'évolution de l'épaisseur de la couche externe, puisque des grains d'oxyde externes peuvent être arrachés au cours de la préparation de la lame mince. Les spinelles, identifiés après 6, 17 et 35 cycles de 300h sont localisés soit dans la couche intermédiaire soit au-dessus de l'alumine externe (**Figure III- 40 d, f et i**). Après 35 cycles de 300h, l'oxyde de nickel NiO a aussi été identifié au MEB-EDX à certains endroits de la surface (**Figure III- 36 k**), mais étant en quantité minime, il n'est pas détecté par DRX. NiO est un oxyde à croissance cationique. Si les spinelles se forment par réaction entre NiO et l'alumine, l'oxyde de nickel est observé lorsque la quantité d'alumine devient insuffisante pour former  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

◆ RT22/SCB :

Après une oxydation isotherme courte, la couche d'oxyde, composée exclusivement d'alumine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**Figure III- 18**), est parfaitement adhérente (**Figure III- 36e**, **Figure III- 40b**). Après oxydation cyclique prolongée, des spinelles et des oxydes type rutile se forment au-dessus de l'alumine (**Figure III- 42**). L'oxyde NiO a de plus été observé au MEB après 35 cycles de 300h (**Figure III- 44**).



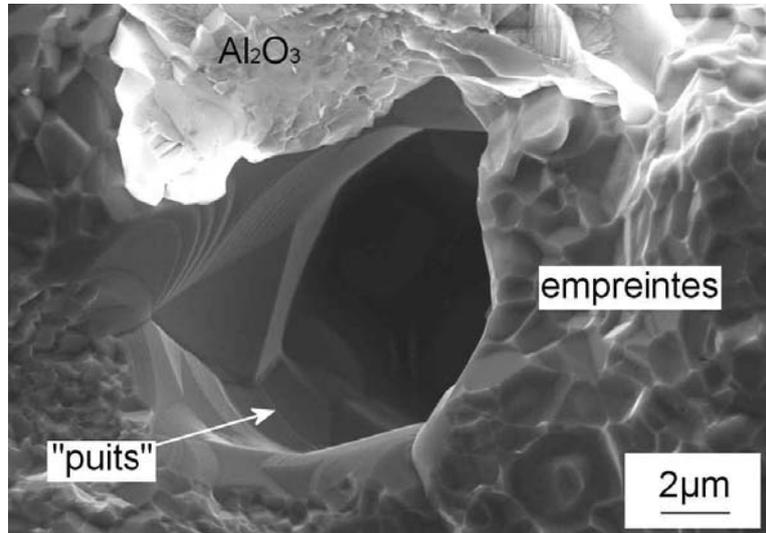
**Figure III- 44** : NiO observé sur RT22/SCB après 35 cycles de 300h à 1050°C.

◆ RT22/IN792 :

La couche d'oxyde formée après l'oxydation isotherme de 100h est composée d'alumine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyde de type rutile et d'alumine  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui ne s'est pas transformée en  $\alpha$  (**Figure III- 18**). Après oxydation cyclique prolongée de 17×300h, l'oxyde adhérent est composé de spinelles en faible quantité au-dessus de l'alumine (**Figure III- 43** et **Figure III- 36j**).

### III.3.3.3 Ecaillage

Dans les régions où la couche d'oxyde s'est écaillée, deux morphologies sont généralement observées à la surface du revêtement. Tout d'abord des petites facettes, qui sont les empreintes des grains d'oxyde précédemment en contact avec le revêtement. Et des pores ou « puits » parfois profonds, dans lesquels les joints de grains sont visibles **Figure III- 45**.



**Figure III- 45** : Puits formé à la surface de RT22/SCB, oxydé 17×300h à 1050°C.

#### ◆ RT22/CSMX-4 :

A cause de la formation de l'oxyde mixte de type rutille  $(Al,Ti,Cr)(Ta,Ti)O_4$ , la couche d'oxyde formée au cours des premières heures d'oxydation est peu adhérente. Des zones écaillées sont observées au MEB même après une oxydation isotherme de 100h à 1050°C (**Figure III- 36 d**) et une perte de masse est mesurée dès la fin du second cycle de 300h à 1050°C (**Figure III- 31**). Après 35 cycles de 300h la fraction de surface écaillée est très importante (**Figure III- 38e**). Les deux morphologies d'écaillage (empreintes et « puits ») sont observées après 17×300h (**Figure III- 36 h**), les « puits » formés pénètrent profondément dans le revêtement (**Figure III- 40 f**). Après 35×300h, la plupart des « puits » mis à nu au cours des cycles précédents sont tous réoxydés. Près des zones écaillées, une structure double couche, composée de spinelles au-dessus d'une couche d'alumine, est souvent observée. Vu de dessus, l'alumine, dont la surface est plus importante forme, une couronne autour des spinelles. L'adhérence entre spinelles et alumine est donc plus faible qu'entre alumine et revêtement.

#### ◆ RT22/SCB :

Au niveau des zones écaillées, les cavités et les « puits » profonds formés en surface, après 6 et 17 cycles de 300h, sont aussi nombreux que sur RT22/CMSX-4. Une couche d'oxyde est observée au-dessus d'une des cavités (**Figure III- 36g**), son épaisseur est égale à l'épaisseur de la couche d'oxyde toujours en contact avec le métal. Ceci laisse penser que la couche d'oxyde continue de croître après formation de la cavité, sauf si la cavité se forme après la couche d'oxyde, à cause du changement de volume lié à la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$  par exemple. Dans le premier cas, la couche d'oxyde continue de croître par transport en phase vapeur du métal, comme l'ont proposé Smialek [13] ou Grabke [14].

◆ RT22/IN792 :

Après 17 cycles de 300h, les zones écaillées, beaucoup moins nombreuses que sur RT22/SCB et RT22/CMSX-4, sont caractérisées par des empreintes facettées. Aucun « puits » ni cavités ne sont observés au niveau de ces zones écaillées.

### III.3.3.4 Synthèse

Le **Tableau III- 7** rassemble les observations faites sur les trois systèmes après oxydation isotherme de 100h à 1050°C, après 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C.

Les pourcentages d'oxydes présents ont été calculés à partir de l'intensité relative des pics des diagrammes DRX. L'intensité des pics des diagrammes DRX dépend de la nature de l'oxyde formé et de sa position dans la couche d'oxyde. Nous n'avons pas tenté de quantifier les proportions d'oxyde dans les couches mais donnons juste des pourcentages d'intensité relative afin de comparer les échantillons entre eux. Pour RT22/IN792, les pourcentages ont été calculés à partir des diagrammes DRX, réalisés après 7 cycles de 300h et 39 cycles de 300h sur un échantillon correctement élaboré.

		RT22/CMSX-4	RT22/SCB	RT22/IN792
<b>100h</b>	Nature des oxydes	$\alpha=75\%$ rutile=18%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3=7\%$	$\alpha=100\%$	$\alpha=78\%$ rutile=18%, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3=4\%$
	Pores à l'interface métal/oxyde ?	non	non	non
	<b>Surface écaillée</b>	<b>ND</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>6x300h</b>	Nature des oxydes	$\alpha=60\%$ rutile=7%, spi=33%	$\alpha=94\%$ rutile=3% spi=3%	$\alpha=85\%$ rutile=12% spi=3%
	Pores à l'interface métal/oxyde ?	oui (1-5 $\mu\text{m}$ )	oui (2-5 $\mu\text{m}$ )	?
	<b>Surface écaillée</b>	<b>ND</b>	<b>8,3%</b>	<b>?</b>
<b>17x300h</b>	Nature des oxydes	$\alpha$ rutile spi	$\alpha=85\%$ rutile=4% spi=11%	$\alpha=91\%$ rutile=7% spi=2%
	Pores à l'interface métal/oxyde ?	Nombreux, ouverts ou oxydés (5-10 $\mu\text{m}$ )	Nombreux, ouverts ou oxydés (10 $\mu\text{m}$ )	Très peu
	<b>Surface écaillée</b>	<b>ND</b>	<b>10%</b>	<b>2,5%</b>
<b>35x300h</b>	Nature des oxydes	$\alpha=21\%$ rutile=24% spi=55% NiO	$\alpha=42\%$ rutile=11% spi=47% NiO	$\alpha=33\%$ rutile=13% spi=55%
	Pores à l'interface métal/oxyde ?	oxydés (5-10 $\mu\text{m}$ )	(10 $\mu\text{m}$ )	?
	<b>Surface écaillée</b>	<b>28%</b>	<b>15%</b>	<b>?</b>

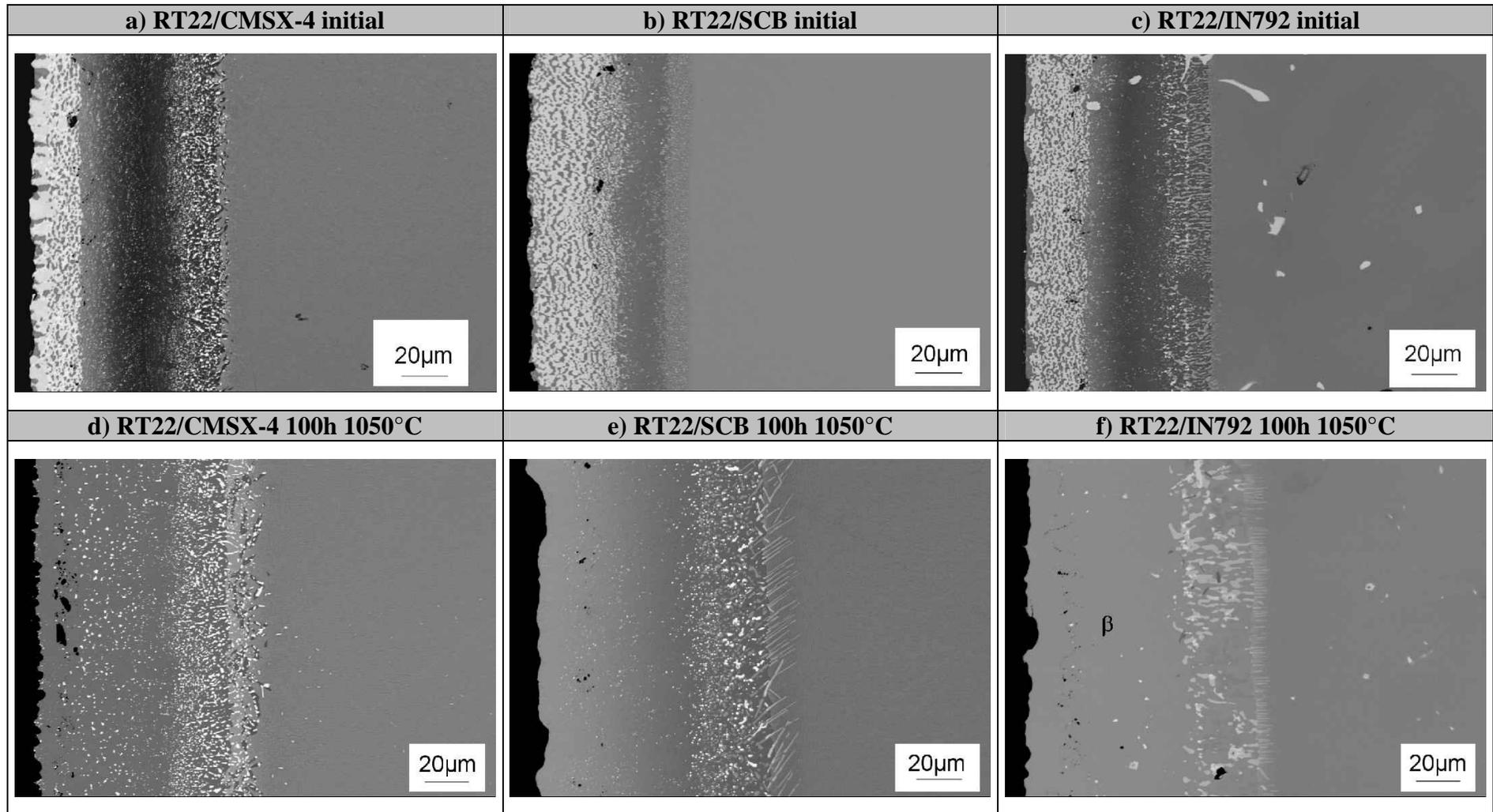
**Tableau III- 7** : Corrélation entre nature des oxydes, formation de pores à l'interface métal/oxyde et fraction de surface écaillée.

Bien que néfaste, l'oxyde type rutil, détecté très tôt sur RT22/CMSX-4 et RT22/IN792, ne semble pas responsable de la majeure partie de l'écaillage. En effet, en proportion relative semblable par rapport aux autres oxydes ( $\alpha$  et spinelles), la surface est moins écaillée pour le système RT22/IN792 que le système RT22/CMSX-4. Donc même si l'oxyde type rutil provoque la fissuration de la couche d'oxyde, l'écaillage engendré par cette fissuration, après oxydation prolongée, est mineur. Cependant, l'écaillage de la couche d'oxyde paraît lié à la présence importante de cavités profondes à l'interface métal/oxyde qui semblent se former préférentiellement aux joints triples. L'observation des couches d'oxyde, confirme que le système RT22/IN792 est celui qui s'écaille le moins, au cours d'une oxydation cyclique longue, à 1050°C.

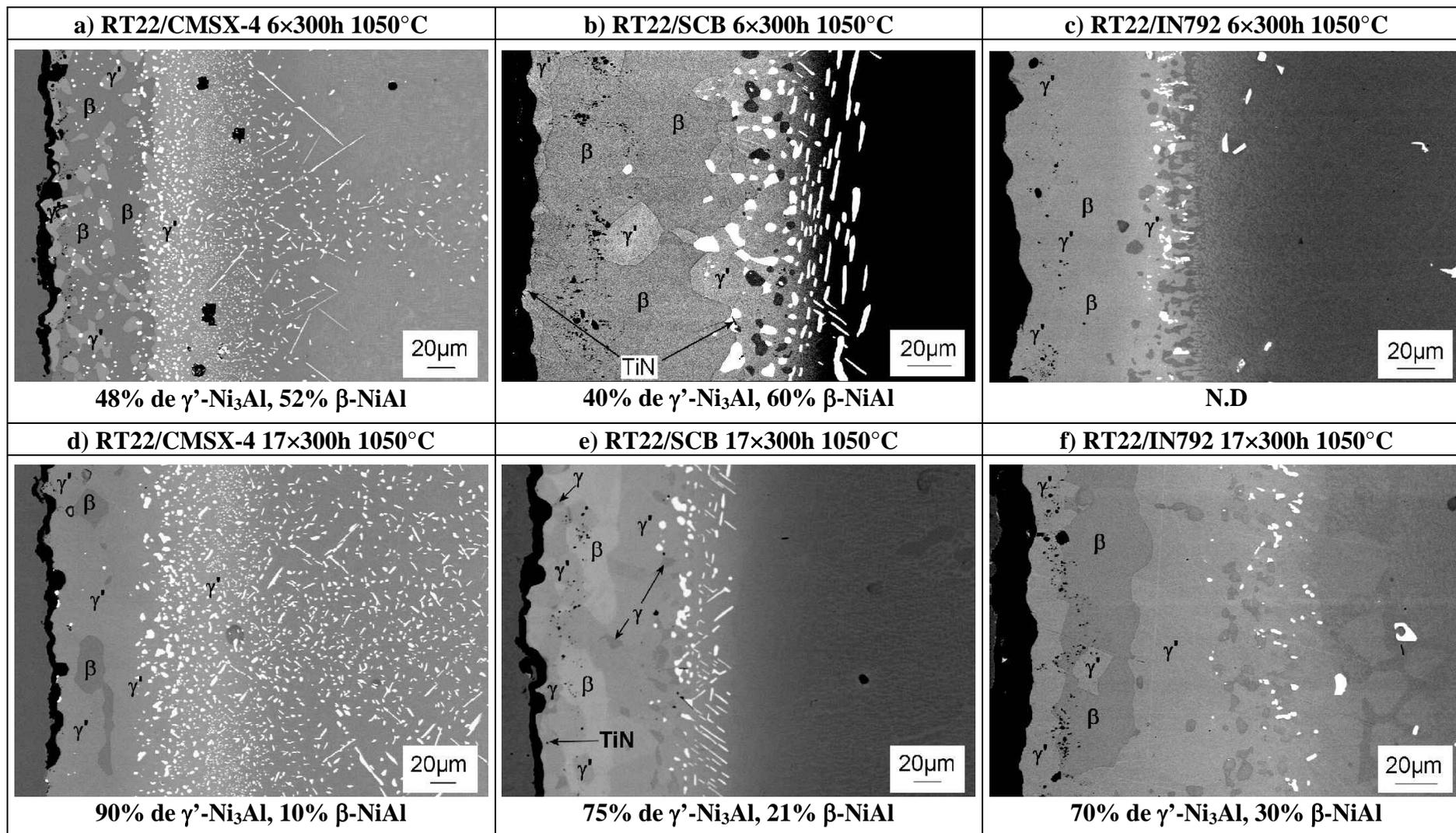
### III.3.4 Evolution microstructurale

#### III.3.4.1 Résultats

A cause de la consommation d'aluminium du revêtement, par oxydation et par interdiffusion, de nombreuses transformations de phases ont lieu au cours d'un maintien à haute température prolongé. L'évolution microstructurale de chaque système a donc été suivie et les transformations de phases qui ont eu lieu seront décrites dans un premier temps, puis l'évolution des précipités, liée à ces transformations de phases, sera détaillée.



**Figure III- 46 :** Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) des trois systèmes, a, b, c) avant oxydation, d, e, f) après oxydation isotherme de 100h à 1050°C.



**Figure III- 47 :** Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) des trois systèmes, a, b, c) après 6 cycles de 300h à 1050°C, d, e, f) après 17 cycles de 300h à 1050°C.

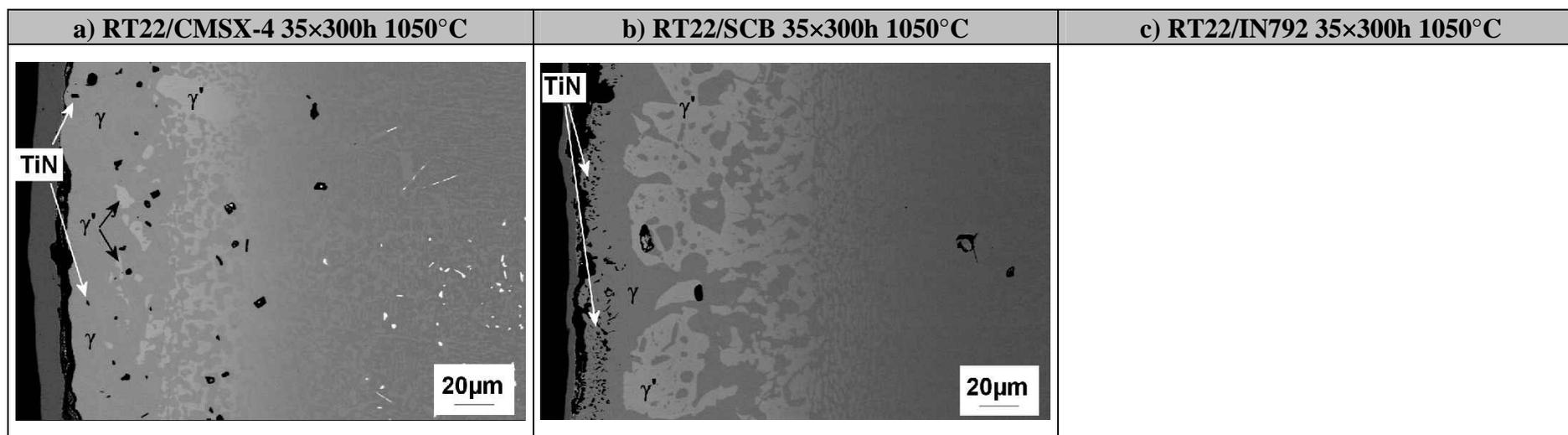


Figure III- 48 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) des trois systèmes, a, b, c) après 35 cycles de 300h à 1050°C

### III.3.4.2 Evolution des phases majoritaires

#### ♦ RT22/CMSX-4 :

La microstructure du revêtement initial a été décrite en détail au paragraphe III.1.1.

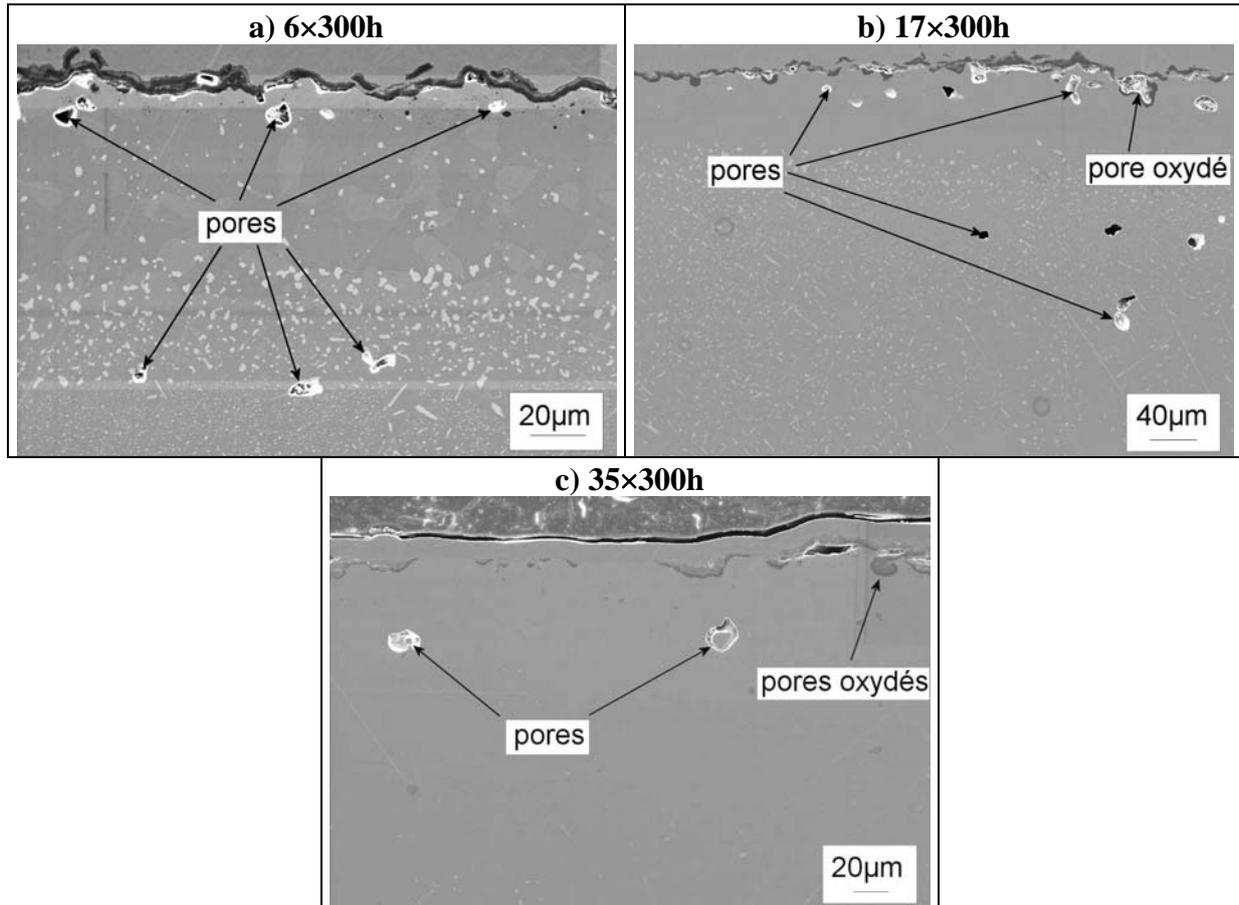
Après une oxydation isotherme de **100h à 1050°C (Figure III- 46d)**, la zone externe, située au-dessus de l'alumine de sablage, n'est plus biphasée  $\beta$ -NiAl/PtAl<sub>2</sub>. D'après le diagramme de phases partiel de Ni-Pt-Al établi par Gleeson *et al.* [15] (*cf.* Chapitre I), la consommation de l'aluminium pour former la couche d'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la perte en Pt par diffusion, entraîne la transformation de la phase PtAl<sub>2</sub> en  $\beta$ -NiAl. La zone médiane reste monophasée  $\beta$ -NiAl. La zone d'interdiffusion, quant à elle, s'est épaissie du côté du superalliage puisqu'une zone d'environ 10 $\mu$ m monophasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al s'est formée. Elle contient des précipités riches en éléments lourds, entourés de phase  $\beta$ -NiAl dans la partie la plus proche du superalliage. Initialement cette zone était composée des phases  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\gamma$  du superalliage et de précipités  $\alpha$ -Cr (zone 5 **Figure III- 2**). L'enrichissement en Al de cette zone, dû à la diffusion de l'aluminium depuis le revêtement et son appauvrissement en Ni dû à la diffusion de Ni vers le revêtement provoque la transformation de  $\gamma$  en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al en  $\beta$ -NiAl. Ainsi l'épaisseur « apparente » du revêtement passe de 90 $\mu$ m à 105 $\mu$ m.

Après **6 cycles de 300h (Figure III- 47a)**, des petits grains de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, phase plus pauvre en Al que  $\beta$ -NiAl, se sont formés dans le revêtement. Ils sont dispersés, près de l'interface métal/oxyde et dans la zone médiane, puis, près de la zone d'interdiffusion, ils forment une zone monophasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al épaisse d'environ 30 $\mu$ m. Une analyse d'image a permis d'estimer que 48% du revêtement est constitué de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et 52% de phase  $\beta$ -NiAl. La transformation de la phase  $\beta$ -NiAl, constituant le revêtement, en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al est due à la consommation de Al, d'une part pour former la couche d'alumine, d'autre part par diffusion depuis le revêtement vers le superalliage. La zone d'interdiffusion s'est encore épaissie et est devenue monophasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. L'épaisseur du revêtement est alors estimée à 81 $\mu$ m.

Après **17 cycles de 300h (Figure III- 47d)**, la transformation de la phase  $\beta$ -NiAl dans le revêtement s'est poursuivie et il ne reste que quelques grains de cette phase : environ 10% sur les 81 $\mu$ m que constitue le revêtement.

Après **35 cycles de 300h (Figure III- 48a)**, l'échantillon a perdu par écaillage, 90mg de métal, par rapport à sa masse initiale. Ceci représente une perte d'environ 90 $\mu$ m d'épaisseur sur une face d'un échantillon cylindrique de 2mm d'épaisseur et de diamètre 10mm. Ce qui signifie qu'après 35 cycles de 300h, la totalité du revêtement a été consommée. Cependant la quantité d'aluminium près de la surface est encore suffisante pour apporter une protection. L'épaisseur de cette zone protectrice a été estimée à 50 $\mu$ m. Elle est constituée des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Des nitrures de Ti sont aussi identifiés près de la surface, sous forme de plaquettes ou de cubes.

Des pores sont présents après 6, 17 et 35 cycles de 300h près de l'interface métal/oxyde et dans la zone d'interdiffusion, leur taille n'augmente pas avec le nombre de cycles effectués. Ceux situés près de la surface sont en fait des « puits » reliés à la surface, comme celui présenté **Figure III- 40 f**. Ainsi, certains peuvent être oxydés (**Figure III- 49 b, c**).



**Figure III- 49 :** Mise en évidence de pores près de la surface et dans la zone d'interdiffusion dans le système RT22/CMSX-4 après a) 6, b) 17 et c) 35 cycles de 300h.

◆ RT22/SCB :

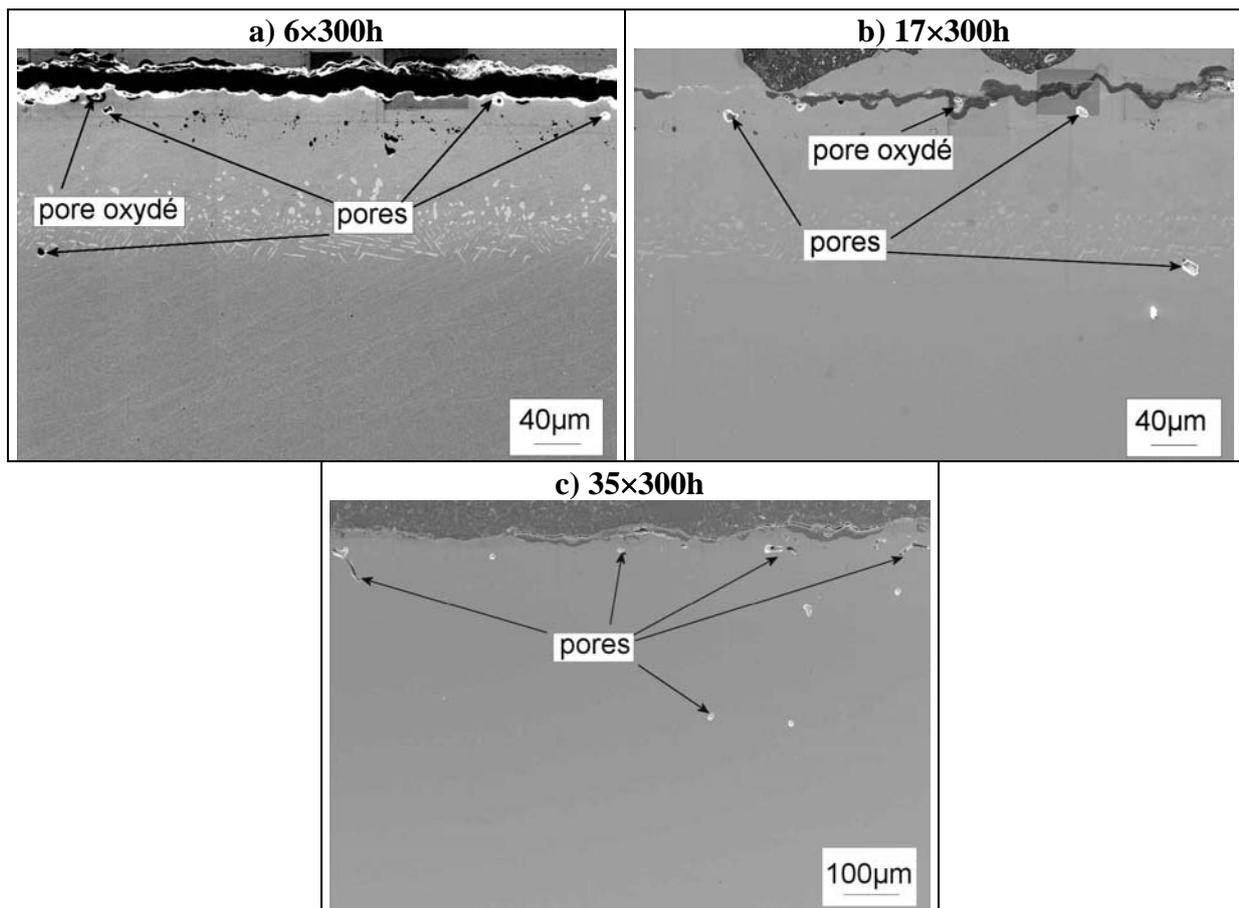
La microstructure initiale est décrite au paragraphe III.1.2.

Après une oxydation isotherme de **100h à 1050°C (Figure III- 46e)**, le revêtement est monophasé  $\beta$ -NiAl. La diffusion de l'aluminium depuis le revêtement vers le superalliage et de Ni depuis le substrat vers le revêtement est telle que la zone d'interdiffusion qui, initialement, était composée des phases  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, est devenue monophasée  $\beta$ -NiAl. Ainsi, l'épaisseur apparente du revêtement est passée de 70 $\mu$ m à 97 $\mu$ m. Contrairement au système RT22/CMSX-4 (**Figure III- 46d**) ayant subi le même traitement, la frontière entre le revêtement monophasé  $\beta$ -NiAl et le superalliage est nette, il n'y a pas eu formation d'une zone monophasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, ni précipitation de phase  $\beta$ -NiAl sous cette zone d'interdiffusion. Après **6 cycles de 300h (Figure III- 47b)**, quelques grains de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al sont observés. Comme dans RT22/CMSX-4, ils sont dispersés près de l'interface métal/oxyde puis dans la zone médiane, et près de la zone d'interdiffusion ils forment une zone monophasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al de 20 $\mu$ m. La surface occupée par cette phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al a été estimée par analyse d'image à 40%, contre 60% pour  $\beta$ -NiAl. Cette proportion est moindre par rapport au système RT22/CMSX-4 qui, oxydé dans les mêmes conditions, était composé de 48% de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Des nitrures de Ti sont présents près de la surface, mais aussi dans la zone d'interdiffusion.

Après **17 cycles de 300h (Figure III- 47e)**, en plus des phases  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, la phase  $\gamma$  est identifiée près de l'interface métal/oxyde, dans la zone médiane et près de la zone d'interdiffusion, ainsi que des nitrures de titane près de la surface et dans la zone d'interdiffusion (ZI). La phase  $\gamma$  et les nitrures de Ti ne sont identifiés sur RT22/CMSX-4 qu'après 35 cycles de 300h. La phase  $\gamma$  se forme par transformation de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, à cause de l'appauvrissement en Al et de l'enrichissement en Ni, mais aussi à cause de la diffusion importante, depuis le substrat, d'éléments qui stabilisent la phase  $\gamma$  et déstabilisent la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, tels que le chrome [16].

Après **35 cycles de 300h (Figure III- 48b)**, la quantité de métal consommé sur une face, par écaillage et par oxydation, est d'environ 100 $\mu$ m, soit la totalité du revêtement. Comme pour RT22/CMSX-4, la quantité d'aluminium près de la surface est suffisante pour assurer la protection du système, ainsi l'épaisseur de « revêtement » a été estimée à 35 $\mu$ m. Cette zone est tout d'abord monophasée  $\gamma$  sur environ 25  $\mu$ m avec quelques nitrures de Ti, puis elle est biphasée  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al sur les 10 $\mu$ m suivants.

Des pores sont aussi observés dans ce système après 6, 17 et 35 cycles de 300h mais leur taille est inférieure à ceux observés dans le système RT22/CMSX-4 (**Figure III- 50**). On les trouve près de l'interface métal/oxyde et dans la zone d'interdiffusion. Près de l'interface métal/oxyde, il s'agit toujours de puits profonds reliés à la surface, ils peuvent être oxydés.



**Figure III- 50 :** Mise en évidence de pores près de la surface et dans la zone d'interdiffusion dans le système RT22/SCB après a) 6, b) 17 et c) 35 cycles de 300h.

◆ RT22/IN792 :

La microstructure initiale est décrite au paragraphe III.1.3.

Après une oxydation isotherme de **100h à 1050°C (Figure III- 46f)**, comme pour RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, le revêtement est monophasé  $\beta$ -NiAl. L'épaisseur apparente du revêtement est passée de 80 $\mu$ m à 95 $\mu$ m.

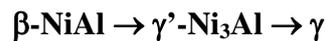
Après **6 cycles de 300h (Figure III- 47c)**, deux zones monophasées  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al sont observées, une près de la surface (15-20 $\mu$ m), l'autre près de la zone d'interdiffusion (20 $\mu$ m). Entre ces deux zones monophasées, de gros grains de  $\beta$ -NiAl sont visibles. Dans cette zone médiane, aucun grain isolé, de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, n'est observé. L'épaisseur du revêtement est de 93 $\mu$ m.

Après **17 cycles de 300h (Figure III- 47f)**, la microstructure est proche de celle observée après 6 cycles, quelques grains isolés de phase  $\gamma'$  sont observés dans la zone médiane, mais ils sont peu nombreux. L'épaisseur du revêtement est de 84 $\mu$ m.

Quelques pores sont aussi visibles dans ce système, mais ils sont beaucoup moins nombreux que dans les deux autres systèmes.

**Synthèse :**

La séquence des transformations de phases qui ont lieu est la suivante :



Après 6 cycles de 300h, des grains de  $\gamma'$  sont observés dans les trois systèmes. Ils sont dispersés à l'interface métal/oxyde et dans la zone médiane dans les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, alors que dans le système RT22/IN792, ils forment une zone monophasée de 15-20 $\mu$ m, parallèle à l'interface métal/oxyde. La phase  $\gamma$  est observée après 17 cycles de 300h à 1050°C dans le système RT22/SCB. Dans les deux autres systèmes, la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al ne s'est pas encore transformée en phase  $\gamma$ . La présence de cette phase  $\gamma$  traduit une détérioration plus rapide du revêtement, les oxydes qui se forment sur RT22/SCB, après 17 cycles, ont une croissance plus rapide, sont moins protecteurs et la couche d'oxyde s'écaille plus facilement. La consommation de Al, et donc la détérioration du revêtement, sont accélérées. La formation des pores à l'interface métal/oxyde et dans la zone d'interdiffusion semble liée à la transformation de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al puisque plus cette phase  $\gamma'$  est en proportion importante, plus il y a de pores.

**III.3.4.3 Evolution des précipités**

Les éléments qui forment les précipités proviennent du substrat, leur nature dépend donc de la composition chimique du superalliage. Pendant un maintien à haute température, le revêtement va, d'une part s'enrichir en ces éléments à cause de l'interdiffusion, d'autre part subir les transformations de phases qui viennent d'être décrites. Ainsi les précipités vont croître ou se dissoudre selon la solubilité des éléments qui arrivent du substrat, dans la phase qui constitue la matrice. Or, pour modéliser la diffusion des éléments, il est important de pouvoir prévoir l'évolution des précipités, notamment dans la zone d'interdiffusion où ils sont les plus nombreux et où ils peuvent agir comme une barrière de diffusion.

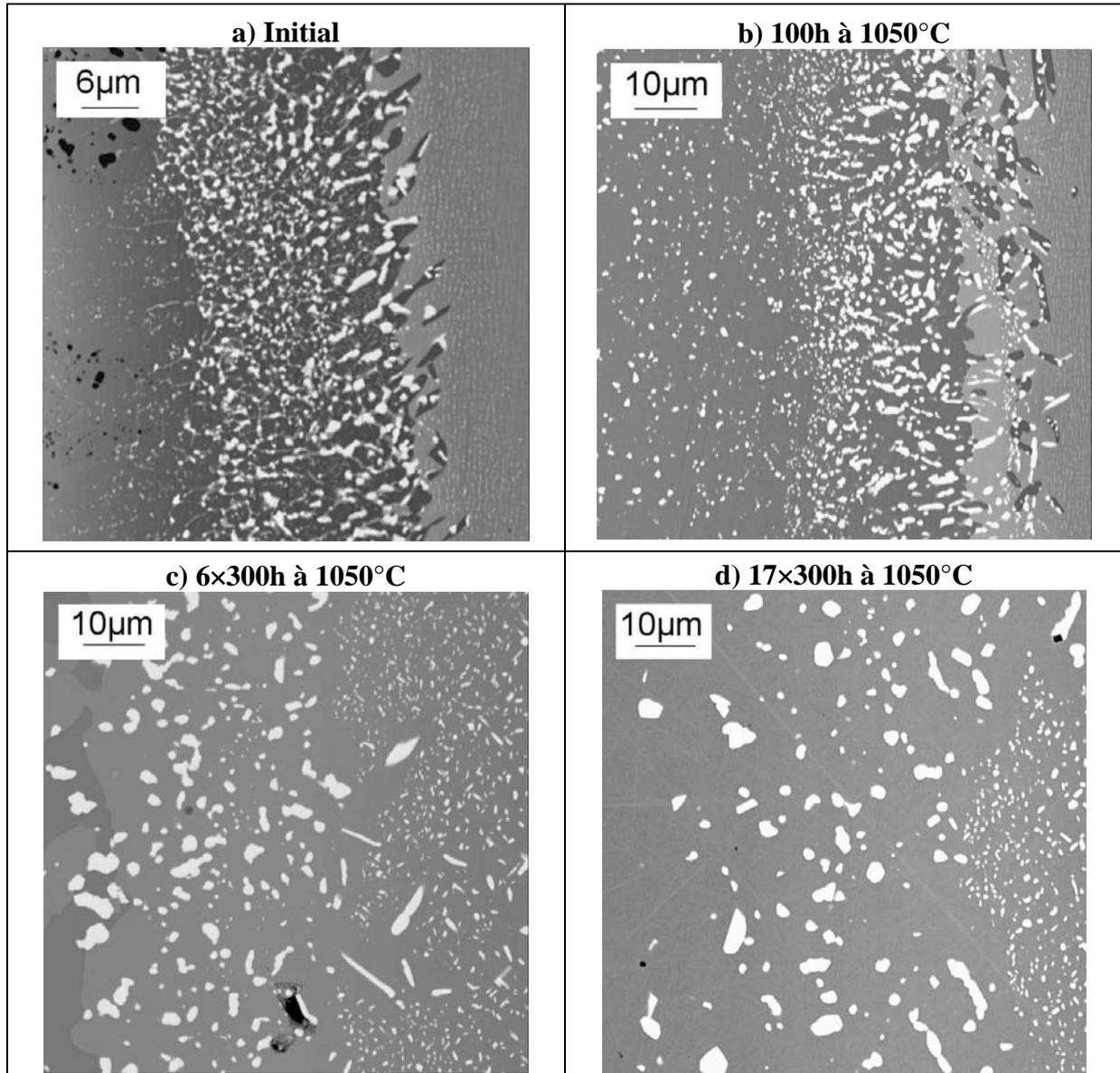
♦ *RT22/CMSX-4* :

L'évolution des précipités dans ce système a été suivie par MET. Les précipités présents initialement ont été décrits au paragraphe III.1.1 et leur composition chimique est donnée au **Tableau III- 1**. Les observations faites au MET sont résumées au **Tableau III- 8**.

Zone observée	Initial	100h à 1050°C	6×300h	17×300h	35×300h
ZE	$\alpha$ -W	$\alpha$ -W	$\mu$ (+)	$\mu$ (+)	
ZM	$\alpha$ -W et $\sigma$	$\mu$ (++)	$\mu$ (+)	$\mu$ (+)	
ZI	$\mu$ (+++)	$\mu$ (+++)	$\mu$ (++)	$\mu$ (++)	
Sous ZI	$\alpha$ -Cr, $\mu$ (+)	$\mu$ (+)	$\mu$ (++)	$\mu$ (+++)	$\mu$ (++)

**Tableau III- 8** : Précipités observés dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4 : initialement, après oxydation isotherme de 100h à 1050°C et après 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C. La quantité de précipités  $\mu$  est indiquée par (+) peu, (++) moyen, (+++) beaucoup.

Les petits précipités  $\alpha$ -W,  $\sigma$  et  $\alpha$ -Cr sont dissous dès 100h à 1050°C, seuls quelques précipités  $\alpha$ -W sont encore présents dans la partie externe. Les précipités de phase  $\mu$ , quant à eux, persistent et grossissent lorsque la durée du maintien à 1050°C augmente (**Figure III- 51**). Après 35 cycles de 300h, seuls quelques précipités de phase  $\mu$  sont présents en profondeur, dans le superalliage.



**Figure III- 51 :** Précipités observés dans la zone d'interdiffusion du système RT22/CMSX-4 a) initialement b) après 100h d'oxydation isotherme à 1050°C, c) 6 et d) 17 cycles de 300h à 1050°C.

La composition chimique de chaque type de précipité est reportée au **Tableau III- 9**.

Zone	Matrice	précipités	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	Pt	Re
ZE	PtAl <sub>2</sub> /β	α-W initial	3-10	10-11	1-3	2	8-9	0	26-35	35-40	1-7	0
	β	α-W 100h	7-8	6-7	6-7	2-3	18-19	11-12	4-5	31-32	2-3	8-9
	β / γ'	μ 6×300h	1-2	5-6	18	15	17-18	4-5	0	22-23	0	14-15
	γ'	μ 17×300h	2-6	6-7	17-23	11-12	14-29	2-3	0	11-18	0	16-22
ZM	β	α-W initial	4-5	6-11	3-5	1-2	6-15	2-5	24-30	32-37	0	8-10
	β	σ initial	1-2	5-7	34-35	2-5	6-10	1-8	20-26	6-8	1-2	13-16
	β	μ 100h	2-3	5-6	16-17	14-15	13-14	3-4	6-7	23-24	0	15
	β / γ'	μ 6×300h	1-2	5-6	18	15	17-18	4-5	0	22-23	0	14-15
	β / γ'	μ 17×300h	1-4	5-7	17-23	11-16	14-16	2-4	0	16-23	0	15-23
ZI	β / γ'	μ initial	0-3	4-5	18-20	13-14	14-22	1-3	10-19	18-21	0	7-10
	β / γ'	μ 100h	0	5-6	20-21	14-15	15-16	5-6	2-3	23-24	0	12-13
	γ'	μ 6×300h	0-2	4-5	17-18	14-15	13-15	3-5	1-8	22-25	0	14-17
	γ'	μ 17×300h	0	6-7	18-20	14-15	14-19	3-4	0	22-23	0	16-19
Sous ZI	γ'	α-Cr initial	1-2	2-3	48-49	18-19	10-11	1-2	4-5	6-7	0	5-6
	γ'	μ initial	3-4	3-4	31-32	12-13	13-14	4-5	8-9	11-12	0	11-12
	β / γ'	μ 100h	0	5-6	20-21	14-15	15-16	5-6	2-3	23-24	0	12-13
	γ'	μ 6×300h	0-2	4-5	17-18	14-15	13-15	3-5	1-8	22-25	0	14-17
	γ/γ'	μ 17×300h	0-1	6-7	18-19	14-15	16-17	0	1-2	23-24	0	16-17

Tableau III- 9 : Evolution de la composition chimique en %at., mesurée au MET par EDX, des précipités rencontrés dans RT22/CMSX-4.

Ce tableau permet de suivre l'évolution de la composition chimique des précipités. Connaissant la nature de la matrice constituant chaque zone, il est alors possible d'estimer la solubilité des éléments constituant les précipités, dans les différentes phases. Ainsi, Ta, Mo et W sont beaucoup plus solubles dans γ'-Ni<sub>3</sub>Al que dans β-NiAl. Alors que Cr, Co et Re sont plus solubles dans β-NiAl que dans γ'-Ni<sub>3</sub>Al. Le titane semble aussi plus soluble dans β-NiAl que dans γ'-Ni<sub>3</sub>Al mais il l'est plus dans PtAl<sub>2</sub>. L'absence de précipités dans le revêtement monophasé γ, après 35 cycles de 300h, suggère que tous ces éléments sont très solubles dans la phase γ. Ces résultats sont en accord avec ceux de Jia *et al.*, excepté pour Ti car ces auteurs indiquent que la solubilité de Ti est plus forte dans γ'-Ni<sub>3</sub>Al que dans β-NiAl [16].

### Remarque sur la mise en radeau :

Après traitements thermiques, les cubes γ', qui se trouvent sous la zone d'interdiffusion, coalescent et forment des radeaux parallèles à l'interface revêtement/substrat. Cette microstructure est communément observée lors de tests de fluage [17-20], mais elle est aussi observée sans qu'aucune contrainte ne soit appliquée [5].

Au cours de nos observations au MET, des précipités α-Cr ont été identifiés initialement entre les zones où la phase γ'-Ni<sub>3</sub>Al est coalescée. Après 100h à 1050°C, la phase γ est observée à la place des précipités α-Cr identifiés initialement. Cette transformation des précipités α-Cr en γ fait apparaître la structure en radeau γ/γ' (**Figure III- 52**). La mise en radeau sans contraintes peut donc être expliquée par des phénomènes de diffusion. C'est à dire, la diffusion du Ni depuis le superalliage enrichi en Ni les précipités α-Cr, initialement présent entre les cubes de γ' coalescés, et provoque leur transformation en γ.

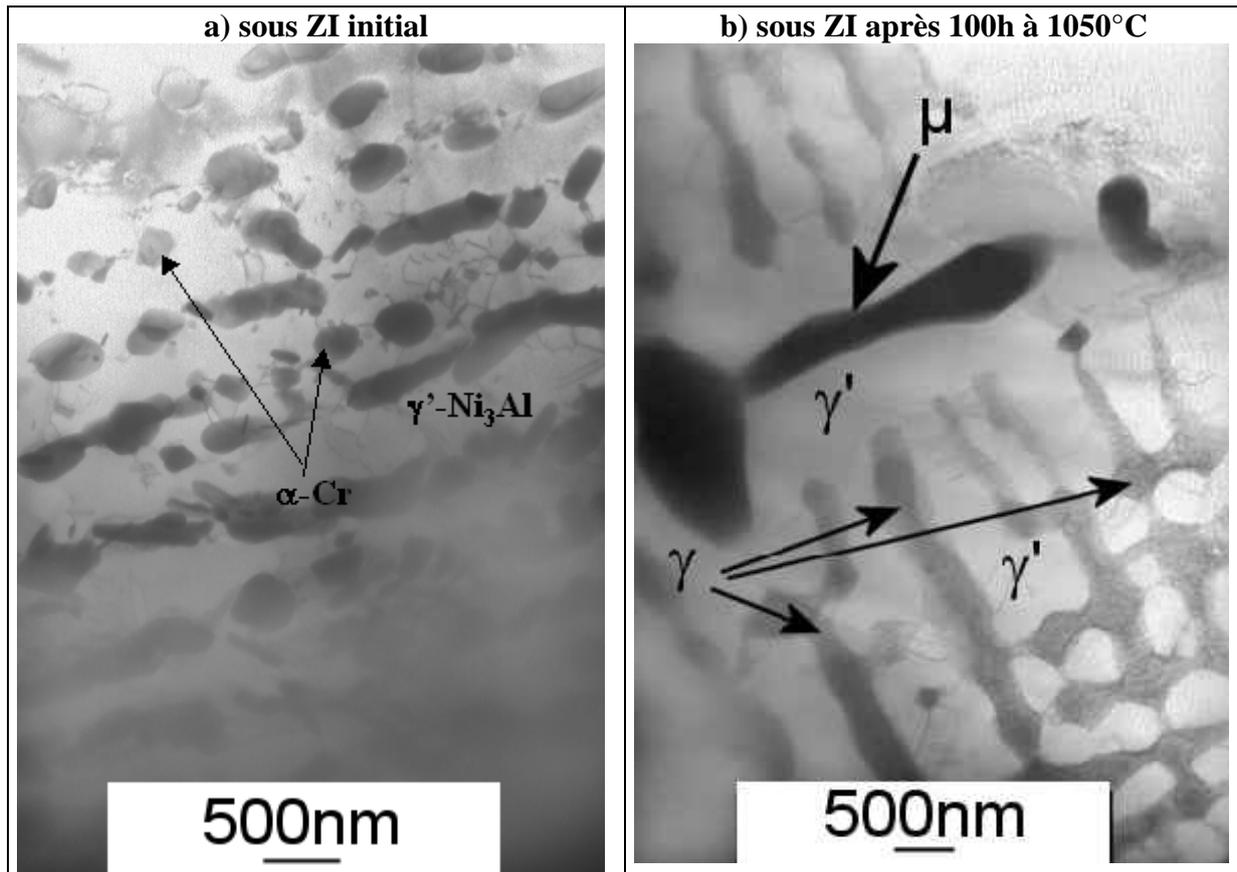
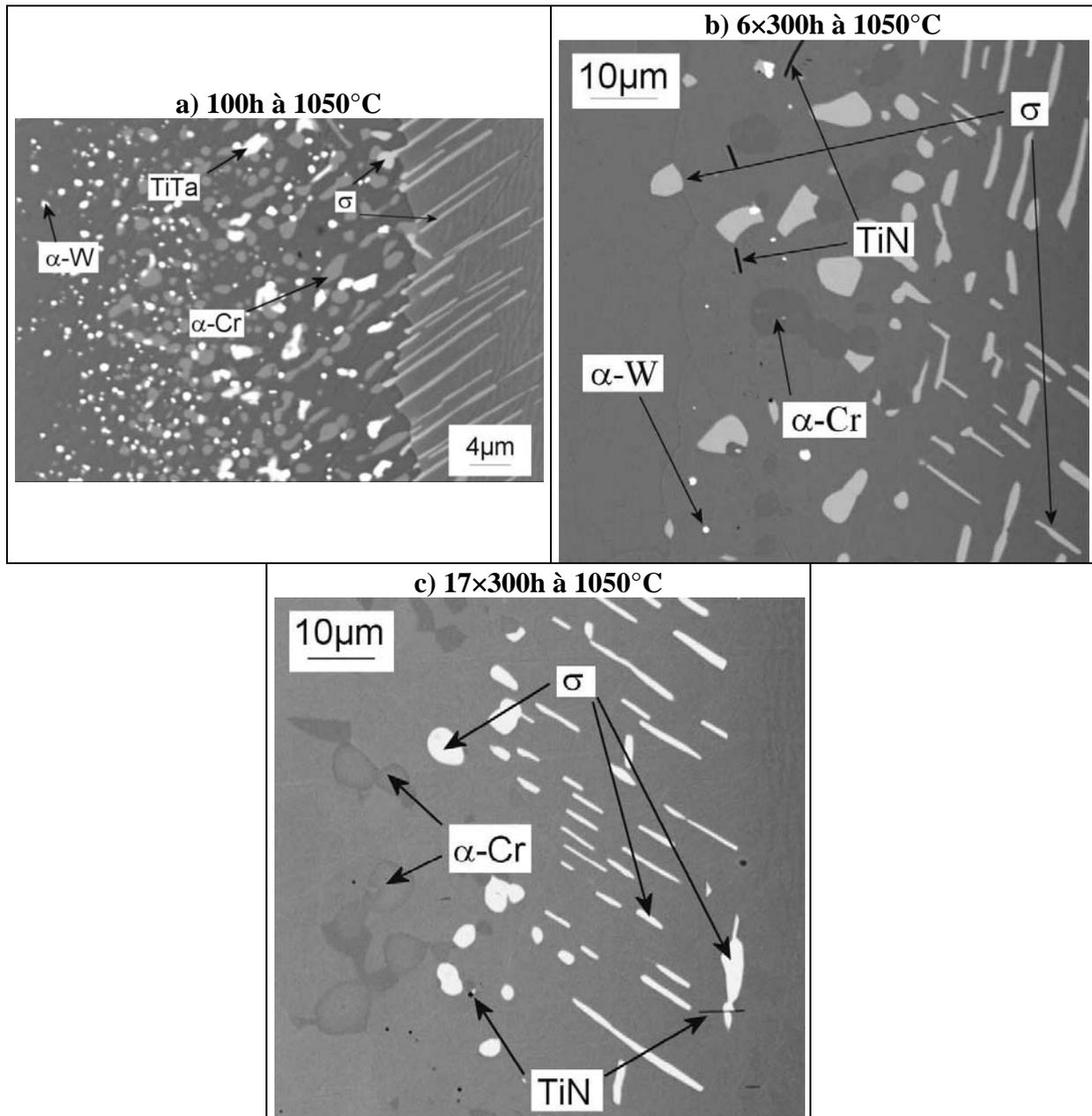


Figure III- 52 : Images MET de la zone sous ZI dans RT22/CMSX-4 a) avant oxydation b) après 100h à 1050°C.

◆ RT22/SCB :

Ce système n'a pas été étudié au MET, les précipités présents initialement n'ont pas été clairement identifiés au MEB car leur taille, inférieure au micron, ne permet pas une analyse précise. Cependant une analyse qualitative à l'aide d'une cartographie élémentaire EDX a permis de déterminer que les précipités présents entre la zone externe et la zone médiane sont riches en W, et qu'il s'agit peut être de  $\alpha$ -W. Ceux présents dans la zone d'interdiffusion sont de trois natures, tout d'abord des précipités riches en Cr qui sont certainement des  $\alpha$ -Cr puis des précipités riches en Ta et Ti qui sont probablement des carbures et enfin d'autres riches en Cr, Ni, W et Co qui peuvent être  $\sigma$ .

Après un maintien à haute température, les précipités grossissent et peuvent être analysés au MEB-EDS (Figure III- 53). Après 100h à 1050°C, les petits précipités arrondis, observés dans le revêtement monphasé  $\beta$ -NiAl sont constitués de  $\alpha$ -W. Dans la zone d'interdiffusion, on retrouve les précipités  $\alpha$ -Cr et les carbures de Ti et Ta. Les précipités de phase  $\sigma$ , riches en Cr, Ni, W et Co forment des phases TCP (Topologically Closed Package) en forme de plaquette. Après 6 et 17 cycles de 300h, il n'y a plus de précipités visibles dans la partie extérieure du revêtement, les précipités riches en Ti et Ta et  $\alpha$ -W se dissolvent peu à peu mais des nitrures de Ti apparaissent et les précipités  $\alpha$ -Cr et  $\sigma$  grossissent.

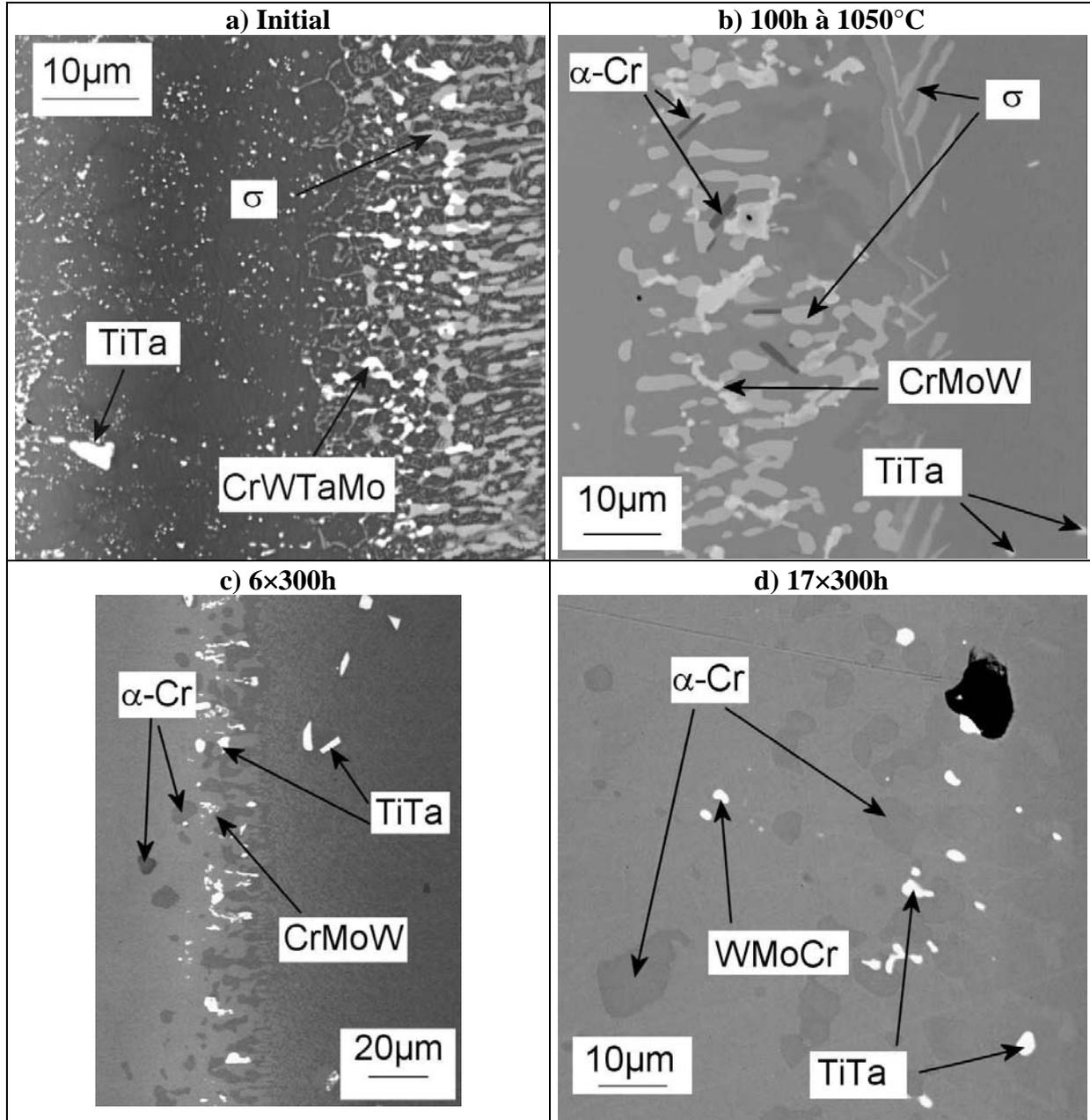


**Figure III- 53 :** Précipités observés dans la zone d'interdiffusion du système RT22/SCB après a) 100h d'oxydation isotherme à 1050°C, b) 6 et c) 17 cycles de 300h à 1050°C.

Lorsque la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se forme, les précipités riches en Ti et Ta et les  $\alpha$ -W se dissolvent, alors que les  $\alpha$ -Cr et les  $\sigma$  riches en Cr, Ni et Co grossissent. Ceci confirme que Ta et W sont plus solubles dans  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al que dans  $\beta$ -NiAl, et que pour Co et Cr c'est l'inverse.

◆ *RT22/IN792 :*

L'évolution des précipités de la zone d'interdiffusion a été suivie au MEB-EDX (**Figure III-54**).



**Figure III- 54 :** Précipités observés dans la zone d'interdiffusion du système RT22/IN792 a) initialement, après b) 100h d'oxydation isotherme à 1050°C, c) 6 et d) 17 cycles de 300h à 1050°C.

Une fois de plus ces observations confirment la plus grande solubilité de Ta et W dans  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, et de Cr et Co dans  $\beta$ -NiAl. En effet les précipités TiTa et ceux initialement riches en Cr, W, Ta, et Mo diminuent de volume et leur teneur en Ta diminue, les  $\alpha$ -Cr grossissent quand la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se forme.

### **Synthèse :**

Ainsi, au cours d'un maintien à 1050°C, en même temps que l'évolution des phases majoritaires, la forme et la nature des précipités évoluent. Dans un premier temps, quand la phase  $\beta$ -NiAl se transforme en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, ceux qui sont riches en Ta et W diminuent de volume, jusqu'à se dissoudre totalement, alors que les précipités riches en Cr, Co et Re ont tendance à croître, jusqu'à ce que la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se transforme en  $\gamma$ , phase dans laquelle ces éléments sont solubles.

### **III.4 Interdiffusion**

L'interdiffusion a été étudiée à partir des profils de concentration mesurés sur chaque système. La méthode utilisée pour faire les profils de concentration a été décrite au chapitre II. L'évolution des profils de concentration en Al, Ni et Pt, dans le système RT22/CMSX-4 est donnée à la **Figure III- 55** à titre d'exemple. Les profils de concentration ont été réalisés, avec exactement les mêmes conditions d'analyse, pour tous les systèmes étudiés, avant oxydation et après oxydation isotherme (100h à 1050°C) et cyclique (6, 17 et 35 cycles à 1050°C), pour les éléments Al, Ni, Pt, Cr, Co, Ti, Ta, Mo, et W.

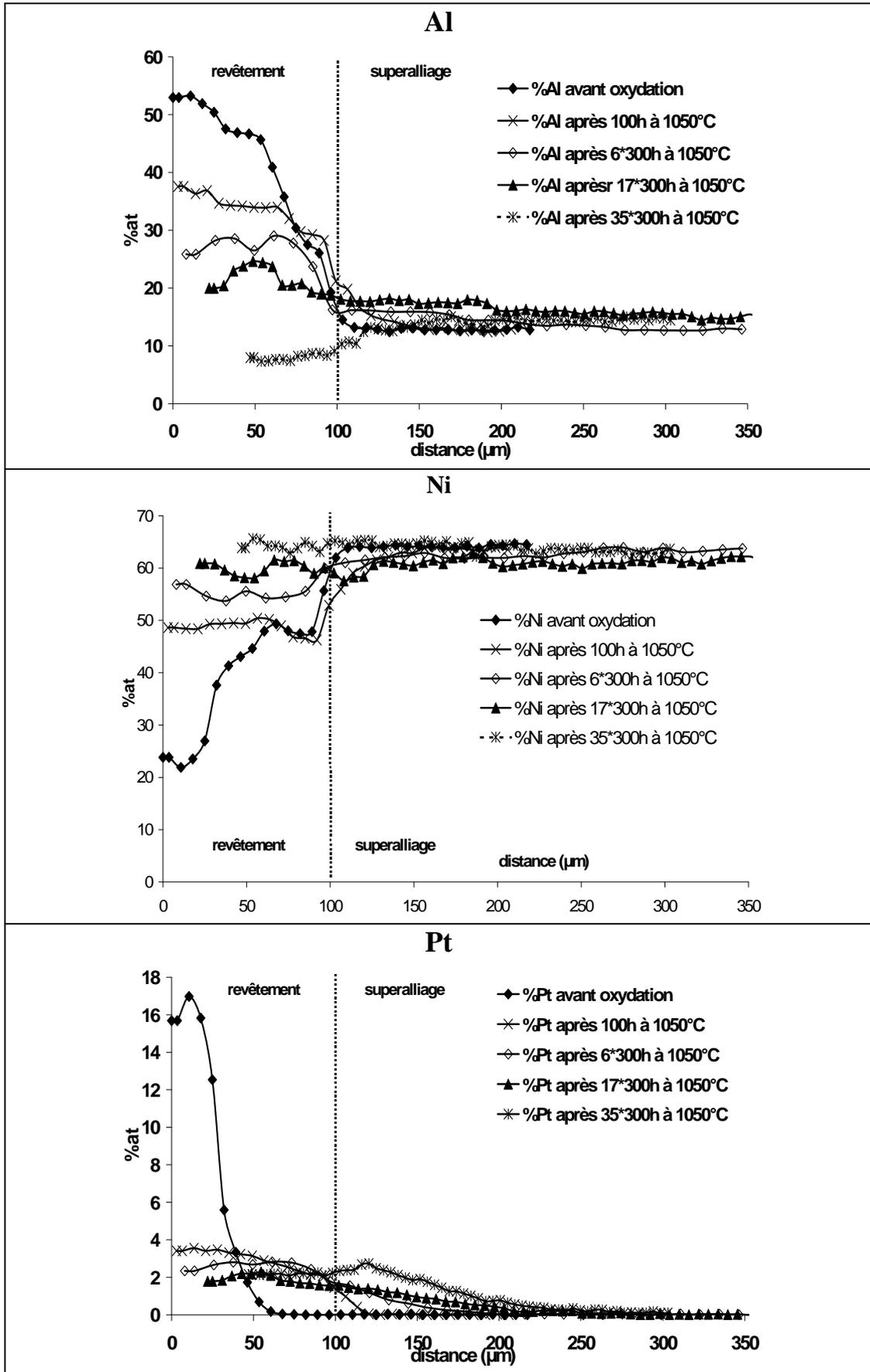
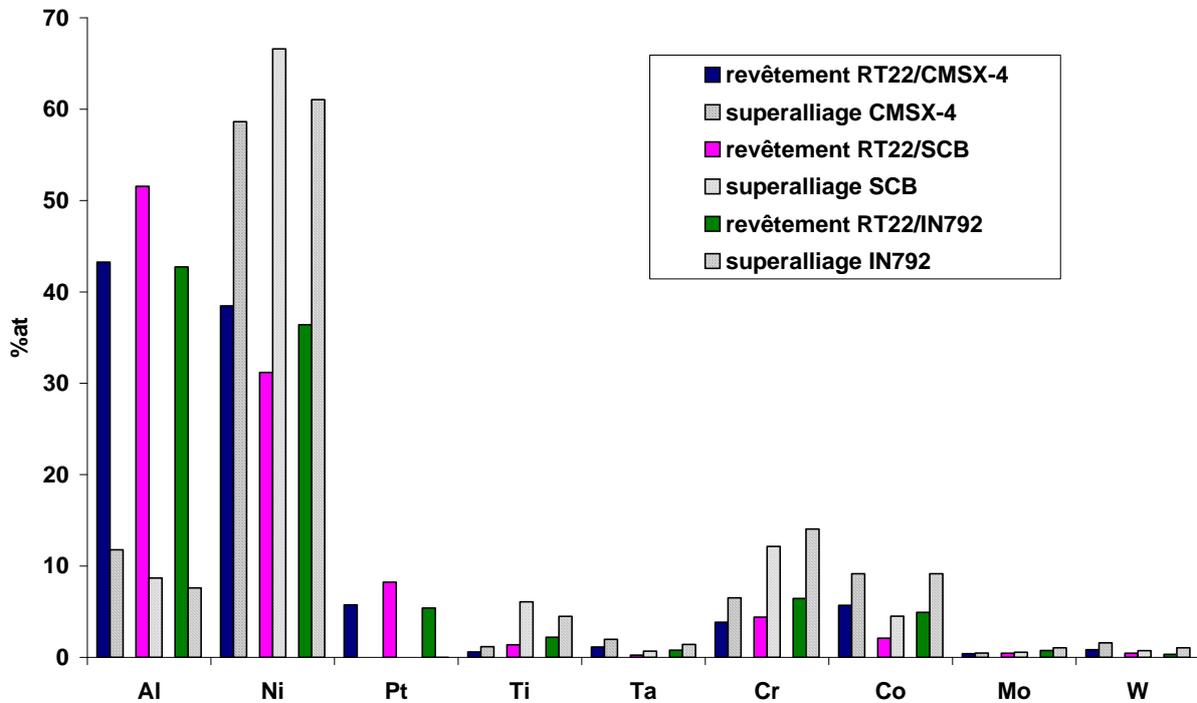


Figure III- 55 : Evolution des profils de concentration en Al, Ni et Pt du système RT22/CMSX-4 à 1050°C.

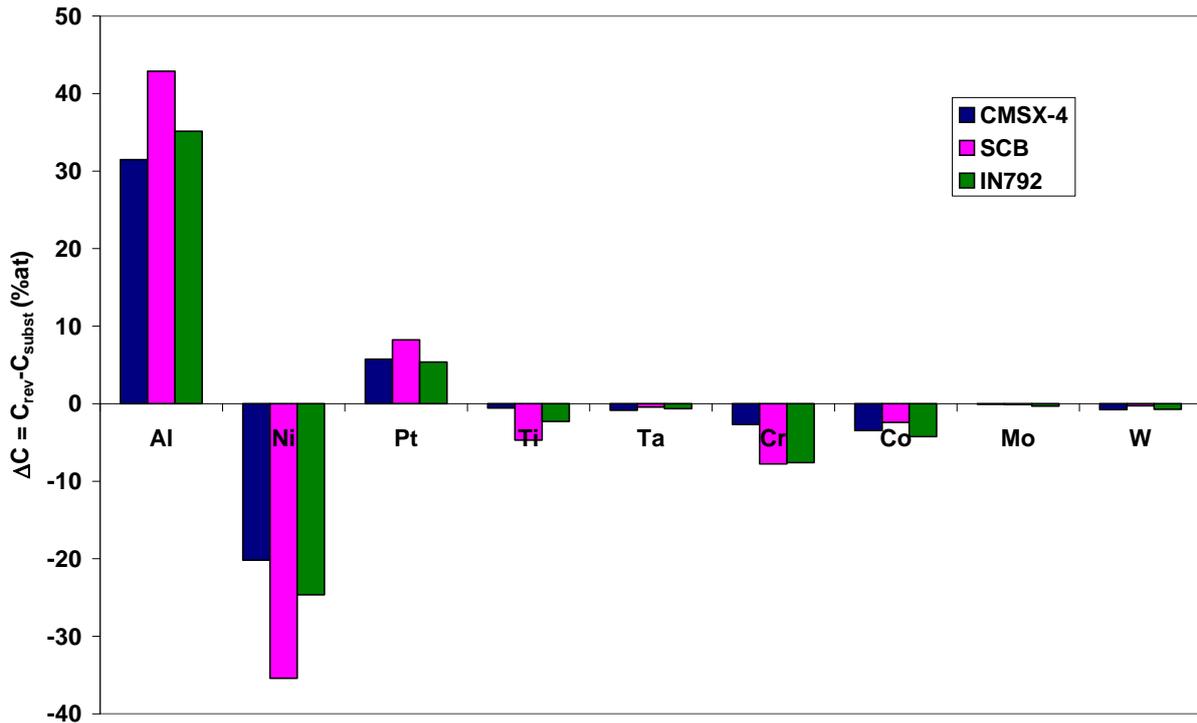
Ces profils de concentration sont réalisés jusqu'au cœur des échantillons (c'est à dire jusqu'à la demi-épaisseur). Ainsi, à partir de ces profils, il est possible d'évaluer la quantité totale en éléments dans le revêtement, le superalliage et la demi-épaisseur du système (revêtement + superalliage), en fonction de la durée du maintien à haute température. A partir de ces quantités, les concentrations moyennes peuvent être calculées. L'évolution de l'épaisseur du revêtement au cours du temps, due à la consommation du métal par oxydation mais aussi à l'interdiffusion, est évidemment prise en compte, en prenant comme valeur l'épaisseur mesurée sur les images MEB. La limite séparant le revêtement du superalliage, représentée en pointillés sur les graphes de la **Figure III- 55**, est donc mobile et se déplace en fonction de l'évolution du système.

Les différences de concentrations entre le revêtement et le superalliage, sont les forces motrices pour l'interdiffusion. Ces différences ont été calculées pour chaque élément dans chaque système, en comparant la composition moyenne du revêtement (barres pleines) à celle du superalliage (barres hachurées). Ce calcul est fait à partir des profils de concentration (**Figure III- 56**).



**Figure III- 56 :** Comparaison de la composition moyenne du revêtement et du superalliage pour les trois systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792.

Pour plus de clarté, la valeur  $\Delta c = c_{\text{revêt}} - c_{\text{superalliage}}$  a été calculée et les résultats sont présentés à la **Figure III- 57**. En général, la diffusion de l'élément se fera du revêtement vers le superalliage lorsque  $\Delta c$  est positif et dans le sens opposé lorsque  $\Delta c$  est négatif.



**Figure III- 57 :** Comparaison de la différence de composition chimique moyenne entre le revêtement et le superalliage pour les trois systèmes RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792.

Cet histogramme montre que les gradients de concentration de la plupart des éléments sont plus élevés pour le système RT22/SCB. Il faut donc s'attendre à une diffusion de Al et Pt vers le superalliage et de Ni, Ti et Cr vers le revêtement, plus importante dans le système RT22/SCB que dans les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/IN792.

Les teneurs moyennes initiales en Al et Ni du revêtement ont été calculées et comparées à celles mesurées après 100h, 6 cycles de 300h, 17 cycles de 300h et 35 cycles de 300h à 1050°C et les résultats sont reportés **Figure III- 58** et **Figure III- 59**.

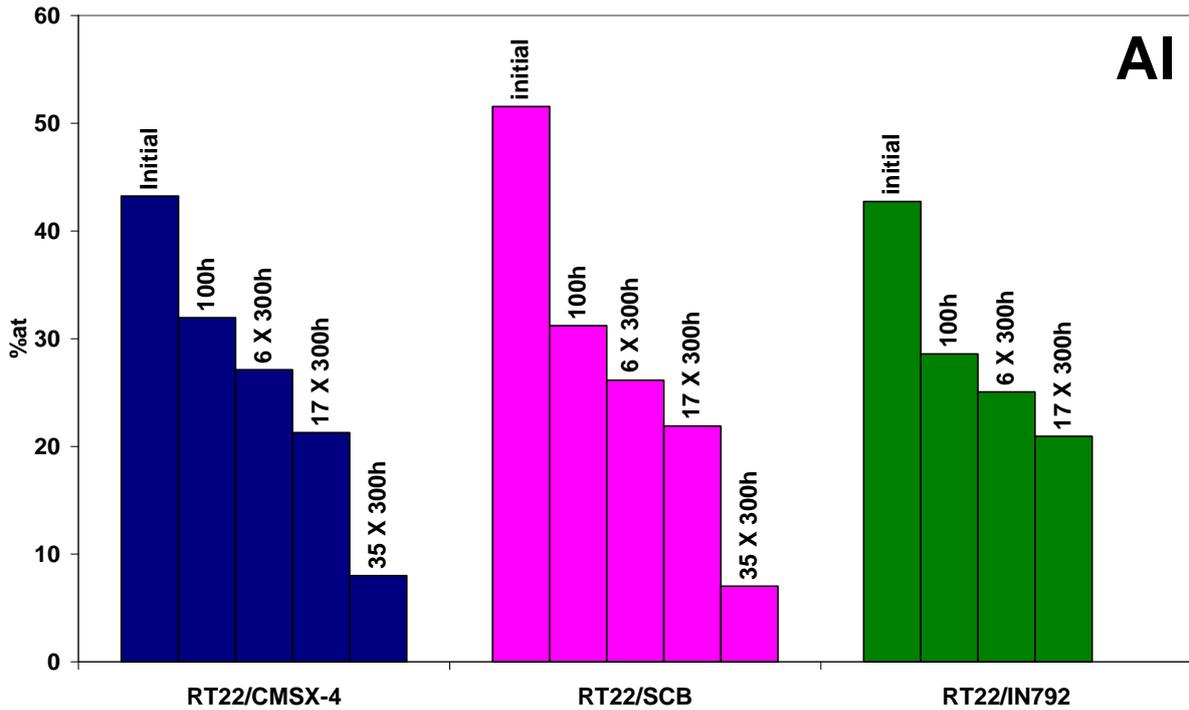


Figure III- 58 : Evolution de la teneur moyenne en Al dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C.

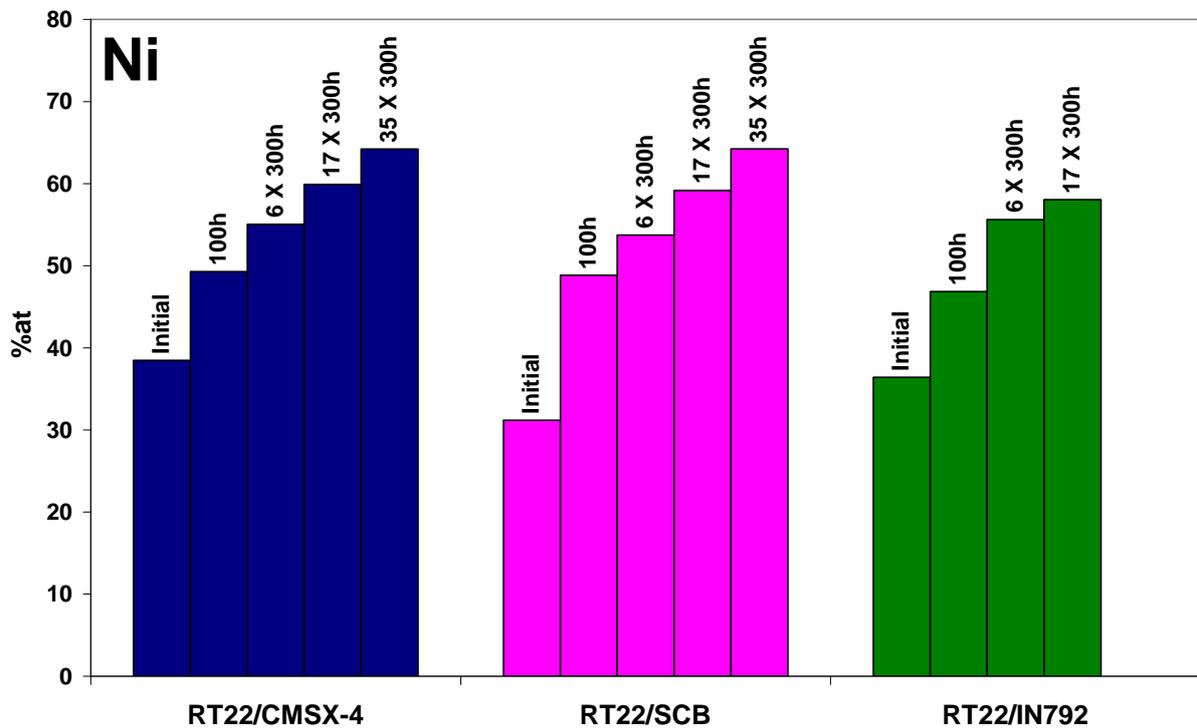
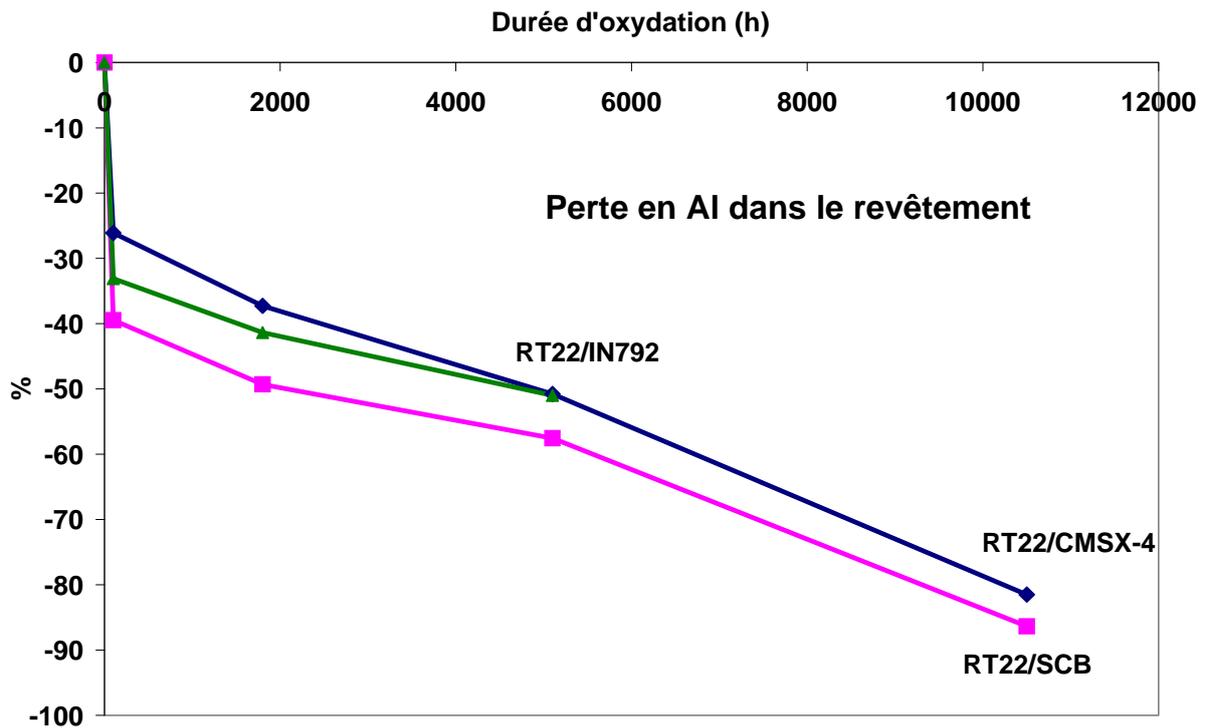


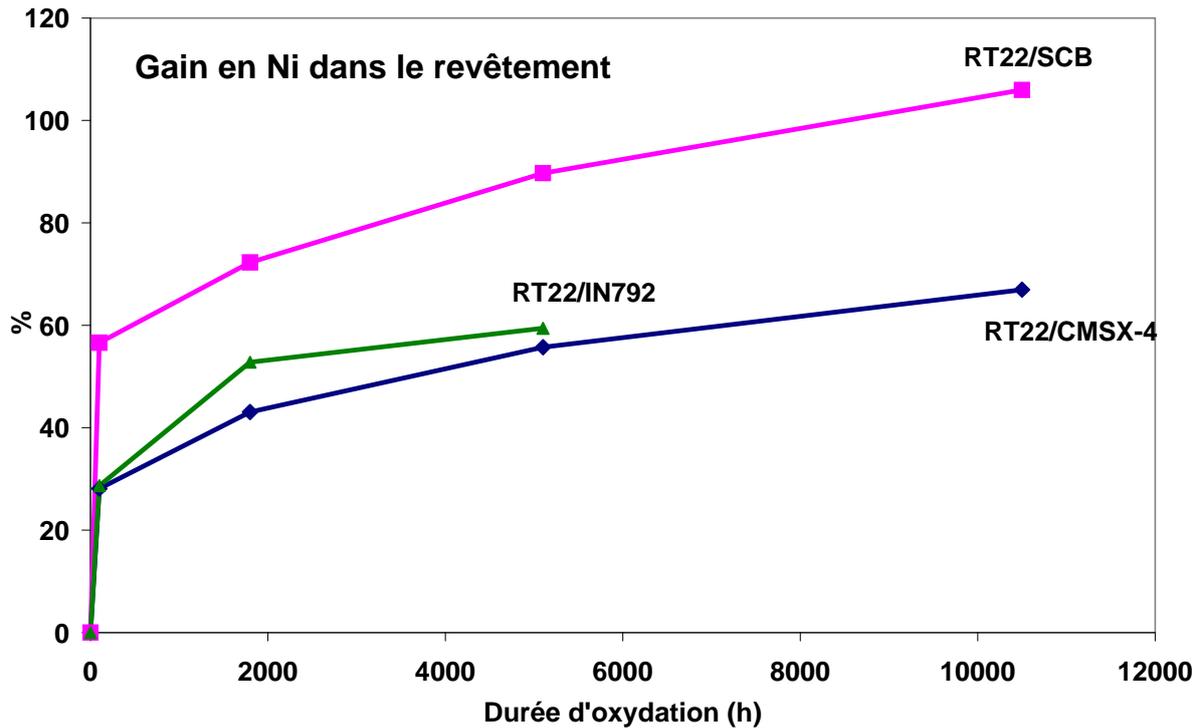
Figure III- 59 : Evolution de la teneur moyenne en Ni dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C.

Ces résultats ont permis d'évaluer les pertes en Al ou les gains en Ni du revêtement, après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C (Figure III- 60 et Figure III- 61).



**Figure III- 60 :** Perte en Al par rapport à la teneur initiale, dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C.

La perte en Al comprend la perte par oxydation pour former  $Al_2O_3$  mais aussi la perte par diffusion vers le superalliage. Après 100h d'oxydation à 1050°C, le revêtement RT22 déposé sur SCB a perdu 40% de sa teneur initiale en aluminium, alors RT22/CMSX-4 a perdu 25% et RT22/IN792 35%. D'après la mesure de l'épaisseur des couches d'oxyde (**Figure III- 19**), respectivement 5, 3 et 2,5% de la quantité initiale de Al du revêtement a été consommé par oxydation pendant les 100 premières heures, pour RT22/CMSX-4, RT22/SCB et RT22/IN792. La quantité d'aluminium perdue par oxydation n'est donc pas supérieure pour le système RT22/SCB. Ce qui signifie que ce système perd plus d'aluminium, au cours des 100 premières heures d'oxydation, que RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 parce que la diffusion de Al, du revêtement vers le superalliage, est plus importante. L'estimation des gradients de concentration (**Figure III- 57**) avait permis de le prévoir. Après oxydation prolongée, la quantité d'aluminium perdue par RT22/SCB reste supérieure à celle perdue par RT22/CMSX-4. Mais, entre 5100h et 15000h, les pentes des courbes correspondant aux systèmes RT22/SCB et RT22/CMSX-4 sont parallèles, ce qui signifie que la perte en Al entre ces deux durée est identique pour les deux systèmes. La perte initiale (entre 0 et 100h) a donc une influence prépondérante. La perte de Al semble s'accélérer entre 17 et 35 cycles de 300h pour les deux systèmes RT22/SCB et RT22/CMSX-4. Au bout de 35 cycles de 300h RT22/SCB a perdu presque 90% de sa teneur initiale en Al



**Figure III- 61 :** Gain en Ni par rapport à la teneur initiale, dans le revêtement RT22 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C.

Le revêtement pour lequel le gain en Ni reste le plus élevé est aussi RT22 déposé sur SCB. Cet apport en Ni est uniquement dû à la diffusion de cet élément, depuis le superalliage vers le revêtement. Ainsi la diffusion du Ni depuis le substrat, entre 0 et 100h, est plus importante dans le système RT22/SCB que dans RT22/CMSX-4 et RT22/IN792.

**Le gain en Ni est supérieur à la perte en Al après 100h à 1050°C.** Ceci est à l'origine de l'augmentation de l'épaisseur apparente du revêtement, ainsi le revêtement RT22 déposé sur SCB passe de 70 à 97  $\mu\text{m}$ , soit une augmentation d'épaisseur de 27 $\mu\text{m}$ , contre 15 $\mu\text{m}$  pour RT22/CMSX-4 et RT22/IN792.

### Synthèse :

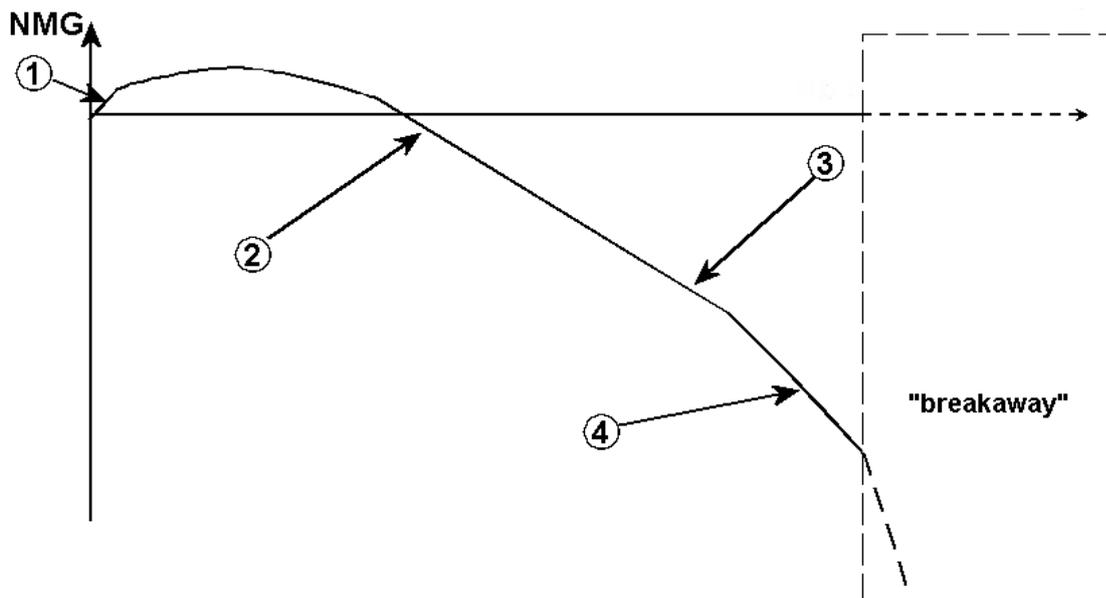
La perte en Al et le gain en Ni, dans le revêtement, sont importants au cours des 100 premières heures d'oxydation, la diffusion de ces deux éléments est supérieure pour le système RT22/SCB à cause d'un fort gradient de concentration initial (**Figure III- 57**). Bien que l'interdiffusion, au cours des 100 premières heures à 1050°C, soit plus importante pour le système RT22/SCB, les teneurs moyennes en Al et Ni, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h, sont semblables pour les trois systèmes. Ce système est le moins résistant à l'**oxydation cyclique « long terme »** à cette température alors que son comportement après une oxydation **isotherme courte** est plutôt bon puisque la couche d'oxyde formée après 100h à 1050°C est compacte, adhérente et composée exclusivement d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Figure III- 17**, **Figure III- 18**, **Figure III- 19**). La perte en Al et le gain en Ni dans le revêtement, mais aussi la diffusion d'éléments du superalliage vers le revêtement, comme Cr (voir Annexe 3) sont responsables de la formation de la phase  $\gamma$ , après 17 cycles de 300h à 1050°C sur RT22/SCB (**Figure III- 47e**). Cette phase est à l'origine du mauvais comportement de ce système puisqu'elle est responsable de la formation d'oxydes moins protecteurs à croissance rapide. L'interdiffusion est le mode de dégradation qui réduit le plus la durée de vie du système

RT22/SCB, puisque la quantité d'aluminium, perdue par oxydation, n'est pas plus élevée dans ce système que dans RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 (cf. **Figure III- 19 d, e et f** épaisseur des couches d'oxyde après oxydation isotherme à 1050°C). L'interdiffusion apparaît donc comme le facteur endommageant principal pendant l'oxydation longue durée. Elle conduit le système RT22/SCB à former plus rapidement des oxydes moins protecteurs, à croissance rapide, ce qui provoque l'accélération de la dégradation du système et sa ruine par oxydation. Nos expériences de plus de 15000h ont permis de suivre cette séquence jusqu'au début de l'accélération de perte en Al. Des recuits plus longs sont nécessaires pour atteindre la fin de vie des systèmes.

## III.5 Discussion

### III.5.1 Nature de la couche d'oxyde

Le **Tableau III- 10** rassemble les teneurs en Al et Ni de la phase qui se trouve juste au-dessous de la couche d'oxyde et permet de comparer ces teneurs aux oxydes qui se sont formés. Ces différents domaines de formation sont repérés sur les courbes de prise de masse dont l'allure est représentée **Figure III- 62**. Pour les FeCrAl, la fin de vie du système (« breakaway »), est marquée par une prise de masse rapide avec la croissance de l'oxyde FeO [21-23]. Une telle observation n'a pas été reportée pour les alliages à base de Ni. En effet, leur durée de vie est supérieure à celle des FeCrAl et des essais très longs sont nécessaires pour atteindre la fin de vie du système. Le « breakaway » des alliages aluminifères à base de Ni serait plutôt marqué par une accélération de la perte de masse, représentée en pointillés sur la courbe de la **Figure III- 63**. Un tel comportement n'a pas encore été atteint par les systèmes étudiés, excepté peut-être, pour le système RT22/SCB, pour lequel la dernière pesée semble montrer une accélération de la perte de masse (**Figure III- 34**). D'autres pesées doivent être effectuées pour le confirmer.



**Figure III- 62 :** Allure des courbes de prise de masse pendant l'oxydation cyclique à 1050°C (cycles de 300h).

Traitement	système	Al (%at.)	Ni (%at.)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rutile	spinelles	NiO
□ 100h à 1050°C	RT22/CMSX-4	38	48				
	RT22/SCB	37	49				
	RT22/IN792	36	45				
□ 6×300 à 1050°C	RT22/CMSX-4	19	62				
	RT22/SCB	17	65				
	RT22/IN792	22	59				
□ 17×300h à 1050°C	RT22/CMSX-4	21	61				
	RT22/SCB	( $\gamma$ ) 3 ( $\gamma'$ ) 18	68 64				
	RT22/IN792	17	62				
□ 35×300h à 1050°C	RT22/CMSX-4	7	62				
	RT22/SCB	7	62				

Tableau III- 10 : Teneur en Al et Ni (%at.) mesurée au MEB par EDX, de la phase sous la couche d'oxyde et identification des oxydes formés à 1050°C.

Les teneurs en Al, après 100h à 1050°C, sont supérieures à 35%at. pour les trois systèmes et il n'y a pas formation de spinelles. En revanche, après 6 et 17 cycles de 300h, pour des teneurs en Al comprises entre 17% et 22%at., il y a formation de spinelles. Tortorelli *et al.* [24] ont estimé que pour des teneurs en Al inférieures à 35%at. dans des alliages NiAl, des oxydes riches en Ni, tels que NiO et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se forment au cours du régime transitoire. Les valeurs reportées dans le tableau montrent qu'au-dessus de 35%, seule l'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme. La teneur limite, à partir de laquelle les spinelles se forment se situe entre 22 et 36%at. d'aluminium. Les spinelles sont moins protecteurs que l'alumine, d'une part parce qu'ils sont moins adhérents, mais surtout parce que leur croissance est beaucoup plus rapide que celle de l'alumine. Si NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se forme par réaction entre NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'épaisseur apparente de la couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminue, donc la vitesse apparente d'oxydation augmente. Ou bien, la perte en Al, c'est à dire la perte de l'élément qui assure la protection du système, est accélérée si les spinelles se forment directement. La **Figure III- 60**, montre qu'entre 17 et 35 cycles la perte en Al s'accélère, peut-être à cause de la formation importante de spinelles entre 5100h et 10500h d'oxydation.

Dans le cas de RT22/CMSX-4, l'oxyde type rutile se forme selon le mécanisme décrit au paragraphe III.2.3. Pour les deux autres systèmes, il se forme au-dessus de l'alumine, après diffusion de Ti et/ou Ta vers l'interface oxyde/gaz.

Après 35 cycles de 300h, la perte en Al est telle que le revêtement est monophasé  $\gamma$  avec une teneur en Al de 7%at et en Ni de 62%at. Pour de telles concentrations en Al et Ni, il y a formation d'alumine  $\alpha$ , de spinelles et d'oxyde de nickel NiO. La formation de NiO, signifie que l'apport ou la diffusion de Ni, est plus rapide que la vitesse de formation des spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, s'ils se forment par réaction entre NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces observations sont en accord avec les travaux de Susan et Marder [25] qui reportent la formation d'une couche d'oxyde composée d'alumine, au-dessus de laquelle se forment des spinelles et du NiO, sur un alliage  $\gamma$  contenant 6%at. d'aluminium oxydé 1000h ou 2000h à 1000°C.

La formation de la couche d'oxyde est schématisée **Figure III- 63**, l'écaillage n'est pas pris en compte dans ce schéma.

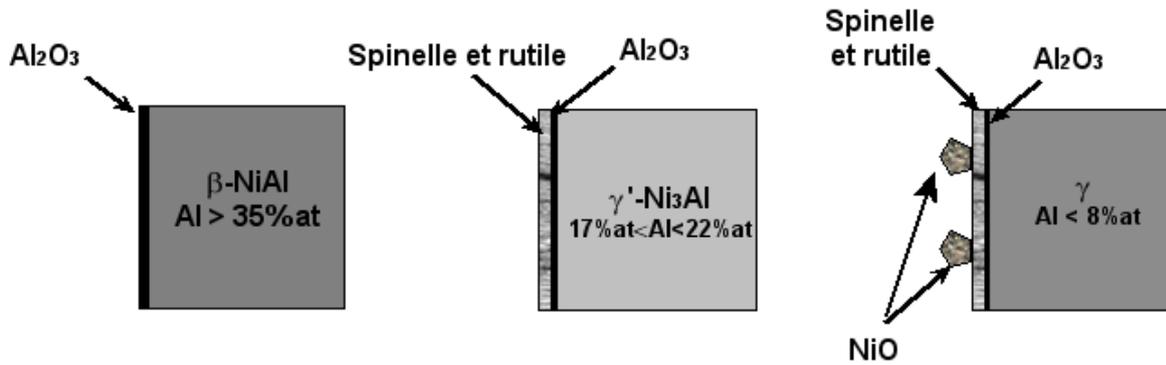
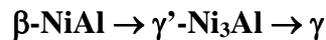


Figure III- 63 : Formation schématisée de la couche d'oxyde à 1050°C.

### III.5.2 Stabilité des phases

L'aluminium est l'élément qui assure la protection du système face à l'oxydation haute température. La perte en Al dans le revêtement est due, d'une part à la formation de la couche d'alumine protectrice, d'autre part à la diffusion vers le superalliage. L'interdiffusion est aussi à l'origine de l'enrichissement du revêtement en éléments provenant du superalliage, tels que Ni, Co, Cr, Ti, Ta, Mo et W. Ces changements de composition, dus à l'oxydation et l'interdiffusion, vont donc initier les changements de microstructure observés. Nous avons vu que la séquence des transformations de phases qui ont lieu est la suivante :



Certaines phases sont stabilisées et d'autres sont déstabilisées par certains éléments d'alliage diffusant vers le revêtement. Ainsi, Co et Cr stabilisent la phase  $\beta\text{-NiAl}$  et Ti, Ta, W et Mo stabilisent  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ . Mais lorsque leur teneur est supérieure à leur solubilité dans les phases présentes, ils forment des précipités.

La phase  $\beta\text{-NiAl}$  est en plus grande proportion dans le revêtement RT22/IN792 (30%) que dans RT22/CMSX-4 (10%) et RT22/SCB (21%), après 17 cycles de 300h à 1050°C. Mais les analyses chimiques révèlent que la teneur moyenne en Al est identique pour les trois systèmes (21% et 22%). Dans RT22/SCB, la phase  $\beta\text{-NiAl}$  est déstabilisée par Ni et Ti provenant du superalliage, et provoque sa transformation en  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ . On peut aussi noter la présence de phase  $\gamma$ , due à la déstabilisation de la phase  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  par Cr et Ni provenant du superalliage et par la perte importante en Al par oxydation et interdiffusion. Pour RT22/CMSX-4, Ta est l'élément qui favorise la transformation de  $\beta\text{-NiAl}$  en  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ .

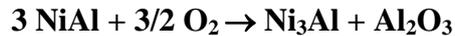
La composition chimique du superalliage recouvert par RT22 a donc une influence importante sur la stabilité des phases qui constituent le revêtement. La perte en Al et le gain en Ni et autres éléments d'alliage, dans le revêtement, sont d'autant plus importants que les gradients de concentration en ces éléments, entre le revêtement et le superalliage, sont importants. De même, la diffusion de Ta, qui déstabilise  $\beta\text{-NiAl}$ , sera d'autant plus importante que le gradient de concentration sera élevé, c'est le cas du système RT22/CMSX-4.

### III.5.3 Formation des pores

Deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour expliquer la formation de vides à l'interface métal/oxyde, ils ont été détaillés dans le Chapitre I. Ces deux mécanismes sont liés à des phénomènes de diffusion. Angenete *et al.* [5, 26] ont étudié le système RT22/CMSX-4, ils ont observé, après 10000h d'oxydation isotherme à 1050°C, la formation de pores profonds à l'interface métal/oxyde, ainsi que des gros pores, dans la zone médiane du revêtement, en forme de disques parallèles à la surface. Ils attribuent la formation de ces derniers à la coalescence de lacunes, dont les contraintes provoquées par le changement de volume associé à la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$ , sont la force motrice. Les pores profonds (appelés « wormholes »), à l'interface métal/oxyde, sont attribués à la croissance de vides interfaciaux (formées par un mécanisme de diffusion), par transport en phase vapeur de Al et évaporation.

Dans cette étude, des pores sont observés dans les zones où la phase  $\beta$ -NiAl s'est transformée en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, près de la surface et dans la zone d'interdiffusion. Ceux qui se trouvent près de la surface sont très profonds et forment des « puits », souvent liés à la surface et semblent se former aux joints triples. Ils apparaissent surtout dans les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, pour lesquels la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al est en plus grande proportion et se forme de façon dispersée et non de façon graduelle, parallèlement à l'interface métal/oxyde, comme c'est le cas dans RT22/IN792. La formation de ces pores semble donc liée à la transformation dispersée de grains  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et au changement de volume associé à cette transformation de phase.

Dans le cas de RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, la transformation se fait de façon dispersée dans le revêtement, comme cela est représenté à la **Figure III- 65**. Les trois phases  $\beta$ -NiAl,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont présentes à l'équilibre et l'équation de la réaction est :



Les volumes molaires de  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al sont calculés à partir des paramètres de maille, mesurés expérimentales, grâce aux analyses DRX. Les valeurs obtenues sont :  $\Omega(\beta) = 14,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $\Omega(\gamma') = 27,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Lorsque la transformation se fait à l'interface métal/oxyde, que celle-ci ne se déplace pas, la variation de volume est due à la transformation de 3 moles de NiAl en 1 mole de Ni<sub>3</sub>Al, elle correspond à :  $\frac{\Omega_{\text{Ni}_3\text{Al}}}{3\Omega_{\text{NiAl}}} = 0,63$ .

$$\text{D'où, } V(\gamma') = 0,63V(\beta).$$

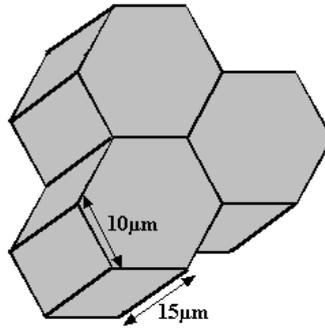
Ce calcul a été utilisé par Tolpygo *et al.* [27] pour expliquer le phénomène de « rumpling ». Mais il est remis en question, notamment par Zhang *et al.* [28], car il ne tient pas compte de la stœchiométrie. En effet, les compositions des phases  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, au moment de la transformation, ne sont pas stœchiométriques. Il s'agit plutôt de Ni<sub>0,65x2</sub>Al<sub>0,35x2</sub> qui se transforme en Ni<sub>0,72x4</sub>Al<sub>0,28x4</sub>. L'équation de la réaction devient alors :



Le changement de volume correspondant à cette réaction est alors :  $\frac{0,34\Omega(\gamma')}{0,77\Omega(\beta)} = 0,84$ .

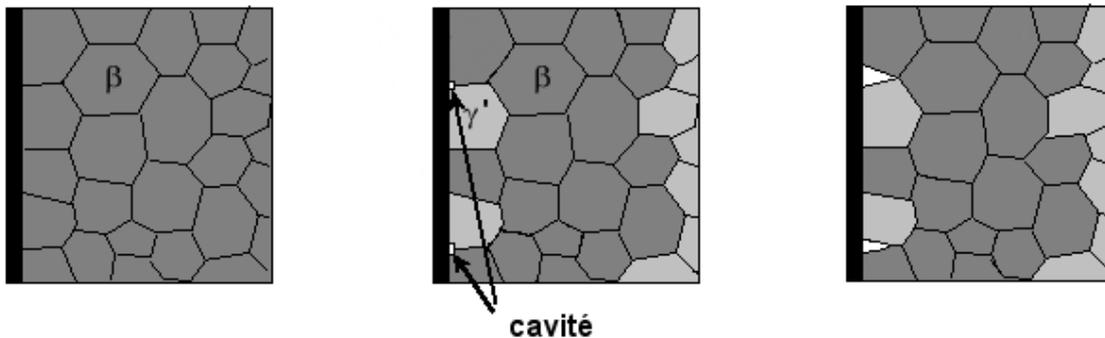
Ainsi,  $V(\gamma') = 0,84V(\beta)$

Si on considère trois grains de  $\beta$ -NiAl, représentés à la **Figure III- 64** (taille moyenne d'un grain  $\beta$  près de la surface, dans le système RT22/CMSX-4, après 100h à 1050°C), le volume occupé par ces trois grains est d'environ  $11700\mu\text{m}^3$ . La variation de volume liée à leur transformation en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al est :  $\Delta V = 1878\mu\text{m}^3$ .



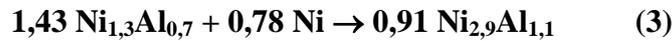
**Figure III- 64 :** Dimension des grains de phase  $\beta$ -NiAl avant leur transformation en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

Le pore observé sur ce même système après 17 cycles de 300h à 1050°C (**Figure III- 40f**) occupe un volume d'environ  $1500\mu\text{m}^3$ . La formation d'un tel pore pourrait donc être liée au changement de volume, associé à la transformation de trois grains  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, lorsque celle-ci a lieu à l'interface métal/oxyde et de façon dispersée. Donc, la variation localisée de volume, entraîne la formation de pores, aux joints triples, perpendiculaires à l'interface métal/oxyde, qui ne peuvent pas être compensées par le déplacement de l'interface. On peut aussi envisager la contribution d'un mécanisme associé à la diffusion. C'est à dire, germination d'une cavité à l'interface métal/oxyde, par coalescence de lacunes, à cause d'un flux de lacunes, provoqué par la diffusion de Ni supérieure à celle de Al dans  $\beta$ -NiAl, puis croissance aux joints triples, de cette cavité, par le changement de volume lié à la transformation localisée de  $\beta$  en  $\gamma'$  (**Figure III- 65**). Ou inversement, le pore formé par le changement de volume joue le rôle de puits à lacunes et croît par le flux de lacunes dû à la diffusion.



**Figure III- 65 :** Formation des pores à l'interface métal/oxyde lorsque la transformation de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se fait de façon dispersée.

Le rhénium, présent dans le superalliage CMSX-4, forme avec W, Cr et Co, des précipités de phase  $\mu$ . La présence, aux joints de grains, de ces précipités, dans le système RT22/CMSX-4, peut ralentir les processus de diffusion et la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$ . En effet, la forte teneur en tungstène, dans les précipités, diminue l'effet déstabilisant du tungstène sur la phase  $\beta$  et retarde la formation de  $\gamma'$ . Les précipités de phase  $\mu$ , semblent donc responsable de la transformation localisée et dispersée de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$ , donc de la formation des pores. Maintenant, lorsque la transformation de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, a lieu rapidement, parallèlement à l'interface métal/oxyde, comme pour RT22/IN792, l'interface  $\gamma'/\beta$  avance progressivement vers l'intérieur (**Figure III- 66**). Une zone, monophasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se forme alors le long de l'interface métal/oxyde. Il n'y a plus d'équilibre possible entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. La phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al se forme par perte de Al, par diffusion de cet élément vers l'interface métal/oxyde ou par gain de Ni. Deux réactions sont alors possibles :



Si on considère, la transformation d'un grain de phase  $\beta$  en  $\gamma'$  selon la réaction (2), l'aluminium perdu n'intervient pas dans le changement de volume, qui reste identique à celui qui a lieu lors de la réaction (1), c'est à dire  $V(\gamma') = 0,84 V(\beta)$ . Mais pour la réaction (3), la variation est :  $V(\gamma') = 1,2 V(\beta)$ . Ce qui correspond à une augmentation de volume de 20%.

Le changement de volume, lié à la transformation de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, lorsque celle-ci se fait parallèlement à l'interface métal/oxyde, est compris entre -16 et +22%. La valeur réelle dépend de la réaction qui prédomine, c'est à dire, la perte locale en Al est-elle inférieure ou supérieure au gain local en Ni ? Il est difficile de répondre à cette question à partir des observations effectuées. Il faudrait pour cela, des analyses chimiques locales, permettant de comparer les profils de concentration au niveau de l'interface  $\beta/\gamma'$ . La variation de volume, qui pourrait se produire, est toutefois compensée par le déplacement de l'interface métal/oxyde c'est pourquoi peu de pores sont observées dans RT22/IN792.



**Figure III- 66** : Transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$ , parallèlement à l'interface. Faible changement de volume compensé par le déplacement de l'interface métal/oxyde.

Les réactions (2) et (3) sont aussi celles qui peuvent avoir lieu dans la zone d'interdiffusion. Là encore, la formation (ou pas) de pores, va dépendre de la réaction qui prédomine.

L'écaillage semble facilité par la présence de ces pores profonds à l'interface métal/oxyde, puisque les systèmes les plus écaillés sont aussi les systèmes pour lesquels les pores sont les plus nombreux.

### III.5.4 Effet du substrat : pourquoi RT22/IN792 a-t-il le meilleur comportement en oxydation cyclique longue ?

Sur les trois systèmes étudiés, celui qui s'est révélé le moins résistant à l'oxydation cyclique « long terme » à 1050°C est RT22/SCB, suivi de RT22/CMSX-4 et enfin RT22/IN792. Pourtant après oxydations isothermes courtes à 900°C, 1050°C et 1150°C et cycliques à 900°C le système RT22/SCB a une bonne résistance à l'oxydation haute température puisque la couche d'oxyde est adhérente, compacte et continue.

Au cours d'une oxydation cyclique à 1050°C, l'écaillage est favorisé, d'une part par la formation de pores profonds à l'interface métal/oxyde, d'autre part par la formation d'oxydes qui augmentent la vitesse apparente d'oxydation, tels que des spinelles  $(\text{Ni,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  ou même NiO. La formation des pores profonds, à l'interface métal/oxyde, serait provoquée par le changement de volume lié à la transformation de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  en  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  lorsqu'elle se fait de façon dispersée. Elle est essentiellement observée dans les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB.

Dans le cas du système RT22/SCB, à cette dégradation s'ajoute la forte interdiffusion qui provoque une perte d'aluminium et un gain de Ni et Cr rapide, dans le revêtement. La phase  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  est alors formée rapidement dans ce revêtement et sa transformation en  $\gamma$  est tout aussi rapide. La formation de cette phase  $\gamma$ , va favoriser la croissance d'oxydes peu protecteurs, à croissance rapide et donc accélérer la consommation de Al. Le système RT22/SCB, initialement riche en Al, se révèle beaucoup moins résistant lorsque l'oxydation se prolonge, à cause de la forte interdiffusion dans ce système. Il est donc nécessaire de tenir compte de l'interdiffusion lorsqu'on veut estimer la durée de vie des systèmes revêtement/substrat. Ceci montre aussi l'intérêt d'une barrière de diffusion au niveau de la zone d'interdiffusion. Une telle barrière permettrait de limiter la perte en Al dans le revêtement par diffusion vers le substrat et de ralentir la diffusion vers le revêtement, d'éléments du superalliage qui sont néfastes, tels que Cr qui favorise l'apparition de la phase  $\gamma$  dans le revêtement. Des métaux précieux, réfractaires, des intermétalliques et des céramiques ont été proposés comme barrière de diffusion [29]. Mais dans l'élaboration de ces revêtements avec barrière de diffusion il faut prendre en compte le fait qu'un peu d'interdiffusion est nécessaire pour assurer l'adhésion entre le revêtement et le superalliage et que le système doit résister aux sollicitations mécaniques.

Dans le cas de RT22/CMSX-4, la formation de l'oxyde mixte type rutile pendant le régime transitoire s'est révélée néfaste uniquement au cours des premiers cycles. Par la suite, l'écaillage est favorisé par la formation des pores. En revanche, l'interdiffusion est moindre dans ce système.

Quant au système RT22/IN792, la transformation de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  en  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  se fait graduellement et parallèlement à l'interface métal/oxyde, ainsi les pores formés à l'interface métal/oxyde sont peu nombreux et la couche d'oxyde reste donc plus adhérente. L'interdiffusion est moins importante, la protection, assurée par la teneur en Al est donc préservée plus longtemps et les transformations de  $\beta$  en  $\gamma'$  et de  $\gamma'$  en  $\gamma$  sont retardées. Bien que meilleur, ce système ne peut pas être utilisé en service puisque IN792 est un polycristal, dont les propriétés mécaniques sont inférieures à celles des monocristaux que sont SCB et CMSX-4. Il serait cependant intéressant de tester la résistance à l'oxydation d'un superalliage monocristallin ayant une composition chimique semblable ou proche de celle de IN792 recouvert par le revêtement RT22.

Après 51 cycles de 300h à 1050°C, les systèmes n'ont pas encore atteint leur fin de vie, cependant les profils de concentration en Al semblent indiquer qu'elle est proche.

### III.6 Conclusion

Ce chapitre met clairement en évidence que la **résistance à l'oxydation haute température**, des systèmes RT22/superaliage, **dépend fortement de la nature du superalliage**.

La microstructure et la composition chimique à cœur et de surface de départ, sont liées à la composition chimique du substrat. Ainsi, lors d'une oxydation isotherme courte, la nature des oxydes transitoires, dépend de la composition chimique de surface donc du superalliage. La présence de la phase riche en Al, Ni, Ti et Ta sur RT22/CMSX-4 est liée à la composition chimique du substrat, notamment à ses teneurs en Ti et Ta. Cette phase conduit à la formation d'un oxyde mixte type rutile  $(Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O_4$ , responsable de la fissuration de la couche d'oxyde, selon le mécanisme proposé **Figure III- 22**. Même si au cours d'une oxydation isotherme « courte », l'effet du substrat est observé pendant le régime transitoire, un traitement thermique de 100h à 900°C, 1050°C ou 1150°C, n'est pas suffisant pour déterminer quel système est le meilleur. De même, après une oxydation cyclique prolongée à 900°C, la nature de la couche d'oxyde (oxydes transitoires) diffère selon le superalliage, mais un tel traitement reste insuffisant pour classer les systèmes.

Le substrat a un effet sur les cinétiques d'oxydation cyclique (courbes de prise de masse) à 1050°C. Une oxydation prolongée à cette température, met en évidence la supériorité du système RT22/IN792 par rapport à RT22/CMSX-4 et RT22/SCB. L'allure des courbes de prise de masse est due à une compétition entre prise de masse par oxydation et perte de masse par écaillage. Nous n'avons pas pu déterminer la cinétique d'oxydation des systèmes à différents moments de l'essai d'oxydation cyclique. Mais, l'analyse détaillée des couches d'oxyde, de l'évolution microstructurale et chimique des trois systèmes, après oxydation cyclique « long terme » à 1050°C, a permis de montrer que :

- ◆ La **fraction de surface écaillée**, pour un même nombre de cycles, est plus faible pour le système RT22/IN792 ;
- ◆ L'écaillage important des couches d'oxyde formées sur RT22/CMSX-4 et RT22/SCB paraît lié à la présence de **pores** profonds à l'interface métal/oxyde ;
- ◆ La présence de pores, à l'interface métal/oxyde des systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, est due à la **transformation de la phase  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$**  lorsqu'elle se fait de façon dispersée et non parallèlement à l'interface métal/oxyde, comme pour le système RT22/IN792.
- ◆ L'évolution microstructurale des systèmes dépend de la **nature du substrat**. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion évolue de façon différente selon la composition chimique du superalliage. De même, les phases observées dans le revêtement, pour un même nombre de cycles, peuvent être de nature différente. Ainsi, la phase  $\gamma$  est observée sur le système RT22/SCB, après 17 cycles de 300h, alors qu'elle est absente dans les deux autres systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/IN792 car l'interdiffusion importante dans RT22/SCB provoque un enrichissement rapide en Ni et Cr du revêtement. La formation de cette phase est néfaste puisqu'elle forme des oxydes moins protecteurs que l'alumine, comme les spinelles ou NiO, qui accélèrent la détérioration du système.

La bonne tenue du système RT22/IN792 par rapport aux deux autres n'est pas due au fait que IN792 soit un polycristal, mais elle est **liée à la composition chimique du système revêtement/superaliage et donc à celle du superalliage**. Les phénomènes sont complexes à cause du nombre important d'éléments et beaucoup de choses restent à faire. Notamment sur

la façon dont les éléments interagissent entre eux, en particulier le rôle de chacun sur la diffusion des autres éléments, sur les transformations de phases (interfaces bloquées, transformation de phases localisée), sur l'évolution microstructurale... Le rhénium par exemple, forme des précipités de phase  $\mu$  dans le système RT22/CMSX-4, qui peuvent ralentir les processus de diffusion et être à l'origine de la transformation dispersée de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$ , donc de la formation des pores.

**L'interdiffusion est le mode de détérioration le plus endommageant** des systèmes revêtement aluminure/superalliage, puisqu'il est à l'origine des principales dégradations (transformation de phases, formation d'autres oxydes que l'alumine...). **Et, la mise en évidence de l'effet du substrat**, c'est à dire l'influence de sa composition chimique sur la durabilité des systèmes **prouve clairement que l'interdiffusion joue un rôle majeur dans la détérioration des systèmes**. Il est donc essentiel, sur ce type de revêtements (aluminures de diffusion), d'intégrer une **barrière de diffusion**, entre le revêtement et le superalliage.

La supériorité du système RT22/IN792 montre que le système « classique » RT22/CMSX-4, souvent utilisé comme référence pour la tenue en oxydation cyclique, peut être amélioré. Enfin, l'ensemble de ces observations est très utile pour l'élaboration d'un modèle de prévision de durée de vie, qui prend en compte l'oxydation/écaillage et l'interdiffusion. Ce point sera traité au chapitre V.

## Bibliographie

- [1] Y.H. Zhang, D.M. Knowles, and P.J. Withers, *Surface and Coatings Technology*, 1998, **107**, p. 76-83.
- [2] J. Angenete, thèse intitulée *Aluminide diffusion coatings for Ni based superalloys. Coating and oxide microstructure*, 2002, Department of Experimental Physics, Chalmers University of Technology Göteborg University, Göteborg, Sweden.
- [3] J. Angenete and K. Stiller, *Material Science and Engineering*, 2001, **A316**, p. 182-194.
- [4] J. Angenete and K. Stiller, *Surface and Coatings Technology*, 2001, **150**, p. 107-118.
- [5] J. Angenete, K. Stiller, and E. Bakchinova, *Surface and Coatings Technology*, 2004, **176**, p. 272-283.
- [6] B. Huneau, P. Rogl, K. Zeng, R. Schmid-Fetzer, M. Bohn, and J. Bauer, *Intermetallics*, 1999, **7**, p. 1337-1345.
- [7] I. Ansara and M. Selleby, *Calphad.*, 1994, **18**(1), p. 99-107.
- [8] D. Monceau and B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 1998, **50**(5/6), p. 477-493.
- [9] M.W. Brumm and H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 1992, **33**(11), p. 1677-1690.
- [10] J. Prades, thèse intitulée *Oxydation à haute température de monocristaux d'un superalliage réfractaire à base nickel*, 1985, INP, Toulouse.
- [11] C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, and H.B. Probst, *Oxidation of Metals*, 1991, **36**(1/2), p. 81-112.
- [12] D. Poquillon and D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 2003, **59**(3/4), p. 409-431.
- [13] J.L. Smialek, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1978, **9A**, p. 309-319.
- [14] H.J. Grabke, *High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, 1997, p. 149-161.
- [15] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, *Materials Science Forum*, 2004.
- [16] C.C. Jia, K. Ishida, and T. Nishizawa, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1994, **25A**(3), p. 173-485.
- [17] J. Bressers, D.J. Arrell, K. Ostolaza, and J.L. Vallès, *Materials Science and Engineering A*, 1996, **A220**, p. 147-154.
- [18] M. Kamaraj, K. Serin, M. Kolbe, and G. Eggeler, *Materials Science and Engineering A*, 2001, **A319-321**, p. 796-799.
- [19] A. Epishin, T. Link, P.D. Portella, and U. Brückner, *Acta Materialia*, 2000, **48**, p. 4169-4177.
- [20] N. Matan, D.C. Cox, C.M.F. Rae, and R.C. Reed, *Acta Materialia*, 1999, **47**(7), p. 2031-2045.
- [21] R. Newton, M.J. Bennet, J.P. Wilber, J.R. Nicholls, D. Naumenko, J. Quadackers, H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, G. Strehl, G. Borchardt, A. Kolb-telieps, B. Jonsson, A. Westerlund, V. Guttman, M. Maier, and P. Beaven, dans *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, 2001, Franckfurt, Maney publishing.
- [22] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, and I.G. Wright, *Effect of cycle frequency on high-temperature oxidation behavior of alumina- and chromia-forming alloys*, dans *Cyclic oxidation of high temperature materials*, M. Schütze and W.J. Quadackers, Editors. 1999, IOM Communications Ltd, London. p. 111-132.
- [23] I.G. Wright, B.A. Pint, L.M. Hall, and P.F. Tortorelli, *Oxidation lifetimes: experimental results and modelling*, dans *Lifetime modelling of high temperature corrosion processes*, M. Schütze and W.J. Quadackers, Editors. 2001, Maney. p. 339-358.

- [24] P.F. Tortorelli and J.H. DeVan, dans *Oxidation and Corrosion of Intermetallics Alloys*, G. Welsch and P.D. Desai, Editors. 1996, West Lafayette. p. 1-119.
- [25] D.F. Susan and A.R. Marder, *Oxidation of Metals*, 2002, **57**(57), p. 159-180.
- [26] J. Angenete and K. Stiller, *Oxidation of Metals*, 2003, **60**(1-2), p. 83-101.
- [27] V.K. Tolpygo and D.R. Clarke, *Acta Materialia*, 2000, **48**, p. 3283-3293.
- [28] Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, and W.Y. Lee, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163-164**, p. 19-24.
- [29] J.R. Nicholls, *MRS Bulletin Sept2003*, 2003, p. 659-670.

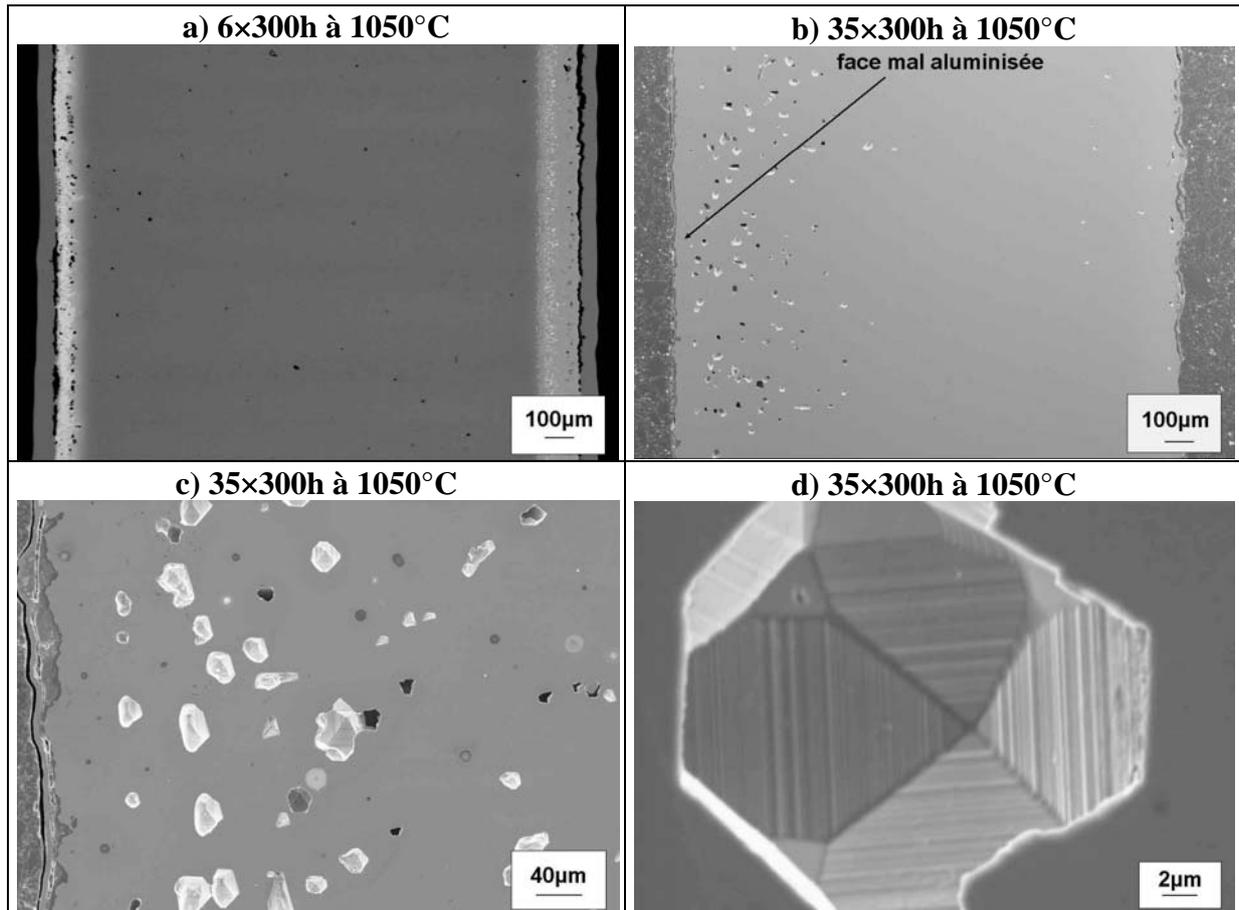
## *Chapitre IV*

### *Etude complémentaire : effet de la teneur en aluminium et du platine*

Ce chapitre s'intéresse aux conséquences d'une mauvaise élaboration d'un revêtement aluminure modifié au platine, tout d'abord en décrivant l'effet de la quantité d'aluminium introduite initialement puis l'effet de la teneur en Pt dans le revêtement initial.

#### ***IV.1 Effet de la teneur en aluminium***

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser aux conséquences d'une mauvaise aluminisation sur la tenue en oxydation cyclique « long terme » d'un système revêtement NiPtAl/superalliage. Une des faces de certains échantillons a été mal aluminisée. Nous avons vu au paragraphe précédent et dans l'annexe 2 que cette mauvaise aluminisation ne semblait pas affecter les cinétiques lorsque l'oxydation est courte. Les courbes de prise de masse après oxydation cyclique longue n'auraient certainement pas la même allure si les échantillons avaient été correctement aluminisés, mais nous avons pu vérifier, avec des échantillons bien aluminisés et les observations microstructurales que l'effet du substrat, mis en évidence par ces courbes, était bien réel. Cependant, après 35 cycles de 300h à 1050°C, de nombreuses cavités ont été observées jusqu'au milieu de l'échantillon mal aluminisé (**Figure IV- 1**).



**Figure IV- 1:** a) Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon RT22/SCB mal aluminisé, après 6 cycles de 300h à 1050°C. b,c,d) Formation de cavités dans RT22/SCB mal aluminisé, après 35 cycles de 300h à 1050°C.

La face correctement aluminisée est ondulée. Au contraire, celle qui est mal aluminisée est plane. Sur la face mal aluminisée, les contraintes sont certainement relaxées par la formation ou la présence des cavités.

La formation de ces cavités est due à l'apparition d'un flux de lacunes de la surface vers le superalliage. Lors d'un maintien à haute température d'un système revêtement/substrat, deux flux d'aluminium apparaissent. Le premier, du revêtement vers la surface, est provoqué par l'appauvrissement en aluminium sous la couche d'oxyde, pour former la couche d'alumine. Le second, du revêtement vers le superalliage, est dû au gradient de concentration entre le revêtement (plus riche en Al) et le superalliage (plus pauvre en Al). De la même façon, un flux de platine, du revêtement vers le superalliage, ainsi qu'un flux de nickel et d'autres éléments d'alliage (EA), du superalliage vers le revêtement, apparaissent. Lorsque le revêtement est mal aluminisé, l'aluminium initialement présent dans le revêtement est rapidement consommé et la teneur en aluminium dans celui-ci devient inférieure à la teneur en aluminium dans le superalliage. Ainsi le flux d'aluminium du revêtement vers le superalliage disparaît alors que celui du superalliage vers le revêtement persiste, comme le flux de nickel et des éléments d'alliage. Un flux de lacunes, opposé aux flux d'aluminium, nickel et éléments d'alliage, apparaît (**Figure IV- 2**). Les lacunes coalescent et forment de nombreuses cavités dans le superalliage. L'ondulation traduit le mouvement des interfaces et l'annihilation des lacunes alors que des interfaces planes signifient qu'elles sont peu mobiles donc que les lacunes ne peuvent pas s'annihiler.

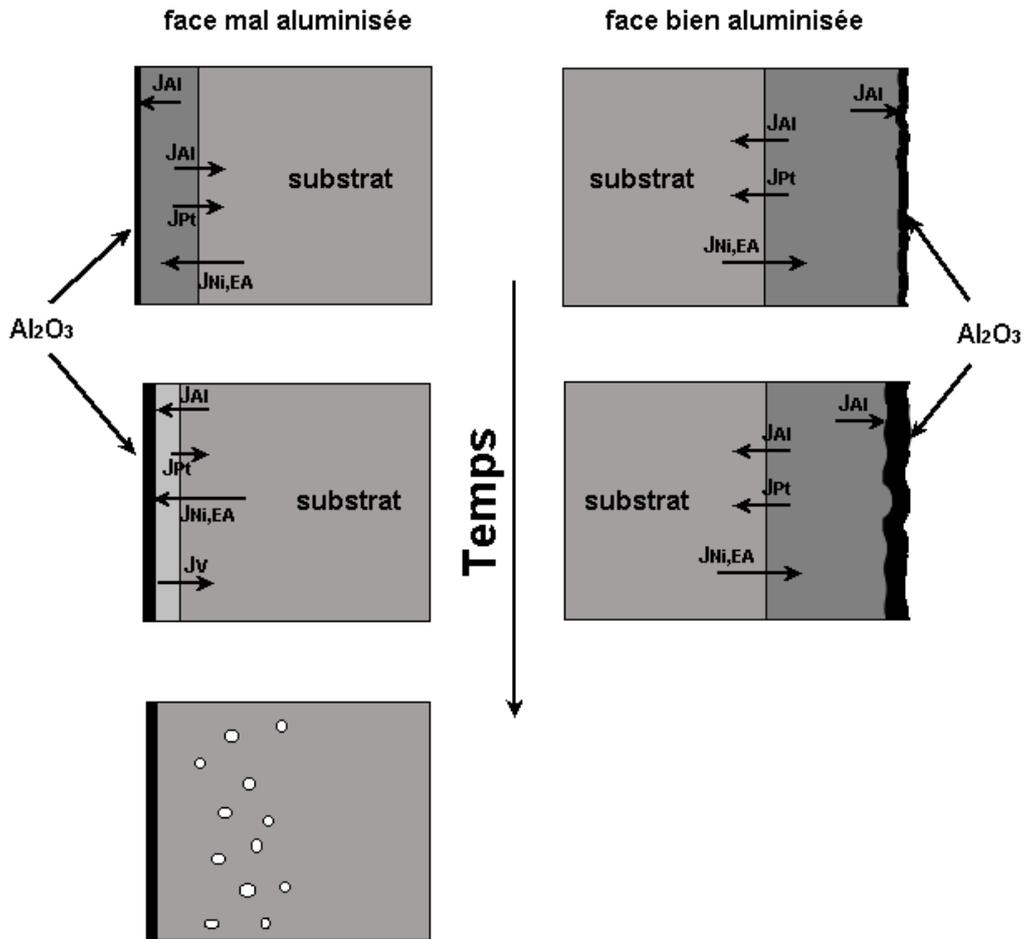


Figure IV- 2 : Mécanisme de formation des cavités de type Kirkendall dans la face mal aluminisée.

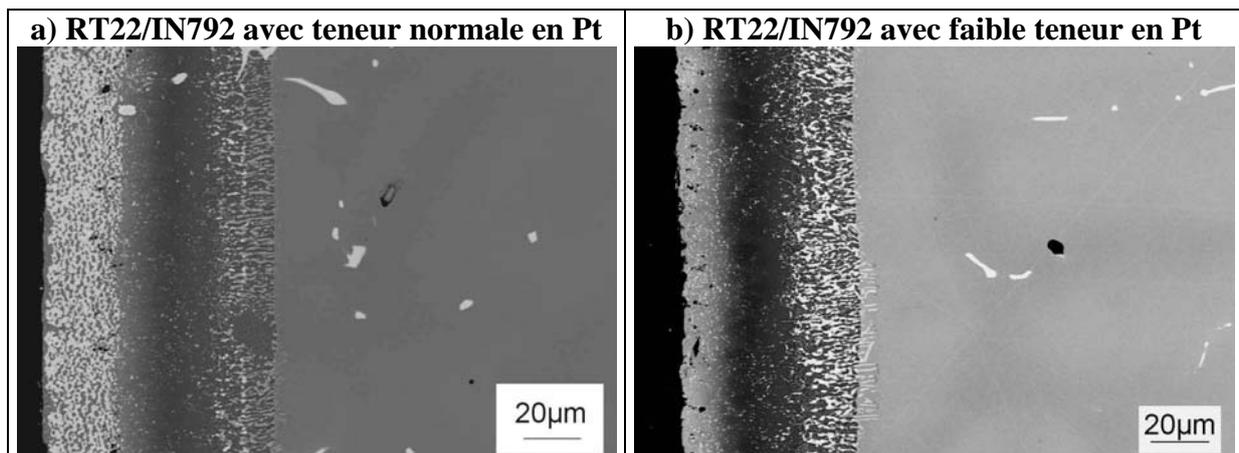
Il est évident que la formation de ces cavités est extrêmement néfaste pour la résistance mécanique du système, une mauvaise aluminisation est donc à éviter sur des aubes en service.

## IV.2 Effet de la teneur en platine

Certains revêtements RT22 déposés sur le superalliage IN792 avaient une teneur en platine très faible. Cette faible concentration en platine est due à une épaisseur initiale de la couche métallique de platine trop faible. L'épaisseur du dépôt de platine a un effet d'une part, sur les microstructures initiales, mais aussi sur la tenue du système en oxydation haute température. La microstructure initiale, les cinétiques d'oxydation isotherme et cyclique et l'évolution microstructurale et chimique d'un revêtement contenant peu de platine seront comparées à celles d'un revêtement avec une teneur en platine normale.

### IV.2.1 Microstructures initiales

Les microstructures initiales des deux systèmes, observées au MEB en mode électrons rétrodiffusés, sont reportées **Figure IV- 3**.



**Figure IV- 3** : Microstructure initiale de a) RT22/IN792 avec teneur en Pt normale, b) RT22/IN792 avec teneur en Pt faible.

Le revêtement contenant moins de platine est moins épais ( $62\mu\text{m}$  au lieu de  $80\mu\text{m}$ ), il est constitué d'une zone externe de  $15\mu\text{m}$ , monophasée  $\beta\text{-NiAl}$  et enrichie en platine, d'une zone médiane de  $25\mu\text{m}$   $\beta\text{-NiAl}$  et d'une zone d'interdiffusion de  $22\mu\text{m}$ . Les précipités observés sont de même nature que ceux identifiés dans RT22 contenant du Pt.

L'histogramme (**Figure IV- 4**) présente la composition chimique moyenne dans chaque revêtement. Cette composition est calculée en intégrant les profils de concentration atomique, de la surface jusqu'au substrat.

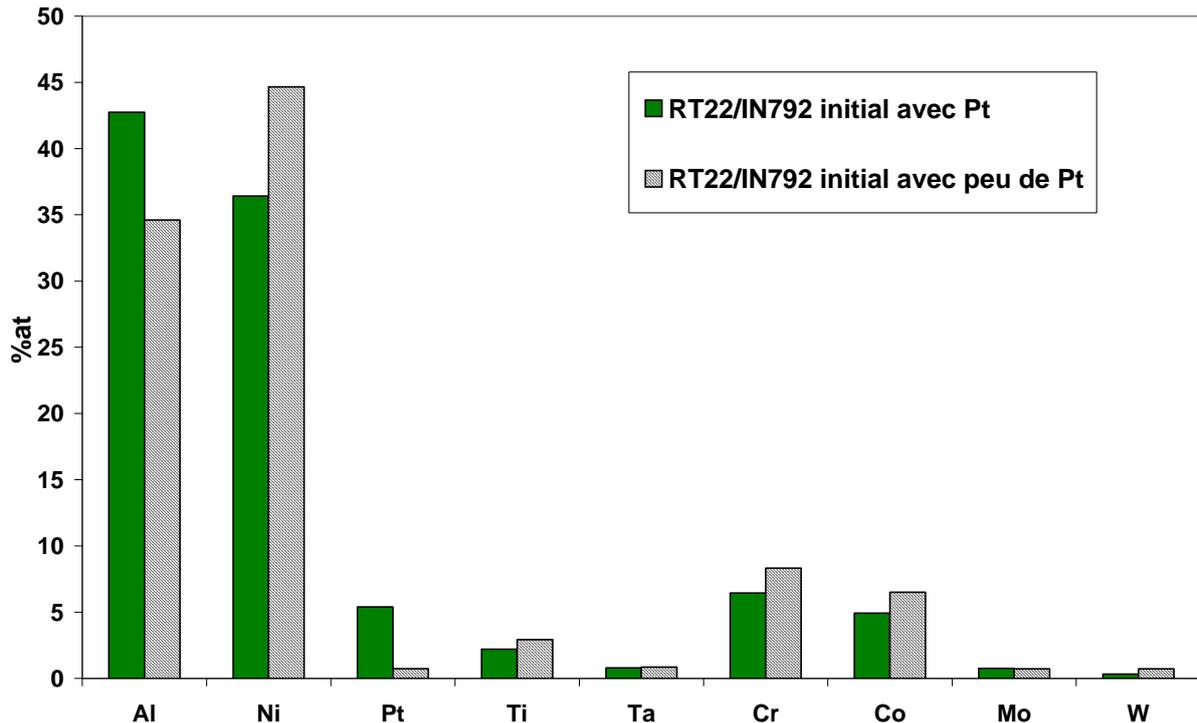
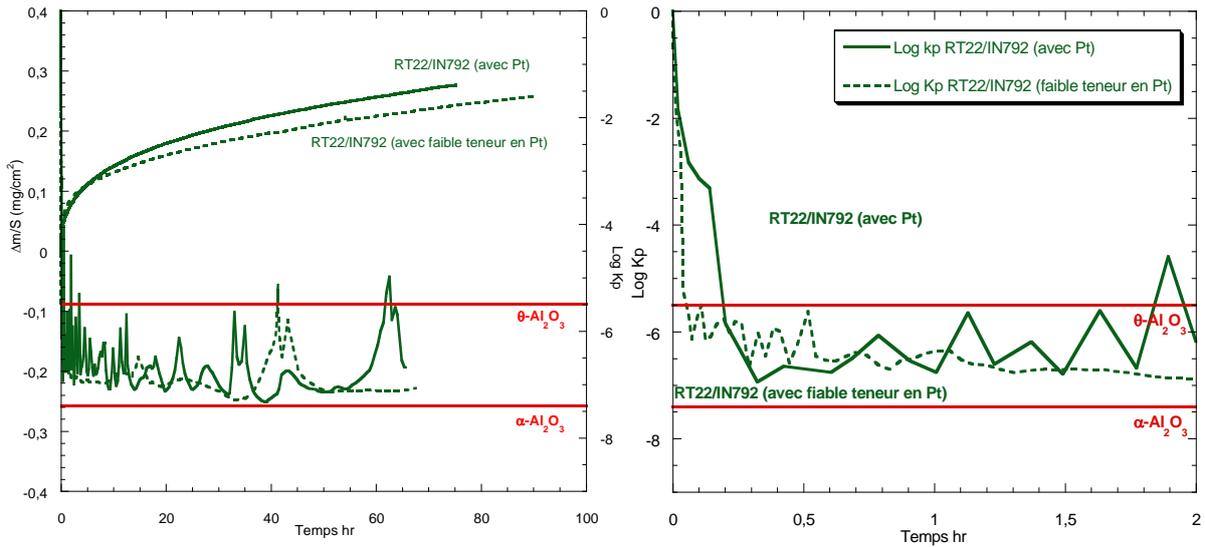


Figure IV- 4 : Composition moyenne des deux revêtements, calculée à partir des profils de concentration.

Le revêtement pour lequel la teneur en platine initiale est faible, contient moins d'aluminium que le revêtement RT22 pour lequel la teneur en platine est normale ; le platine semble donc augmenter la quantité d'aluminium introduite dans le revêtement. Benoist *et al.* [1] ont étudié l'effet de divers paramètres du procédé d'élaboration (épaisseur de Pt, température de diffusion, type de donneur, nature du substrat...), sur la microstructure de revêtements aluminés modifiés au platine. Ils concluent que le platine augmente la quantité d'aluminium incorporée dans le revêtement. Comme la composition moyenne du superalliage reste inchangée, les gradients de concentration sont plus importants avec le revêtement contenant du platine. Donc, la force motrice pour l'interdiffusion est plus grande dans ce cas là. De plus, Bouchet [2] a montré que le platine augmente le coefficient d'interdiffusion de l'aluminium dans NiAl. On peut alors s'attendre à une diffusion de l'aluminium, vers le superalliage, plus importante dans le système contenant du platine que dans celui en contenant peu.

#### IV.2.2 Oxydations isothermes à 1050°C

Des essais d'oxydation isotherme, par ATG, ont été effectués sur deux systèmes RT22/IN792, l'un contenant une quantité de platine comprise dans la norme, l'autre contenant moins de platine. Le gain de masse par unité de surface et la constante de vitesse parabolique  $k_p$  sont suivis en fonction du temps (Figure IV- 5).



**Figure IV- 5 :** Effet de la teneur en Pt sur les courbes de prise de masse et l'évolution du  $k_p$  à  $1050^\circ\text{C}$ , sous flux d'air synthétique, du système RT22/IN792.

D'après ces courbes, le platine semble augmenter légèrement la vitesse de croissance de la couche d'oxyde et la transformation de l'alumine  $\theta$  en alumine  $\alpha$  est plus rapide lorsque la teneur en platine est faible. Ces résultats sont en accord avec ceux de Cadoret [3] qui a étudié l'oxydation à  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ , d'alliages  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  et  $\text{Ni}_{40}\text{Pt}_{50}\text{Al}_{10}$ .

Les couches d'oxyde formées sur les deux échantillons ont été observées au MEB, leur épaisseur moyenne est déterminée à partir de ces observations (**Figure IV- 6**) et la nature des oxydes formés est déterminée par diffraction des rayons X en incidence rasante (**Figure IV- 7**).

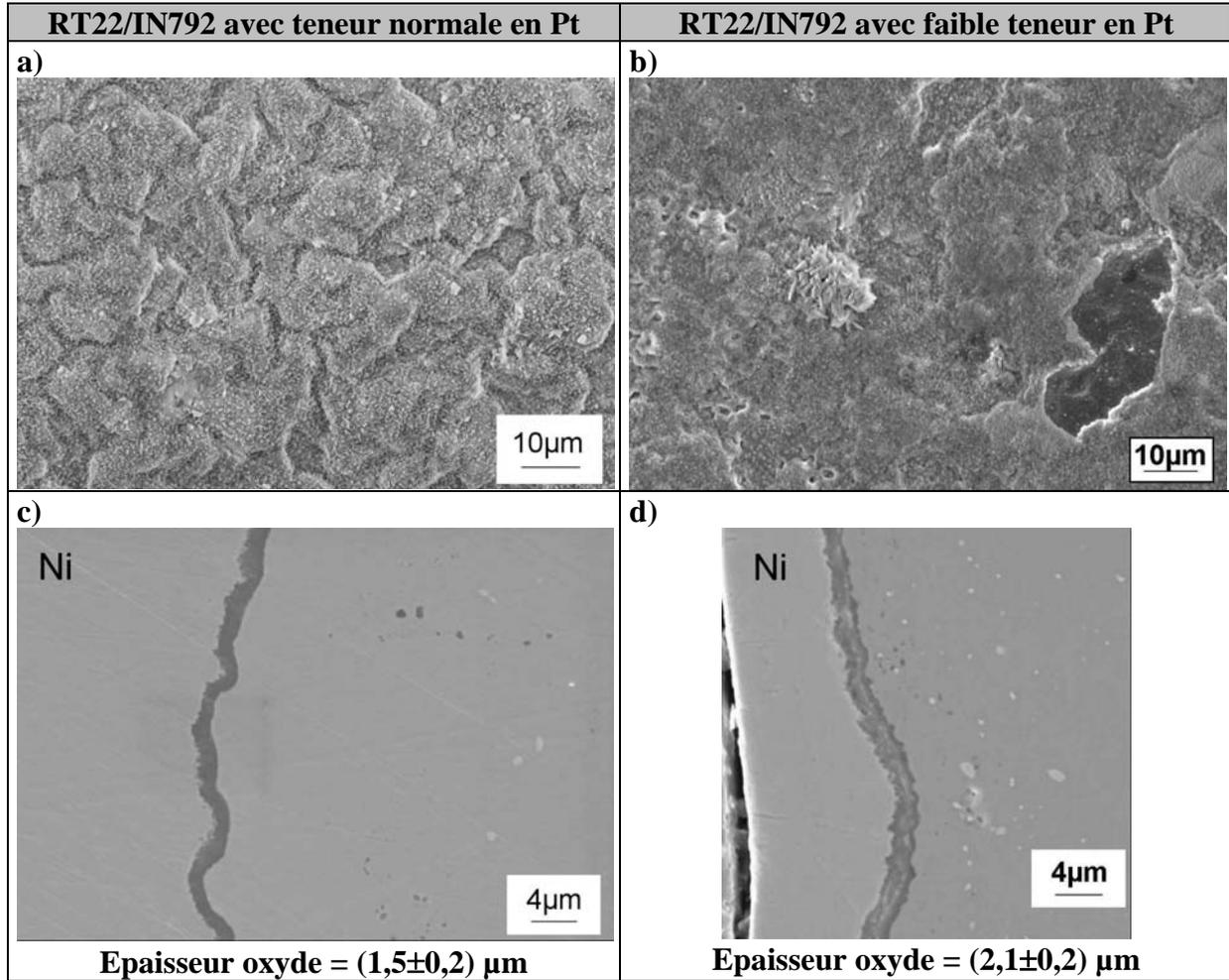


Figure IV- 6 : Surface et couche d'oxyde observées au MEB sur le système RT22/IN792 avec une teneur normale (a,c) et une faible teneur en Pt (b,d), après 100h à 1050°C.

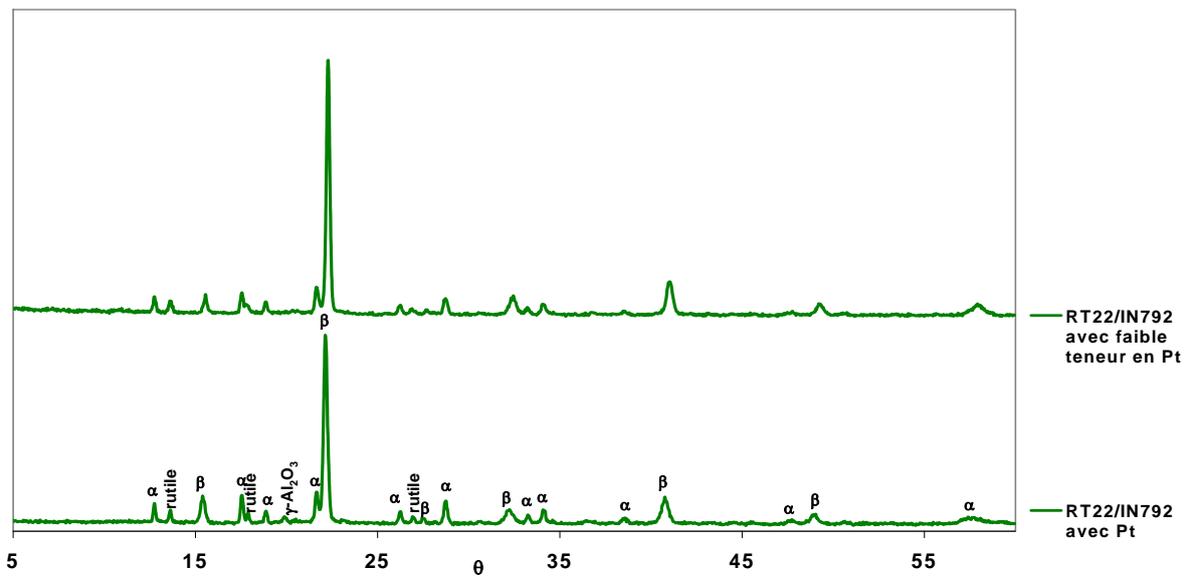
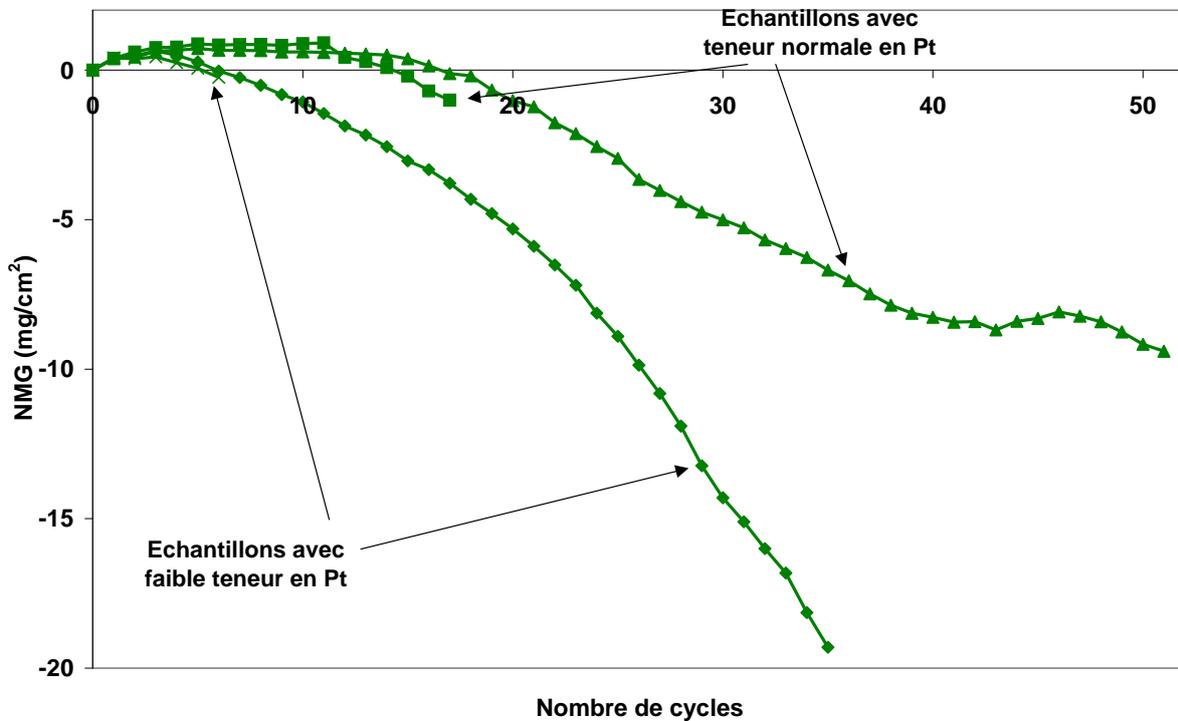


Figure IV- 7 : Diagrammes DRX sur RT22/IN792 avec une teneur normale et une faible teneur en Pt, après 100h à 1050°C, sous flux d'air synthétique.

Après 100h à 1050°C, le système contenant peu de platine présente des zones écaillées et la couche d'oxyde formée sur ce système est plus épaisse, ceci est contradictoire avec les résultats de thermogravimétrie (**Figure IV- 5**). Cependant les oxydes formés sont de même nature quelle que soit la teneur en platine, excepté  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , détecté uniquement sur RT22/IN792 avec une teneur normale en platine. Ceci semble confirmer que le platine ralentit la transformation des alumines de transition ( $\theta$  ou  $\gamma$ ) en alumine  $\alpha$ , les images de la surface révèlent d'ailleurs la présence d'aiguilles très courtes, caractéristiques des alumines de transition, sur le système contenant une teneur normale en Pt (**Figure IV- 6a**).

### IV.2.3 Oxydation cyclique « long terme » à 1050°C

Sur les quatre échantillons RT22/IN792 traités en oxydation cyclique « long terme » à 1050°C, deux contenaient peu de platine, les courbes de prise de masse sont reportées **Figure IV- 8**.



**Figure IV- 8 :** *Prise de masse (NMG) après oxydation cyclique (cycles de 300h) à 1050°C de RT22/IN792 avec des teneurs en Pt différentes.*

Les échantillons contenant peu de platine s'écaillent plus que ceux ayant une teneur normale, ces courbes mettent bien en évidence l'effet bénéfique du platine sur l'adhérence de la couche d'oxyde. L'analyse des images MEB en mode électrons rétrodiffusés a permis de quantifier la fraction de surface écaillée (**Figure IV- 9**) et l'analyse par diffraction des rayons X d'identifier la nature des oxydes formés (**Figure IV- 10**).

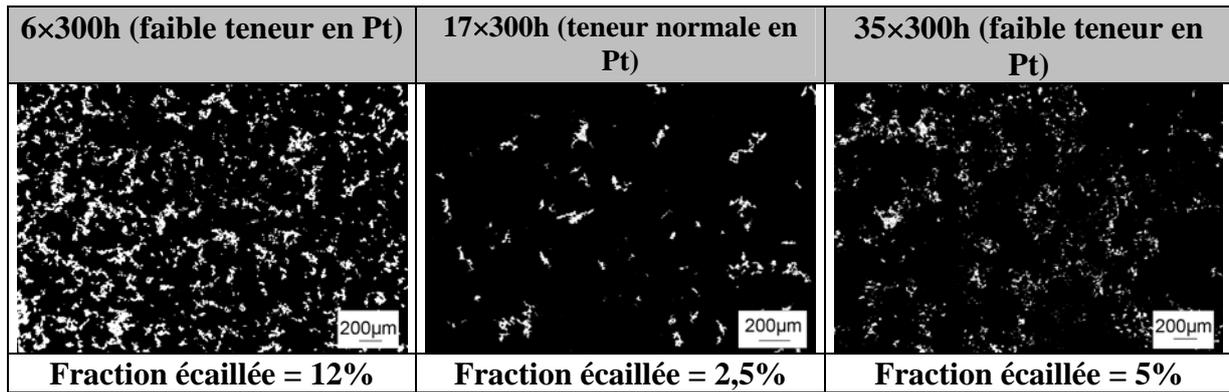


Figure IV- 9 : Images au MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface des échantillons RT22/IN792 avec des teneurs différentes en Pt.

Ces images montrent que la fraction de surface écaillée est plus faible après 17×300h sur l'échantillon contenant du platine qu'après 6×300h sur l'échantillon ayant une faible teneur en platine. Il est aussi intéressant de noter qu'après 35 cycles de 300h, la fraction de surface écaillée sur RT22/CMSX-4 et RT22/SCB (voir **Tableau III-6**) reste supérieure à celles mesurées sur RT22/IN792, même s'il contient moins de platine. Il faut aussi remarquer que la fraction écaillée est plus faible après 35 cycles que 6 cycles de 300h pour les échantillons avec une faible teneur en platine. Ce résultat est surprenant mais peut s'expliquer par le fait qu'il ne s'agit du même échantillon dans les deux cas et donc les teneurs en platine, bien que faibles, peuvent être différentes.

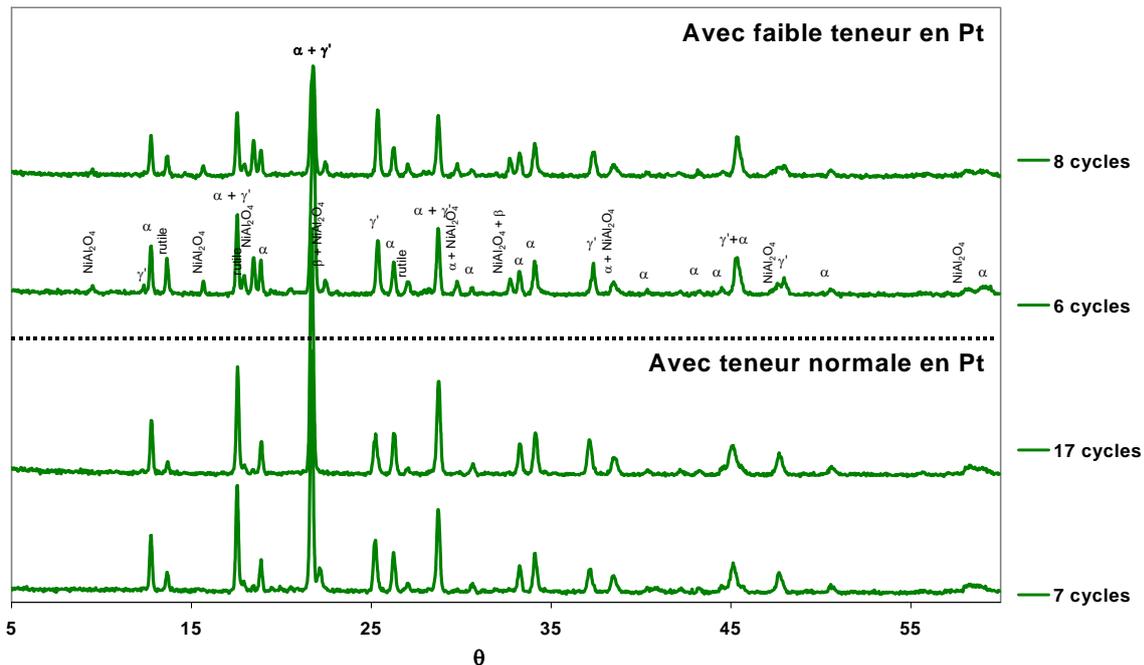


Figure IV- 10 : Diagrammes DRX sur RT22/IN792 avec teneur normale en Pt (après 7 et 17 cycles) et avec faible teneur en Pt (après 6 et 8 cycles).

Après 6 et 8 cycles, des spinelles sont détectés sur RT22/IN792 contenant peu de platine alors qu'après 7 et même 17 cycles, les spinelles ne sont pas formés sur RT22/IN792 ayant une teneur normale en platine. Ainsi la nature des oxydes formés dépend de la teneur en platine dans le revêtement, ou plutôt, la présence de platine ralentit la perte en aluminium, puisqu'il améliore l'adhérence de la couche d'oxyde, et donc retarde la formation des spinelles.

L'évolution microstructurale des deux systèmes est comparée **Figure IV- 11**, ainsi que les profils de concentration en Al, Ni, Pt, Cr, Co et Ti (**Figure IV- 12**).

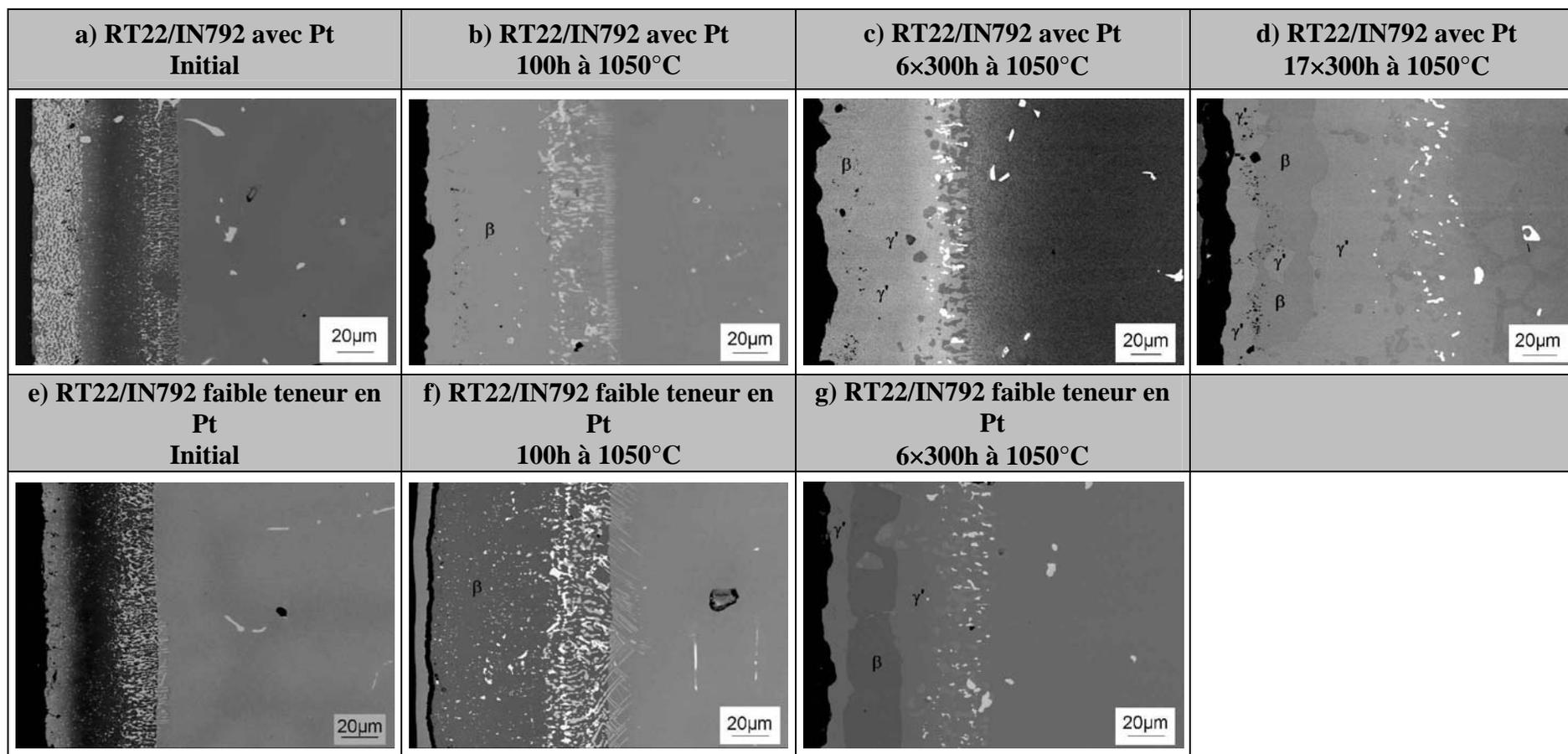
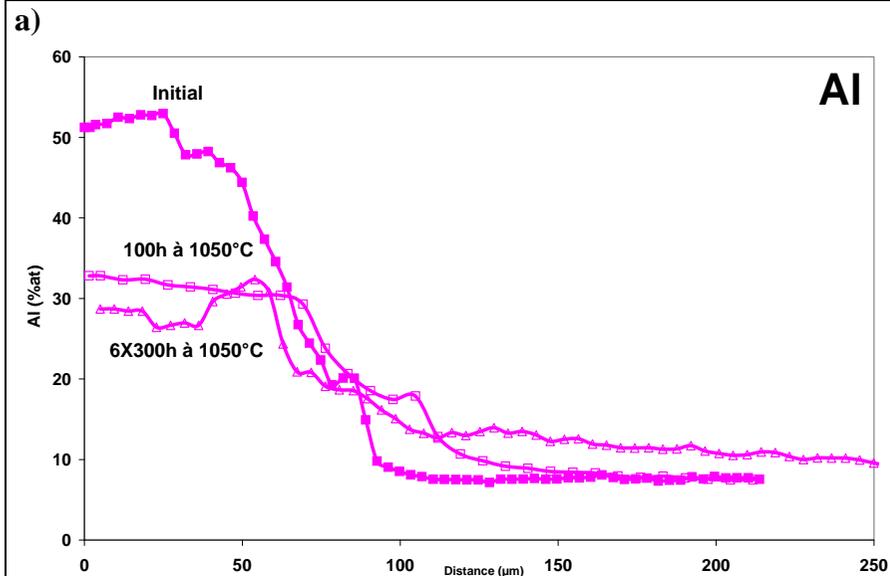
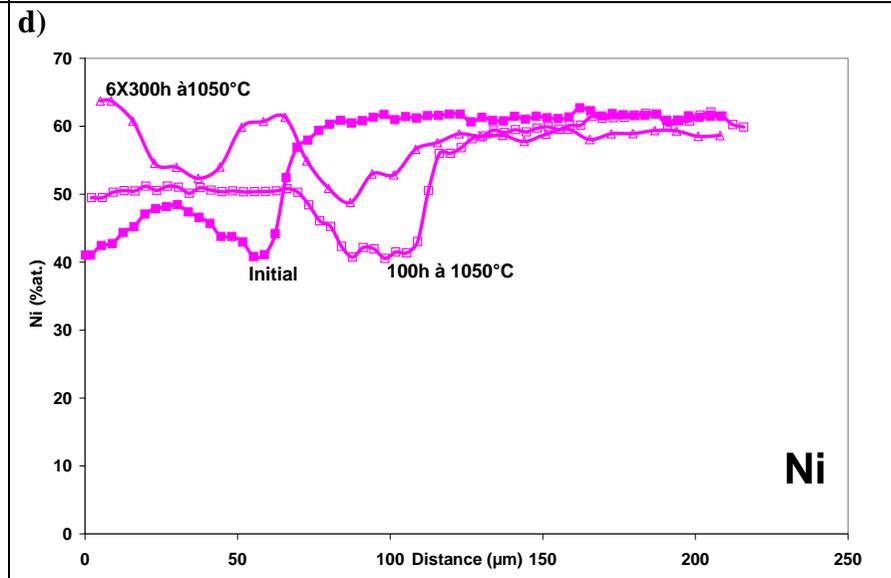
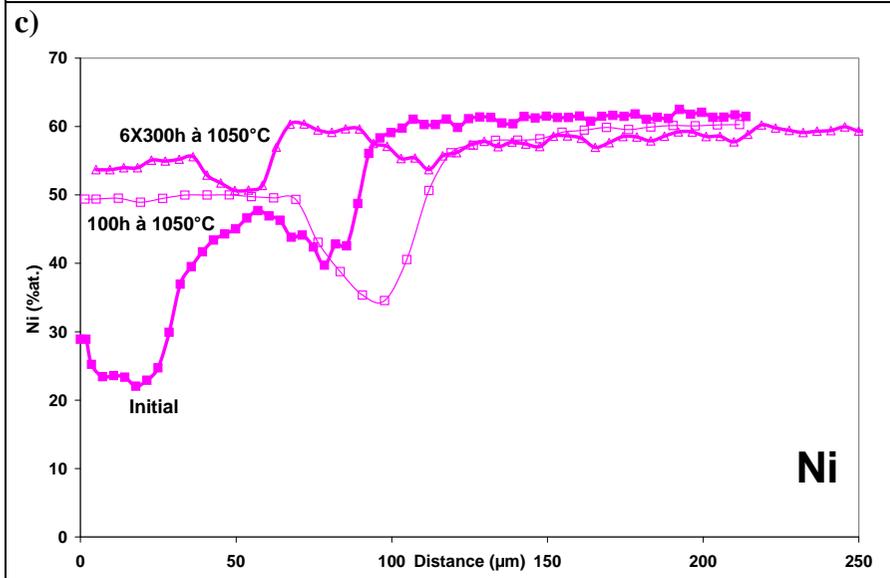
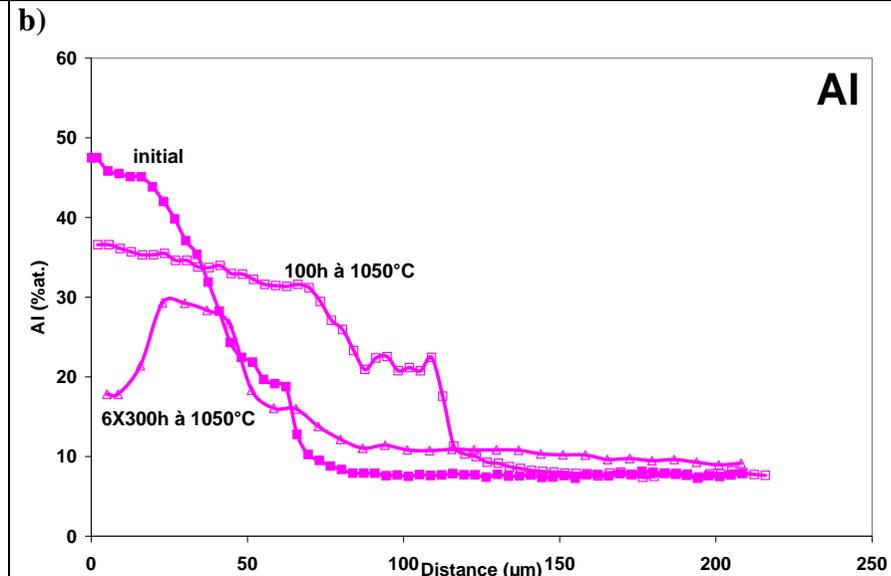


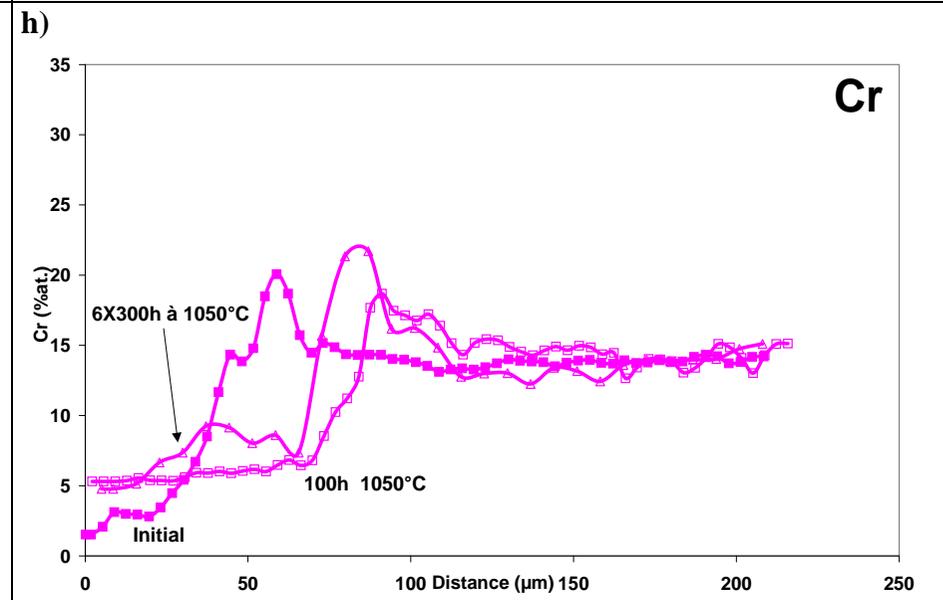
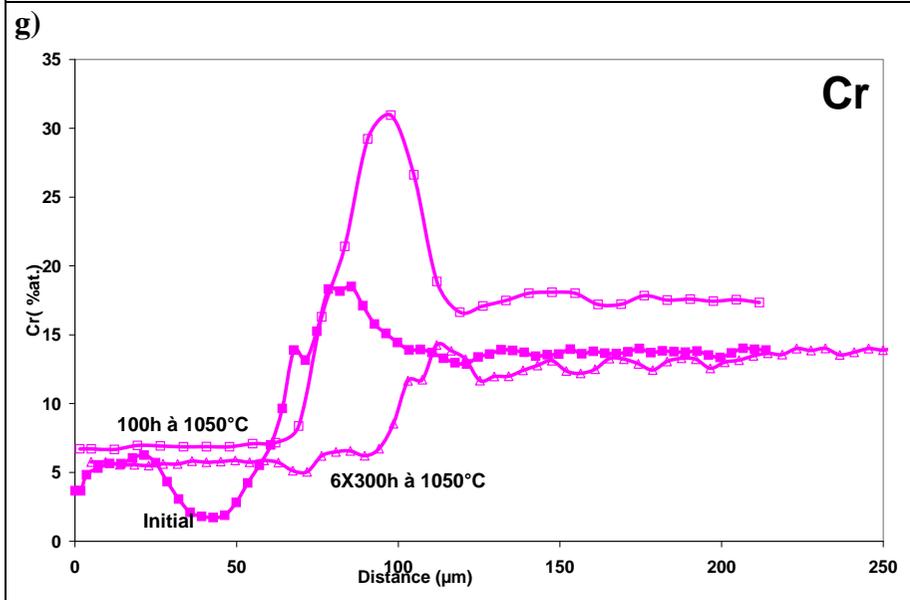
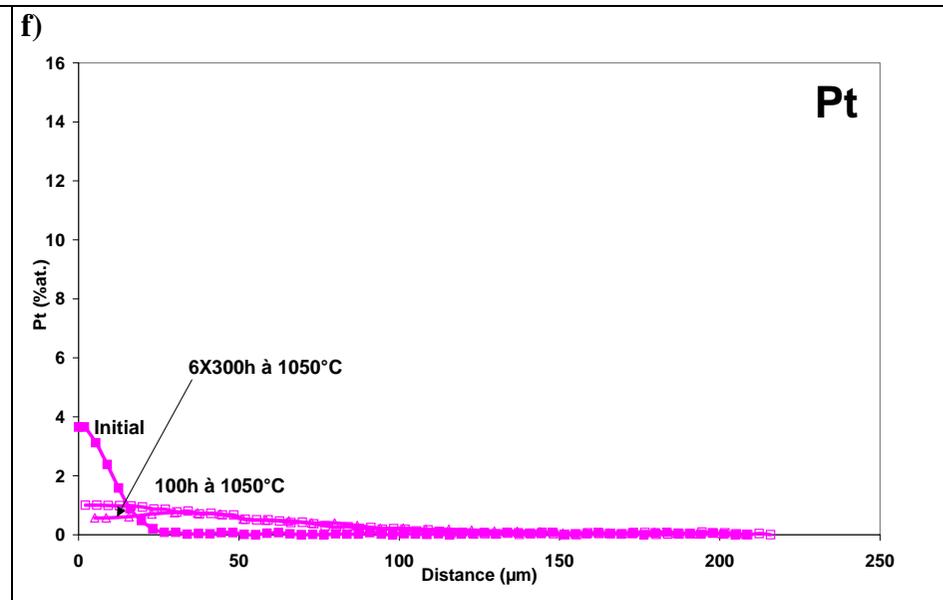
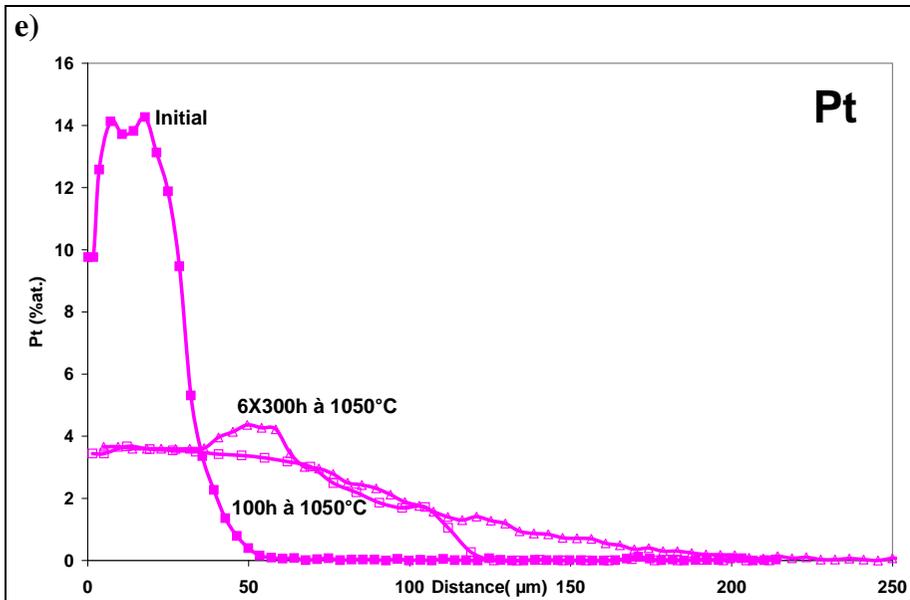
Figure IV- 11 : Evolution microstructurale de RT22/IN792 avec teneur normale en Pt (a,b,c,d) et avec faible teneur en Pt (e,f,g).

**RT22/IN792 avec teneur normale en Pt**



**RT22/IN792 avec faible teneur en Pt**





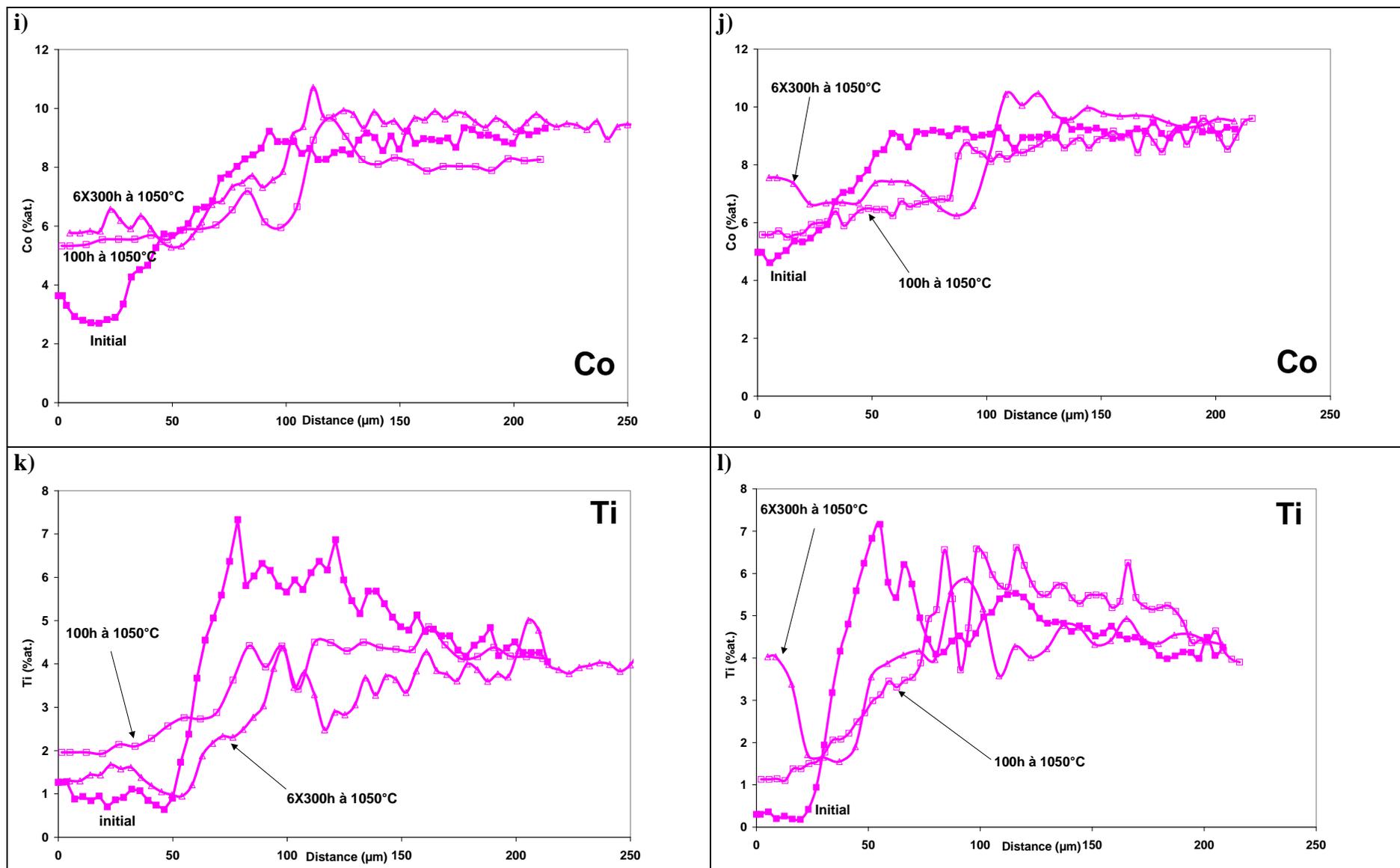


Figure IV- 12 : Comparaison des profils de concentration en Al, Ni, Pt, Cr, Co et Ti de RT22/IN792 avec teneur normale et faible teneur en Pt.

Après 6 cycles de 300h, la teneur en Al, près de la surface, est plus élevée dans le revêtement ayant une teneur normale en Pt, alors que le revêtement avec peu de Pt est monophasé  $\gamma'$  sur environ 10 $\mu$ m. Cette microstructure, après 6 cycles de 300h, est responsable de la formation de spinelles sur le revêtement avec peu de Pt. Une teneur plus importante en Pt semble aussi stabiliser la phase  $\beta$ -NiAl près de la zone d'interdiffusion, puisque pour un même nombre de cycles (6 cycles), la phase  $\beta$ -NiAl est en proportion plus importante quand le revêtement est plus riche en Pt (**Figure IV- 11c et g**). Les profils de concentration le confirment (**Figure IV- 12e et f**), après 6 cycles de 300h, dans une zone monophasée  $\beta$ -NiAl, à environ 50 $\mu$ m de la surface, une zone riche en Pt est observée (bosse), sur l'échantillon contenant du Pt. Cette même zone est plus pauvre en Ni, Co et Ti. D'après les profils de concentration, Co stabilise la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, ceci est contradictoire aux résultats de Jia *et al.* [4] qui reportent que Co se répartit préférentiellement dans  $\beta$ -NiAl, mais Angenete *et al.* observent le même comportement que nous dans leur étude de systèmes revêtements NiPtAl déposés sur CMSX-4 [5].

## IV.2.4 Synthèse

L'étude des microstructures initiales et des compositions chimiques, de revêtement ayant des teneurs différentes en platine, montre que le platine augmente la quantité d'aluminium introduite dans le revêtement. Le réservoir en aluminium, élément qui assure la protection du système est donc plus important dans un revêtement contenant du platine. Le platine augmente aussi la vitesse de croissance de la couche d'oxyde et ralentit la transformation des alumines de transitions ( $\theta$  et  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selon Cadoret [3], le ralentissement de cette transformation pourrait permettre la relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde et donc améliorerait son adhérence. Les essais d'oxydation cyclique confirment que le platine améliore l'adhérence de la couche d'oxyde. Ainsi, la consommation en aluminium par écaillage/réoxydation, dans le revêtement contenant du platine, est plus lente, la transformation de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al est donc ralentie, de se fait la formation de spinelles, oxydes à croissance rapide, est retardée. Les profils de concentration indiquent que Pt stabilise la phase  $\beta$ -NiAl et retarde sa transformation en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Mais cette hypothèse ne concorde pas avec le diagramme de phases Ni-Pt-Al établi par Gleeson *et al.* [6]. Cependant, le platine ralentit la diffusion d'éléments qui déstabilisent  $\beta$ -NiAl comme Ni, Ti, Ta et W. Les profils de concentration en Ni et Ti semblent l'indiquer (**Figure IV- 12k et l**), leur diffusion est plus importante dans l'échantillon ayant une faible teneur en Pt.

## IV.3 Conclusion

Ce chapitre montre l'importance d'une bonne élaboration du revêtement. Une faible teneur en Al entraîne la formation de cavités, néfastes pour la tenue mécanique du système. Une faible teneur en platine, favorise l'écaillage de la couche d'oxyde car le platine, en ralentissant la transformation des alumines de transition en alumine  $\alpha$ , diminue les contraintes dans la couche d'oxyde, donc améliore l'adhérence. Le platine semble aussi ralentir la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$ , d'une part en réduisant l'écaillage, mais aussi en ralentissant la diffusion d'éléments qui déstabilisent  $\beta$ -NiAl.

## Bibliographie

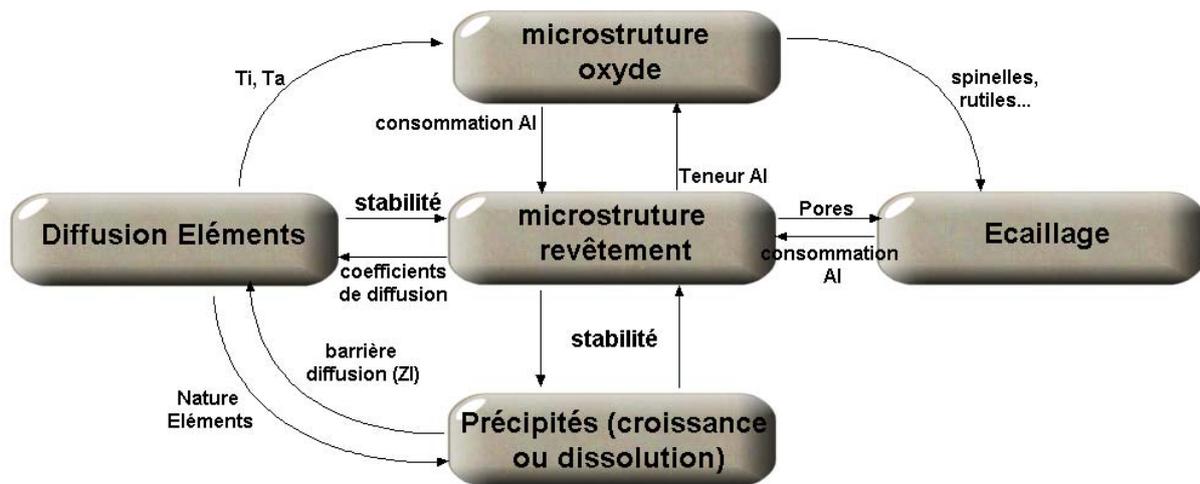
- [1] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, and C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **182**, p. 14-23.
- [2] R. Bouchet, thèse intitulée *Etude de l'interdiffusion dans les revêtements protecteurs à haute température*, 2004, Université Paris XI Orsay, Paris.
- [3] Y. Cadoret, *Effect of Pt addition on high temperature oxidation of NiAl alloys*. 2004, Les Embiez.
- [4] C.C. Jia, K. Ishida, and T. Nishizawa, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1994, **25A**(3), p. 173-485.
- [5] J. Angenete, K. Stiller, and E. Bakchinova, *Surface and Coatings Technology*, 2004, **176**, p. 272-283.
- [6] B. Gleeson, W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, *Materials Science Forum*, 2004.



# Chapitre V

## Estimation de la durée de vie des systèmes revêtement/superalliage

Ce chapitre est consacré à l'estimation des durées de vie des systèmes revêtement/superalliage, dont le principe a été décrit au Chapitre I (paragraphe I.7). Le développement du modèle de prévision de durée de vie est basé sur la caractérisation des évolutions microstructurales et chimiques des systèmes revêtement/superalliage et sur leur cinétique d'oxydation cyclique. Autrement dit, pour estimer la durée de vie de tels systèmes, il faut considérer d'une part, la succession d'écaillage/réoxydation qui a lieu pendant une oxydation cyclique, puis la diffusion des éléments. La diffusion dépend des évolutions microstructurales (transformations de phases et évolution des précipités) comme le montre le schéma de la **Figure V- 1** qui regroupe les modes de détérioration et les liens qui existent entre eux.



**Figure V- 1 :** Schéma regroupant les modes de détérioration des systèmes revêtement/superalliage.

La première partie du chapitre sera consacrée à l'écaillage/réoxydation et à sa modélisation cinétique avec le modèle  $p-k_p$  [1]. Ce modèle sera utilisé pour évaluer l'effet de la fréquence des cycles sur la résistance à l'oxydation cyclique de systèmes revêtement/superalliage, son application sera alors discutée [2]. A partir des résultats obtenus au chapitre III, la seconde partie s'intéressera à l'étude détaillée des évolutions microstructurales et de l'interdiffusion du système RT22/CMSX-4. Cette étude sera la base d'une discussion sur le développement d'un modèle de diffusion et la pertinence des critères de durée de vie, explicités au chapitre I.

## V.1 Effet de la fréquence des cycles sur la résistance à l'oxydation cyclique des systèmes

Les cycles thermiques provoquent l'écaillage de la couche d'oxyde ; l'écaillage résulte de la combinaison d'une mauvaise adhérence de l'oxyde, de contraintes de croissance pendant le palier à haute température et de contraintes d'origine thermique au cours du refroidissement. L'écaillage dépend aussi de plusieurs facteurs, tels que la rugosité, la préparation de surface, la composition des matériaux, mais aussi l'amplitude et la durée des cycles. La durée et la fréquence des cycles pour les turbines à gaz aéronautiques sont plus courts que pour les turbines à gaz terrestres, ainsi les matériaux auront un comportement différent selon l'utilisation envisagée. L'effet de la fréquence des cycles sera examiné, dans un premier temps, à travers les courbes de prise de masse, les observations microstructurales et les profils de concentration en Al, puis grâce au modèle  $p-k_p$ .

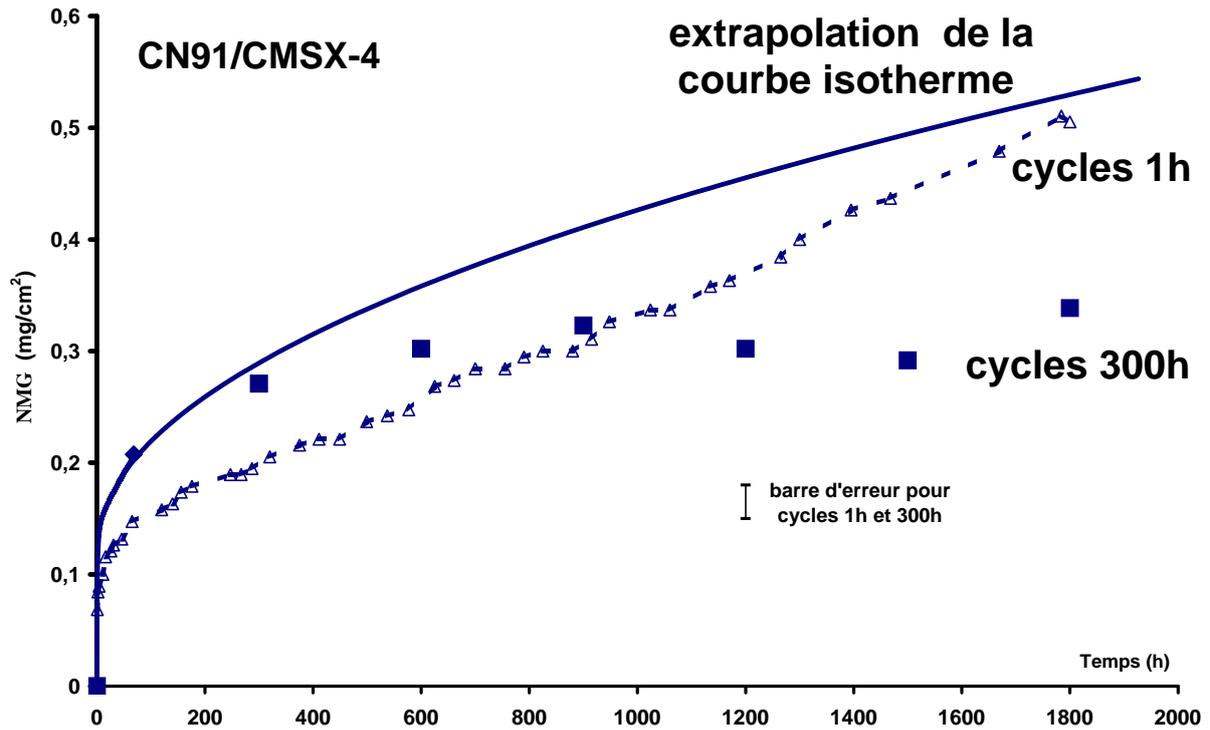
A cause des problèmes d'élaboration rencontrés pour les revêtements RT22, les systèmes utilisés pour cette étude sont constitués du revêtement CN91 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792 et du revêtement NiCoCrAlYTa déposé sur IN792.

### V.1.1 Effet sur les cinétiques globales d'oxydation

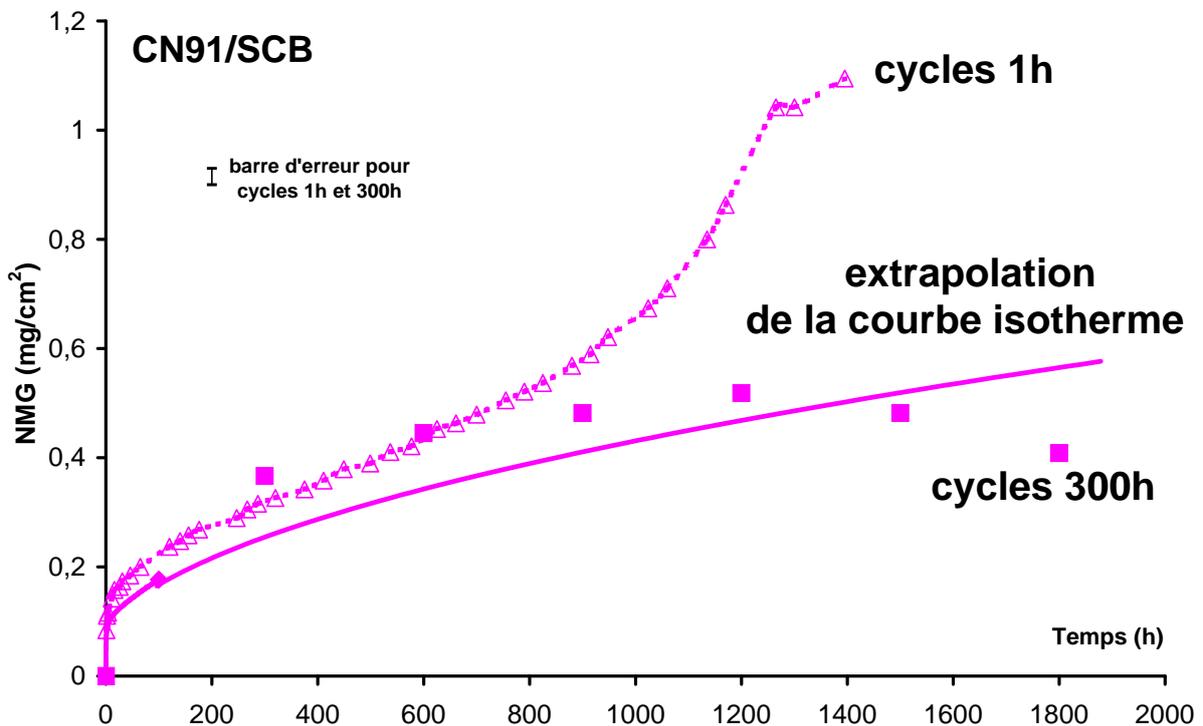
Trois types d'essais ont été effectués sur les quatre systèmes.

- ◆ Des essais d'oxydation isotherme (ATG) de 100h, à 1050°C, sous flux d'air synthétique.
- ◆ Des essais d'oxydation cyclique avec deux fréquences de cycles :
  - Cycles courts : 1800 cycles de 1h à 1050°C sous flux d'air synthétique.
  - Cycles longs : 6 cycles de 300h, sous air du laboratoire, correspondant à un maintien de 1800h à 1050°C.

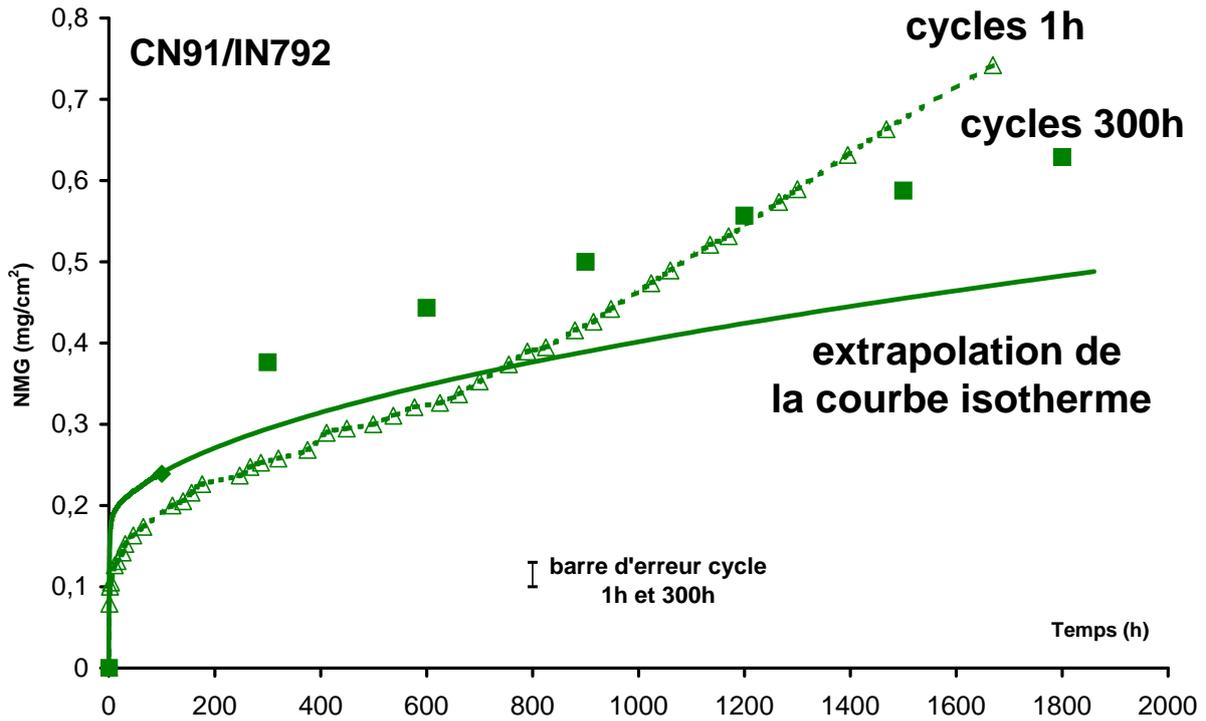
Les courbes de thermogravimétrie (ATG) sont analysées en ajustant localement une parabole aux courbes expérimentales (*cf.* Annexe 1). La constante de vitesse parabolique globale, calculée à partir de cet ajustement, est utilisée pour extrapoler les courbes de prise de masse pour une durée d'oxydation plus longue. Les courbes de prise de masse, extrapolées à 1800h sont alors comparées aux courbes de prise de masse après 1800 cycles de 1h et 6 cycles de 300h à 1050°C (**Figure V- 2, Figure V- 3, Figure V- 4, Figure V- 5**). Pour les cycles longs (300h), seuls les points, correspondant aux pesées effectuées, sont représentés.



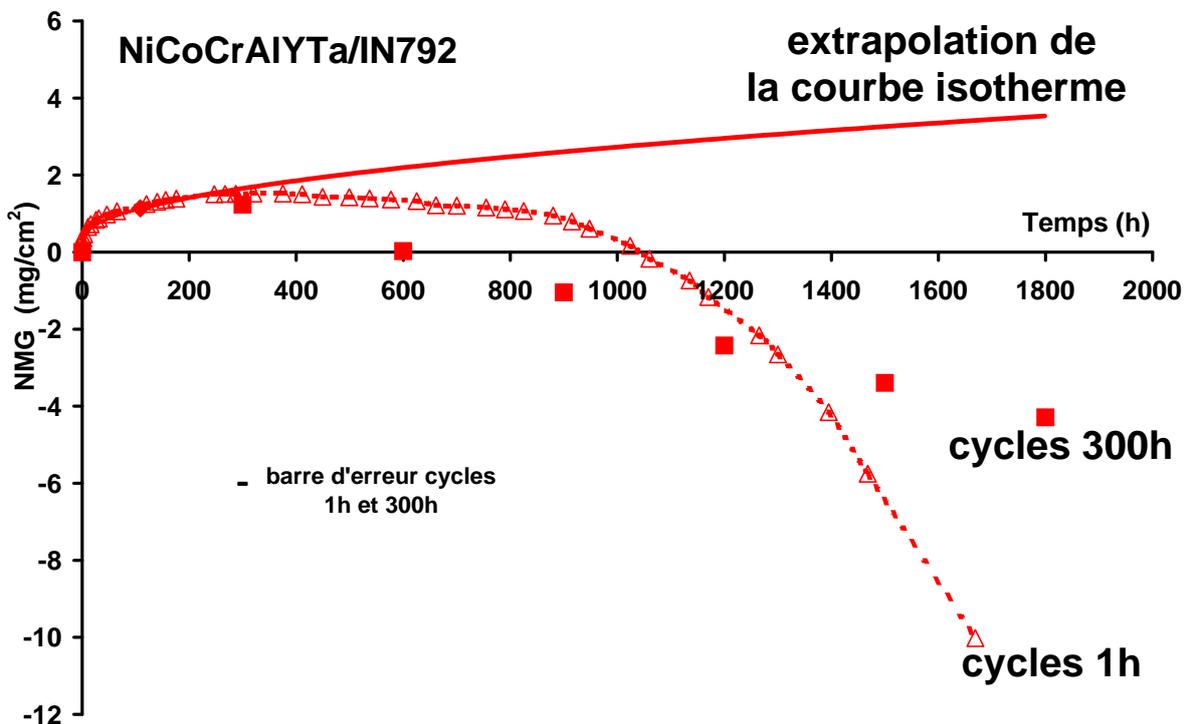
**Figure V- 2 :** Comparaison du gain de masse net (NMG) du système CN91/CMSX-4, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).



**Figure V- 3 :** Comparaison du gain de masse net (NMG) du système CN91/SCB, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).



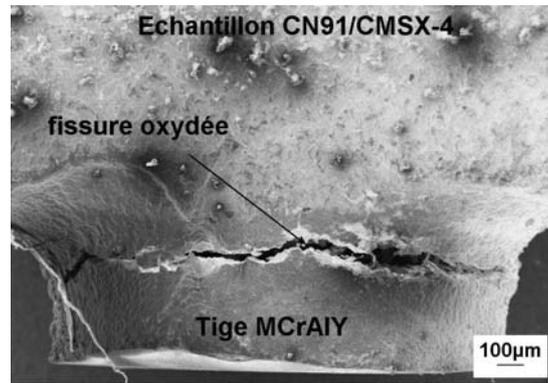
**Figure V- 4 :** Comparaison du gain de masse net (NMG) du système CN91/IN792, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).



**Figure V- 5 :** Comparaison du gain de masse net (NMG) du système NiCoCrAlYTaN/IN792, après extrapolation de la courbe ATG (1050°C, air synthétique), 1800 cycles de 1h (1050°C, air synthétique) et 6 cycles de 300h (1050°C, air laboratoire).

Ces courbes montrent que la fréquence de cycles a un effet important sur les résultats gravimétriques du revêtement NiCoCrAlYTaN déposé sur IN792 alors que l'effet est moins

significatif pour le revêtement CN91 déposé sur CMSX-4, SCB et IN792. Pour ce revêtement, les courbes extrapolées, à partir des essais de thermogravimétrie (ATG), sont proches des courbes obtenues après oxydation cyclique (cycles courts ou cycles longs), alors que pour le revêtement NiCoCrAlYT<sub>a</sub> les courbes d'oxydation cyclique s'éloignent progressivement de la courbe extrapolée. Cela signifie que la couche d'oxyde doit s'écailler plus pour le revêtement NiCoCrAlYT<sub>a</sub> que pour CN91. Il faut aussi noter que pour le revêtement CN91, déposé sur les trois superalliages (**Figure V- 2**, **Figure V- 3**, **Figure V- 4**), après environ 800 cycles de 1h, la cinétique d'oxydation s'accélère. Cette accélération n'est pas due à la formation d'oxydes à croissance rapide, tels que les spinelles ou Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais résulte de la formation d'une fissure et oxydation de celle-ci (**Figure V- 6**), au niveau de la soudure entre l'échantillon et la tige en MCrAlY utilisée pour le dépôt de Pt (*cf.* Chapitre II). Une telle fissure n'est pas observée sur les échantillons après les cycles de 300h.

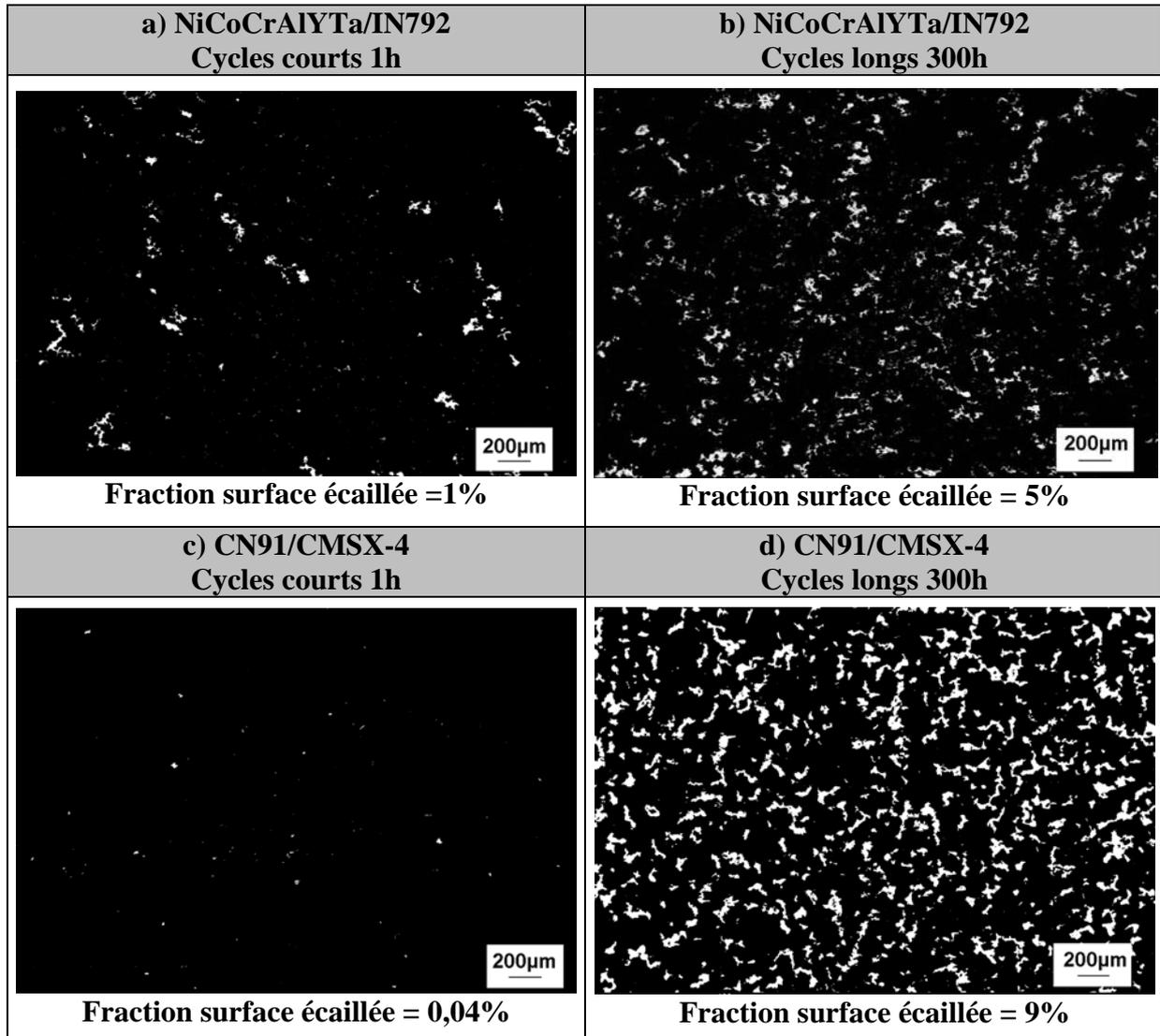


**Figure V- 6 :** Fissure observée à la soudure entre la tige MCrAlY et l'échantillon CN91/CMSX-4, après 1800 cycles de 1h à 1050°C, sous flux d'air synthétique.

Pour la suite de l'étude, seul deux systèmes seront conservés, il s'agit de CN91/CMSX-4 et NiCoCrAlYT<sub>a</sub>/IN792.

### V.1.2 Effet sur l'écaillage, l'épaisseur de la couche d'oxyde, l'évolution microstructurale et la diffusion de Al

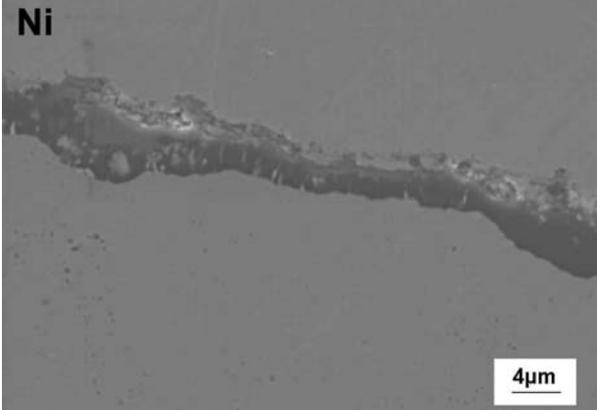
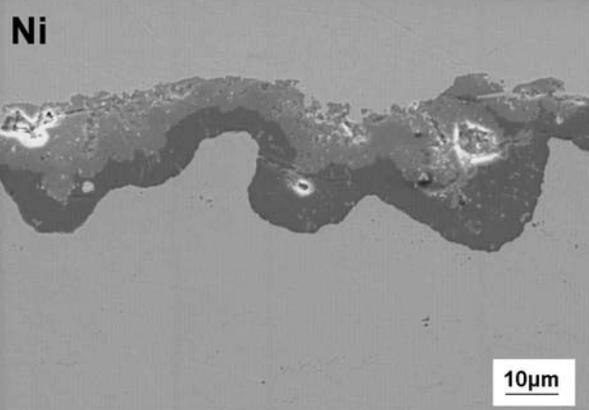
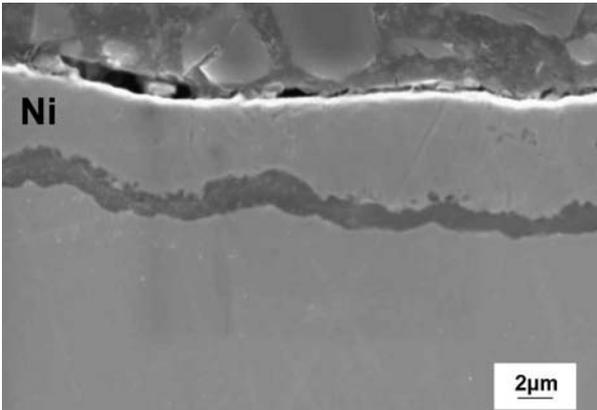
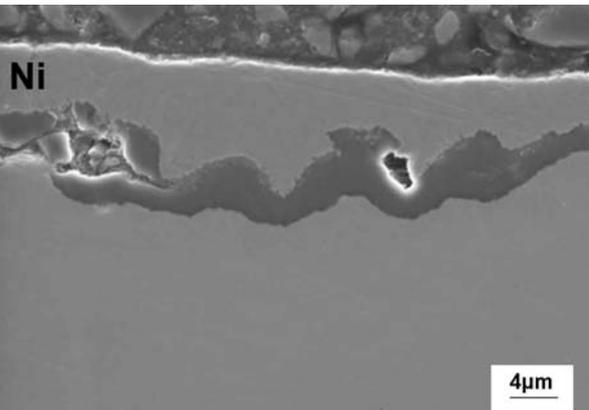
Les images MEB (mode électrons rétrodiffusés), de la surface des systèmes NiCoCrAlYT<sub>a</sub>/IN792 et CN91/CMSX-4, après 1800 cycles de 1h à 1050°C, sont comparées à celles observées après 6 cycles de 300h à 1050°C (**Figure V- 7**). Les zones blanches correspondent aux zones fraîchement écaillées, les images sont analysées avec le logiciel Aphelion afin de déterminer la fraction de surface écaillée.



**Figure V- 7 :** Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) de la surface des systèmes NiCoCrAlYTa/IN792 et CN91/CMSX-4 après 1800 cycles de 1h (a et c) et 6 cycles de 300h (b et d) à 1050°C.

Pour un même système (NiCoCrAlYTa/IN792 ou CN91/CMSX-4) et une même durée d'exposition (1800h), les zones fraîchement écaillées, sont moins nombreuses et plus petites après une oxydation cyclique composée de cycles courts de 1h (1% de la surface de NiCoCrAlYTa/IN792 est écaillée et 0,04% de CN91/CMSX-4) qu'après une oxydation cyclique composée de cycles longs de 300h (5% pour NiCoCrAlYTa/IN792 et 9% pour CN91/CMSX-4).

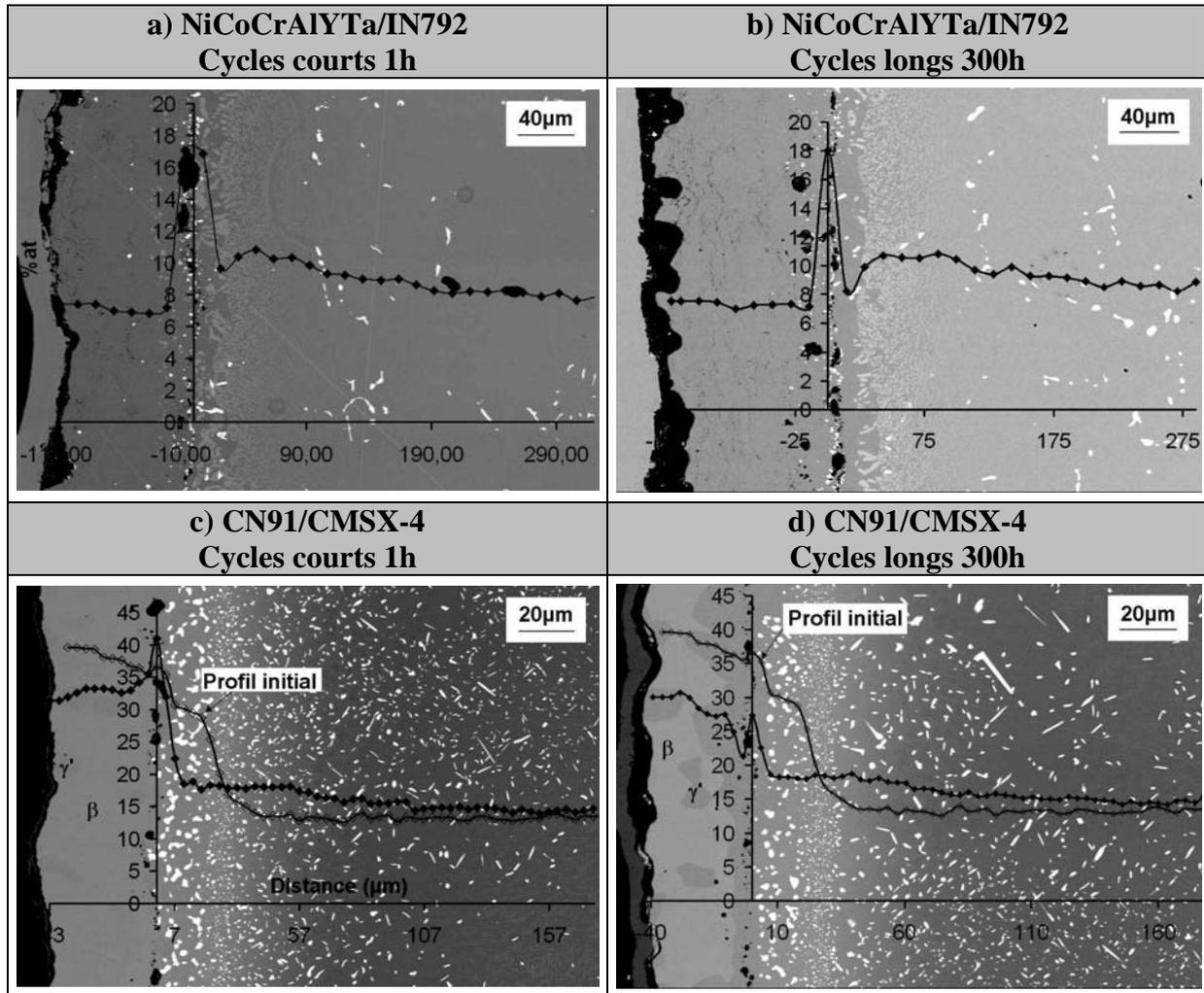
Les couches d'oxyde ont été observées en coupe au MEB, en mode électrons secondaires, les images sont reportées **Figure V- 8**. L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est mesurée à partir de plusieurs images faites sur les deux faces de l'échantillon. La dispersion importante, pour le système NiCoCrAlYTa/IN792, après 1800 cycles de 1h (**Figure V- 8a**) est due au fait qu'une face de l'échantillon est plus oxydée que l'autre.

a) NiCoCrAlYTa/IN792 Cycles courts 1h	b) NiCoCrAlYTa/IN792 Cycles longs 300h
 <p data-bbox="199 324 247 358"><b>Ni</b></p> <p data-bbox="694 683 758 716">4µm</p> <p data-bbox="271 734 710 768"><b>Epaisseur oxyde = (18 ± 17) µm</b></p>	 <p data-bbox="820 324 868 358"><b>Ni</b></p> <p data-bbox="1300 683 1364 716">10µm</p> <p data-bbox="893 734 1332 768"><b>Epaisseur oxyde = (14 ± 5) µm</b></p>
c) CN91/CMSX-4 Cycles courts 1h	d) CN91/CMSX-4 Cycles longs 300h
 <p data-bbox="199 972 247 1005"><b>Ni</b></p> <p data-bbox="694 1240 758 1274">2µm</p> <p data-bbox="263 1292 718 1326"><b>Epaisseur oxyde = (1,8 ± 0,7) µm</b></p>	 <p data-bbox="820 936 868 969"><b>Ni</b></p> <p data-bbox="1300 1240 1364 1274">4µm</p> <p data-bbox="877 1292 1332 1326"><b>Epaisseur oxyde = (3,4 ± 1,1) µm</b></p>

**Figure V- 8 :** Images MEB (mode électrons secondaires) de la couche d'oxyde des systèmes NiCoCrAlYTa/IN792 et CN91/CMSX-4 après 1800 cycles de 1h (a et c) et 6 cycles de 300h (b et d) à 1050°C.

Pour le système NiCoCrAlYTa/IN792 (**Figure V- 8a et b**), les épaisseurs moyennes des couches d'oxyde sont proches, quelle que soit la durée des cycles. La diffraction des rayons X indique que la couche d'oxyde est composée d'environ 40% d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 60% de spinelles du type (Ni,Co)(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, quelle que soit la durée de cycles. Pour le système CN91/CMSX-4, la couche d'oxyde, composée essentiellement d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est plus épaisse après des cycles longs, qu'après des cycles courts. A noter aussi que la couche d'oxyde, formée sur NiCoCrAlYTa/IN792, est plus épaisse que celle formée sur CN91/CMSX-4, et ce quelle que soit la durée du palier. Ceci est dû à la formation de spinelles, qui augmente la vitesse d'oxydation, au-dessus de l'alumine, uniquement sur le système NiCoCrAlYTa/IN792.

Enfin, l'évolution microstructurale des deux systèmes est examinée, ainsi que les profils de concentration en Al (**Figure V- 9**).



**Figure V- 9 :** Microstructures et profils de concentration en Al des systèmes NiCoCrAlYTaN792 et CN91/CMSX-4 après 1800 cycles de 1h (a et c) et 6 cycles de 300h (b et d) à 1050°C.

Initialement, le revêtement NiCoCrAlYTaN, d'une épaisseur de 110 $\mu$ m, était composé de phase  $\gamma$  avec quelques précipités de phases  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Après 1800 cycles de 1h à 1050°C, il est composé d'une zone de 70 $\mu$ m, monophasée  $\gamma$  (7%at. de Al) avec des précipités riches en Ti et Ta puis d'une zone de 30 $\mu$ m composée de phase  $\gamma$  avec quelques particules de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Après 6 cycles de 300h, le revêtement est composé de phase  $\gamma$ , sans aucun précipité de  $\gamma'$ . Les images MEB et les profils de concentration en Al du système NiCoCrAlYTaN792 (**Figure V- 9a et b**) montrent que la fréquence des cycles a un effet limité sur l'évolution microstructurale et la consommation de Al par oxydation et diffusion.

Le système CN91/CMSX-4 était initialement composé d'une zone de 35 $\mu$ m, monophasée  $\beta$ -NiAl enrichie en Pt, puis d'une zone d'interdiffusion de 20 $\mu$ m contenant des précipités de phase  $\mu$ . Après oxydation cyclique, à cause de la consommation en Al par oxydation et diffusion, quelques grains  $\beta$ -NiAl du revêtement se transforment en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. La phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al est en proportion plus importante dans le revêtement ayant subi les cycles longs de 300h (**Figure V- 9c et d**). De plus, la comparaison des profils de concentration en Al, indique que la quantité de Al consommé est plus importante après l'oxydation cyclique « long terme ».

### V.1.3 Application d'un modèle d'écaillage statistique simple « p-k<sub>p</sub> » [1]

Le modèle p-k<sub>p</sub> a été utilisé pour ajuster les courbes de prise de masse obtenues après oxydations cycliques « court terme » (1h) et « long terme » (300h). Dans ce modèle, le pouvoir protecteur de la couche d'oxyde est quantifié à travers deux paramètres. Le premier est la probabilité d'écaillage p et le second est la constante de vitesse parabolique apparente k<sub>p</sub> donnée par l'expression  $\frac{\Delta m}{s} = \sqrt{k_p \cdot t}$ . Les hypothèses du modèle p-k<sub>p</sub> sont les suivantes :

- ◆ La probabilité d'écaillage p est constante. Ainsi p ne varie pas avec l'épaisseur de la couche d'oxyde et la nature des oxydes formés, au cours d'une même expérimentation d'oxydation cyclique ;
- ◆ Lorsqu'il y a écaillage, il apparaît à l'interface métal/oxyde, à la fin de chaque cycle, entre deux paliers à haute température (refroidissement et/ou chauffage) ;
- ◆ Une proportion « p » de surface s'écaille à chaque cycle ;
- ◆ La croissance locale de l'oxyde est parabolique et k<sub>p</sub> reste constant. Ainsi, l'oxydation transitoire est négligée (l'oxydation pendant la montée en température et le refroidissement est négligeable face à l'oxydation pendant le maintien à haute température et la croissance d'oxydes transitoires est aussi négligée).

Le modèle peut être schématisé ainsi (**Figure V- 10**) :

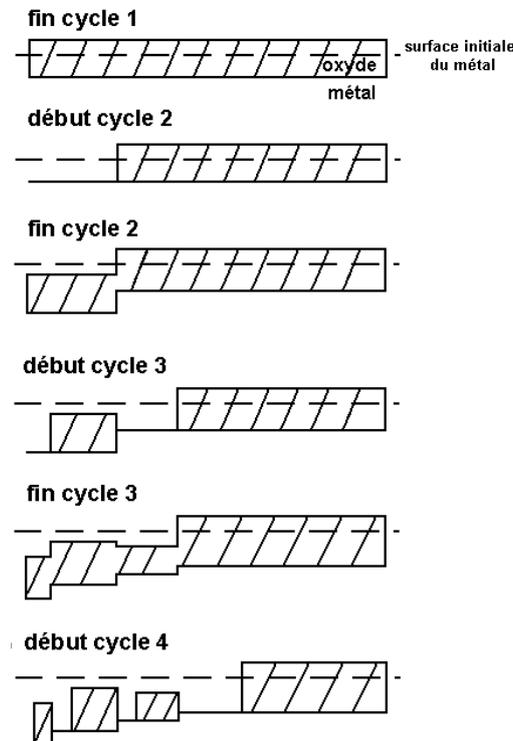


Figure V- 10 : Schéma du modèle p-k<sub>p</sub> pour p = 0,25. D'après [3].

Malgré des hypothèses aussi fortes, il est possible d'ajuster correctement les courbes de gain de masse (**Figure V- 11** et **Figure V- 12**). Ainsi, chaque résultat d'expérience d'oxydation cyclique peut être quantifié par deux nombres «  $p$  » et «  $k_p$  », représentant la **cinétique d'oxydation cyclique**.

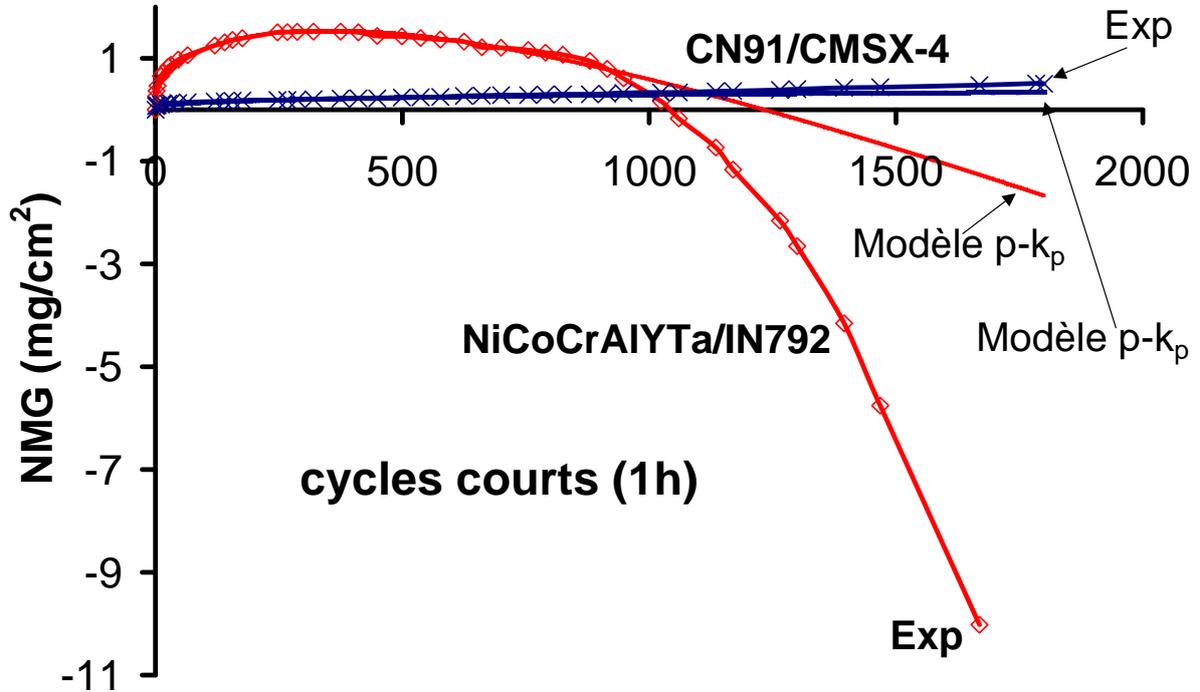


Figure V- 11 : Ajustement des courbes expérimentales cycles courts, des systèmes NiCoCrAlYTa/IN792 et CN91/CMSX-4, avec le modèle  $p-k_p$ .

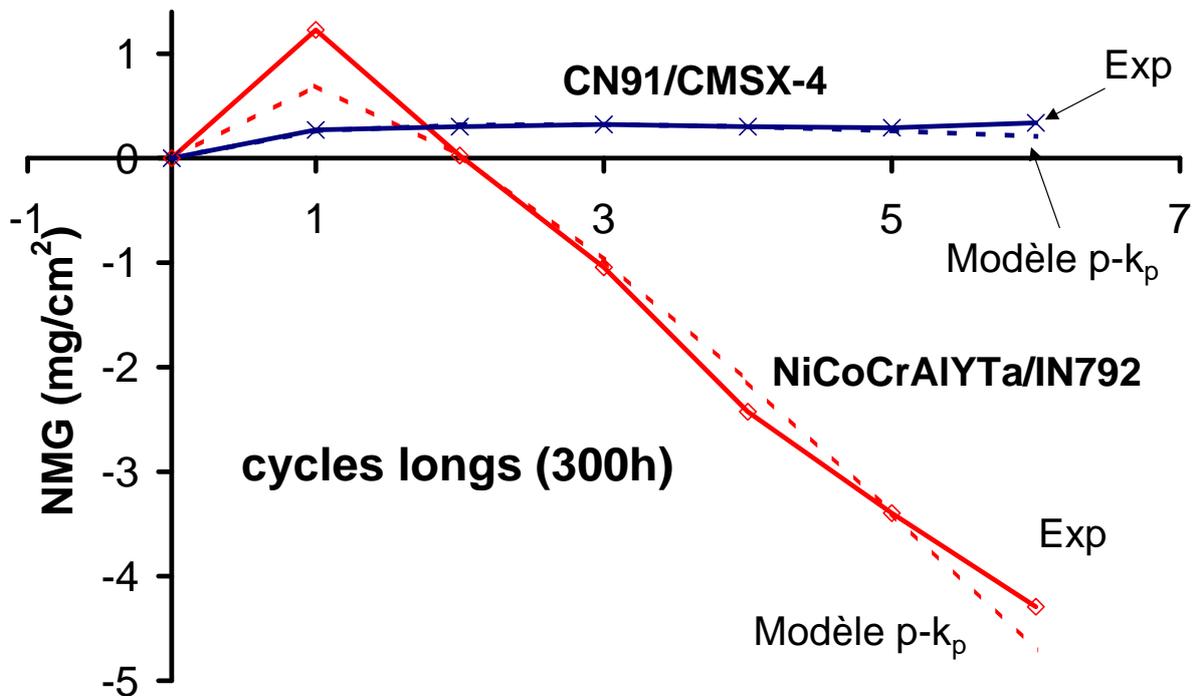


Figure V- 12 : Ajustement des courbes expérimentales cycles longs, des systèmes NiCoCrAlYTa/IN792 et CN91/CMSX-4, avec le modèle  $p-k_p$ .

Après 1000 cycles de 1h (**Figure V- 11**), une déviation est observée entre la courbe expérimentale du système NiCoCrAlYTa/IN792 et la courbe ajustée par le modèle. Comme le montre l'image MEB (**Figure V- 13**), cette déviation est attribuée à une perte de masse locale sur la tranche de l'échantillon, à l'endroit où le revêtement était initialement moins épais (cf. Chapitre II). Sans cette forte perte de masse, due à la faible épaisseur du revêtement à cet endroit, la courbe expérimentale serait proche de la courbe calculée par le modèle  $p-k_p$ .



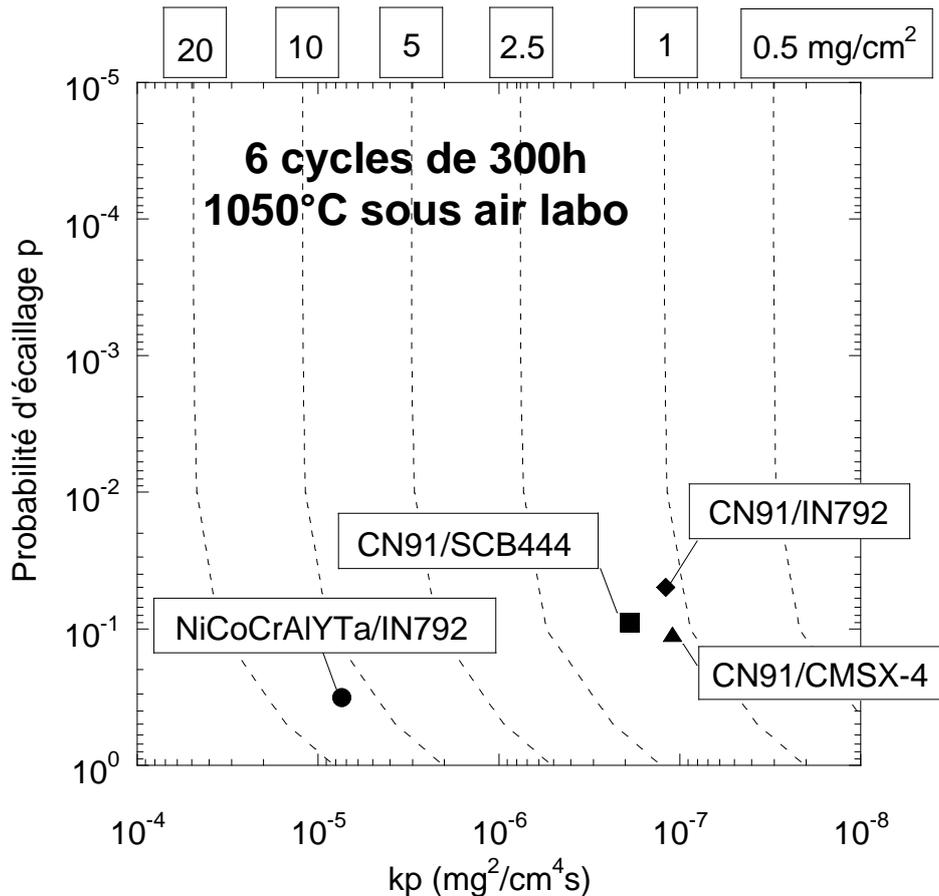
**Figure V- 13** : Image MEB montrant l'écaillage localisé sur la tranche de l'échantillon NiCoCrAlYTa/IN792, après 1800 cycles de 1h à 1050°C, sous flux d'air synthétique.

Une légère déviation est aussi observée après 800 cycles de 1h pour le système CN91/CMSX-4. Cette déviation est due à l'accélération de la prise de masse expérimentale, qui apparaît lorsque la fissure, formée à la soudure de la tige (**Figure V- 6**), s'oxyde.

En ajustant les courbes théoriques sur les courbes expérimentales, avant ces déviations, il est possible de déterminer les paramètres calculés par le modèle. Parmi ces paramètres, nous nous intéresserons plus particulièrement à la constante de vitesse parabolique apparente  $k_p$ , la probabilité d'écaillage  $p$ , mais aussi l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde  $e_{oxyde}$  et la quantité de Al consommé par oxydation, après 1800 cycles de 1h et 6 cycles de 300h. Ces données, calculées grâce au modèle, sont reportées (**Tableau V- 1**) et comparées aux données préalablement fournies par les résultats expérimentaux (fraction de surface écaillée et épaisseur de la couche d'oxyde). La constante de vitesse apparente  $k_p^{app}$  est aussi calculée

avec l'expression  $k_p^{app} = \frac{\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2}{t}$  avec la valeur de  $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$  prise à  $t = 300h$  sur les courbes de prise de masse de ATG extrapolées en utilisant l'expression  $t = a + b\frac{\Delta m}{S} + c\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2$  (Annexe 1).





**Figure V- 15 :** Carte de performance «  $p-k_p$  » avec lignes de consommation en Al, après 6 cycles de 300h à 1050°C sous air laboratoire.

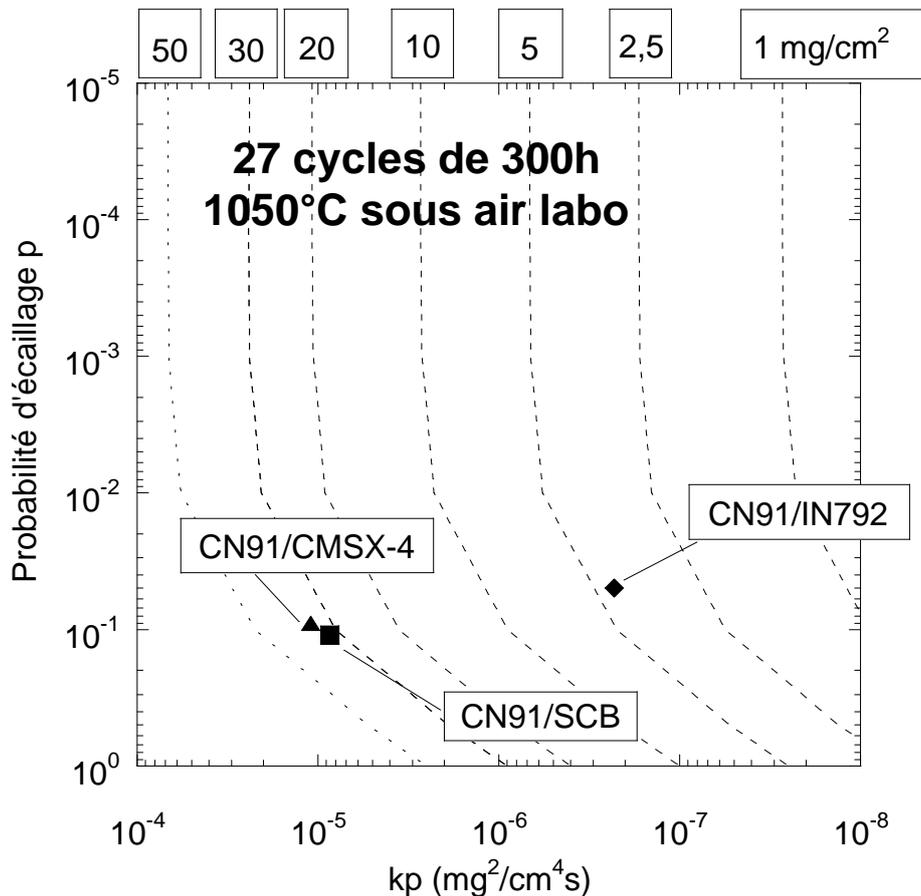
Chaque carte permet de classer les systèmes étudiés, en fonction de leur performance, pour un essai d'oxydation cyclique donné. Pour les cycles longs de 300h (**Figure V- 15**), pour une valeur constante de  $k_p$ , la durée de vie n'augmente pas (c'est à dire la consommation en Al ne diminue pas) quand  $p$  diminue alors que la consommation en Al est très sensible à l'étendue de l'écaillage ( $p$ ) pour les cycles de 1h (**Figure V- 14**).

## V.1.4 Discussion

### V.1.4.1 Classification des systèmes

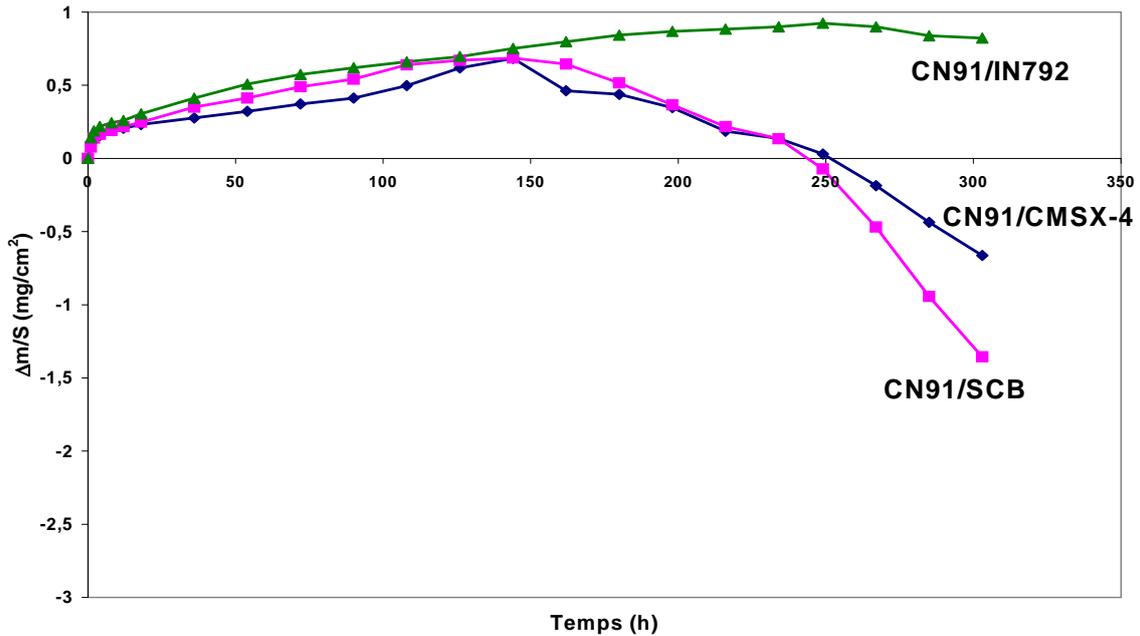
D'après les cartes de performances (**Figure V- 14**, **Figure V- 15**), le revêtement CN91 a une meilleure résistance à l'oxydation cyclique que le revêtement NiCoCrAlYTaN91, avec une consommation en Al dix fois plus faible quelle que soit la durée de cycles. La mauvaise performance du revêtement NiCoCrAlYTaN91 est principalement due à sa cinétique d'oxydation rapide ( $k_p$  important). De plus, les mesures de rugosité (*cf.* Chapitre II) ont montré que le revêtement NiCoCrAlYTaN91 est 5 fois plus rugueux que le revêtement CN91. Or, il a été montré [5] que plus la surface d'un échantillon est rugueuse, plus le gain de masse total (oxyde adhérent et écailles) est grand et plus la quantité d'oxyde écaillé augmente. Comme CN91 est le système le plus résistant à l'oxydation cyclique, une exposition de 1800h (1800 cycles de 1h ou 6 cycles de 300h), n'était peut être pas suffisante pour observer un effet de la fréquence

des cycles sur les résultats de thermogravimétrie. Ces cartes de performances mettent aussi en évidence l'effet du substrat traité au Chapitre III. Après 1800h d'oxydation cyclique, le revêtement CN91 semble meilleur lorsqu'il est déposé sur IN792 et CMSX-4 que lorsqu'il est déposé sur SCB, mais un traitement de 1800h n'est pas suffisamment discriminant pour les classer avec certitude. Le modèle  $p-k_p$  peut donc être appliqué aux courbes présentées au Chapitre III, correspondant aux mêmes systèmes mais après 27 cycles de 300h (**Figure III-34**) et les valeurs de  $p$  et  $k_p$ , ainsi calculées, peuvent être reportées sur une carte de performances (**Figure V-16**).



**Figure V-16** : Carte de performances «  $p-k_p$  » avec lignes de consommation en Al, après 27 cycles de 300h à 1050°C sous air laboratoire.

Après 27 cycles de 300h, le système CN91/IN792 se détache nettement des deux autres systèmes, mettant une fois de plus en évidence, l'effet du substrat sur la résistance en oxydation cyclique des revêtements aluminieux modifiés au Pt (dans ce cas, CN91). Des essais d'oxydation cyclique avec des cycles courts de 1h, effectués à 1150°C confirment aussi ce classement (**Figure V-17**).



**Figure V- 17 :** Courbes de prise de masse des systèmes CN91/CMSX-4, CN91/SCB et CN91/IN792, après 300 cycles de 1h à 1150°C sous flux d'air synthétique. Mise en évidence de l'effet du substrat.

#### V.1.4.2 Discussion au sujet du modèle p-kp

Dans le modèle p- $k_p$ , le paramètre cinétique  $k_p$  est considéré constant durant toute la durée de l'essai. Cela signifie que l'oxydation transitoire n'est pas prise en compte. Cependant, durant les premiers cycles, l'oxydation transitoire est prépondérante ainsi qu'au cours de la formation d'une nouvelle couche d'oxyde sur les zones fraîchement écaillées. Lorsqu'on applique le modèle sur les courbes avec les cycles longs, cette hypothèse n'est pas si mauvaise puisque après 300h, le régime stationnaire est atteint et le régime transitoire ne représente que 3% de la durée de l'essai. Mais pour les cycles courts, le régime stationnaire n'est pas atteint à chaque cycle de 1h, surtout au cours du premier cycle. Donc pour ajuster correctement les courbes expérimentales avec des cycles de 1h, il est nécessaire d'imposer la valeur expérimentale comme première valeur  $\Delta NMG$  calculée. La probabilité d'écaillage  $p$  est aussi considérée constante. Ainsi dans ce modèle, l'écaillage ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde, et n'évolue pas en fonction de la nature des oxydes formés. Malgré ces hypothèses, les courbes expérimentales (**Figure V- 11**, **Figure V- 12**) sont correctement ajustées par le modèle et comme le montre le **Tableau V- 1**, les données calculées par celui-ci ( $p$ ,  $k_p$ , épaisseur oxyde, Al consommé) sont en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement (fraction de surface écaillée excepté sur NiCoCrAlYTa,  $k_p$ , épaisseur oxyde, profil de concentration en Al). Ceci est dû au fait que, pour les systèmes étudiés, l'épaisseur de couche d'oxyde reste constante pendant le régime linéaire de perte de masse. Cependant, un tel modèle ne permet pas d'ajuster correctement les courbes reportées au Chapitre III, correspondant aux prises de masse des systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB après 35 et 50 cycles de 300h (**Figure III-32** et **Figure III-33**). En effet, les changements de pente, attribués à la formation d'autres oxydes que  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ne peuvent pas être reproduits avec le modèle p- $k_p$ . Dans ce cas, l'utilisation d'une simulation Monte-Carlo, où la probabilité d'écaillage  $p$  dépend de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde et de l'épaisseur d'oxyde des cellules voisines, doit être envisagée. Un modèle Monte-Carlo a déjà été développé en 1D par

Lowell *et al.* [6] puis repris par Monceau [7] et un modèle 2D a été élaboré par Strehl [8] et Sureau [9].

Le modèle p-k<sub>p</sub> est donc un modèle simple, avec des hypothèses fortes. Il est suffisant pour modéliser la plupart des cinétiques d'oxydation cyclique et permet de classer les systèmes revêtement/superalliage à l'aide de cartes de performances indiquant la quantité d'aluminium consommée. Mais des essais d'oxydation cyclique prolongés, au cours desquels d'autres oxydes que l'alumine se forment, ne peuvent pas être correctement modélisés avec un tel modèle. Dans ce cas, une simulation Monte-Carlo doit être employée. Afin d'améliorer les modèles d'oxydation/écaillage, un autre type d'essai avait été envisagé. Il s'agissait d'alterner des oxydations cycliques (cycles de 300h) et des essais de thermogravimétrie (ATG). Ces essais auraient permis de déterminer la cinétique d'oxydation des systèmes à différents moments de l'essai d'oxydation cyclique et donc en fonction de la microstructure du revêtement et de la fraction de surface écaillée. Malheureusement ces essais ont été abandonnés puisque les problèmes d'élaboration rencontrés, auraient faussé les cinétiques d'oxydation après une exposition prolongée.

#### V.1.4.3 Pour une même durée d'exposition, quelle fréquence de cycle est-elle la plus endommageante ?

La formation d'une couche d'oxyde protectrice est assurée par une teneur suffisante en Al sous la couche d'oxyde. Dans le cas où la diffusion dans le revêtement est suffisamment rapide, le paramètre pertinent pour la modélisation est la quantité de Al restante dans le système (modèle du réservoir développé pour les FeCrAl). La perte de Al, dans le revêtement, est due à la succession d'écaillage/oxydation et à la diffusion de Al vers le superalliage. Pour une même durée de maintien à haute température (dans notre cas 1800h), la fréquence des cycles ne doit pas avoir d'effet sur la quantité de Al perdue par diffusion, mais si la fréquence des cycles a un effet sur l'écaillage, elle doit affecter la perte de Al par écaillage/oxydation. Les observations microstructurales et les profils de concentration en Al, réalisés sur le système CN91/CMSX-4 (**Figure V- 9c et d**) vont dans ce sens puisque la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, formée à cause de la perte de Al dans le revêtement, est en proportion plus importante après 6 cycles de 300h qu'après 1800 cycles de 1h. Cela suggère que pour une même durée d'exposition à haute température, la consommation de Al est plus importante après des cycles longs. De plus, la comparaison des profils de concentration en Al, avant et après oxydation, indique que la quantité de Al perdue par diffusion (différence d'aire sous la courbe depuis la zone d'interdiffusion jusqu'au cœur du superalliage) est identique quelle que soit la fréquence de cycles. Mais la quantité de Al perdue par oxydation (différence d'aire sous la courbe depuis la surface jusqu'à la zone d'interdiffusion) est plus grande après 6 cycles de 300h qu'après 1800 cycles de 1h. Le modèle p-k<sub>p</sub> indique aussi que la quantité de Al perdue par écaillage/oxydation, après des cycles longs, est deux fois plus élevée qu'après des cycles courts (**Tableau V- 1, Figure V- 14, Figure V- 15**). La couche d'oxyde formée après un cycle de 300h est plus épaisse qu'après un cycle de 1h, les contraintes d'origine thermique devraient donc être plus élevées après un cycle de 300h, provoquant un écaillage plus important et une croissance d'oxyde plus rapide. Le k<sub>p</sub>, calculé à partir du modèle p-k<sub>p</sub>, reflète une cinétique d'oxydation plus rapide pour les cycles longs. La valeur du paramètre p, qui correspond à la probabilité d'écaillage après chaque cycle, indique qu'après 300 cycles de 1h, seulement 3% (300×0,01%) de la surface est écaillée, ce qui est petit comparé aux 11% écaillés après 1 cycle de 300h. Donc pour le système CN91/CMSX-4, 6 cycles de 300h sont plus endommageants que 1800 cycles de 1h. Pour ce système, les courbes de prise de masse sont proches parce que pendant un cycle de 300h, la perte de masse due à l'écaillage est compensée par la croissance rapide de l'oxyde. L'effet de la fréquence des cycles devrait être

déecté sur les courbes de prise de masse après une exposition plus longue. Ces résultats concordent avec ceux de Pint [10] qui montrent qu'à 1100°C l'écaillage sur un aluminium modifié au Pt augmente quand la fréquence de cycles diminue, c'est à dire quand la durée du palier augmente. Pour le revêtement NiCoCrAlYTa, les courbes de prise de masse (**Figure V-5**) semblent indiquer une forte influence de la fréquence des cycles. Mais les observations microstructurales (épaisseur de couche d'oxyde, transformations de phases et profils de concentration en Al) sont identiques pour les cycles de 300h et de 1h (**Figure V- 8a et b**, **Figure V- 9a et b**). Le modèle  $p-k_p$ , appliqué aux courbes de prise de masse, avant la déviation des courbes due à l'élaboration du revêtement, confirme le faible effet de la fréquence des cycles (**Tableau V- 1**, **Figure V- 14**, **Figure V- 15**). Donc, l'effet de la fréquence des cycles, révélé par les courbes de prise de masse, est certainement dû à la perte de masse locale sur la tranche de l'échantillon après 1000 cycles de 1h.

Le fait que les cycles de 300h soient plus endommageants que les cycles de 1h justifie l'utilisation des essais cycliques « long terme » pour estimer la détérioration des systèmes et discuter des critères de durée de vie.

#### V.1.4.4 Effet de la vapeur d'eau

Les essais d'oxydation cyclique « long terme » sont donc plus endommageants, pour CN91/CMSX-4, que les essais « court terme ». Cependant, les essais « court terme » sont effectués avec un flux d'air synthétique alors que les essais « long terme » sont effectués sous air du laboratoire dont la teneur en vapeur d'eau n'est pas contrôlée. Or, des études ont montré que, la vapeur d'eau semble avoir un effet significatif sur leur comportement en oxydation cyclique et notamment sur l'adhésion de la couche d'oxyde [11, 12], même si elle n'a pas d'effet majeur sur l'oxydation isotherme d'alliages ou revêtements aluminiformes [13], excepté sur le régime transitoire. Des essais d'oxydation cyclique « court terme », ont été effectués à 1050°C sous flux d'air humidifié (5% volumique). Le dispositif utilisé a été décrit au Chapitre II. Les courbes de prise de masse obtenues peuvent alors être comparées aux courbes obtenues sous flux d'air synthétique (**Figure V- 18**, **Figure V- 19**, **Figure V- 20**, **Figure V- 21**) et l'effet de la vapeur d'eau peut alors être caractérisé.

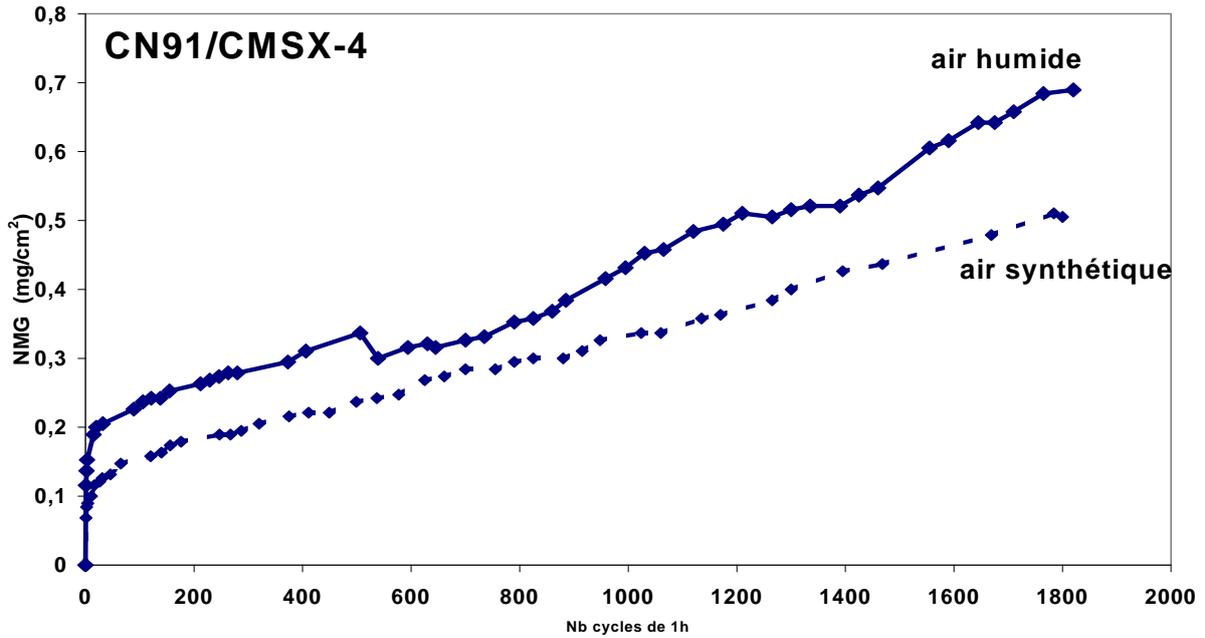


Figure V- 18 : Courbes de prise de masse du système CN91/CMSX-4 après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous flux d'air synthétique et d'air humide.

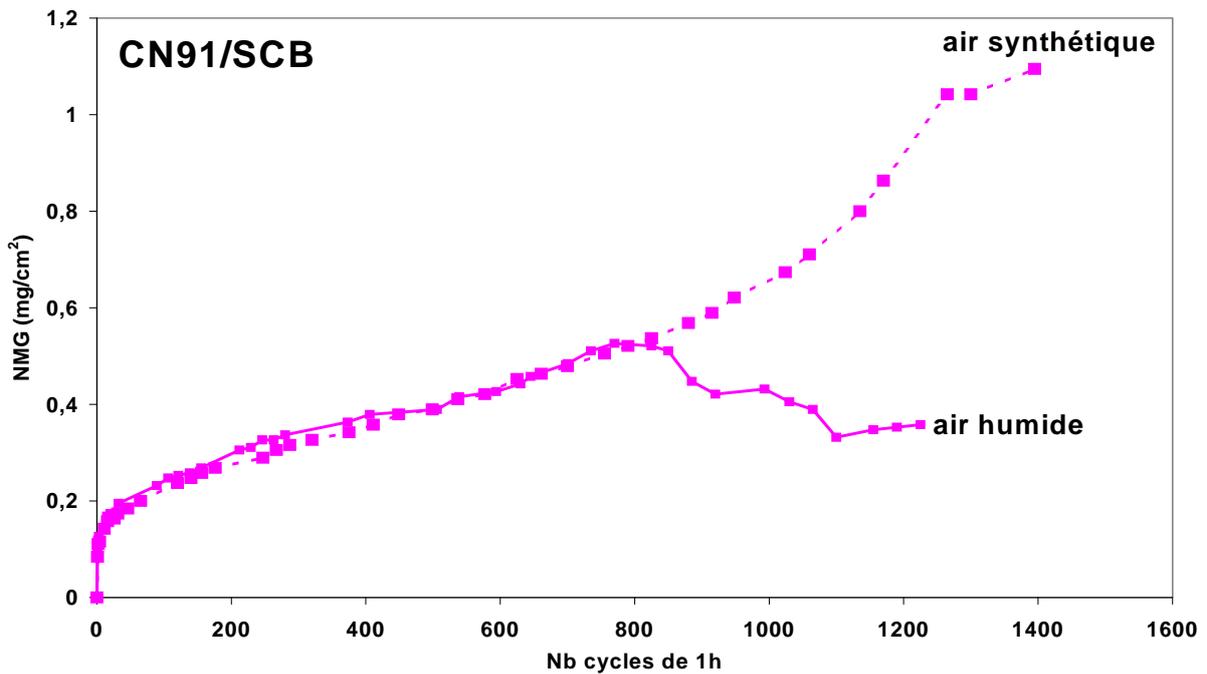
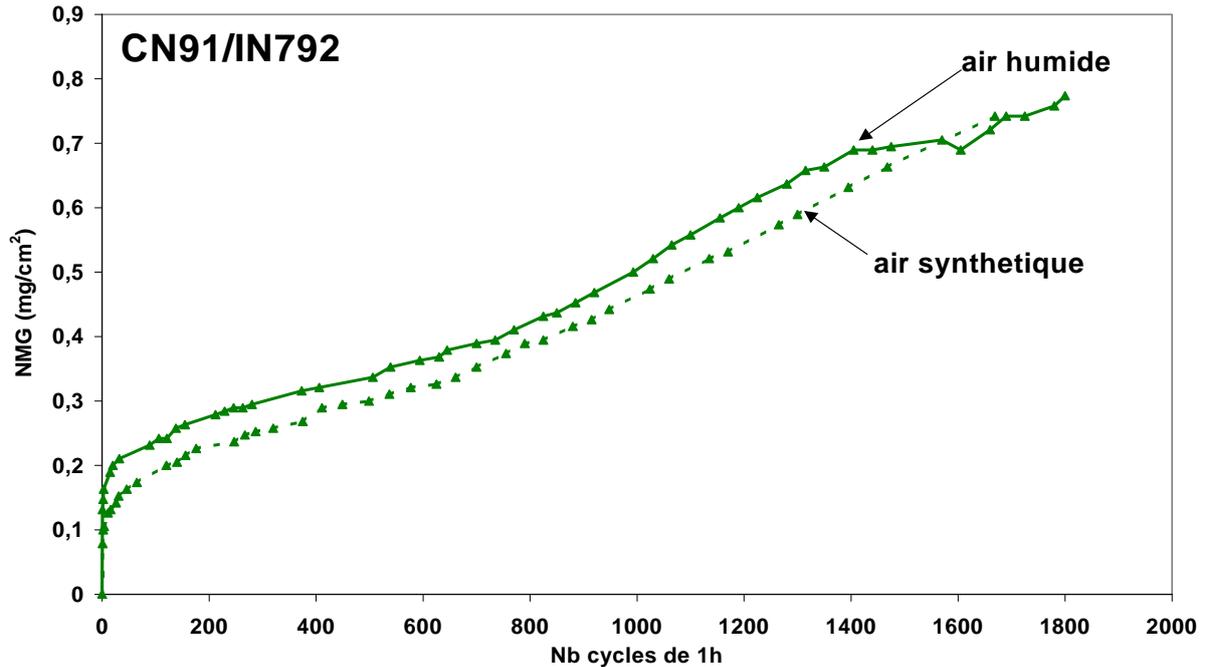


Figure V- 19 : Courbes de prise de masse du système CN91/SCB après 1400 cycles de 1h à 1050°C sous flux d'air synthétique et d'air humide.



**Figure V- 20 :** Courbes de prise de masse du système CN91/IN792 après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous flux d'air synthétique et d'air humide.

La principale différence observée pour le revêtement CN91, sur les courbes de prise de masse, est que le régime transitoire est plus rapide sous air humide que sous air synthétique, pour tous les systèmes, excepté CN91/SCB. Cela signifie que la formation d'oxydes transitoires est plus importante sous air humide mais la vapeur d'eau ne semble pas augmenter l'écaillage de la couche d'oxyde. Selon plusieurs études [12, 14], la vapeur d'eau augmente l'écaillage de systèmes dont la résistance en oxydation cyclique sous air sec est faible. Autrement dit, quand la fissuration et l'écaillage de la couche d'oxyde sont observés sous air sec, la vapeur d'eau accroît la dégradation. Mais lorsque la couche d'oxyde est très adhérente sous air sec, la vapeur d'eau ne semble pas avoir d'effet sur son écaillage. C'est le cas des systèmes étudiés, dont la couche d'oxyde est relativement bien adhérente lors d'essais d'oxydation cyclique « court terme » sous air synthétique (**Figure V- 2**, **Figure V- 3**, **Figure V- 4**). Cependant, il faut noter que les courbes de prise de masse pour les trois systèmes, sont moins « régulières » sous air humide que sous air synthétique. Ces chutes de masse soudaines (après 500 cycles pour CN91/CMSX-4, après 800 cycles pour CN91/SCB et après 1400 cycles pour CN91/IN792), peuvent être liées à des écaillages (même minimes), les systèmes semblent donc s'écailler légèrement plus sous air humide. Cet effet limité de la vapeur d'eau est intrinsèque et n'est pas dû à la condensation sur les échantillons, puisque la zone « froide » est maintenue à une température supérieure à 35°C (température du bain thermostaté).

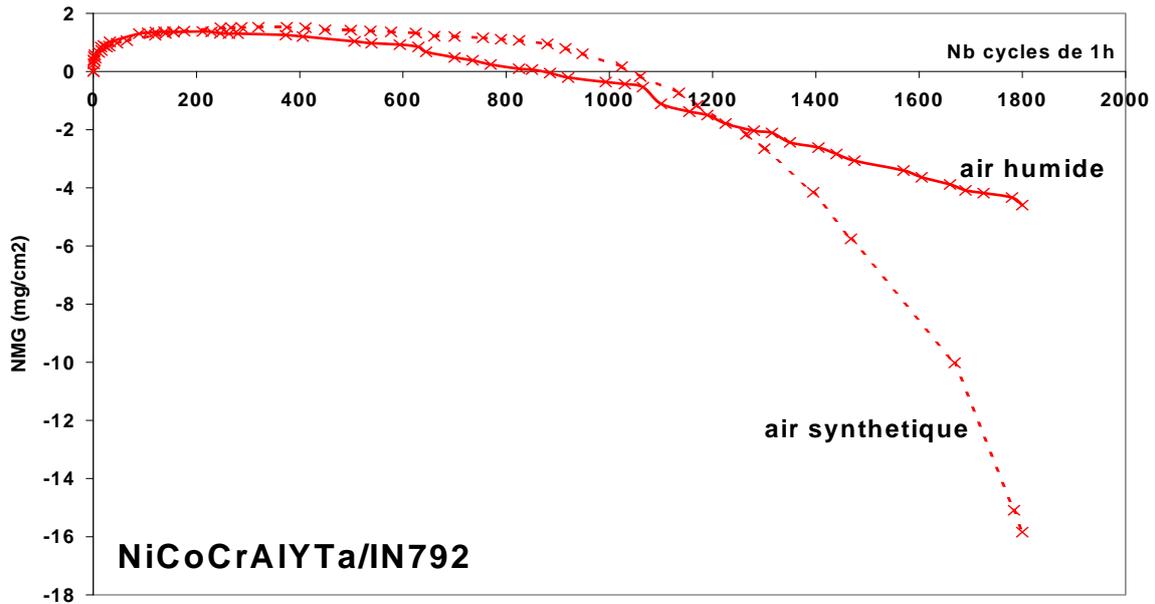


Figure V- 21 : Courbes de prise de masse du système NiCoCrAlYTa/IN792 après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous flux d'air synthétique et d'air humide.

Pour le système NiCoCrAlYTa/IN792, la séparation des deux courbes est due principalement à la perte de masse importante de l'échantillon oxydé sous air synthétique, à partir de 1000 cycles. Nous l'avons déjà vu, cette perte de masse est due à un écaillage localisé sur la tranche de l'échantillon. Un tel comportement n'est pas observé sur l'échantillon oxydé sous air humide car l'épaisseur initiale du revêtement sur la tranche est plus élevée. Sans cette perte de masse rapide, les deux courbes seraient certainement plus proches.

La nature des oxydes formés a été déterminée par diffraction des rayons X, à la fin des deux essais (Figure V- 22, Figure V- 23, Figure V- 24, Figure V- 26).

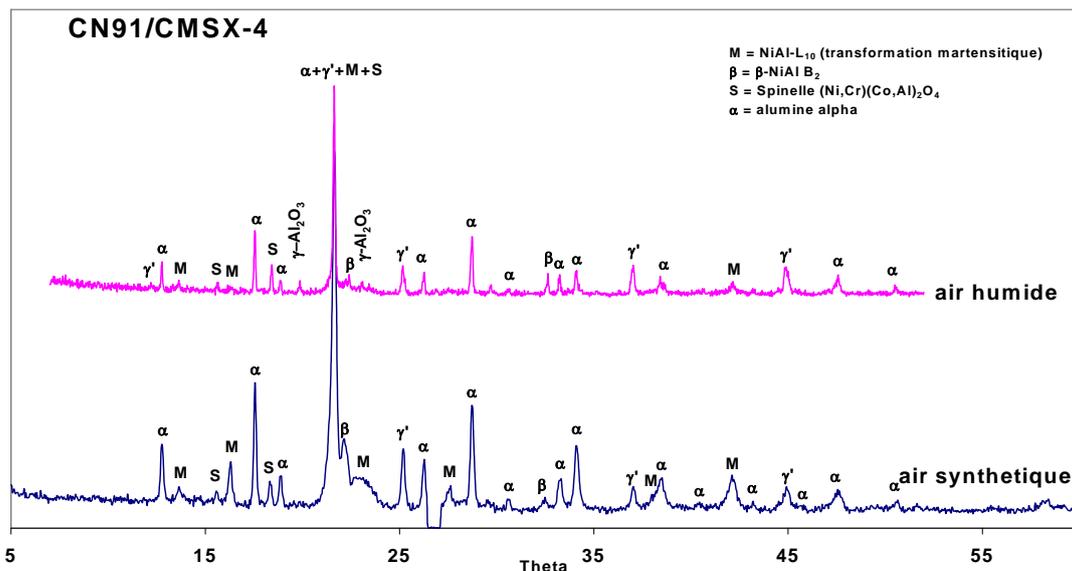


Figure V- 22 : Diagrammes DRX sur CN91/CMSX-4, après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous air humide et air synthétique.

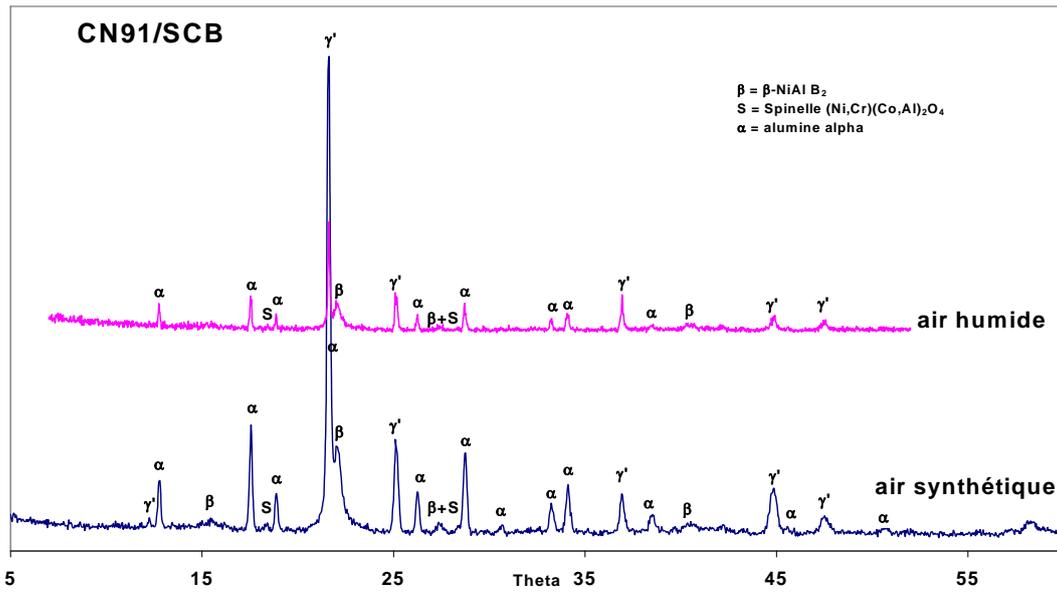


Figure V- 23 : Diagrammes DRX sur CN91/SCB, après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous air humide et air synthétique.

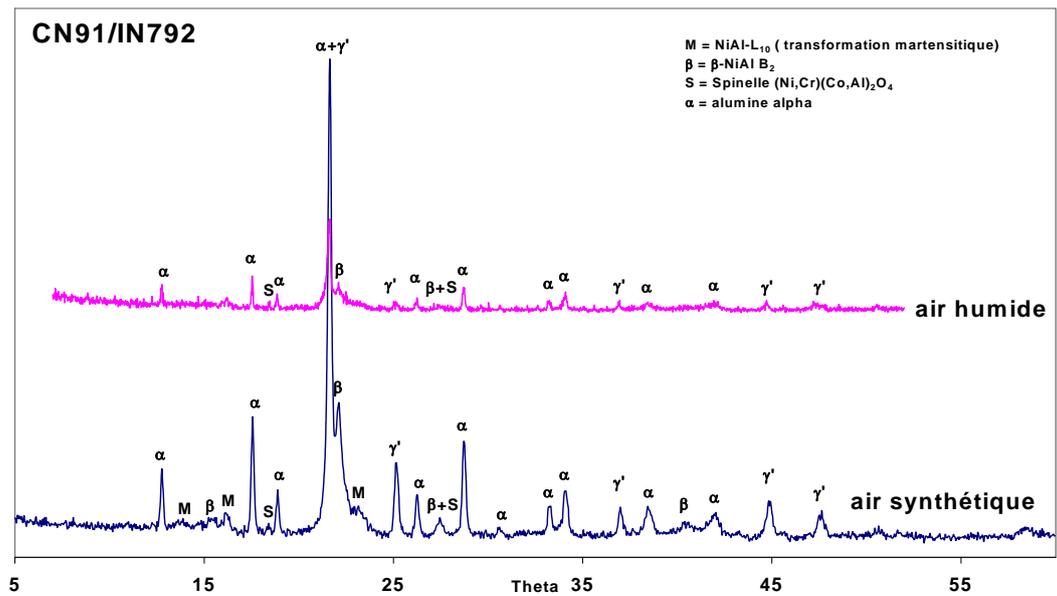


Figure V- 24 : Diagrammes DRX sur CN91/IN792, après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous air humide et air synthétique.

Pour le revêtement CN91, les oxydes formés sous air synthétique sont identiques aux oxydes formés sous air humide, quel que soit le superalliage sur lequel il est déposé. On peut toutefois remarquer la présence de l'oxyde transitoire  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur CN91/CMSX-4 après 1800 cycles de 1h, sous air humide, confirmant la formation importante d'oxydes transitoires sous air humide. Il faut aussi noter, l'identification par DRX (principalement sur CN91/CMSX-4), de la phase L1<sub>0</sub>-NiAl issue de la transformation martensitique de la phase  $\beta$ -NiAl. Cette transformation est confirmée par l'observation au microscope optique de l'échantillon, après une attaque avec HCl/HNO<sub>3</sub> (5:1), révélant la structure martensitique (**Figure V- 25**). Cette transformation martensitique est souvent observée sur des alliages ou revêtements NiAl ayant

une teneur en Al inférieure à un seuil critique (~37%at) et lorsque le refroidissement est suffisamment rapide après une exposition supérieure à 1000°C [15-17].

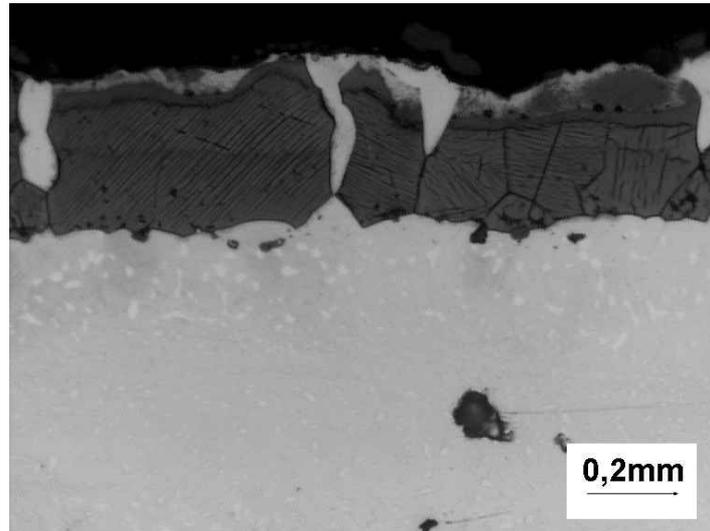


Figure V- 25 : Observation au microscope optique de CN91/CMSX-4 après 1800 cycles de 1h à 1050°C, sous air synthétique. Attaque HCl/HNO<sub>3</sub> révélant la structure martensitique.

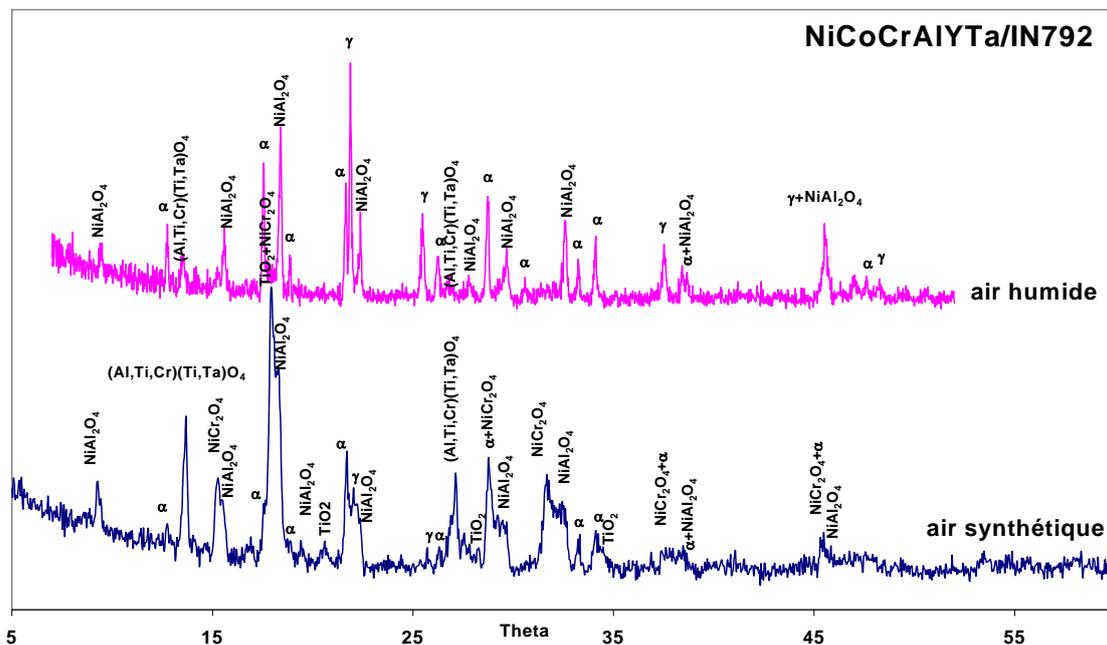


Figure V- 26 : Diagrammes DRX sur NiCoCrAlYTa/IN792, après 1800 cycles de 1h à 1050°C sous air humide et air synthétique.

Deux types de spinelles (NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) sont formés sur NiCoCrAlYTa/IN792 oxydé sous air synthétique, alors que sous air humide, seul NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est détecté. Le spinelle contenant du Cr n'est donc pas formé sous air humide. Des études ont montré que l'oxydation d'alliages Fe-Cr ou Fe-Cr-Ni, en présence de vapeur d'eau, conduit à la formation d'oxyhydroxydes de Cr volatiles, probablement CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> (g) [18]. Le chrome, présent dans le revêtement NiCoCrAlYTa, forme peut-être ce type d'oxyde lorsqu'il est oxydé sous un flux d'air humide, empêchant ainsi la formation de spinelles riches en Cr.

La vapeur d'eau a donc un effet limité sur la résistance à l'oxydation cyclique du système CN91/CMSX-4, dont le comportement en oxydation sous air sec est bon, avec une bonne adhérence de la couche d'oxyde. L'effet de la fréquence des cycles, observé sur les systèmes CN91/CMSX-4, CN91/SCB et CN91/IN792 est bien réel et non provoqué par la présence de vapeur d'eau dans l'air du laboratoire. De plus, les essais sous air humide ont été réalisés avec 5% d'humidité relative. Or, si pour les essais sous air du laboratoire, on admet que l'humidité relative de la pièce à 20°C peut être au maximum de 100%, à 1050°C il ne reste plus que 3% d'humidité relative.

## V.2 Evolution du système RT22/CMSX-4

La modélisation numérique de la diffusion peut être développée, améliorée et validée grâce à la caractérisation des évolutions microstructurales et chimiques (profils de concentration) des systèmes. Le Chapitre III était consacré à l'étude de la détérioration par oxydation et interdiffusion des systèmes RT22/superalliage. Ici, nous nous limiterons à l'étude du système RT22/CMSX-4, puisqu'il s'agit d'un système utilisé en service par les industriels. L'évolution microstructurale de ce système peut être résumée ainsi (**Figure V- 27**) :

- ◆ **A et B** : formation d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un oxyde type rutile (Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O<sub>4</sub> due à la présence en surface d'une phase riche en Ti et Ta. La teneur en Al sous la couche d'oxyde est supérieure à 36%at. ;
- ◆ **C** : fissuration et éventuellement écaillage des zones où l'oxyde type rutile s'est formé ;
- ◆ **D** : consommation de Al dans le revêtement par oxydation/écaillage et diffusion vers le substrat, présence de nombreux précipités de phase  $\mu$  ;
- ◆ **D** : transformation (dispersée) de  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, près de la surface, dans la zone d'interdiffusion (ZI) et dans la zone médiane. Epaissement de la zone d'interdiffusion et apparition de précipités de phases TCP dans le superalliage, sous la zone d'interdiffusion ;
- ◆ **D** : formation de pores dans la zone d'interdiffusion et à l'interface métal/oxyde à cause du changement de volume lié à la transformation de grains dispersés de  $\beta$  en  $\gamma'$ .
- ◆ **E** : écaillage au niveau des pores ;
- ◆ **F** : formation de spinelles et oxyde type rutile (teneur en Al sous couche d'oxyde comprise entre 22 et 36%at.), consommation accélérée de Al. Poursuite de la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$  et de l'épaississement de la zone d'interdiffusion ;
- ◆ **G** : écaillage près des pores ;
- ◆ **H** : poursuite de la croissance de spinelles et oxydes types rutile, consommation accélérée de Al. Transformation totale de  $\beta$  en  $\gamma'$  ;
- ◆ **I** : Ecaillage près des pores ;
- ◆ **J** : Croissance de spinelles, transformation de  $\gamma'$  en  $\gamma$  et formation d'îlots de NiO (teneur en Al sous couche d'oxyde <7%at.). Formation de nitrures de Ti, dissolution des précipités de phase  $\mu$ .

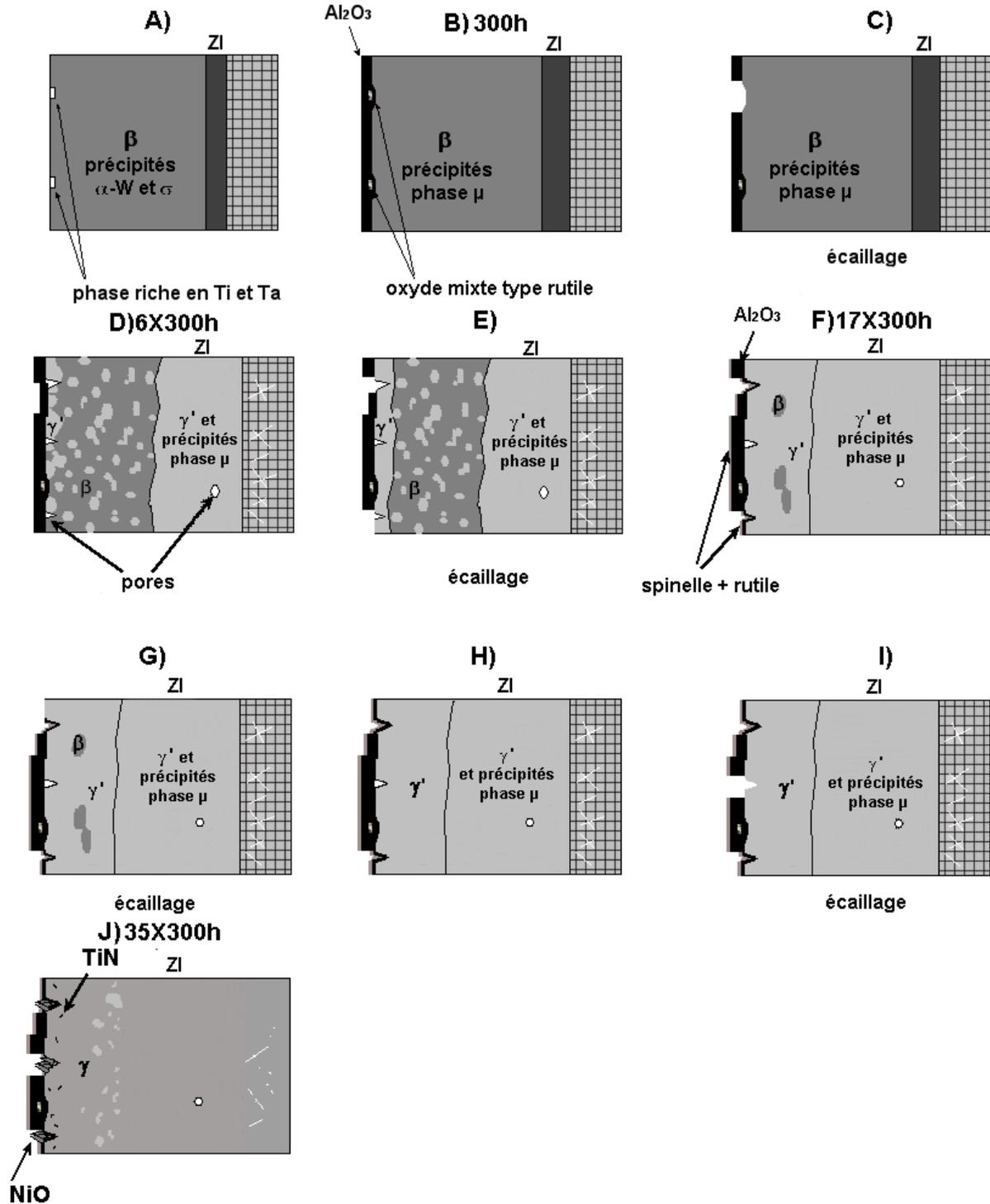


Figure V- 27 : Evolution du système RT22/CMSX-4 pendant une oxydation cyclique « long terme » à 1050°C.

L'oxydation/écaillage et l'interdiffusion de RT22/CMSX-4 provoquent donc :

- ◆ Les transformations de phases :  $\beta \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$
- ◆ La croissance ou la dissolution des précipités dans la zone d'interdiffusion ;
- ◆ Le déplacement des interfaces (consommation du métal et épaissement de la zone d'interdiffusion).

Tous ces points devront donc être considérés dans l'élaboration du modèle d'oxydation/diffusion.

### V.3 Données pour le développement du modèle de diffusion.

Des profils de concentration ont été mesurés, selon la méthode décrite au Chapitre II, afin de guider l'élaboration du modèle de diffusion et de le valider. L'étude de l'évolution microstructurale permettra d'améliorer cette modélisation. Plusieurs modèles numériques ont été développés et testés par Dominique Poquillon avec le code éléments finis Castem 2000 (développé par le CEA). Le dernier modèle de diffusion développé est décrit à l'aide la **Figure V- 28**. Il s'agit d'un modèle 2D, avec 9 éléments différents (Ni, Al, Pt, Ti, Ta, Cr, Co, Mo, W) diffusant indépendamment, les interfaces sont mobiles et la consommation en Al, à l'interface métal/oxyde, est imposée par la cinétique de formation de l'alumine. Cette consommation est déterminée à partir d'un modèle de cinétique d'oxydation tel que p-k<sub>p</sub>, une simulation Monte-Carlo peut aussi être utilisée. Les coefficients de diffusion dépendent de la composition chimique locale. Ce modèle est, pour l'instant, monophasé mais les coefficients de diffusion, D, dépendent de la concentration.

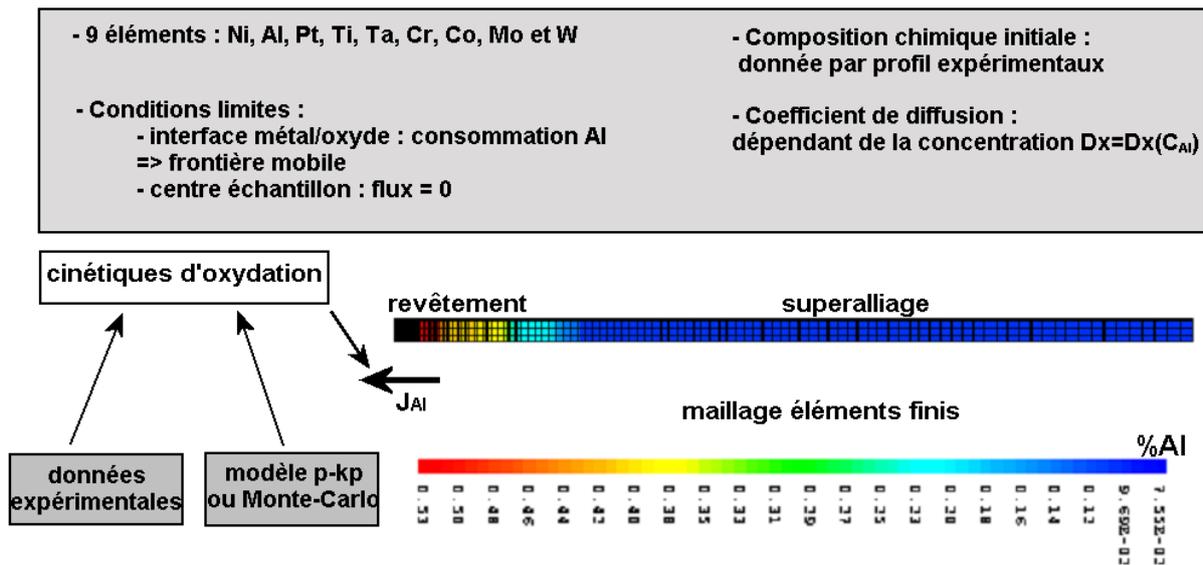


Figure V- 28 : Description du modèle de diffusion.

La comparaison des profils expérimentaux et des profils simulés, associée aux observations microstructurales montrent que :

- ◆ Les éléments Ta, Mo, Co, Cr et Ti, sont présents sous forme de précipités. Les précipités, dans la zone d'interdiffusion, peuvent alors jouer le rôle de barrière de diffusion et donc modifier les profils de concentration. Or, le nombre, la forme et la composition chimiques des précipités évoluent avec la durée d'oxydation, c'est à dire avec les transformations de phases. Le nombre de précipités diminue mais leur taille augmente.
- ◆ Les transformations de phases doivent être prises en compte car comme nous l'avons vu au Chapitre I (paragraphe I.3.3), les coefficients de diffusion dépendent des phases en présence.

- ◆ Le flux de Al sortant doit évoluer en fonction de l'oxyde formé, donc en fonction de la teneur en Al sous la couche d'oxyde. Une simulation Monte-Carlo serait mieux appropriée pour déterminer les cinétiques d'oxydation, que le modèle p-k<sub>p</sub> pour lequel les paramètres p et k<sub>p</sub> restent constants.

Le **Tableau V- 2** rassemble les données, déterminées expérimentalement, à utiliser pour améliorer le modèle de diffusion. A chaque teneur en Al, sous la couche d'oxyde, correspondent les phases présentes dans le revêtement, les oxydes qui se forment, l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de Al trouvés dans la littérature, la taille et la nature des précipités dans la zone d'interdiffusion. Excepté la variation de D avec la concentration, ces modifications n'ont pas encore été apportées mais sont à l'étude.

Teneur en Al sous oxyde (%at.)	Phases présentes	Oxydes formés	D <sub>Al</sub> (m <sup>2</sup> /s)	Précipités dans ZI
>36	β	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 <sup>-14</sup>	Précipités μ (500nm)
22<Al<36	β et γ'	α, spi, rutile	10 <sup>-16</sup> <D<10 <sup>-14</sup>	Précipités μ (800nm)
7<Al<22	γ'	α, spi, rutile	10 <sup>-16</sup>	Précipités μ (1500nm)
<7	γ	α, spi, rutile, NiO	10 <sup>-14</sup>	Aucun

**Tableau V- 2 :** Données à utiliser pour améliorer le modèle de diffusion.

#### V.4 Pertinence des critères de durée de vie

Lorsque les différents modèles (oxydation/écaillage et diffusion) seront améliorés, il sera nécessaire de choisir un critère de fin de vie pour estimer la durée de vie des systèmes revêtement/superaliage. Plusieurs critères sont proposés :

- ◆ **Une récession maximale critique de la surface métallique**, qui correspond à une perte d'intégrité mécanique de la structure. Nesbitt *et al.* avaient retenu ce critère [19], en choisissant comme valeur une réduction de 10% de l'épaisseur initiale de l'échantillon. Nous avons vu (Chapitre III, § III.1.3.4), qu'après 35 cycles de 300h (soit 10500h) à 1050°C, l'échantillon RT22/CMSX-4 a perdu sur une face environ 90μm (180μm au total). Quarante huit cycles de 300h, correspondant à 14400h, ont été atteints pour un échantillon de ce système. Puisque après 35 cycles de 300h l'épaisseur perdue est de 180μm, après 48 cycles de 300h, la réduction de 10% a dû être dépassée, or les courbes de prise de masse n'indiquent pas que l'échantillon a atteint sa fin de vie. En effet la fin de vie du système (« breakaway ») est marquée par une variation soudaine de la prise de masse due à une cinétique d'oxydation très rapide et la formation d'oxydes non adhérents (*cf.* Chapitre III, §III.1.4). Ce régime n'est pas encore atteint par le système RT22/CMSX-4 (*cf.* ChapitreIII, § III.1.3.2), un tel critère n'est donc pas valable pour estimer la durée de vie des systèmes étudiés.

- ◆ **La fraction volumique de phase  $\beta$ -NiAl dans le revêtement.** Après 17 cycles de 300h à 1050°C, la phase  $\beta$ -NiAl est presque totalement transformée en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et après 35 cycles elle n'est plus présente (cf. Chapitre III, §III.1.3.4). Bien qu'il n'y ait plus de phase  $\beta$ -NiAl, la fin de vie du système n'a pas été atteinte. De plus, nous avons déterminé qu'après 17 cycles de 300h à 1050°C, 90% du revêtement RT22/CMSX-4 est composé de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, contre 10% de phase  $\beta$ -NiAl. Le revêtement RT22/SCB, dont la résistance en oxydation cyclique s'est révélée la pire, contient plus de phase  $\beta$ -NiAl (21%) que RT22/CMSX-4. Ce critère dépend de la diffusion des éléments d'alliage qui stabilisent la phase  $\beta$ -NiAl, comme Co, ou la déstabilisent, comme, Ti et Ta. Cependant, il rend compte de la détérioration liée à la formation de pores puisqu'elle est due au changement de volume lorsque la phase  $\beta$ -NiAl se transforme en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Mais nous avons vu que les pores semblent se former essentiellement lorsque la transformation se fait de façon dispersée à l'interface métal/oxyde. Puisque, lorsque la transformation se fait graduellement et parallèlement à la surface, les pores générés par le changement de volume sont compensées par le déplacement de l'interface  $\beta/\gamma'$ . La formation de pores favorise l'écaillage, la consommation en Al est donc accélérée. La détérioration due à la formation de pores est donc intégrée dans le modèle d'oxydation-diffusion, à travers les cinétiques d'oxydation cyclique déterminées par le modèle p-k<sub>p</sub> ou une simulation Monte-Carlo.
- ◆ **Occurrence d'une transformation de phase néfaste.** L'apparition des phases  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et  $\gamma$ , dans le revêtement, est marquée par la formation de spinelles et de NiO. Mais la fin de vie du système n'est pas atteinte même lorsque le système est monophasé  $\gamma$  comme après 35 cycles de 300h à 1050°C. Ce critère ne peut donc pas être retenu.
- ◆ **Formation d'un nouvel oxyde tel que le spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** La phase spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est détectée très tôt au DRX sur le système RT22/CMSX-4, dès 4 cycles de 300h à 1050°C. L'apparition de cet oxyde ne coïncide pas avec la fin de vie du système. Bien que la consommation de Al soit accélérée par la formation des spinelles NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, un tel critère ne peut pas non plus être retenu.
- ◆ **Une teneur minimum critique en Al, sous la couche d'oxyde.** Ce critère a notamment été utilisé par Nesbitt *et al.* [20]. La valeur de 38%at., qu'ils ont choisi pour estimer la durée de vie d'alliages Ni-45Al-0,1Zr à 1300°C, n'est pas représentative, dans notre cas, de la fin de vie du système. En effet, après une oxydation isotherme de 100h à 1050°C, la teneur en Al sous la couche d'oxyde, dans RT22/CMSX-4, est de 38%. Or à ce stade, la fin de vie du système est loin d'être atteinte. Après 35 cycles de 300h, la teneur en Al sous la couche d'oxyde est de 7%at., et le « breakaway » n'a pas encore débuté. Pour déterminer la teneur en Al à partir de laquelle le système atteint sa fin de vie, il faut attendre que les systèmes, toujours en cours de traitement, aient atteint le « breakaway », c'est à dire lorsque la masse diminuera rapidement. Cette teneur critique, qu'il reste à déterminer, sera cependant inférieure à 7%at. Ce critère semble donc être le plus pertinent pour estimer la durée de vie des systèmes, d'autant que les transformations de phases et la nature des oxydes formés, en dépendent. De plus, cette valeur est directement donnée par le modèle de diffusion, qui permettra de déterminer, à n'importe quel temps, les profils de concentration de 9 éléments, dont Al.

## V.5 Conclusion

Le modèle d'oxydation-diffusion, permettant d'estimer la durée de vie des systèmes revêtement/superalliage, lorsque la sollicitation la plus endommageante est l'oxydation haute température, comprend :

- ◆ **Un modèle d'oxydation/écaillage**, qui permet de déterminer le flux de Al sortant à imposer dans le modèle de diffusion. Nous avons vu, dans l'étude de l'effet de la fréquence des cycles, que le modèle  $p-k_p$  [1], permet d'ajuster correctement la plupart des courbes d'oxydation cyclique, et de classer les systèmes dans des cartes de performances où la quantité de Al consommé apparaît. Cependant, après une oxydation cyclique prolongée (50 cycles de 300h=15000h, dans notre cas), le modèle  $p-k_p$  n'est plus suffisant. Les paramètres  $p$  et  $k_p$  restant constants, le modèle ne permet pas de reproduire les changements de pentes liés à la formation d'autres oxydes que  $Al_2O_3$ . Il faudra donc envisager l'utilisation d'une simulation Monte-Carlo, permettant de faire varier  $p$  en fonction de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde et  $k_p$  en fonction du temps d'oxydation, par exemple. Cette dernière loi pourrait être déterminée avec des essais alternant thermogravimétrie et oxydation cyclique, ou par l'utilisation de la thermogravimétrie cyclique [21]. Les valeurs de  $p$  et  $k_p$  ainsi déterminées, serviront alors de conditions aux limites pour le modèle de diffusion
- ◆ **Un modèle de diffusion**, calculé par éléments finis en 2D, avec 9 éléments diffusant indépendamment, les interfaces mobiles et les coefficients de diffusion dépendant de la concentration, a été développé. Le flux sortant de Al devra être fixé par la simulation Monte-Carlo. Plusieurs améliorations doivent être apportées à ce modèle. Il faudra notamment tenir compte des transformations de phase, liées à la teneur en Al et dont dépendent les coefficients de diffusion. Les précipités, nombreux dans la zone d'interdiffusion, devront aussi être pris en compte puisqu'ils peuvent agir comme une barrière et ralentir la diffusion des espèces. Les éléments permettant ces améliorations ont été reportés au **Tableau V- 2**.

Ce travail doit être poursuivi, la comparaison des profils simulés et des profils expérimentaux après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C, permettra de valider et éventuellement améliorer le modèle de diffusion. La durée de vie des systèmes revêtement/superalliage pourra alors être estimée, à partir des profils de concentration simulés, en déterminant le temps à partir duquel la teneur en Al sous la couche d'oxyde devient inférieure à la teneur minimum critique en Al, qui reste encore à déterminer. Cette valeur sera fixée, lorsque les échantillons, qui sont toujours en cours d'oxydation, auront atteint leur fin de vie, c'est à dire lorsqu'une prise de masse soudaine et rapide apparaîtra, régime qui n'est toujours pas atteint même après 50 cycles de 300h à 1050°C.

## Bibliographie

- [1] D. Poquillon and D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 2003, **59**(3/4), p. 409-431.
- [2] N. Vialas, D. Monceau, and B. Pieraggi, *Materials Science Forum*, 2004, p. 747-754.
- [3] D. Poquillon and D. Monceau, dans *TMS Annual Meeting*, 2003, San Diego, TMS.
- [4] J. Smialek, *Acta Materialia*, 2004, **52**(8), p. 2111-2121.
- [5] V.K. Tolpygo, *Oxidation of Metals*, 1999, **51**(5/6), p. 449.
- [6] C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, and H.B. Probst, *Oxidation of Metals*, 1991, **36**(1/2), p. 81-112.
- [7] D. Monceau, dans *Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux SF2M*, 2000, PARIS.
- [8] G. Strehl, thèse intitulée *Über Verarmungsprobleme bei der Oxidation von Hochtemperaturlegierungen am Beispiel des Systems Fe-20Cr-5Al*, 2002, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Technischen Universität Clausthal,
- [9] S. Sureau, dans *EFC-Workshop, Novel Approaches to the Improvement of High Temperature Corrosion Resistance*, 2004, Dechema- Frankfurt, Germany.
- [10] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, and I.G. Wright, *Oxidation of Metals*, 2002, **58**(1/2), p. 73-101.
- [11] M.A. Smith, B.A. Pregger, and W.E. Frazier, *Materials Science and Engineering*, 1995, **A203**, p. 388-398.
- [12] R. Janakiraman, G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Metall. Trans. A*, 1999, **30A**(11), p. 2905-2913.
- [13] I. Kvernes, M. Oliveira, and P. Kofstad, *Corrosion Science*, 1977, **17**, p. 237-252.
- [14] K. Onal, M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Materials at high temperatures*, 2003, **20**(3), p. 327-337.
- [15] S. Rosen and J.A. Goebel, *Trans. TMS-AIME*, 1968, **242**, p. 722.
- [16] J.L. Smialek, *Metallurgical Transaction*, 1971, **2**, p. 913-915.
- [17] E.G. Lesnikova and V.P. Lesnikov, *Met. Sci. Heat Treat.*, 1986, **28**, p. 372.
- [18] H. Asteman, J.E. Svensson, and L.G. Johansson, *Corrosion Science*, 2002, **44**, p. 2635-2649.
- [19] J.A. Nesbitt and C.E. Lowell, *Mat. Res. Soc. Symp.*, 1993, **288**, p. 107-118.
- [20] J.A. Nesbitt and C.A. Barrett, *Predicting the oxidation-limited lifetime of  $\beta$ -NiAl*, dans *Structural Intermetallics*, R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, and M.V. Nathal, Editors. 1993, The Minerals, Metals and Materials Society. p. 601-609.
- [21] D. Monceau and D. Poquillon, *Oxidation of Metals*, 2004, **61**(1/2), p. 143-163.



## *Conclusions Générales*

L'identification et la compréhension des mécanismes de détérioration qui ont lieu sur les aubes de turbine à gaz, durant leur utilisation, est une étude complexe. En effet, les types de dégradation sont nombreux, et même lorsque l'on considère l'oxydation et l'interdiffusion indépendamment des dommages liés aux sollicitations mécaniques (fluage, fatigue, érosion) et de la corrosion, les processus restent compliqués. Le but de cette étude était de déterminer les mécanismes associés à la détérioration par oxydation et interdiffusion, de systèmes de référence revêtement/superalliage, utilisés pour les aubes de turbine à gaz. Ce travail devait ensuite être utilisé pour élaborer un modèle de prévision de durée de vie tenant compte de l'oxydation et de l'interdiffusion et pour évaluer la durabilité de nouveaux revêtements. Pour cela, plusieurs systèmes revêtement/superalliage ont été étudiés, trois superalliages ont été sélectionnés (CMSX-4, SCB et IN792) et recouverts par un revêtement aluminure de diffusion modifié au platine (RT22 ou CN91) ou un revêtement NiCoCrAlYTa. Les essais d'oxydation, isothermes ou cycliques, ont été réalisés entre 900°C et 1150°C pour des durées allant de 100h à 15000h. Cette étude a montré que pour modéliser correctement la durée de vie de systèmes revêtement/superalliage, la détermination des cinétiques d'oxydation isotherme ou cyclique des systèmes n'est pas suffisante. Il est nécessaire de suivre leur évolution microstructurale et chimique. Ce suivi a notamment permis de mettre en évidence l'influence de la nature du superalliage, sur la durée de vie des systèmes composés d'un revêtement aluminure de diffusion, mais aussi l'intérêt de faire des essais longs ou encore le rôle majeur de l'interdiffusion sur la détérioration des systèmes.

Le type d'essai effectué est capital. La microstructure et la composition chimique de surface et à cœur, du revêtement RT22, dépendent de la composition chimique du superalliage recouvert et des traitements thermiques associés. Pourtant, l'effet du superalliage, sur la durée de vie des systèmes RT22/superalliage, n'est mis en évidence qu'après un maintien prolongé à 1050°C. Au cours d'une oxydation isotherme « courte », l'effet du substrat est observé pendant le régime transitoire, mais un traitement thermique de 100h à 900°C, 1050°C ou 1150°C, n'est pas suffisant pour mettre en évidence la supériorité d'un système. Certaines différences sont cependant révélées par ces essais. Ainsi, la phase riche en Al, Ni, Ti et Ta, est observée en surface, entre les grains de phase  $\beta$ -NiAl du revêtement RT22, uniquement lorsqu'il est déposé sur le superalliage CMSX-4. Cette phase est à l'origine de la formation d'un oxyde mixte de type rutile,  $(Al,Cr,Ti)(Ta,Ti)O_4$  qui résulte de la réaction à l'état solide entre des oxydes riches en titane et tantale, tels que  $TiO_2$  et  $Ta_2O_5$ , formés pendant le régime transitoire des essais de 100h à 1050°C et 1150°C. Des fissures sont observées dans la couche d'oxyde lorsque cet oxyde type rutile est détecté par DRX, mais ces fissures ne sont pas déterminantes pour la durée de vie du système. De même, un traitement prolongé (50 cycles de 300h) à 900°C n'est pas assez endommageant pour classer les systèmes RT22/superalliage. La nature des oxydes transitoires formés à 900°C dépend du superalliage, mais quel que soit le superalliage la couche d'oxyde s'écaille peu et assure la protection des systèmes.

En revanche, les essais cycliques « long terme » ont mis en évidence la supériorité du système RT22/IN792, à partir de l'allure des courbes de prise de masse puis grâce au suivi de l'évolution microstructurale et chimique des systèmes. Tout d'abord, la fraction de surface écaillée, après un même nombre de cycles est inférieure pour ce système. La phase  $\gamma'$ , se

forme par perte en aluminium et gain en nickel ou en éléments qui stabilisent cette phase, comme le tungstène, le tantale le molybdène ou le titane. Les investigations microstructurales ont permis d'observer que dans les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB, les grains de phase  $\gamma'$  sont dispersés à l'interface métal/oxyde et dans la zone médiane, alors que dans le système RT22/IN792 ils forment une zone monophasée  $\gamma'$ , parallèle à l'interface métal/oxyde, qui avance progressivement vers l'intérieur. La transformation de la phase  $\beta$  en  $\gamma'$ , de façon dispersée et non parallèle à l'interface, est à l'origine de la formation de pores profonds, qui se forment aux joints triples, perpendiculairement à l'interface. La présence de ces pores semble responsable de l'écaillage, plus important pour les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB. En outre, après 17 cycles de 300h, la phase  $\gamma$  est observée uniquement dans le système RT22/SCB. La présence de cette phase est néfaste puisqu'elle forme des oxydes moins protecteurs que l'alumine, qui accélèrent la détérioration du système.

Ainsi, sans les observations microstructurales et les analyses chimiques par EDX, il n'aurait pas été possible d'établir un lien entre la microstructure du revêtement et l'écaillage ou entre la composition chimique sous la couche d'oxyde et la nature des oxydes formés.

Cette étude a aussi révélé que l'interdiffusion est le mode de dégradation le plus endommageant pour les systèmes RT22/superalliage et joue un rôle prépondérant pour leur durabilité. En effet, ce type de détérioration est certainement à l'origine de la formation dispersée de phase  $\gamma'$ , à l'interface métal/oxyde et dans la zone médiane du revêtement, dans le système RT22/CMSX-4. Le rhénium, provenant du superalliage, forme avec W, Cr et Co, des précipités de phase  $\mu$ . La présence, aux joints de grains, de ces précipités, dans le système RT22/CMSX-4, peut ralentir les processus de diffusion et la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$  et être à l'origine de la microstructure. L'interdiffusion provoque aussi l'enrichissement rapide en Ni et Cr dans le système RT22/SCB où la phase  $\gamma$  se forme plus tôt que dans les deux autres systèmes. Enfin, la mise en évidence de l'effet du substrat, c'est à dire l'influence de sa composition chimique sur la durabilité des systèmes est la preuve que l'interdiffusion joue un rôle majeur dans la détérioration des systèmes. La bonne tenue du système RT22/IN792 est donc lié à la composition chimique du superalliage. Les essais effectués sur un revêtement aluminure de diffusion modifié au platine (CN91), autre que RT22, le confirment puisque après 27 cycles de 300h, le système CN91/IN792 a une tenue nettement meilleure que les systèmes CN91/CMSX-4 et CN91/SCB.

Le suivi de l'évolution microstructurale et chimique montre aussi qu'il est primordial de prendre en compte, dans le modèle de diffusion, les transformations de phases, la présence de précipités qui peuvent agir comme une barrière de diffusion et le déplacement des interfaces (métal/oxyde et zone d'interdiffusion). Ces données servent aussi de référence, en absence de corrosion, fluage et fatigue, utile pour le couplage des modèles.

L'effet de la teneur en aluminium et platine dans un revêtement RT22 a aussi pu être étudié. Une mauvaise aluminisation provoque la formation, dans le superalliage, de nombreuses cavités. Ces cavités se forment par apparition d'un flux de lacunes de la surface vers le superalliage, opposé aux flux d'aluminium, de nickel et éléments d'alliage, puis coalescence de ces lacunes. Le platine augmente la quantité d'aluminium introduite initialement dans le revêtement. Il augmente aussi la vitesse de croissance de la couche d'oxyde et ralentit la transformation des alumines de transitions ( $\theta$  et  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Enfin, il semble ralentir la transformation de  $\beta$  en  $\gamma'$ , d'une part en réduisant l'écaillage, mais aussi en ralentissant la diffusion d'éléments qui déstabilisent  $\beta$ -NiAl, comme Ni, Ti, Ta et W.

Ce travail montre aussi l'intérêt de réaliser des essais cycliques longs. L'utilisation d'un modèle statistique simple d'écaillage,  $p-k_p$ , pour ajuster les cinétiques d'oxydation cyclique, a montré que le modèle  $p-k_p$ , permettant de fixer le flux d'aluminium sortant dans le modèle de diffusion, n'est pas suffisant. Il permet d'ajuster correctement la plupart des courbes d'oxydation cyclique lorsque la durée de l'essai est raisonnable, et de classer les systèmes dans des cartes de performances où la quantité d'aluminium consommée apparaît. Lorsqu'il est appliqué aux courbes de prise de masse des systèmes CN91/superalliage, après 27 cycles de 300h à 1050°C, il met à nouveau en évidence la supériorité du système CN91/IN792. Mais ce modèle n'est plus suffisant, après une oxydation cyclique prolongée, puisqu'il ne permet pas de reproduire les changements de pentes liés à la formation d'autres oxydes, à croissance plus rapide que  $Al_2O_3$ . L'utilisation d'une simulation Monte-Carlo, permettant de faire varier  $p$  en fonction de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde et  $k_p$  en fonction du temps d'oxydation, doit donc être envisagée. Même si la nécessité d'une simulation Monte-Carlo paraissait évidente, réaliser des essais longs a permis de le vérifier. Ces essais longs ont aussi été essentiels pour déterminer que le critère de fin de vie le plus pertinent pour les systèmes RT22/superalliage est une teneur minimum critique en aluminium, sous la couche d'oxyde. D'après les analyses effectuées sur les échantillons oxydés pendant 35 cycles de 300h à 1050°C, cette valeur sera inférieure à 7%at. Elle pourra être déterminée précisément, lorsque les systèmes auront atteint le « breakaway », marqué par une forte perte de masse.

Réaliser des essais en condition cyclique a permis de reproduire au mieux les conditions de fonctionnement des turbines. Les températures d'essais étaient proches des températures rencontrées en service par les aubes de turbine alors que ce type d'essai a souvent été réalisé à des températures supérieures à 1200°C, qui permettent d'accélérer les dégradations mais qui ne reproduisent pas les mécanismes mis en jeu en service. La comparaison des détériorations observées sur les systèmes CN91/CMSX-4, CN91/SCB, CN91/IN792 et NiCoCrAlYTa/IN792 après des essais cycliques « long terme » et « court terme » à 1050°C a montré l'effet de la fréquence des cycles, notamment pour le système CN91/CMSX-4 pour lequel les essais « long terme » de 300h sont plus endommageants que les essais « court terme » de 1h, pour une même durée d'exposition.

Ces travaux ont donc permis de déterminer les mécanismes associés à la détérioration par oxydation et interdiffusion, de systèmes de référence revêtement/superalliage et d'améliorer la modélisation de leur durée de vie. Les processus sont complexes et des études complémentaires doivent être entreprises pour améliorer leur compréhension et affiner la modélisation :

- ◆ Le nombre important d'éléments, rend complexe la compréhension des phénomènes. Des systèmes modèles, avec peu d'éléments doivent être étudiés en détail pour connaître le rôle de chacun sur la diffusion des autres éléments, sur les transformations de phases (interfaces bloquées, transformation de phase localisée) et sur l'évolution microstructurale.
- ◆ Le rôle majeur de l'interdiffusion sur la détérioration des systèmes revêtement/superalliage suggère qu'il est essentiel, sur ce type de revêtement, d'intégrer une barrière de diffusion, entre le revêtement et le superalliage. De tels revêtements (intégrant une barrière de diffusion) sont en cours de développement, dans le cadre du programme européen Allbatros. Leur durabilité devra être déterminée et comparée à celle

des revêtements de référence afin d'évaluer l'efficacité de la barrière de diffusion et modéliser leur comportement.

- ◆ Déterminer les relations entre le  $k_p$  et la durée d'oxydation, à partir d'essais alternant thermogravimétrie et oxydation cyclique, ou grâce à l'utilisation de la thermogravimétrie cyclique.
- ◆ Déterminer la teneur minimum critique en Al, qui servira de critère de fin de vie, à partir d'analyses MEB-EDX, effectuées sur les systèmes ayant atteint le « breakaway ».
- ◆ Après avoir apporté toutes ces améliorations, il faudra coupler le modèle d'oxydation-diffusion, aux modèles considérant le rôle de la corrosion et de la fatigue thermomécanique. Puis, définir clairement les conditions pour lesquelles chaque sollicitation est la plus endommageante, afin de déterminer le mode de dégradation qui contrôle la durée de vie des systèmes.

# Annexes

## Annexe 1 : Calcul des constantes de vitesse paraboliques

Les cinétiques d'oxydation peuvent être caractérisées par la loi parabolique :

$$t = a + b\Delta m + c(\Delta m)^2$$

où  $t$  est le temps (s),  $\Delta m$  la prise de masse par unité de surface ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et la constante de vitesse parabolique  $k_p$  ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est donnée par l'équation :

$$c = \frac{1}{k_p}$$

Les termes  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont déterminés par ajustement d'une parabole à la courbe expérimentale de prise de masse, à l'aide d'un programme informatique exécutable à partir du logiciel Mathematica. Cet ajustement peut porter sur la totalité (sans prendre en compte la période transitoire) ou sur une portion quelconque de la courbe expérimentale de prise de masse. Suivant l'intervalle d'ajustement choisi, deux types de constantes paraboliques  $k_p$  sont distingués : une dite « globale », l'autre dite « locale ».

Pour le calcul de la constante  $k_p$  locale, les termes  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont déterminés sur un petit intervalle  $I_m$ , qui est translaté le long de la courbe de prise de masse. Ainsi, pour chaque intervalle  $I_m$ , une constante parabolique locale  $k_{pi}$  est calculée. Pour éviter l'augmentation du rapport bruit/signal avec le temps, l'intervalle  $I_m$  augmente de façon parabolique avec le temps. Ainsi l'évolution de la constante parabolique  $k_p$  peut être suivie au cours du temps.

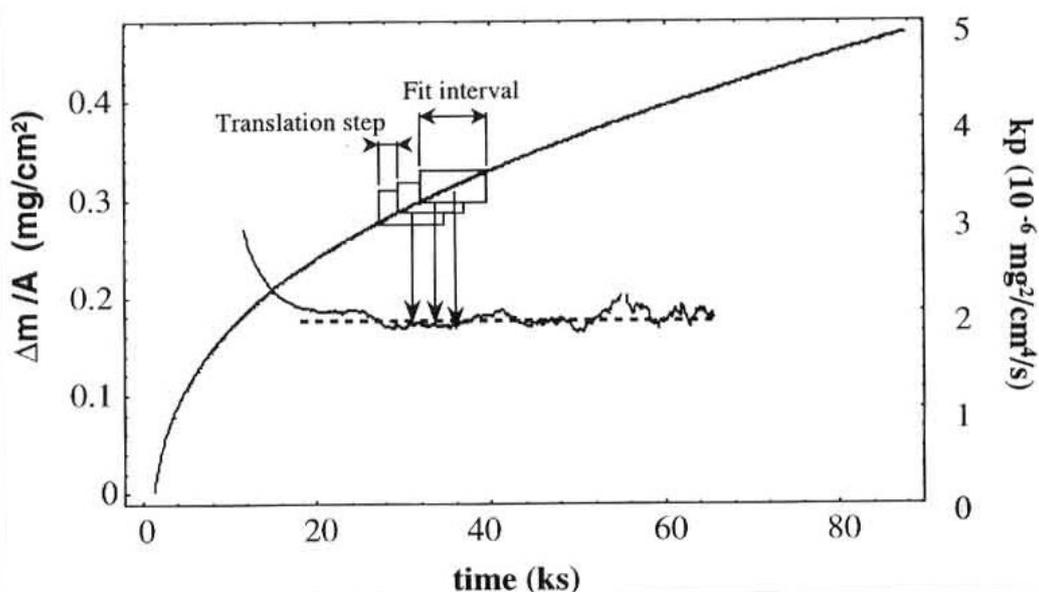


Figure-Annexe- 1 : Ajustement de la parabole théorique sur des intervalles  $I_m$  de la courbe de prise de masse expérimentale. Détermination de l'évolution de la constante de vitesse parabolique  $k_{pi}$  en fonction du temps [1].

## Annexe 2 : Encadrement des courbes de thermogravimétrie à partir des mesures d'épaisseur d'oxyde

L'étape d'aluminisation par pack cémentation, du procédé d'élaboration du revêtement aluminure RT22, n'a pas été réalisée correctement. Les échantillons ont vraisemblablement été placés horizontalement dans le pack et non verticalement. Ainsi la face posée sur la poudre a été mal aluminisée. Il en résulte les microstructures suivantes (**Figure-Annexe- 2**).

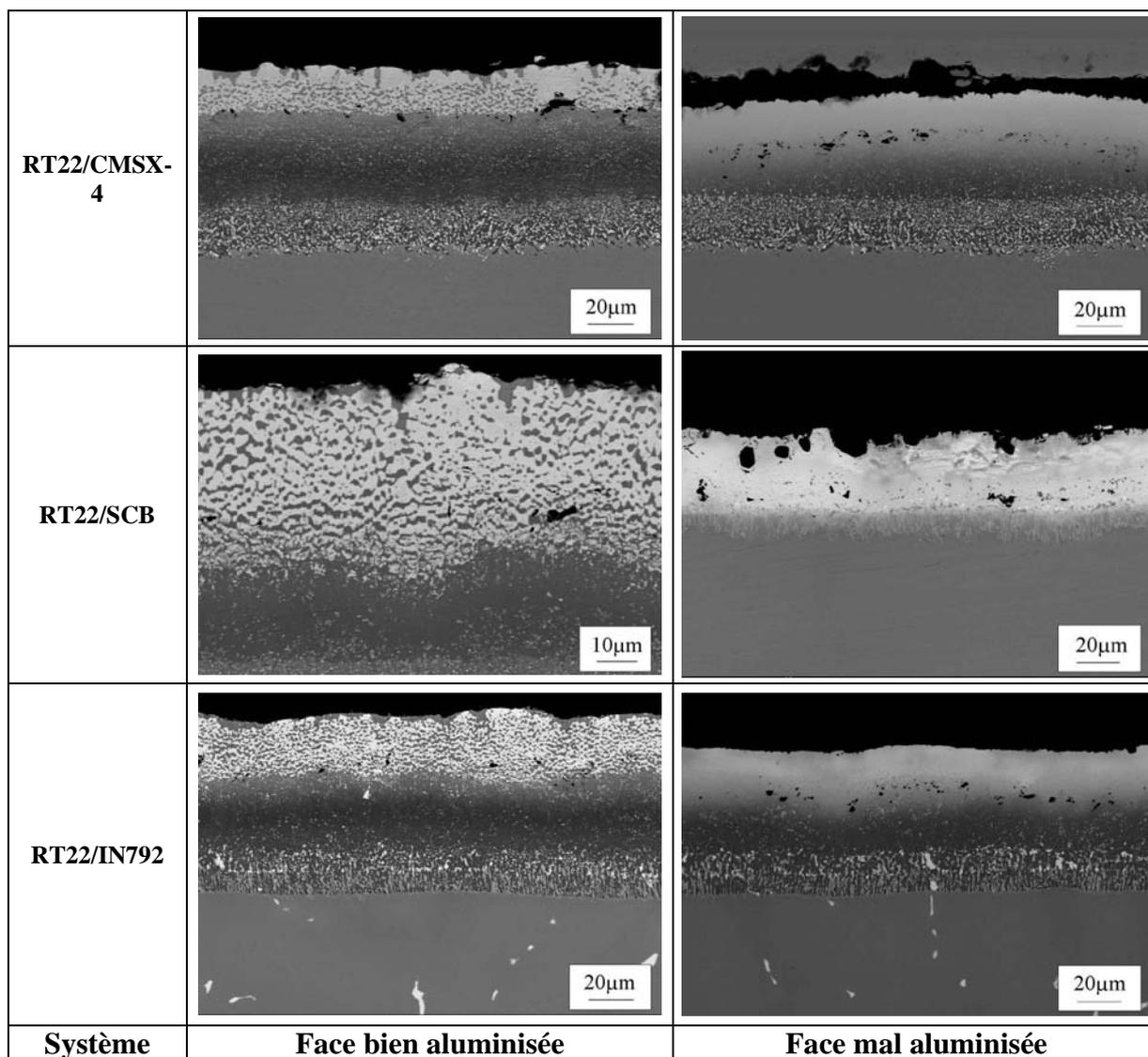


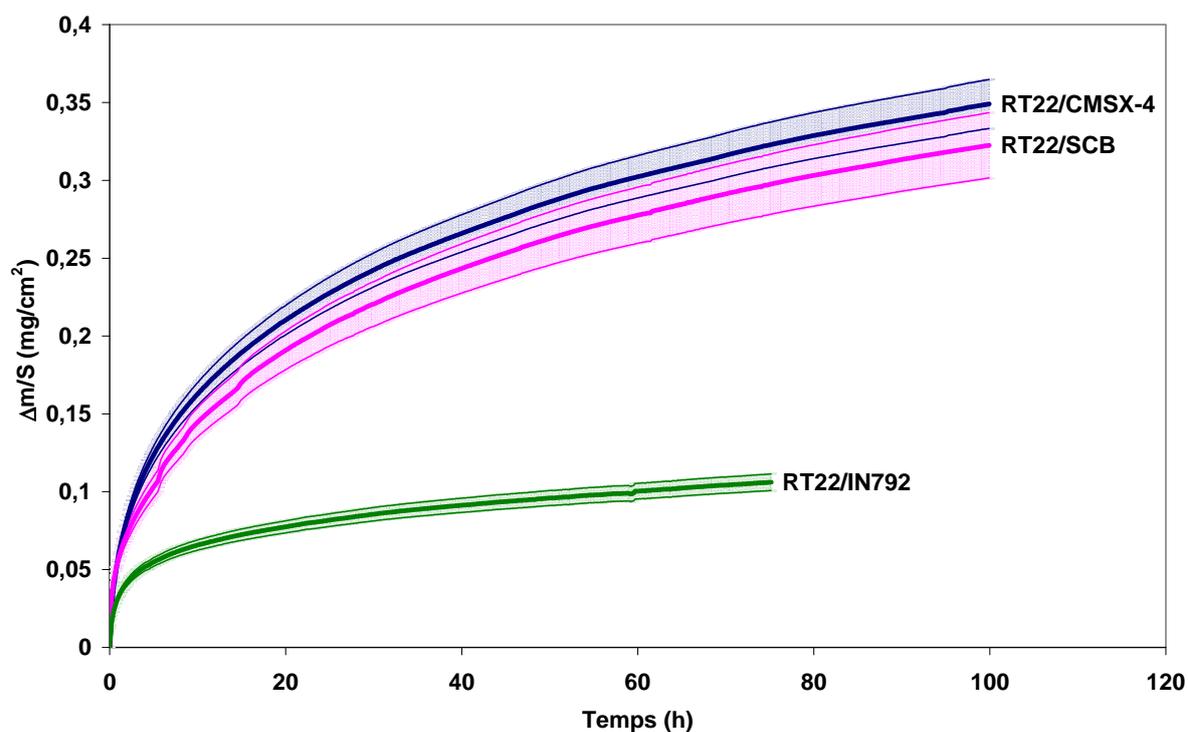
Figure-Annexe- 2 : Microstructure initiale des deux faces des échantillons.

Après avoir effectué un dépôt de nickel sur les échantillons oxydés, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est mesurée sur chaque face, à partir de plusieurs images MEB prises à différents endroits de l'échantillon. Une dizaine de mesures est réalisée par image. Les résultats sont reportés dans le **Tableau-Annexe- 1**.

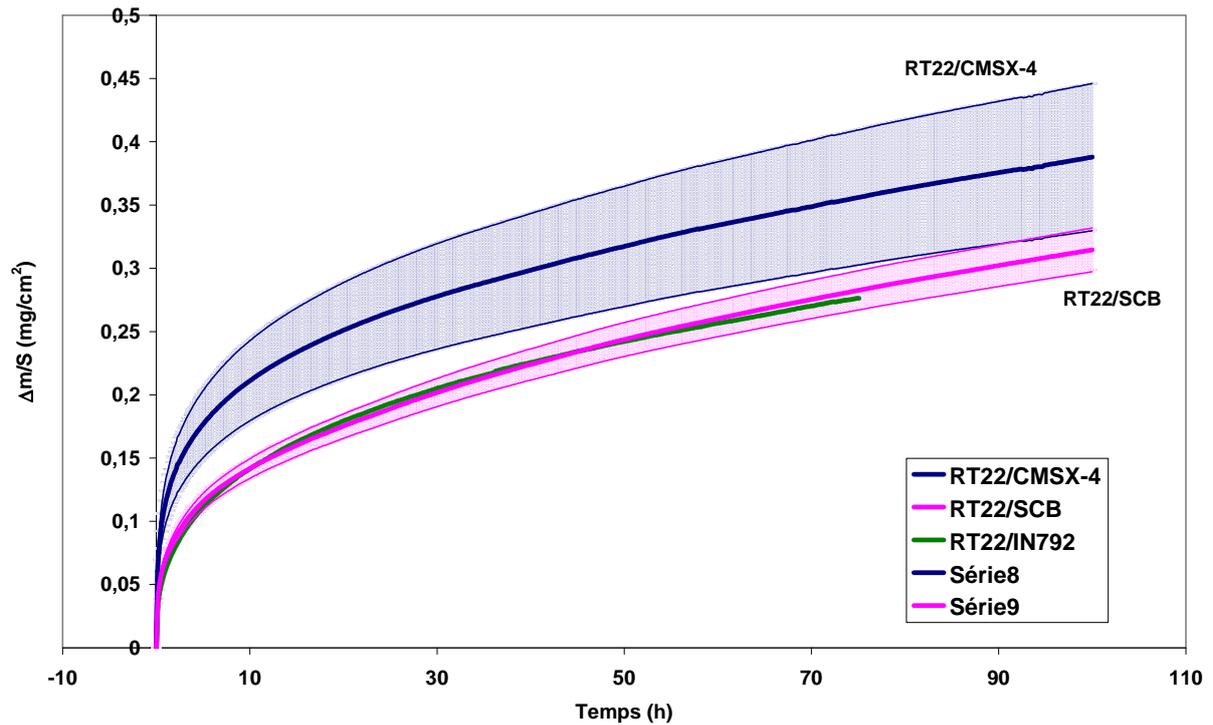
Température (°C)	Système	Gain de masse (mg/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur calculée (µm)	Épaisseur mesurée (µm)	
				Face bien aluminisée	Face mal aluminisée
900°C	RT22/CMSX-4	0,35	1,75	2,3 ± 0,8	2,1 ± 0,6
	RT22/SCB	0,32	1,6	1,4 ± 0,7	1,6 ± 0,6
	RT22/IN792	0,11	0,6	1 ± 0,3	1,1 ± 0,4
1050°C	RT22/CMSX-4	0,39	1,95	3,4 ± 1	2,5 ± 0,8
	RT22/SCB	0,31	1,55	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,3
	RT22/IN792	0,28	1,40	1,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2

**Tableau-Annexe- 1:** Comparaison épaisseur d'oxyde calculée, épaisseur d'oxyde mesurée sur les deux faces.

Excepté pour le système RT22/CMSX-4, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur la face correctement aluminisée est proche de celle formée sur la face mal aluminisée. A partir de ces mesures, les courbes de prise de masse expérimentales (courbes épaisses sur **Figure-Annexe- 3** et **Figure-Annexe- 4**) peuvent être encadrées par les courbes représentant la différence entre les deux faces (courbes fines sur **Figure-Annexe- 3** et **Figure-Annexe- 4**).



**Figure-Annexe- 3 :** Courbes de prise de masse à 900°C encadrées par les courbes représentant la différence entre les deux faces.



**Figure-Annexe- 4 :** Courbes de prise de masse à 1050°C encadrées par les courbes représentant la différence entre les deux faces.

Les cinétiques d'oxydation ne semblent pas affectées par la mauvaise aluminisation d'une des deux faces.

### Annexe 3 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h, 6, 17 et 35 cycles de 300h à 1050°C

Les histogrammes (Figure-Annexe- 5, Figure-Annexe- 6, Figure-Annexe- 7, Figure-Annexe- 8) présentent l'évolution de la composition chimique du revêtement RT22 déposé sur les trois superalliages (CMSX-4, SCB et IN792), après 100h, 6×300h, 17×300h et 35×300h à 1050°C.

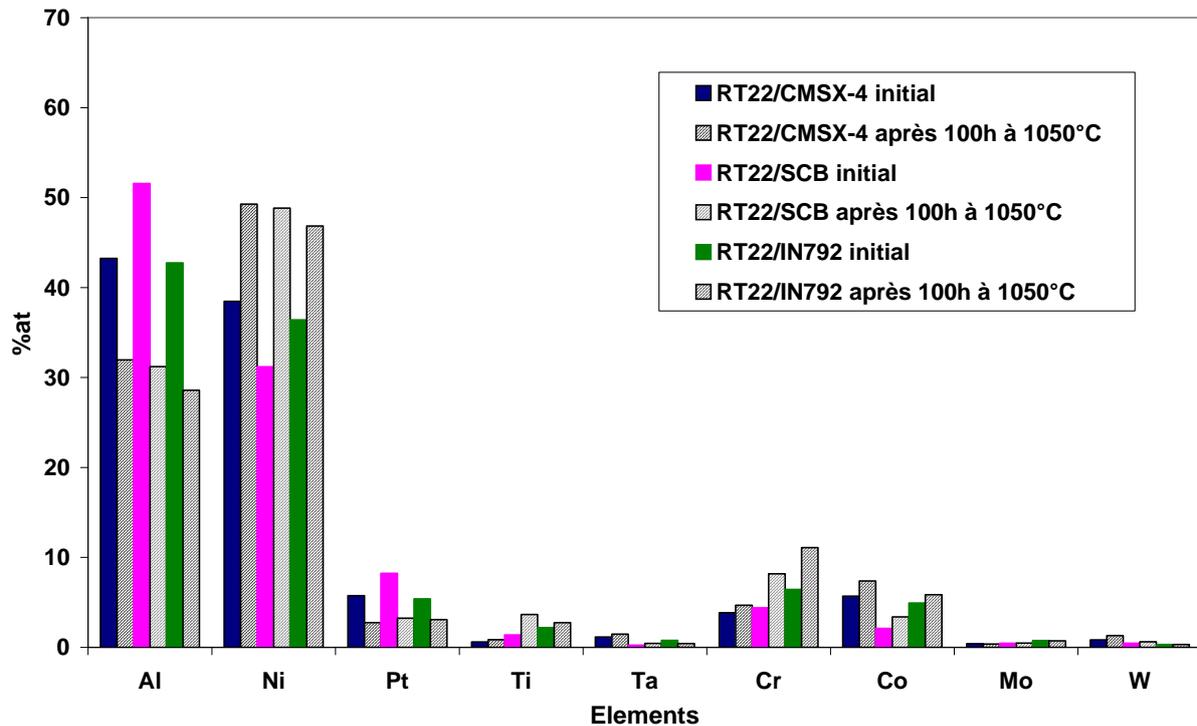


Figure-Annexe- 5 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 100h à 1050°C.

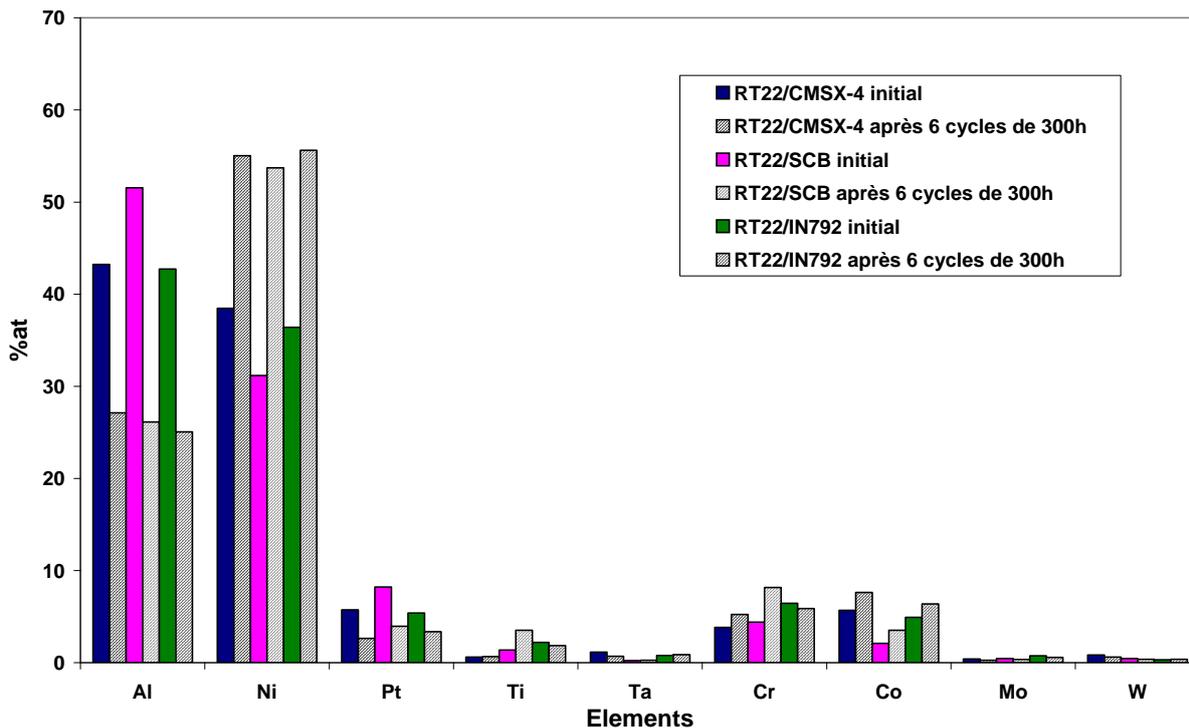


Figure-Annexe- 6 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 6 cycles de 300h à 1050°C.

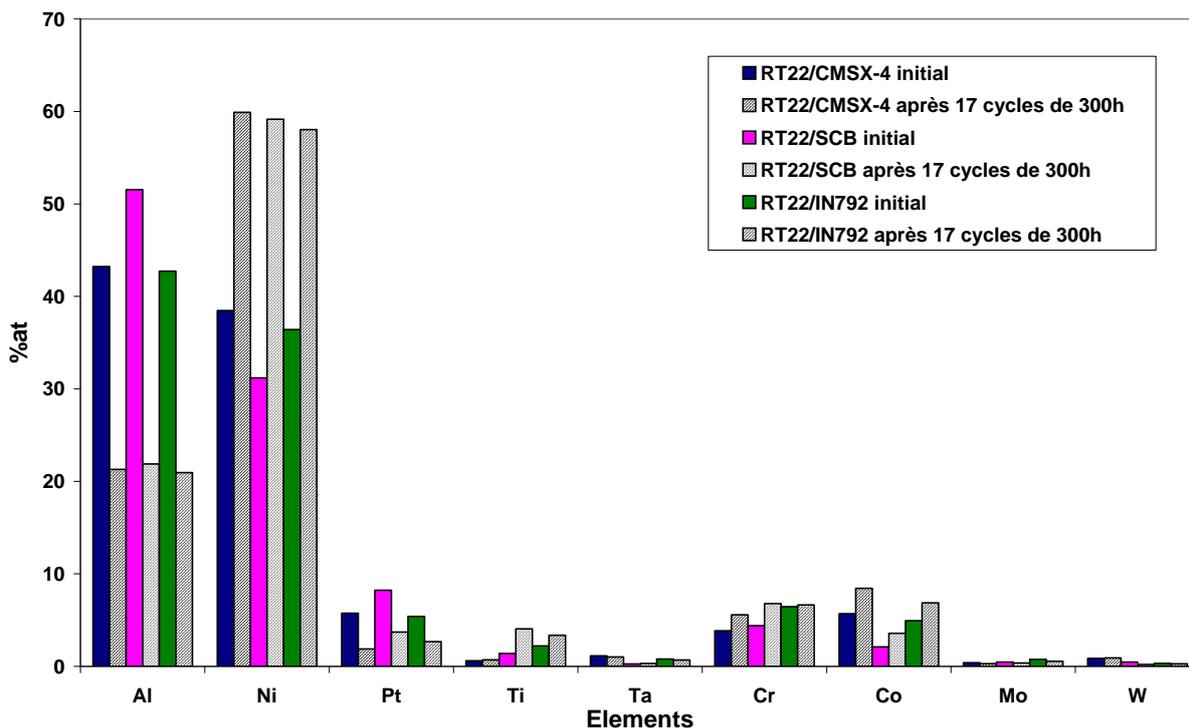
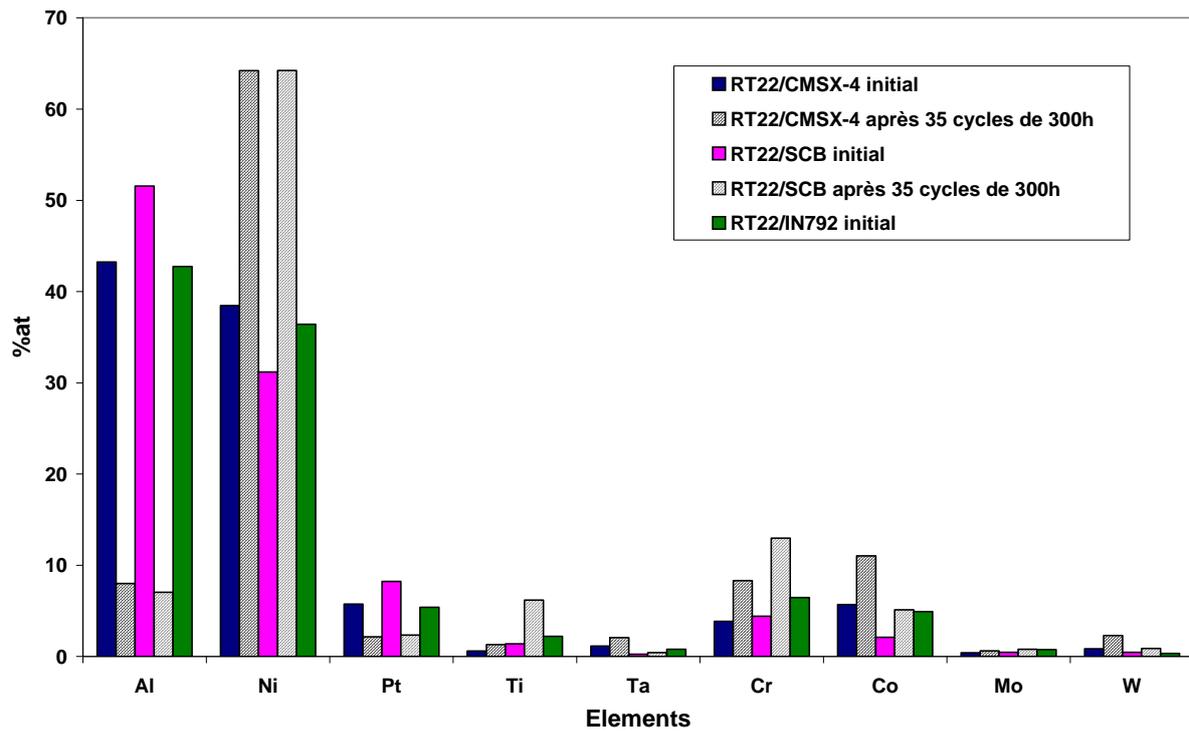


Figure-Annexe- 7 : Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 17 cycles de 300h à 1050°C.



**Figure-Annexe- 8 :** Evolution de la composition chimique du revêtement RT22 sur CMSX-4, SCB et IN792, après 17 cycles de 300h à 1050°C.

### **Bibliographie :**

- [1] D. Monceau and B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 1998, **50**(5/6), p. 477-493.

## Résumé :

L'amélioration des performances des turbines à gaz nécessite d'identifier et de comprendre les mécanismes de détérioration qui ont lieu durant leur utilisation. Les modèles de prévision de durée de vie sont des outils indispensables, pour les choix techniques et la définition des politiques de révision et de réparation des moteurs. Ce travail de thèse s'est intéressé à la détérioration, par oxydation et interdiffusion, de systèmes revêtement/superalliage à base de nickel, utilisés pour les aubes de turbine à gaz. Trois superalliages ont été étudiés : CMSX-4, SCB et IN792. Ils sont revêtus par un aluminure modifié au platine (RT22 ou CN91) ou par un revêtement NiCoCrAlYTa. Les cinétiques d'oxydation de ces systèmes, ont été déterminées par analyses thermogravimétriques entre 900°C et 1150°C. Des essais d'oxydation cyclique « long terme », de 15000h (cycles de 300h) à 900°C et 1050°C, ainsi que des essais d'oxydation cyclique « court terme » de 1800h (cycles de 1h) à 1050°C sous air synthétique et humide, ont été effectués. Les essais « long terme » sont utilisés pour accélérer l'endommagement des systèmes et fournir des données pour la modélisation. Ces essais ont mis en évidence l'effet de la nature du superalliage, sur la résistance des systèmes RT22 ou CN91/superalliage et le rôle majeur de l'interdiffusion sur leur détérioration. Puis, le suivi des évolutions microstructurales et chimiques des systèmes revêtement/superalliage, a permis d'affiner les données à utiliser pour le modèle de prévision de durée de vie, basé sur la diffusion et l'oxydation. Ces investigations ont mis en évidence la nécessité de prendre en compte, dans le modèle de diffusion, les transformations de phases, la présence de précipités qui peuvent agir comme une barrière de diffusion et le déplacement des interfaces. Enfin, le critère de fin de vie le plus pertinent a été déterminé, pour estimer la durée de vie des systèmes revêtement/superalliage étudiés.

Mots clés : aubes de turbine, revêtement aluminure modifié au platine, NiCoCrAlYTa, superalliage à base de nickel, oxydation haute température, interdiffusion, prévision de durée de vie.

## Abstract :

To improve gas turbine performance, it is necessary to identify and well understand failures mechanisms which take place during service. Lifetime predictive models are essential to define engine maintenance and repairs choices. The aim of this work was to study damages and associated mechanisms, occurring by oxidation and interdiffusion, on coating/superalloy systems used for gas turbine blades. Three nickel-base superalloys were studied : CMSX-4, SCB or IN792. They were coated with a platinum modified aluminate coating (RT22 or CN91) or with an overlay coating NiCoCrAlYTa. Oxidation kinetics of these systems were determined using thermogravimetry analyses in the temperature range of 900-1150°C. Long term cyclic oxidation tests (300h cycles), at 900°C and 1050°C, up to 15000h and short term cyclic oxidation tests (1h cycles), at 1050°C in synthetic and moist air, up to 1800h, were performed. Long term cyclic oxidation tests were used to accelerate damaging and provide data for the diffusion model. These tests pointed out the substrate effect on high temperature RT22 or CN91-systems behaviour and the predominant effect of interdiffusion on damaging. Microstructural and chemical systems evolutions were followed and led to improve data to use for the lifetime predictive model. These investigations highlighted the necessity to take into account, in the diffusion model, phase transformations, precipitates which could act as a diffusion barrier and moving interfaces. Finally, the most relevant lifetime criteria was defined to evaluate lifetime duration of studied coating/superalloy systems.

Keywords : gas turbine blades, platinum modified aluminate coating, overlay coating, nickel-base superalloy, high temperature oxidation, interdiffusion, lifetime prediction.