

Lire
la seconde partie
de la thèse

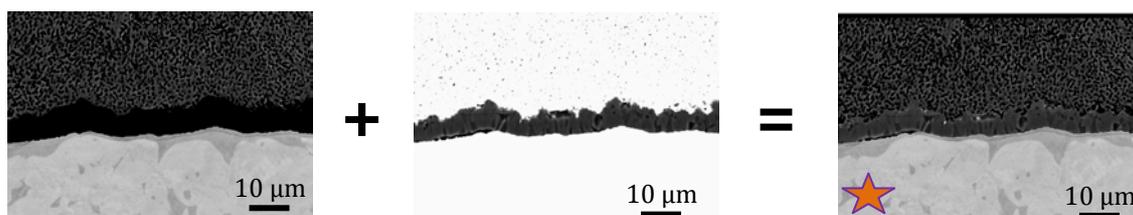
SYNTHESE DU COMPORTEMENT DES REVETEMENTS γ - γ' EN OXYDATION CYCLIQUE

L'introduction de ce chapitre présente les critères retenus pour juger des performances des revêtements en cyclage. La cinétique de croissance de l'oxyde étant un critère prépondérant, une comparaison entre les différentes façons de la mesurer est faite. Une partie est ensuite dédiée au mode de dégradation de la barrière thermique SPS, très différente de la céramique déposée par EBPVD. Les caractérisations de sous couches après cyclage thermique sont finalement présentées pour appréhender les compositions de sous couches les plus performantes. Ceci permet de tirer des conclusions sur les ajouts de platine et d'aluminium optimal. L'effet des éléments réactifs dans les systèmes TBC élaborés par SPS est évalué notamment grâce à l'élaboration d'une série d'échantillons avec des sous couches identiques et des dopages en éléments réactifs différents. L'importance du substrat, mis en avant dans la littérature, est vérifiée à travers des caractérisations en microscopie électronique en transmission.

En conclusion de ce chapitre, les premiers résultats d'oxydation sur les compositions cibles définies dans le troisième chapitre sont exposés.

I. Introduction	137
II. Précision sur le calcul des constantes cinétiques de croissance	138
III. Vieillessement de la barrière thermique SPS en cyclage thermique.....	141
IV. Résistance au cyclage thermique	143
A Systèmes TBC élaborés par SPS.....	143
B Systèmes TBC avec sous couche SPS et barrière thermique EBPVD	148
V. Effet des éléments métalliques (Cu, Ag, Au), du silicium et des éléments réactifs (Hf, Y, Zr) 155	
VI. Influence du substrat.....	164
A Le titane	164
B Le soufre, les pollutions	165
C Revêtement 5/2 sur un substrat de N5.....	166
VII. Vers un dopage optimisé	168
VIII. Résultats d'oxydation des compositions cibles	170
A Essais LASAT :	171
B Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles, avec barrière thermique SPS 176	
C Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles, avec barrière thermique EBPVD.....	178

Note : Afin de ne pas surcharger certains passages des photo-montages ont été réalisés à partir d'images MEB en mode BSE pour obtenir sur la même image un bon contraste pour le TGO et la sous couche. De ce fait, la correspondance avec le numéro atomique n'est plus possible. Ces images sont signalées par une étoile dans la suite du manuscrit.



XII. Introduction

Les premiers essais de cyclage thermique des systèmes TBC élaborés par SPS ont conduit à la création d'une grille d'évaluation. Cette évaluation repose sur plusieurs critères présentés maintenant :

La nature de l'oxyde (TGO) est prépondérante, et seuls les échantillons aluminiformeurs ont été considérés. Dans ces systèmes, il n'y a pas de protection possible sans formation d'une couche continue d'alumine. La cinétique de croissance du TGO a été calculée à partir de l'épaisseur de la couche d'oxyde pour évaluer l'effet bénéfique des éléments réactifs. De plus, la composition chimique en dessous du TGO a été mesurée à différentes étapes du cyclage thermique. Notamment pour connaître le taux d'aluminium et de platine encore disponible, ce qui donne une évaluation de la durée de vie restante.

D'un point de vue mécanique, la rugosité de l'interface métal/oxyde a été mesurée à partir du calcul du paramètre de rugosité arithmétique R_a sur un profil de 1500 μm . L'écaillage durant le cyclage thermique a été mesuré (% de surface écaillée).

Un autre point d'importance est la formation de cavités de type Kirkendall lors de l'oxydation et l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage. Ces cavités, induites par un flux de lacunes compensant les flux croisés de matières entre le revêtement et le substrat, peuvent être particulièrement visibles sur les revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$. La figure XII-1 a) et b) met en valeur cet effet en comparant un revêtement $\gamma\text{-}\gamma'$ et un revêtement β déposés sur des substrats de N5Y après 1000 cycles d'oxydation à 1150°C [Haynes '09]. Les revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$ élaborés par SPS présentent parfois des porosités après cyclage thermique comme le montre la figure XII-1 c). Cependant l'impact de cette porosité sur la tenue mécanique n'a pas été montré dans la littérature et la grande majorité des échantillons cyclés à 1000 cycles ne présentent pas ou peu de pores de type Kirkendall. Cette porosité a donc été évaluée, mais faiblement pondérée pour l'évaluation des revêtements.

Ces critères, bien que non exhaustifs, sont assez discriminants pour permettre d'isoler les revêtements les plus performants et ont permis de déterminer les deux compositions cibles présentées dans le troisième chapitre. Certaines propriétés mécaniques, comme la température de transition ductile fragile ou la tenue au fluage restent à déterminer pour conclure sur la qualité de ces revêtements.

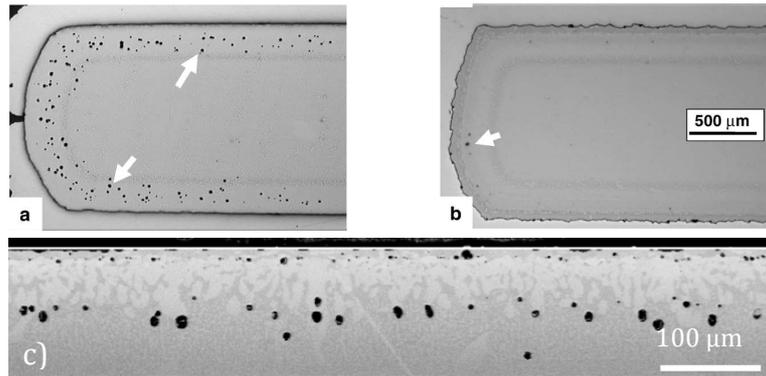


figure XII-1 : Coupes transverses d'échantillons après cyclage thermique (1000 cycles à 1150°C) a) γ - γ' et b) β en microscopie optique [Haynes '09] c) échantillon γ - γ' SPS (1000 cycles à 1100°C) MEB-mode BSE

Dans ce chapitre, les concentrations équivalentes en éléments réactifs ne sont pas systématiquement précisées. En effet, cette information a de l'importance dans une partie élaboration, par exemple pour un lecteur souhaitant travailler sur ces compositions en utilisant d'autres moyens d'élaboration. Par contre, pour la comparaison d'échantillons revêtus lors d'un test de cyclage thermique, la donnée essentielle est bien la quantité d'éléments réactifs incorporée et non la concentration puisque les éléments réactifs diffusent très vite vers la surface. La précision de l'épaisseur du film mince d'élément réactif, liée directement à la quantité de matière, est donc suffisante et évite des confusions lors de comparaison d'échantillons avec des revêtements d'épaisseurs différentes.

XIII. Précisions sur le calcul des constantes cinétiques de croissance

Dans ce travail, les échantillons ne sont revêtus que sur une face, car l'élaboration d'échantillons revêtus sur toutes les faces est pour l'instant délicate et relativement longue. De ce fait, l'analyse par thermogravimétrie est impossible car la réponse de la zone revêtue serait indissociable de la réponse de l'AM1 nu des autres faces. Afin de déterminer la constante parabolique k_p , qui caractérise la cinétique d'oxydation, il est nécessaire de préparer des coupes transverses afin de mesurer l'épaisseur du TGO. L'élaboration de coupes transverses fragilisant la zircone et entraînant parfois des décohésions à l'interface zircone/TGO, le calcul de la constante k_p ne se fait qu'à partir de quelques points de mesures, parfois un seul. Il est évident que cette méthode est sujette à caution et ne permet pas, par exemple, de vérifier que la cinétique d'oxydation est parabolique. Il est toutefois possible de faire cette hypothèse au vu de la richesse de la littérature sur le sujet. Un point plus problématique de cette méthode d'évaluation du k_p est l'impossibilité de faire la différence entre le régime transitoire et le régime permanent correspondant à la croissance de l'alumine α . Ceci pourrait expliquer le fait qu'une grande majorité des constantes cinétiques d'oxydation calculées dans ce manuscrit sont légèrement supérieures à la valeur stationnaire de la littérature, obtenue

pour une alumine α croissant sur un échantillon de NiAl pur [Brumm '92]. Pour confirmer cette importance du régime transitoire, un échantillon rectangulaire d'AM1 a été entièrement revêtu d'une feuille de platine de 5 μm (échantillon 5/0¹). L'étape de diffusion a été faite par SPS. Les deux grandes faces de l'échantillon après SPS sont présentées dans la figure XIII-1. Certains recouvrements sont observables sur une des faces, dans ces zones l'épaisseur de platine est donc double.

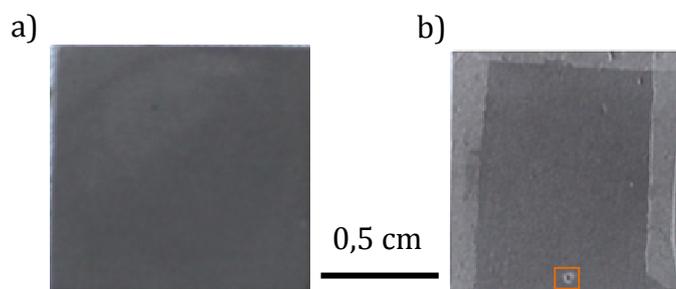


figure XIII-1 : Grandes faces d'un échantillon recouvert de 5 μm de platine sur toutes ces faces, élaboré par SPS

Cet échantillon a ensuite été analysé en thermogravimétrie (ATG) à 1100°C sous flux d'air synthétique pendant 100h. La figure XIII-2 reprend les images des grandes faces de l'échantillon après cette étape d'ATG. Sur l'ensemble de l'échantillon, la couche d'oxyde a la couleur grise de l'alumine. Cependant quelques défauts existent et une déchirure de la feuille de platine illustrée sur la figure XIII-1 b) est retrouvée après ATG sur la figure XIII-2 b). Ces défauts augmentent le gain de masse car une partie du substrat est sans protection, figure XIII-2c), et un oxyde se développe à la fois sur la feuille et sous la feuille.



figure XIII-2 : Echantillon 3D après ATG à 1100°C sous air synthétique pendant 100h

La courbe de prise de masse de l'échantillon est représentée en figure XIII-3 avec celle d'un échantillon d'AM1 bas soufre poli 600 [Fedorova '10]. La comparaison des deux courbes met en évidence l'importance du régime transitoire pour l'échantillon γ - γ' . En effet, après les dix premières heures d'oxydation la prise de masse de l'échantillon γ - γ' s'élève à 0,193 mg/cm^2 tandis que celle de l'AM1 nu est de 0,15 mg/cm^2 .

¹ La notation utilisée ici, présentée dans le troisième chapitre, suit le format : épaisseur de platine (μm)/ épaisseur d'aluminium (μm)

Pour s'affranchir du régime transitoire, le k_p est calculé entre 30 et 100h en appliquant la loi parabolique complète (cf chapitre 1 partie VI.A-1):

équation 16

$$A+B \cdot \frac{\Delta m}{S} + \frac{1}{k_p} \cdot \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = t$$

En procédant de cette manière la valeur de la constante d'oxydation k_p mesurée pour le revêtement 5/0 est de $4,9 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, et donc meilleure que la valeur de constante parabolique de l'alumine α de la littérature [Brumm '92] de $1 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, qui a été calculée avec la même méthode. De plus, une fois les paramètres A, B et k_p calculés à l'aide de la courbe de prise de masse, ils peuvent être utilisés pour extrapoler la courbe de gain de masse. Une telle simulation de la prise de la prise de masse jusqu'à 250 h à 1100°C, figure XIII-3, fait apparaître que le gain de masse de l'AM1 a rattrapé celui de l'échantillon 5/0.

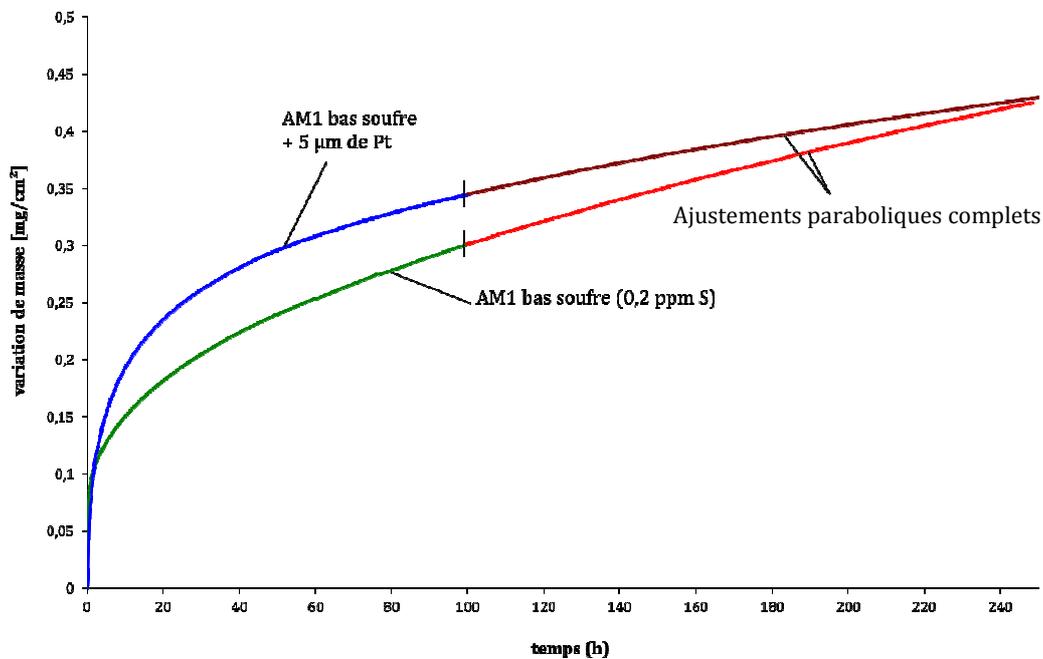


figure XIII-3 : Courbes de prise de masse (100h sous flux d'air synthétique) de l'échantillon 5/0 recouvert sur toutes les faces et d'un pion d'AM1 nu, et extrapolation des cinétiques d'oxydation entre 100 et 250h

Ainsi, sans ajout d'élément réactif, la cinétique de croissance de l'alumine du revêtement 5/0 est plus faible que la valeur référence de l'alumine α . Le caractère protecteur des revêtements γ - γ' et l'importance du régime transitoire sont donc mis en évidence par cet essai. Un parallèle est possible avec les résultats obtenus par Cadoret et al. en comparant un β -Ni-50Al et β -Ni-40Al-10Pt où le régime transitoire est plus important lors de l'ajout de platine [Cadoret '05]. Pour comparaison, le k_p obtenu après le régime transitoire sur le β -Ni-40Al-10Pt est égal à $3 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Par la suite les k_p sont uniquement estimés à partir de la loi parabolique simple :

équation 17

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

Un tel traitement appliqué à cet échantillon conduit à une valeur de k_p bien plus élevée, de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Ainsi, les valeurs indiquées dans la suite du manuscrit sont largement surestimées car il n'y a pas de correction du régime transitoire. Plus l'expérience est courte et plus l'erreur induite par le régime transitoire est grande. Dans certains cas l'échantillon est observé en coupe pour différents temps de recuit ou d'oxydation. Dans ce cas, le calcul du k_p se fait alors en utilisant la formule suivante [Monceau '98]:

équation 18

$$\Delta m^2 - \Delta m_i^2 = k_p (t - t_i)$$

Ce qui permet d'éviter la réponse du régime transitoire et donc de retrouver une constante parabolique d'oxydation comparable avec les données de thermobalance de la littérature. Ceci est illustré par la figure XIII-4 où le k_p d'un échantillon 2/0 diminue lorsque le temps de recuit augmente.

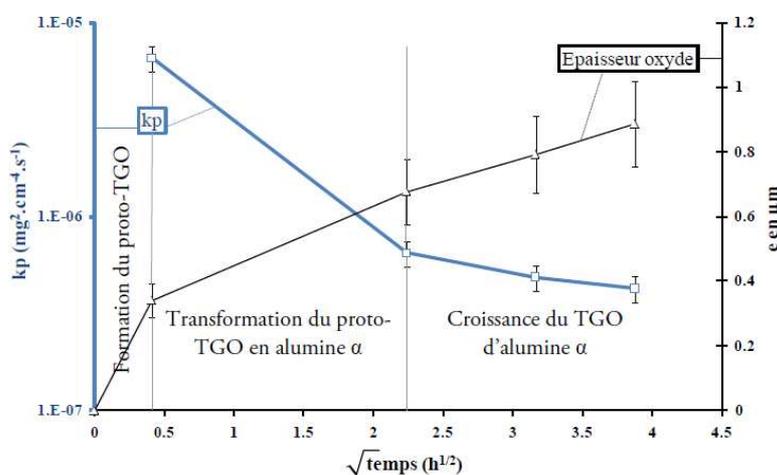


figure XIII-4 : Evolution du k_p calculé à partir de l'épaisseur pour différents temps d'oxydation [Boidot '10b]

Ce traitement demande de nombreuses coupes et n'est donc pas systématiquement possible, mais les valeurs calculées à l'aide de l'équation 17 permettent quand même de comparer les échantillons entre eux. En effet, les valeurs calculées suivant cette équation sont liées aux épaisseurs de TGO qui sont déterminantes dans le niveau de contraintes d'origine thermique du système. Ces épaisseurs sont cruciales pour la durée de vie d'un système TBC et la comparaison des k_p sera donc bien un moyen de comparer les performances des différents systèmes entre eux.

XIV. Vieillessement de la barrière thermique SPS en cyclage thermique

Lors des essais de cyclage thermique, l'évolution de la barrière thermique SPS est très différente d'une barrière thermique EBPVD. Tandis qu'une céramique EBPVD va subir soit un cloquage soit un premier écaillage souvent massif, voir intégral, la céramique SPS va connaître un écaillage très progressif, initié à partir des bords de l'échantillon. Ainsi au cours du cyclage thermique entre 1100°C et 25°C , d'un système TBC élaboré par SPS,

une régression homothétique de la céramique survient, comme l'illustre la frise présentée en figure XIV-1. Sur cette figure, le substrat est un pion de René N5 avec une sous couche 5/2 sans ajout d'élément réactif et une barrière thermique élaborée par SPS à partir d'une poudre de zircone TZ8Y de composition $(ZrO_2)_{0,96}(Y_2O_3)_{0,04}$.



figure XIV-1 : Suivi de l'écaillage d'une barrière thermique SPS (René N5/Pt 5 μ m/Al 2 μ m/TZ8Y) lors d'un essai de cyclage thermique à 1100°C (1 h à 1100°C, 15 min de refroidissement à 25°C -cf chapitre 2)

Le fait que l'écaillage se propage à partir des bords de l'échantillon peut, peut-être, s'expliquer par une différence de porosité de la céramique entre le bord et le centre de l'échantillon due à un gradient de température lors de l'étape de SPS. De plus un calcul en élasticité [Boidot '10a] a montré que lors d'un refroidissement de 1100°C à la température ambiante, les contraintes provenant des différences de coefficient de dilatation thermique sont plus importantes au niveau du chanfrein de l'échantillon où le système est sollicité en traction perpendiculairement à l'interface métal/oxyde, ce qui peut expliquer la décohésion. Le procédé d'élaboration joue aussi un rôle, puisque des défauts d'élaboration, comme par exemple le passage de zircone entre la feuille de platine ou d'aluminium et le substrat, sont plus susceptibles d'apparaître en bord d'échantillon. Ces considérations montrent que l'écaillage observé est plus à même d'avoir été provoqué par la géométrie de l'échantillon plutôt que par un phénomène d'oxydation. On peut penser que si ce revêtement avait été fait sur une aube de turbine, dont les angles vifs ne sont pas recouverts de barrière thermique, le début de l'écaillage aurait été retardé.

La figure XIV-2 révèle la progression de l'écaillage au cours du cyclage. Cette progression se fait de manière incrémentale et chaque écaillage laisse une strie visible sur la couche d'alumine. Cette observation confirme que la progression de l'écaillage est due à un phénomène mécanique car l'oxydation d'un revêtement homogène en surface, et toujours alumino-formeur après écaillage, ne peut pas expliquer ce type d'écaillage.

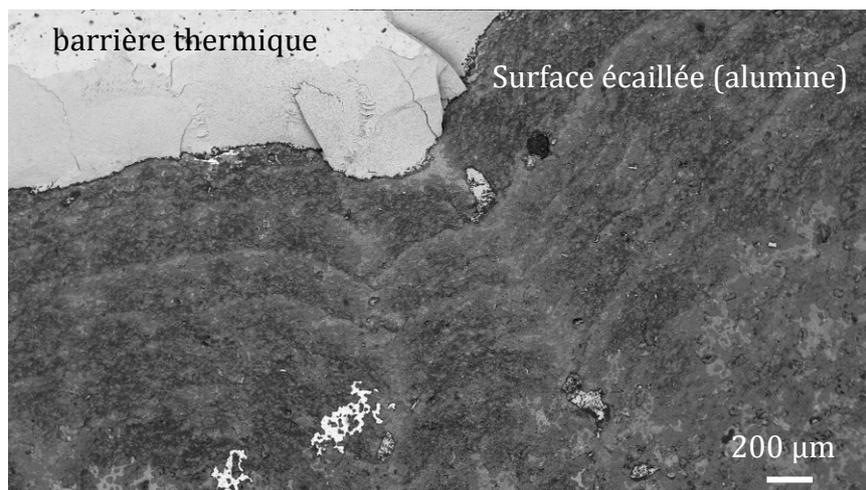


figure XIV-2 : Détail de la progression de l'écaillage (MEB mode BSE en vide partiel)

XV. Résistance au cyclage thermique

A Systèmes TBC élaborés par SPS

Afin de cerner les ajouts d'éléments réactifs les plus performants pour limiter la cinétique d'oxydation, ainsi que pour étudier l'évolution des compositions chimiques en fonction des empilements de feuilles métalliques, un panel d'échantillons (46 compositions différentes) [Boidot '09a] ont été cyclés pendant 300 cycles d'1 h à 1100°C. Comme cela est expliqué dans le troisième chapitre, les ajouts de cuivre, d'argent ou d'or ont été réalisés dans l'espoir d'augmenter la teneur en aluminium de la phase γ' . L'yttrium et le hafnium sont les deux premiers éléments réactifs testés. Les feuilles de platine les plus épaisses font 10 μm et les ajouts les plus importants d'aluminium sont obtenus pour des épaisseurs de 4 μm . Les caractérisations en coupes transverses ont permis d'établir un classement des performances des différentes sous couches élaborées. Les critères d'évaluation pour établir ce classement sont : la nature de l'oxyde formé, la rugosité de l'interface métal/TGO, la présence de cavités de type Kirkendall, la présence d'oxydation interne et, dans une moindre mesure, l'adhérence de la barrière thermique. A partir de ce classement les compositions les plus prometteuses ont été cyclées jusqu'à 1000 cycles. Seules celles-ci sont reportées dans le tableau XV-1.

échantillon	Hf (nm)	Y (nm)	Si (nm)	Cu (nm)	Au (nm)	Ag (nm)
2/0	60					
4/0	60	45				275
6/0-A	30		20		200	300
6/0-B	30		20			300
4/2	120	85		200	300	
6/2-A		40	20			350
6/2-B		30				300
8/4	40	40			200	300
10/2-A	120	175	50			220
10/2-B		30	20	100	100	200
10/4	120	175	105	220		300

tableau XV-1 : Compositions des systèmes TBC SPS cyclés 1000*1 h à 1100°C

La poursuite de l'essai de cyclage a permis de mettre en valeur l'importance de l'ajout d'aluminium. En effet les échantillons élaborés uniquement à partir d'une feuille de platine présentaient après 300 cycles d'excellents résultats [Boidot '09a]. Après 1000 cycles, trois des quatre échantillons sont complètement écaillés rendant impossible la caractérisation du TGO. Ainsi un seul échantillon avec uniquement du platine est dans la figure XV-1 qui présente les cinétiques d'oxydation calculées entre 0 et 300 h selon l'approximation d'une loi parabolique simple, équation 17. Tandis qu'entre 300 et 1000 h l'équation 18 est utilisée pour s'affranchir du régime transitoire :

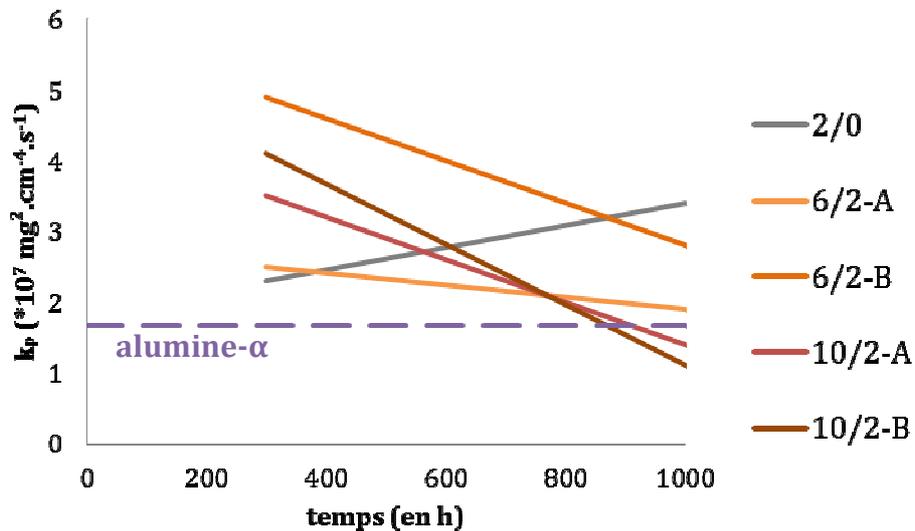


figure XV-1 : Constantes paraboliques d'oxydation pour les systèmes TBC complets élaborés par SPS peu écaillés après 1000 cycles (alumine α = [Brumm '92])

Pour comparaison, la droite pointillée rappelle la constante parabolique stationnaire mesurée pour la croissance de l'alumine α sur du β -NiAl pur [Brumm '92]. Comme expliqué plus haut, le calcul du k_p entre 0 et 300 h intègre le régime transitoire de l'oxydation tandis qu'entre 300 et 1000 h le k_p ne devrait prendre en compte que la

croissance de l'alumine α . Le k_p devrait donc diminuer avec le temps. C'est ce qui est observé sur les échantillons obtenus à partir de feuilles de platine et d'aluminium, indépendamment des ajouts d'éléments réactifs. Par contre, la constante parabolique augmente légèrement pour l'échantillon obtenu à partir de platine seul. La figure XV-2 présente l'évolution du TGO de cet échantillon 2/0 dopé avec 60 nm de hafnium ($\sim 0,23$ %at) après a) 120, b) 300 et c) 1000 cycles.

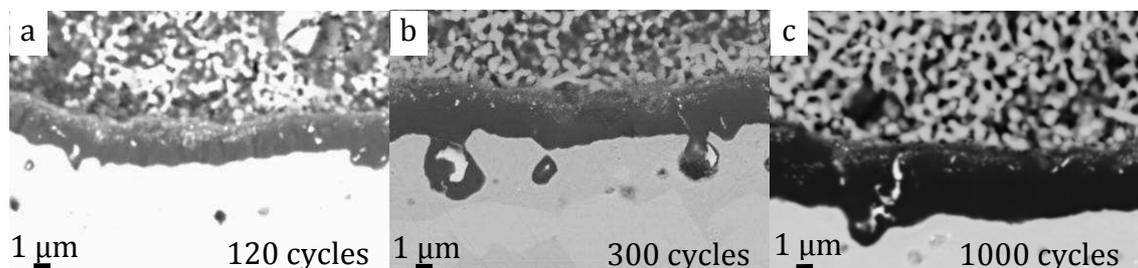


figure XV-2 : Evolution du TGO pendant le cyclage d'un échantillon 2/0 dopé avec 60 nm de hafnium

La figure XV-2 montre bien que l'échantillon reste alumino-formeur jusqu'à 1000 cycles. L'augmentation du k_p ne provient donc pas d'un changement de nature de l'oxyde protecteur formé. De plus il apparaît de nombreux « pegs » d'oxyde de hafnium après 300 cycles. Ces « pegs » garantissent la présence d'oxyde de hafnium aux joints de grains de l'alumine réduisant ainsi la cinétique d'oxydation (bien qu'ils augmenteraient la cinétique d'oxydation mesurée par le gain de masse à cause de leur croissance plus rapide que l'alumine). Ces « pegs » sont entièrement intégrés dans la couche d'alumine après 1000 cycles, ce qui indique un épuisement du hafnium dans l'échantillon. Les pegs ne seraient donc pas responsables de l'augmentation de k_p à long terme. Cette augmentation de la cinétique d'oxydation est donc, dans ce cas peut être, un signe avant-coureur de fin de vie. Mais cette information est à nuancer car l'ensemble des échantillons présentés sont des très bons échantillons présentant des k_p faibles.

En résumé, le dopage au hafnium du revêtement 2/0 a permis de limiter la croissance de l'oxyde d'alumine au début du cyclage puisque le k_p de cet échantillon est le plus faible après 300 cycles. De plus, l'échantillon a subi 1000 cycles d'oxydation sans écaillage dramatique, mais l'augmentation du k_p risque d'impacter la durée de vie restante de cet échantillon. De plus, comme la totalité des autres échantillons réalisés avec seulement du platine (noté X/0) n'ont pas tenu 1000 cycles sans écaillage complet, cela montre que l'ajout d'aluminium, ainsi que le dopage en hafnium, améliorent de manière notable la durée de vie. L'observation des coupes transverses d'échantillons écaillés nous permet d'avoir un aperçu de la fin de vie des revêtements avec uniquement du platine. Les figures IV-3 a) et c) présentent les coupes transverses d'un échantillon 4/0. Après 300 cycles, l'oxyde formé est de l'alumine, quelques points brillants indiquent la présence d'oxydes d'éléments réactifs et un liseré d'oxydes mixtes de type spinelle est observable au contact avec la zircone, indiquant un transitoire relativement important puisque ce liseré, apparu dès le recuit post SPS, n'évolue pas dans le temps. Après 1000 h, la zircone est entièrement écaillée et le TGO est composé majoritairement de spinelles sur une fine couche d'alumine. Ce revêtement ne possède donc plus assez d'aluminium pour former une alumine protectrice. De plus, dans la partie supérieure du revêtement, des nitrures

de titane se sont formés. Cette observation indique que l'oxyde externe n'est plus assez protecteur pour empêcher la diffusion d'azote, de l'air ambiant, dans le revêtement.

La figure XV-3 b) et la figure XV-3 d) présente l'évolution du TGO formé par un 6/0. Après 300 cycles le TGO présente une couche de spinelle très importante, néanmoins l'échantillon est bien alumino-formeur suite à cette étape transitoire. Après 1000 cycles, là encore, la barrière thermique est écaillée et l'oxyde présente plusieurs couches : une couche externe de spinelles, et une couche interne d'alumine. Au sein de cette couche d'alumine, un enrichissement en titane, tantale et chrome est observable. Cette zone d'enrichissement semble fragiliser l'alumine puisqu'on remarque qu'une fissure se développe à ce niveau.

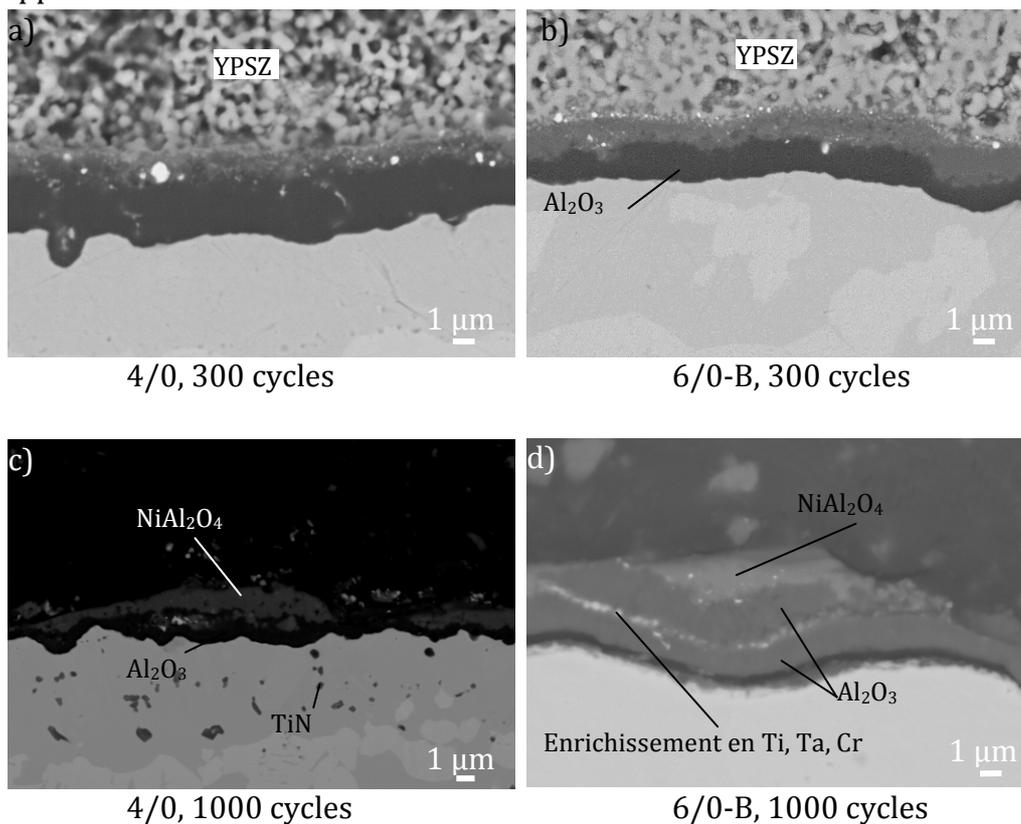


figure XV-3 : a) et c) Images en coupe transverse d'un échantillon 4/0 , b) et d) d'un échantillon 6/0 après 300 et 1000 cycles d'1 h à 1100°C (MEB mode BSE)

Ces résultats montrent bien que les échantillons élaborés uniquement à partir de platine sont en fin de vie après 1000 cycles d'1 h à 1100°C sous air. Au contraire, les échantillons élaborés avec de l'aluminium et du platine présente un TGO composé exclusivement d'alumine. Dans ce cas, le régime transitoire est faible voire inexistant, comme l'illustre la figure XV-4, représentant une coupe transverse d'un échantillon 6/2-A après 1000 cycles d'une heure à 1100°C. En effet, aucun spinelle n'est observable dans le TGO, exclusivement composé d'alumine. De plus lors du cyclage thermique la montée à 1100°C est très rapide limitant grandement la formation d'alumines de transition. Les éléments réactifs incorporés dans cet échantillon sont 20 nm d'yttrium (~0,05 % at), 40 nm de silicium (~ 0,1 % at) et 350 nm d'argent (~1,53 % at). Les taux d'yttrium et de silicium sont très faibles et le taux d'argent important n'a sûrement que peu

d'importance puisque l'argent est localisé sous forme de précipités à l'interface métal/oxyde sans que cela influence la croissance du TGO de manière notable.

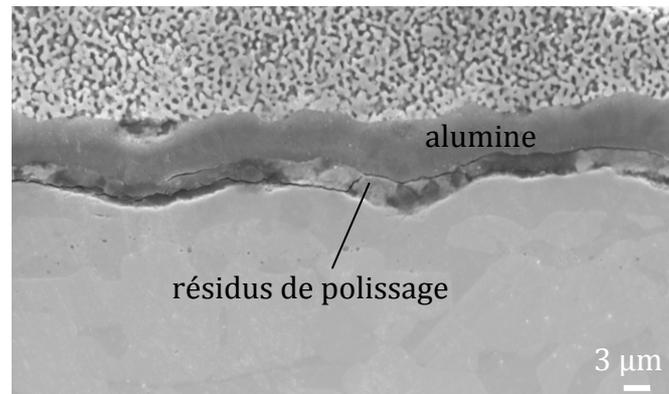


figure XV-4 : TGO d'un échantillon 6/2-A après 1000 cycles d'une heure à 1100°C (MEB mode SE)

Ces résultats de cyclage sont très prometteurs puisque de nombreuses compositions ont gardé la majorité de leur barrière thermique pendant l'ensemble des 1000 cycles du test d'oxydation, ce qui est supérieur aux 650 cycles de durée de vie moyenne de l'échantillon industriel avec une sous couche β -(Ni,Pt)Al sur un substrat d'AM1. Cependant, les échantillons présentés jusqu'à présent sont des systèmes TBC entièrement élaborés par SPS. La céramique n'a donc pas la même microstructure ni le même comportement mécanique. De plus, la rugosité initiale est différente, puisque l'échantillon industriel est sablé ($R_a \sim 0,6 \mu\text{m}$) tandis que par SPS la surface initiale a une rugosité d'environ $0,3 \mu\text{m}$ proche de l'état poli 600 de préparation du substrat ($R_a \sim 0,2 \mu\text{m}$). Pour pouvoir réellement établir une comparaison entre les sous couches γ - γ' riches en platine et la sous couche standard β -(Ni,Pt)Al, des sous couches nues ont été réalisées sur des substrats d'AM1 avant d'être recouverts d'une couche de céramique yttriée par EBPVD au centre CCC de Châtelleraut. Les résultats d'oxydation cyclique obtenus sur ces échantillons sont présentés maintenant.

B Systèmes TBC avec sous couche SPS et barrière thermique EBPVD

Cette partie présente les résultats de cyclage thermique des échantillons dont les compositions de sous couches sont reportées dans le tableau XV-2.

	Pt	Al	Zr	Hf	Y	Si	Ag	recuit
	μm	μm	%at (nm)	%at (nm)	%at (nm)	%at (nm)	%at (nm)	h at 1100°C
A-1	10	4	0.04 (30)		0.04 (40)			26
A-2	10	2		0.13 (90)	0.15 (150)	0.22 (50)	0.83 (220)	10
A-3	2	0		0.14 (50)		2.85 (320)		10
A-4	6	0		0.04 (20)				10
A-5	10	4		0.04 (30)	0.04 (40)			26
A-6	10	4	0.11 (80)					26
A-7	4	0		0.11 (50)	0.07 (45)		1.62 (275)	10
A-8	2	0		0.15 (50)				10

tableau XV-2 : Compositions des échantillons élaborés avec une sous couche SPS et une barrière thermique EBPVD

Ces échantillons seront comparés à deux échantillons standards référencés B-1 et B-2. Afin de mesurer l'écaillage de la barrière thermique, des photographies sont prises à intervalles réguliers lors de l'essai de cyclage. La figure XV-5 présente la cinétique d'écaillage au cours de l'essai de cyclage pour les différents échantillons. Arbitrairement, la fin de vie d'un échantillon est considérée comme atteinte lorsque sa surface écaillée représente plus de 25% de la surface totale du pion. Cette estimation se fait de manière assez grossière puisque la zircone peut être décollée d'une partie du revêtement sans pour autant être arrachée.

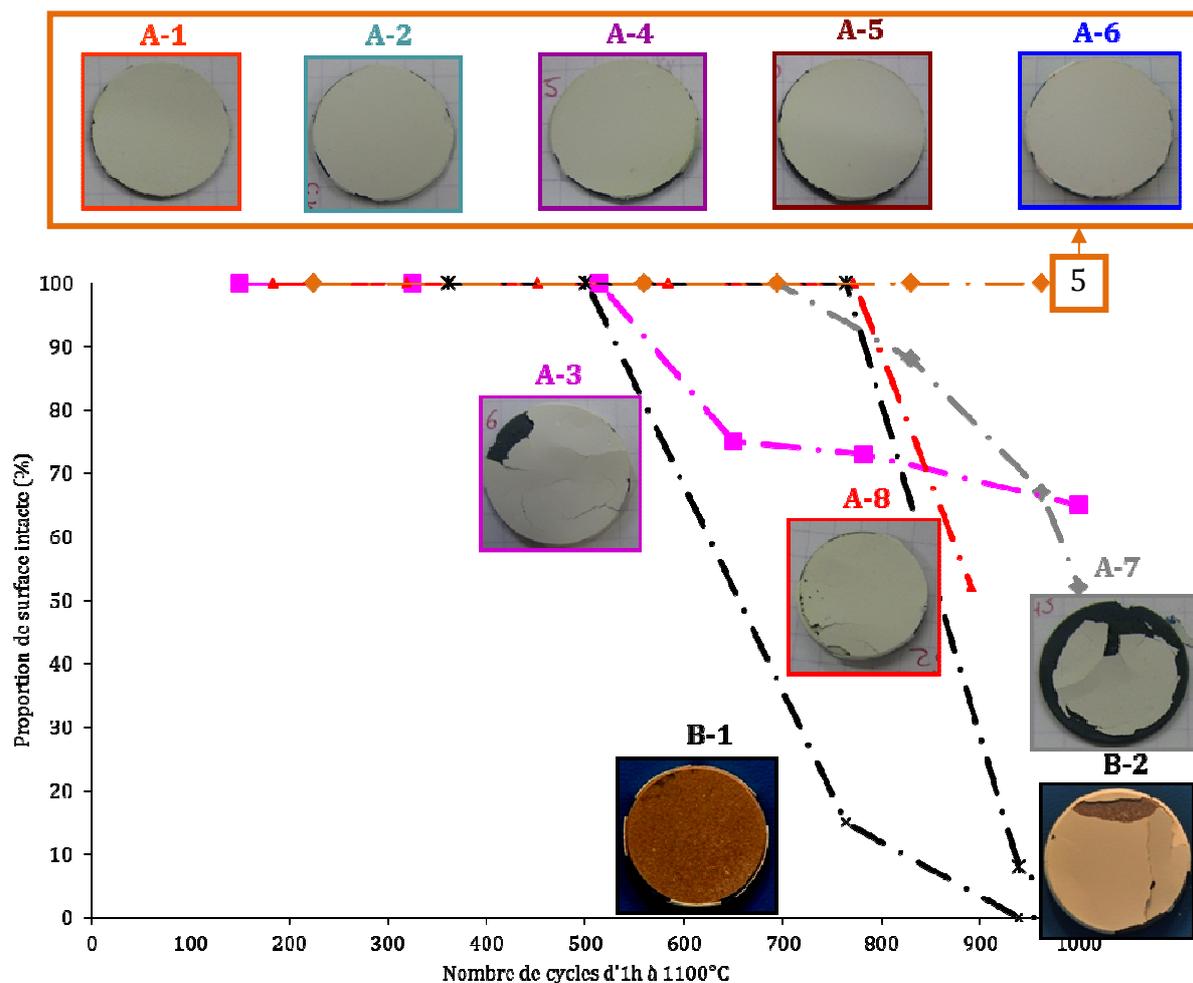


figure XV-5 : Suivi de l'adhérence des barrières thermiques pendant l'essai de cyclage à 1100°C, les échantillons A-i ont des sous couches $\gamma\text{-}\gamma'$, les B-i ont des sous couches β

Parmi les 8 échantillons $\gamma\text{-}\gamma'$, 5 ont conservé l'intégralité de leur barrière thermique après 1000 cycles d'une heure et les trois échantillons ayant subi un écaillage significatif sont les échantillons avec des ajouts de platine seul. Ces résultats corroborent donc l'étude faite sur les systèmes TBC entièrement réalisés par SPS. L'ajout d'aluminium est donc primordial pour la durée de vie du système, même si deux micromètres d'aluminium pur peuvent paraître dérisoires à côté de l'aluminium contenu dans les deux millimètres à 12,5 % at du substrat d'AM1. Derrière cette conclusion se trouve une différence fondamentale entre les sous couches $\gamma\text{-}\gamma'$ et les sous couches $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$. En effet, si la composition chimique est le point prépondérant pour la durée de vie, c'est que ces échantillons atteignent une fin de vie induite par un phénomène chimique (« Chemically induced failure ») contrairement aux échantillons $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ qui connaissent une fin de vie induite par un phénomène mécanique (« Mechanically induced failure »). En effet, dans cette étude, les systèmes standards sont écaillés à plus de 90 % entre 550 et 950 cycles suite à une ondulation de surface importante alors que leur réservoir en aluminium est encore largement suffisant pour former de l'alumine. Ce constat, habituel sur les $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$, est à nouveau vérifié dans cette étude comme l'illustre la figure XV-6 présentant un échantillon standard, complètement écaillé. La transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ est en cours dans la partie supérieure du revêtement mais la

teneur en aluminium est encore largement supérieure à celle des sous couches γ - γ' avant l'essai de cyclage.

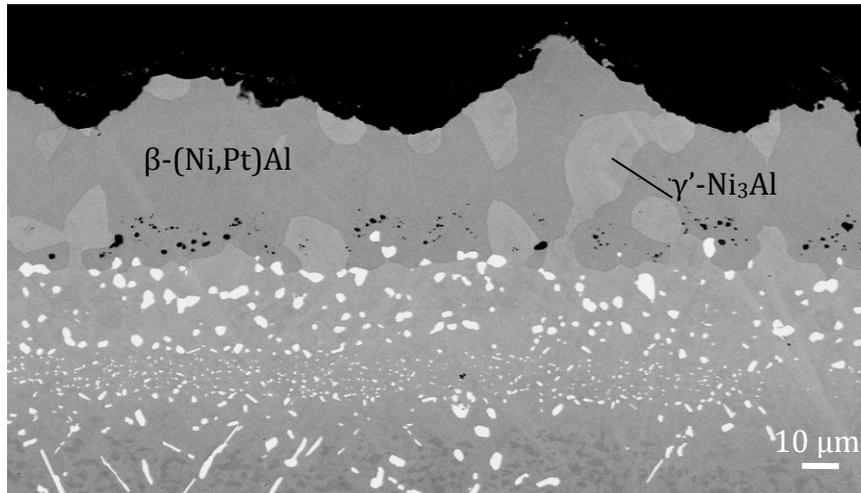


figure XV-6 : Microstructure de la sous couche β -(Ni,Pt)Al après 1000 cycles d'une heure à 1100°C

Les mesures de rugosité de l'interface métal/oxyde (cf paragraphe II-C du second chapitre pour la méthode de mesure) reportées dans la figure XV-7 confirment une évolution du Ra plus importante pour l'échantillon β que pour les revêtements γ - γ' . Ceci rejoint les observations de la littérature sur la comparaison γ - γ' / β comme l'illustre les figures I-1 a) et b) issues de [Haynes '09] où la comparaison en microscopie optique révèle une rugosité bien plus importante de l'échantillon β . De même, l'évolution de rugosité du revêtement NiCoCrAlYTa en cyclage est moindre que celle d'un échantillon β -(Ni,Pt)Al [Vande Put '08].

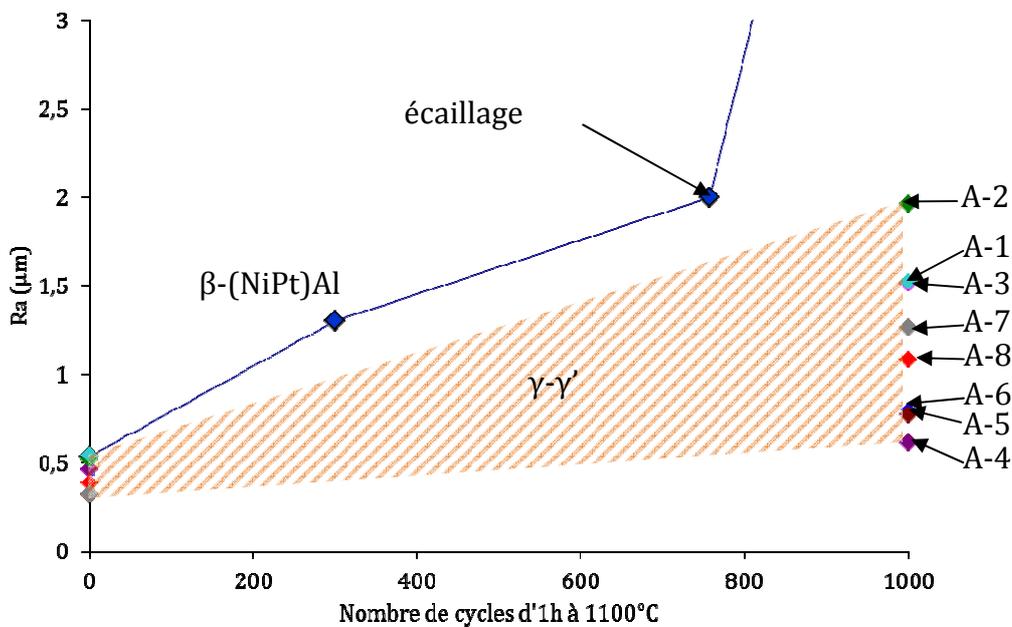


figure XV-7 : Evolution du Ra pendant le cyclage thermique de différentes sous-couches γ - γ' et β sur le même superalliage AM1

De plus, les revêtements γ - γ' voient leur rugosité augmenter le plus souvent suite à la formation de « pegs² » dus à l'oxydation des éléments réactifs, plutôt que par une ondulation de la surface. Par exemple, sur l'image en coupe transverse de l'échantillon γ - γ' présentant le Ra le plus grand après 1000 cycles (A-2), figure XV-8, apparaissent de nombreux « pegs » interférant dans la mesure de la rugosité à l'interface métal/oxyde.

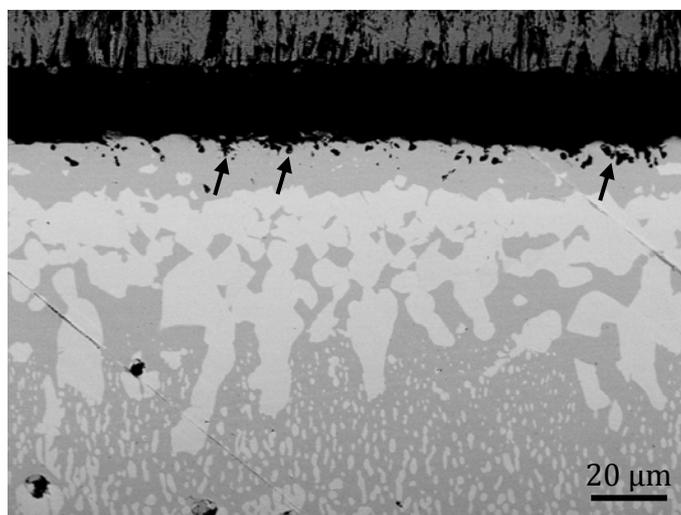


figure XV-8 : Image en coupe transverse de l'échantillon A-2 après 1000 cycles, les flèches pointent certains « pegs » (MEB mode BSE)

Comme cela vient d'être montré, la durée de vie des systèmes γ - γ' est directement liée à la composition chimique de la sous couche, et non à l'évolution d'une rugosité de surface comme pour les β -(Ni,Pt)Al. Pour comparer les différents échantillons entre eux il est donc possible de faire une carte de performance à partir de la composition chimique du revêtement directement en contact avec le TGO. Pour ce faire, les concentrations en aluminium et en platine sont mesurées à la surface de la sous couche. Une telle carte a été dressée, figure XV-9, pour les échantillons présentés dans le tableau XV-2.

² Le « pegging » est un phénomène d'oxydation d'un élément réactif à l'interface TGO/sous-couche avec une pénétration dans la sous-couche.

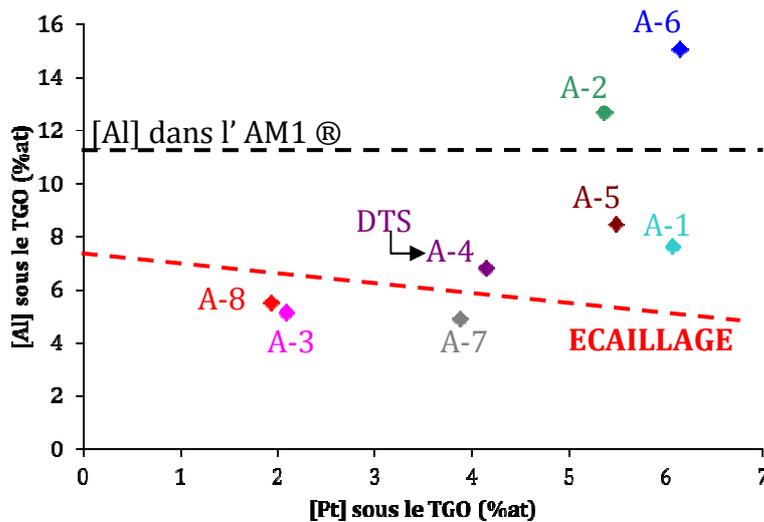


figure XV-9 : Carte de performance des systèmes barrière thermique avec sous-couche γ - γ' . Les systèmes présentant le moins de platine et d'aluminium résiduels sous le TGO sont sujets à l'écaillage de la barrière thermique. « DTS = DeskTop Spalling ».

Dans cette figure une droite en pointillés rouge représente une estimation des concentrations en platine et aluminium nécessaires pour continuer à développer un TGO à croissance suffisamment lente pour garantir l'adhérence de la barrière thermique. En dessous de cette droite se trouvent les échantillons ayant subi un écaillage supérieur à 25% avant 1000 cycles. Dans cette zone se trouve trois échantillons élaborés uniquement avec du platine, le quatrième échantillon à avoir été élaboré uniquement avec du platine est l'échantillon A-4. Cet échantillon a subi un « écaillage de bureau » (DeskTop Spalling) entre le moment où il a été sorti intact du four de cyclage et l'élaboration de la coupe transverse. Cet écaillage, dû à une diminution de l'énergie d'adhérence du TGO par la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant, révèle que l'échantillon était proche de sa fin de vie [Déneux '10]. Au-dessus de la ligne rouge se trouvent donc les échantillons avec les compositions les plus prometteuses, puisque ils ont subi 1000 cycles sans le moindre écaillage. La droite rouge est volontairement inclinée pour indiquer qu'une augmentation de la concentration de platine permet de continuer à former de l'alumine α pour des taux d'aluminium plus faibles. Ceci n'est pas démontré directement ici, mais provient indirectement de la bibliographie et de nos résultats qui montrent que le platine permet la remontée de l'aluminium contre son gradient de concentration, et également de la bibliographie qui montre que le platine améliore l'adhérence du TGO. Dans la littérature, [Gleeson '04], la concentration minimale nécessaire en platine pour permettre la remontée de l'aluminium est bien plus haute que les concentrations résiduelles mesurées dans la figure XV-9. Cependant, deux échantillons (A-2 et A-6) ont un taux d'aluminium supérieur à celui du substrat. La remontée d'aluminium doit donc toujours être effective pour permettre d'obtenir de telles concentrations d'aluminium en surface. Une vérification possible est de reporter sur le même graphique, figure XV-10, la concentration en aluminium résiduelle, après cyclage thermique, en fonction de l'épaisseur de platine initiale dans l'empilement SPS.

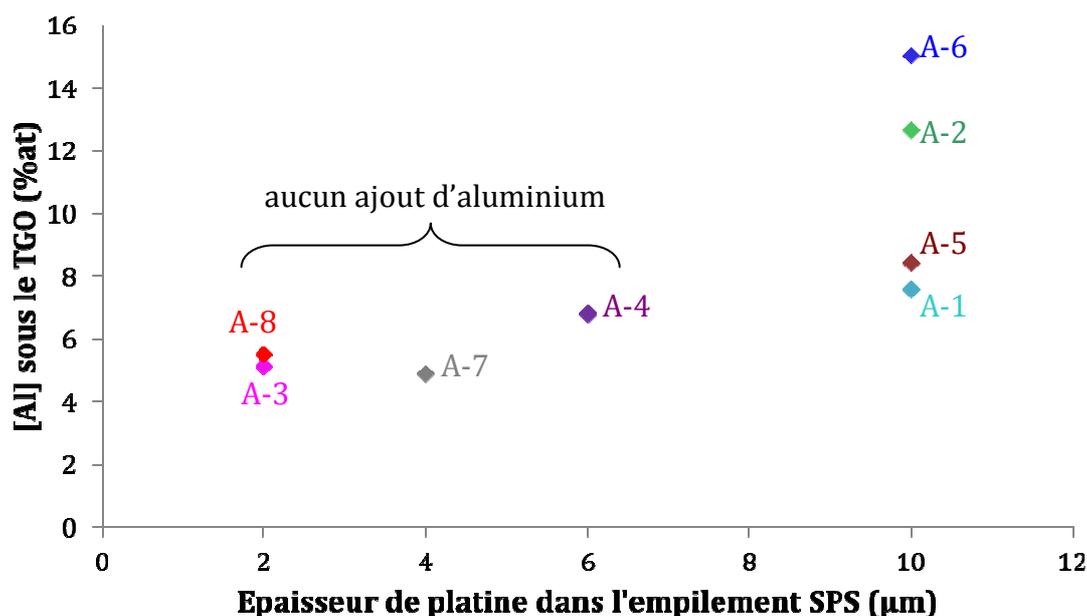


figure XV-10 : Concentration résiduelle en aluminium en fonction de l'épaisseur de platine de l'empilement SPS

Un biais de cette figure est que tous les échantillons ne sont pas à ajouts d'aluminium égaux. Néanmoins pour les faibles épaisseurs de platine (2-6 μm) il n'y a pas d'ajout d'aluminium. En comparant ces échantillons, il apparaît que l'échantillon A-4, élaboré avec 6 μm de platine, a une concentration résiduelle en aluminium plus importante que les échantillons A-2, A-7 et A-8, élaborés avec moins de platine. Concernant les échantillons élaborés avec dix micromètres de platine, les concentrations en aluminium sont bien plus hautes. Cette observation pourrait venir étayer l'hypothèse d'un effet du platine sur la remontée d'aluminium, même à faibles concentrations. Cependant les ajouts d'aluminium influence eux aussi la concentration résiduelle en aluminium et l'effet du platine ne peut être la cause unique de l'augmentation de cette concentration résiduelle. Une autre limitation est la différence de dopages en éléments réactifs entre ces échantillons. Une concentration importante pourrait être le signe d'un dopage efficace. Ce point sera étudié plus en détail dans la partie XVI.

Les concentrations mesurées sur les échantillons écaillés ou ayant souffert d'un « écaillage de bureau » (DeskTop Spalling), permettent donc de fixer la concentration limite en aluminium entre 6 et 8 % at, la présence de platine pouvant éventuellement réduire légèrement cette valeur. Si c'est la concentration en aluminium qui apparaît comme essentielle, la concentration en platine a un effet bénéfique indirect en permettant de conserver plus longtemps une concentration élevée en aluminium sous la couche d'oxyde. Pour comparaison, le critère de Wagner, pour calculer la concentration en aluminium nécessaire pour soutenir la croissance d'une couche d'alumine, a été calculé (cf premier chapitre, partie VI.A-3, équation 5), la concentration limite obtenue, en utilisant les données à 1100°C reportées dans le tableau XV-3, s'élève à 5 % at. Ce résultat est obtenu en faisant l'hypothèse d'un échantillon présentant la phase γ -Ni avec un taux d'aluminium initialement nul en surface et sans ajout de platine.

k_p	$1,00.10^{-05}$	$g^2.m^{-4}.s^{-1}$
D (Al dans γ)	$1,05.10^{-14}$	$m^2.s^{-1}$
V (γ -Ni)	$1,52.10^{-1}$	mol/cm^3
V(Al_2O_3)	$3,86.10^{-2}$	mol/cm^3
$N_{Al, surf}$	0	g/m^3

tableau XV-3 : Paramètres utilisés pour le calcul de la concentration minimum en aluminium permettant la croissance de la couche d'alumine α à 1100°C dans gamma.

Le fait que le calcul soit très proche des résultats expérimentaux indique que le platine, en concentration relativement faible (sous les 10% at) et avec un gradient de concentration faible, n'a peut-être plus d'influence sur la diffusion de l'aluminium. Ceci mettrait en doute le fait que la droite rouge de la figure XV-9 ne soit pas une droite horizontale malgré les éléments présentés précédemment.

Le tableau XV-4 récapitule les grandeurs mesurées sur les échantillons présentés dans cette partie.

à 1000 cycles	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	B-2
$10^7 \cdot k_p$ ($mg^2.cm^{-4}.g^{-1}$)	3,89	4,20	2,41	3,55	4,24	4,07	3,27	1,79	4,24
Ra (μm)	1,52	1,96	1,52	0,62	0,77	0,80	1,27	1,09	6,6
[Al] (%at)	7,6	12,5	5,1	6,8	8,4	15,0	4,9	5,5	γ' 18/ β 30
[Pt] (%at)	6,1	5,4	2,1	4,2	5,5	6,2	3,9	1,9	γ' 3/ β 5

tableau XV-4 : Récapitulatif des grandeurs mesurées sur les échantillons de la partie XV.B. k_p mesuré à partir de l'épaisseur finale du TGO. Ra mesuré à partir de coupe observée au MEB (cf chapitre 2)

Ces résultats ont permis de valider que les compositions avec seulement du platine ne permettaient pas de très longues durées de vie et que les compositions les plus efficaces seraient donc les compositions « cibles » initialement γ' présentées dans le chapitre 3 et obtenues à partir de platine et d'aluminium. Pour ces compositions cibles, l'ajout de platine a été fixé à 5 μm . Ce choix a été fait pour évaluer les performances de revêtements fins avec moins de platine que le système standard β -(Ni,Pt)Al qui contient 7 μm de platine. Néanmoins les résultats obtenus dans cette partie montrent qu'une épaisseur de platine importante améliore la tenue en oxydation cyclique. En effet l'étude sur les systèmes TBC entièrement réalisés par SPS a montré que les cinétiques d'oxydation à 1000 cycles les plus faibles sont obtenues pour des échantillons élaborés avec 10 μm de platine. En parallèle, quatre des cinq échantillons avec une barrière thermique EBPVD ayant résistés au cyclage thermique ont été élaborés avec 10 μm de platine.

XVI. Effet des éléments métalliques (Cu, Ag, Au), du silicium et des éléments réactifs (Hf, Y, Zr)

L'étude des coupes transverses des échantillons présentés précédemment amènent quelques conclusions à propos de l'influence de certains éléments ajoutés dans la sous couche. Ainsi l'argent ne semble pas intervenir d'une quelconque manière dans le processus d'oxydation. Les précipités d'argent pur, observés après l'étape de SPS, sont à nouveau localisés après 1000 cycles comme le montre les macrographies des échantillons 4/2 et 6/0-B de la partie XV.A présentées respectivement en figure XVI-1a) et figure XVI-1b).

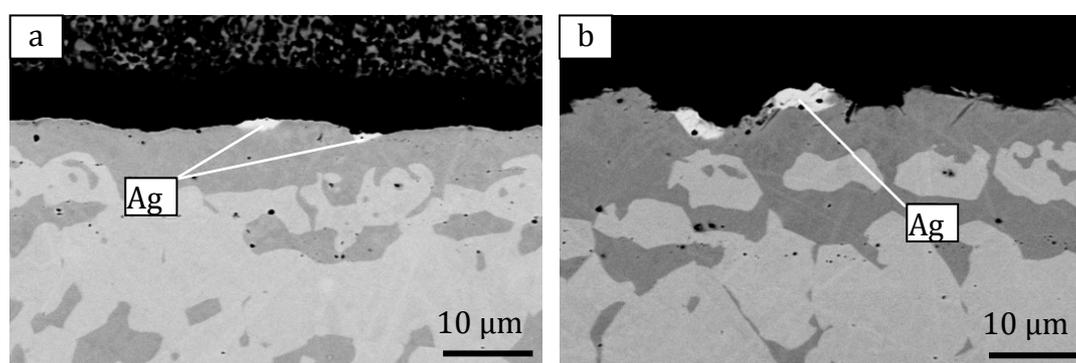


figure XVI-1 : Localisation de l'argent dans les échantillons a) 4/2 et b) 6/0-B

À haute température une interrogation demeure, puisque ces précipités doivent être sous forme liquide ($T_{\text{fusion Ag}}=962^{\circ}\text{C}$). Cependant aucune évidence de coulure ou d'infiltration de la porosité de la barrière thermique ou du TGO n'a été détectée. Lors de certains essais, un dopage au silicium avait été réalisé. Les caractérisations après SPS ont permis de localiser le silicium uniquement dans la phase γ' des revêtements. Malgré les nombreuses études sur l'effet silicium, à la connaissance de l'auteur, aucun coefficient de partage n'est disponible dans la littérature pour les alliages à base de nickel. Lors des tests d'oxydation, le silicium n'a pas eu d'influence observable sur la nature de l'oxyde formé ni sur sa cinétique de croissance. Par contre, il a été montré que pour des concentrations supérieures, entre 2 et 5 % pds [Li '06, Gleeson '08], le silicium améliorerait grandement le comportement en oxydation cyclique et en corrosion à chaud d'alliages à base de nickel et de revêtements γ - γ' modifiés platine. Cette étude a donc permis de valider que le SPS était un moyen d'élaborer des échantillons avec un niveau de silicium contrôlé et que ce dernier n'avait pas d'effet négatif lors de l'oxydation cyclique à 1100°C . Trop peu d'échantillons ont été réalisés avec de l'or pour pouvoir tirer des conclusions sur son effet sur l'oxydation. Toutefois l'ajout d'or n'a entraîné aucune observation d'effet néfaste.

Concernant les éléments réactifs, il apparaît que le hafnium semble être le plus intéressant pour limiter la cinétique d'oxydation des sous couches γ - γ' . En effet, dans la partie XV.A, un seul échantillon élaboré seulement à partir de platine a résisté aux 1000 cycles d'oxydation à 1100°C sans écaillage total. Cet échantillon était dopé avec 60 nm de hafnium. La série d'échantillons revêtus d'une barrière thermique EBPVD a révélé deux autres dopages efficaces, à savoir :

- 90 nm de hafnium, 150 nm d'yttrium, 50 nm de silicium et 220nm d'argent
- 80 nm de hafnium

Ces deux échantillons ont des taux de hafnium proches de l'échantillon avec platine seul. En admettant que les dopages en silicium et en argent ont peu d'effet sur la tenue en oxydation, la seule différence entre deux échantillons est un dopage important en yttrium pour l'un d'eux. Pour dissocier les possible interactions ou synergies entre les différents éléments, des échantillons supplémentaires ont été réalisés avec une sous couche commune 5/2 et des dopages en éléments réactifs différents, récapitulés dans le tableau XVI-1. Les résultats de cette partie ont conduit à préciser le rôle du hafnium et de l'yttrium. De plus, les bons résultats de prise de masse obtenus sur des échantillons β -NiAl(Zr) [Hamadi '09, Hong '10] ont motivé l'incorporation de zirconium dans les revêtements γ - γ' . Le hafnium et l'yttrium formant respectivement des carbures et des sulfures très stables, la possibilité d'une synergie entraînée par un dopage combiné de hafnium et d'yttrium est aussi étudiée.

Echantillon	Hf (nm)	Y (nm)	Zr (nm)
Hf 20	20		
Hf 40	40		
Hf 100	100		
Y 20		20	
Y 40		40	
Y 100		100	
Hf 20, Y 40	20	40	
Hf 20, Y 40	20	40	
Hf 20, Y 40	20	40	
Zr 20			20
Zr 40			40
Zr 100			100

tableau XVI-1 : Echantillons 5/2 dopés avec du hafnium, de l'yttrium ou du zirconium

Ainsi trois niveaux de concentrations d'éléments réactifs ont pu être testés pour trois éléments réactifs différents, le hafnium l'yttrium et le zirconium. Pour étudier le couplage possible entre hafnium, et yttrium, trois échantillons ont été élaborés avec les deux éléments réactifs. Pour obtenir les phases γ - γ' un recuit de 10h sous air est réalisé suite à l'étape de SPS.

Les distributions des éléments réactifs dans les échantillons Hf-100 et Y-100 après l'étape de SPS sont présentés dans le chapitre 3. Pour comparer les performances des

différents systèmes, tous les échantillons ont subi 500 cycles d'oxydation cyclique à 1100°C et les oxydes ont été caractérisés en coupe transverse, figure XVI-2. L'ensemble des échantillons présente un TGO formé d'alumine et les caractérisations mettent en évidence l'apparition de « pegs » pour les échantillons dopés avec 100 nm quel que soit l'élément réactif. Pour les concentrations plus faibles, aucun peg n'est observé. Après 500x1 h à 1100°C, la sous couche présente une couche continue de phase γ sous le TGO dans tous les cas. L'épaisseur de cette couche est moindre dans le cas de l'échantillon Hf-100 ce qui met en évidence une consommation d'aluminium moindre et donc une cinétique d'oxydation plus faible.

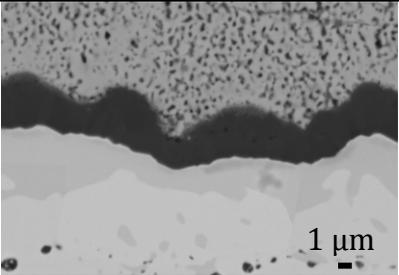
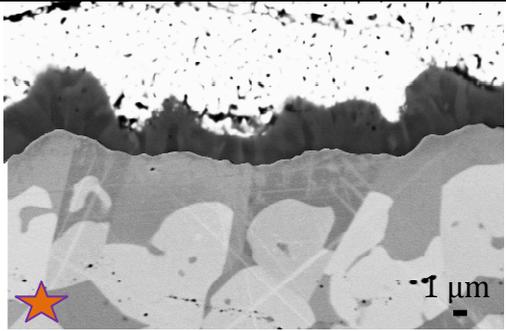
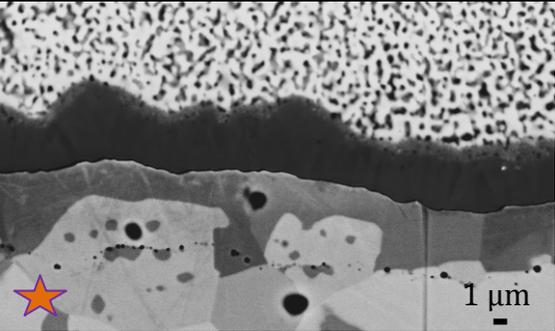
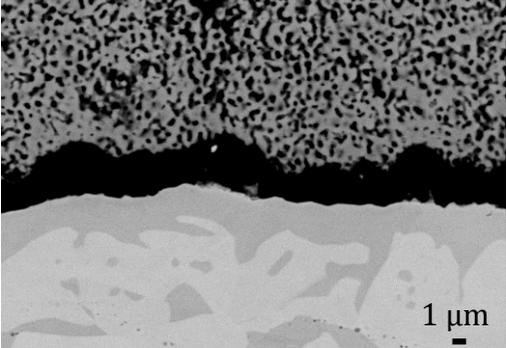
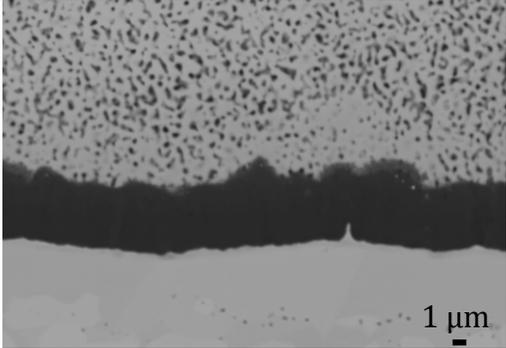
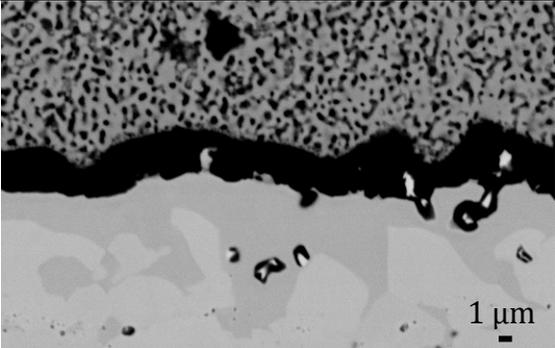
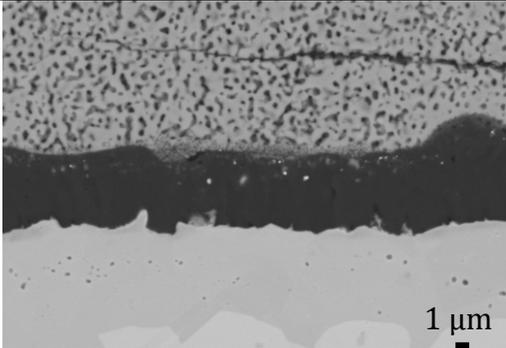
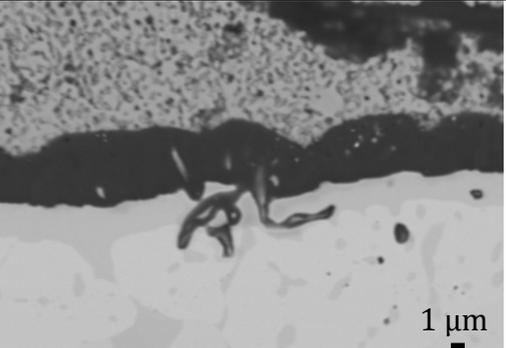
Epaisseur initiale en RE	Hafnium	Yttrium	Zirconium
20 nm			
40 nm			<p data-bbox="1574 671 1883 794">Ecaillage lors de la préparation de la coupe transverse</p>
100 nm			

figure XVI-2 :TGO après 500 cycles en fonction du dopage en éléments réactifs (MEB mode BSE)

Les cinétiques d'oxydation sont calculées à partir des épaisseurs après recuit et après cyclage (équation 18) et sont reportées dans la figure XVI-3 avec les valeurs obtenues sur des échantillons non dopés.

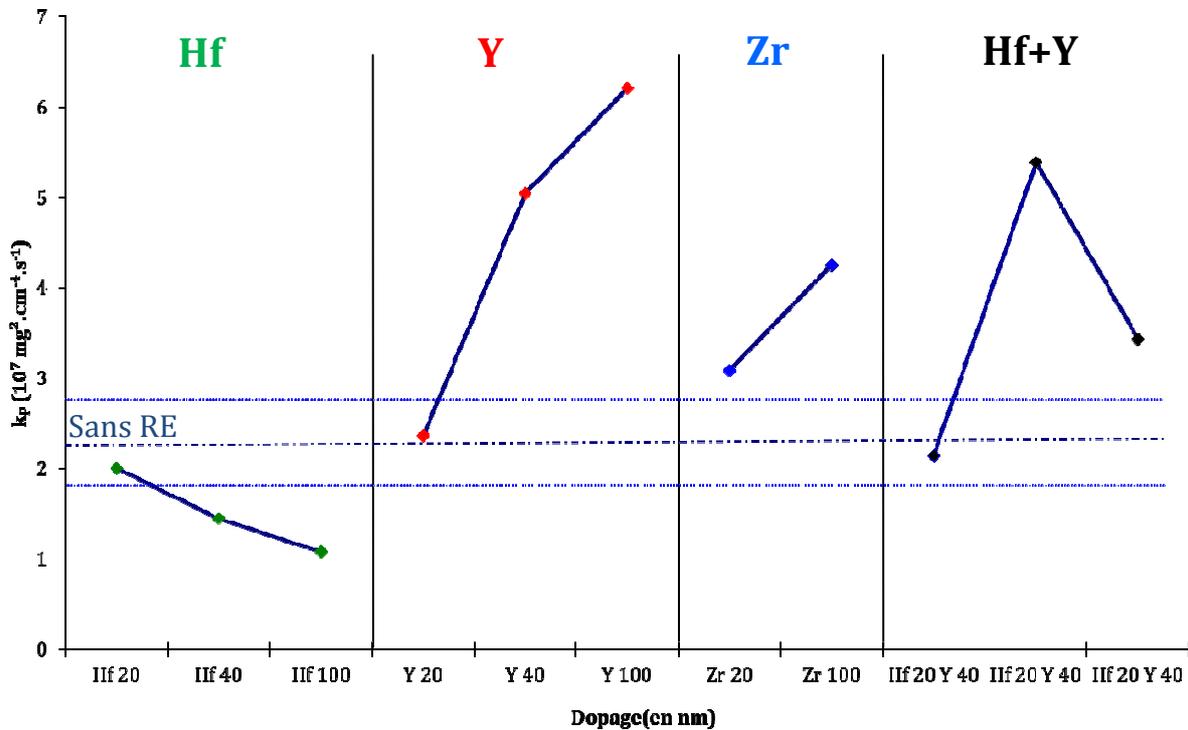


figure XVI-3 : Constantes cinétique d'oxydation k_p en fonction des taux de dopage en éléments réactifs.

Sur la figure XVI-3 il apparaît que les échantillons dopés à la fois à l'yttrium et au hafnium ont une cinétique d'oxydation égale ou supérieure à celle des échantillons sans éléments réactifs. Ceci peut venir de l'ajout d'yttrium puisque, ajouté seul, il n'améliore pas la cinétique d'oxydation. De plus, ces résultats indiquent que le taux de hafnium dans les échantillons Hf-20+Y-40 est trop faible car son effet sur le k_p , lorsque c'est le seul élément réactif ajouté, n'est visible qu'à partir d'une épaisseur de 40nm. Les dopages réalisés avec deux éléments réactifs ne permettent donc pas de conclure sur l'effet couplé des éléments réactifs, en tous cas il n'y a pas de synergie positive de ces quantités de Y et Hf sur la cinétique d'oxydation. Le dopage au zirconium semble dégrader la cinétique d'oxydation. L'échantillon Zr-40 n'a pas pu être observé suite à un « écaillage de bureau » arrachant la barrière thermique, ce qui n'est pas un bon signe après 500 cycles. Cependant l'augmentation du k_p lors de l'ajout de zirconium est moindre comparée au dopage à l'yttrium. Par contre la figure XVI-3 met bien en valeur la diminution du k_p lors de l'ajout de hafnium. Cette diminution est relativement faible par rapport aux données de la littérature. En effet, des réductions d'un ordre de grandeur de la constante k_p en présence d'un élément réactif sont obtenus lors de l'application du modèle p- k_p aux données de cinétique d'oxydation cyclique à 1150°C disponibles dans la littérature [Gleeson '04], figure XVI-4.

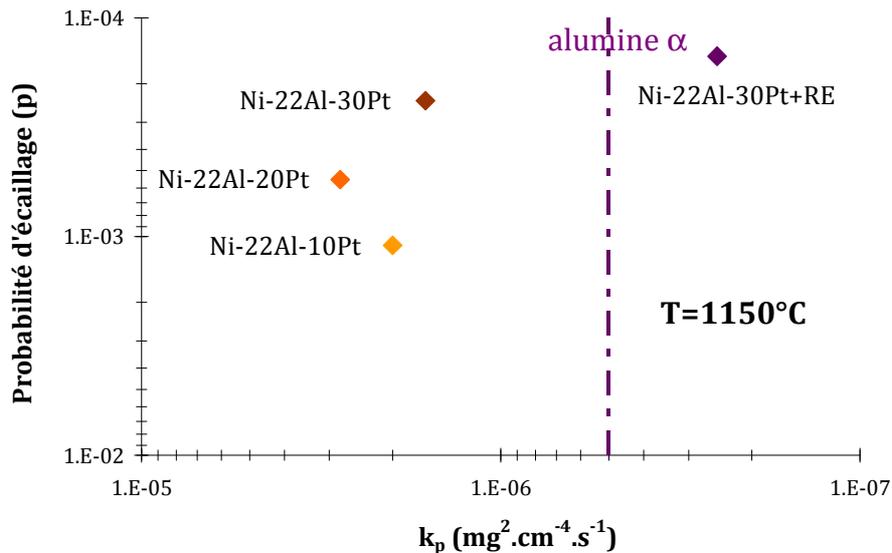


figure XVI-4: carte p - k_p déterminée pour les échantillons γ - γ' oxydés à 1150°C [Gleeson '04]

Cependant, il apparaît sur cette figure que la diminution de la cinétique d'oxydation pour l'échantillon dopé par rapport à la droite représentant l'alumine α formée sur β -NiAl n'est pas très importante. De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de données de k_p à 1100°C sur des échantillons γ - γ' modifié platine. Par ailleurs, les seules données de thermogravimétrie disponibles [Ford '10], le sont à 1150°C. Elles montrent des constantes cinétiques très faibles mais la mesure de gain de masse est faite suite à une préoxydation lors d'un chauffage sous argon hydrogéné, favorisant ainsi la croissance de l'alumine α .

Néanmoins, en considérant que le réservoir en aluminium est suffisant pour assurer la formation d'alumine *ad vitam aeternam* alors l'écaillage sera induit par les contraintes mécaniques. En négligeant l'effet de la rugosité de surface, cet écaillage surviendra quand l'énergie élastique stockée dans le TGO dépassera l'énergie d'adhérence de l'interface sous-couche/alumine ou provoquera la rupture de la céramique de la barrière thermique au-dessus du TGO. L'énergie élastique stockée étant reliée à l'épaisseur du TGO, il est possible de déterminer une épaisseur critique au-dessus de laquelle on observera de l'écaillage même si le TGO est composé uniquement d'alumine. Cette épaisseur critique n'est pas universelle, et est très dépendante des paramètres d'élaboration du système comme par exemple les pollutions présentes dans le revêtement ou les propriétés mécaniques de la zircone et de la sous couche. Par contre pour cette série d'échantillons, élaborés de manière similaire, Il est possible de faire l'hypothèse que l'épaisseur du TGO entraînant l'écaillage sera la même pour tous. Ainsi une réduction d'un facteur 2 de la constante cinétique d'oxydation doublera la durée de vie du système TBC en considérant un mécanisme d'oxydation contrôlé par la diffusion, et donc une loi parabolique.

Pour approfondir la compréhension de l'effet des éléments réactifs, des lames MET ont été préparées à partir des échantillons Hf-100 et Y-100. L'observation du TGO n'a malheureusement pas été possible sur l'échantillon Hf-100, par contre le revêtement ainsi que les « pegs » ont été caractérisés. Ces caractérisations ont permis de localiser

des oxydes de hafnium dans le revêtement. La figure XVI-5 présente ce liseré d'oxyde de hafnium. Le cliché de diffraction obtenu est indexé selon l'axe de zone $[2\ 4\ -1]$ de l'oxyde de hafnium, HfO_2 . Ainsi les oxydes observés après élaboration sont toujours présents après 500 cycles, confirmant qu'une partie des éléments réactifs ne participe ni à la réduction de la cinétique ni à la fixation d'impuretés (S, C) dans le revêtement.

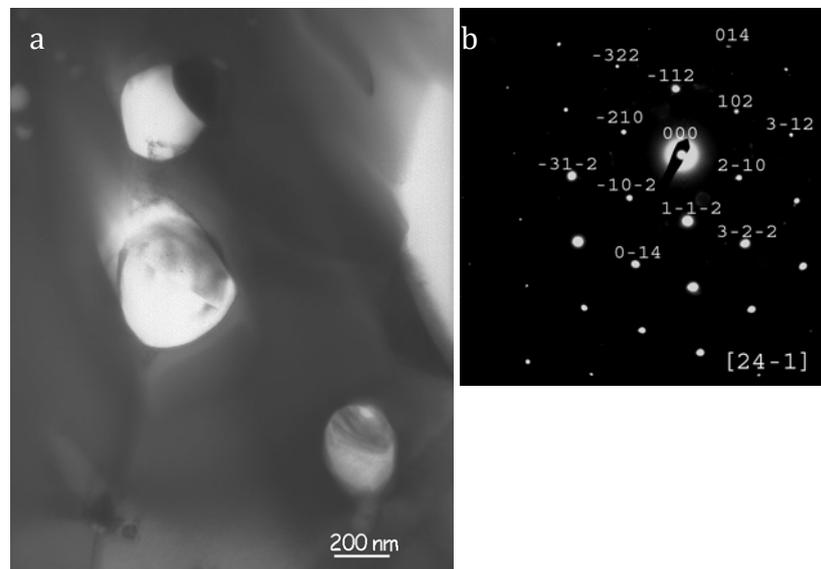


figure XVI-5 : Oxydes de hafnium localisés dans la sous couche 5/2 dopée au hafnium et cyclée 500 cycles. a) MET champ clair, b) cliché de diffraction SAED

Néanmoins, la quantité fixée dans le revêtement reste assez faible pour que des « pegs » puissent se développer à l'interface TGO/ sous couche. La figure XVI-6 présente un cliché MET d'un « peg » observé sur l'échantillon Hf 100 après 500 cycles à 1100°C.

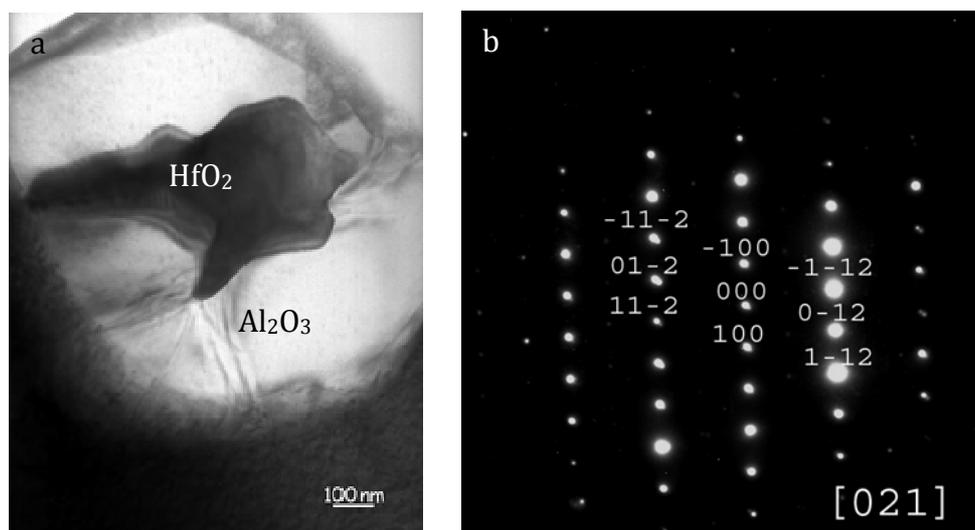


figure XVI-6 : Pegs d'oxyde de hafnium à l'interface sous couche/TGO après 500 cycles à 1100°C a) MET champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED) indexé à partir de la maille de HfO_2

Le cliché de diffraction est indexé selon l'axe $[021]$ de l'oxyde de hafnium, HfO_2 . L'analyse EDS révèle, en plus du hafnium et de l'oxygène, une concentration élevée en titane, 11 % at. À la surface de la sous couche, la concentration mesurée est de 7 % at. La

remontée du titane dans le revêtement est donc importante et la présence de platine accentue cette remontée puisque la concentration en titane dans le substrat n'est que de 1,5 % at. Ces observations concordent avec le fait que, en fin de vie du revêtement, des oxydes de titane et tantale se forment dans l'alumine, comme sur la figure XV-3 d), présentant la coupe transverse d'un échantillon 6/0 oxydé pendant 1000 cycles. Le TGO de cet échantillon présente une zone enrichie en titane, chrome et tantale qui fragilise le TGO. L'échantillon dopé à l'yttrium a un comportement très différent puisqu'il ne forme pas de pegs, mais l'observation MEB indique la présence d'oxydes d'yttrium dans l'alumine du TGO. Ces observations sont confirmées par l'analyse MET de cet échantillon. La figure XVI-7 présente la partie inférieure du TGO de l'échantillon Y-100, c'est-à-dire la partie en contact avec la sous couche. Deux types de grains d'alumine sont observables sur ces clichés, une microstructure colonnaire au contact de la sous couche et une microstructure à grains équiaxes dans la partie supérieure du TGO. Cette microstructure est caractéristique d'une couche d'alumine α dopée dont la croissance est contrôlée majoritairement par la diffusion de l'oxygène [Hindam '80] et qui croît donc vers l'intérieur, dans la direction de la sous-couche [Tolpygo '99].

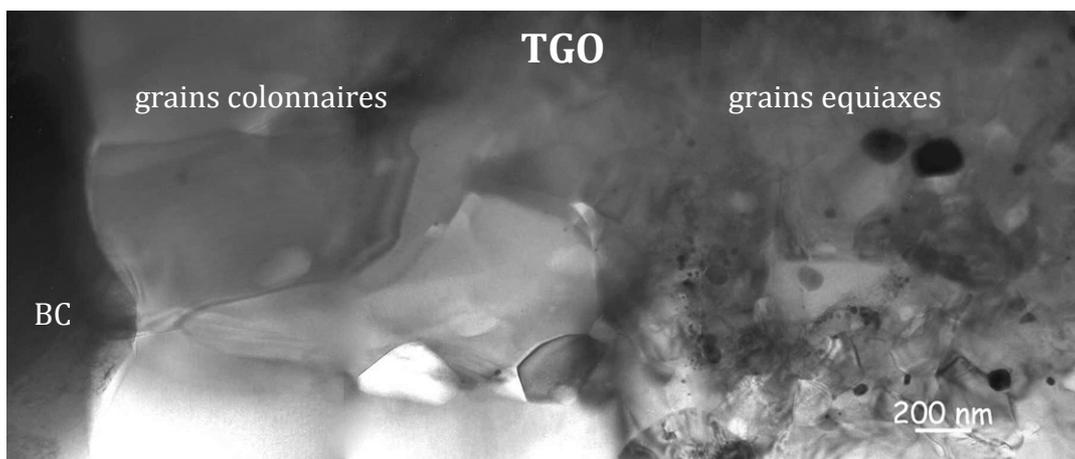


figure XVI-7 : TGO de l'échantillon Y 100 après 500 cycles à 1100°C (alumine α)

Dans la partie à grains équiaxes de nombreux précipités riches en yttrium sont localisés, souvent aux joints de grains triples de l'alumine. Ces précipités sont observables sur la figure XVI-8.

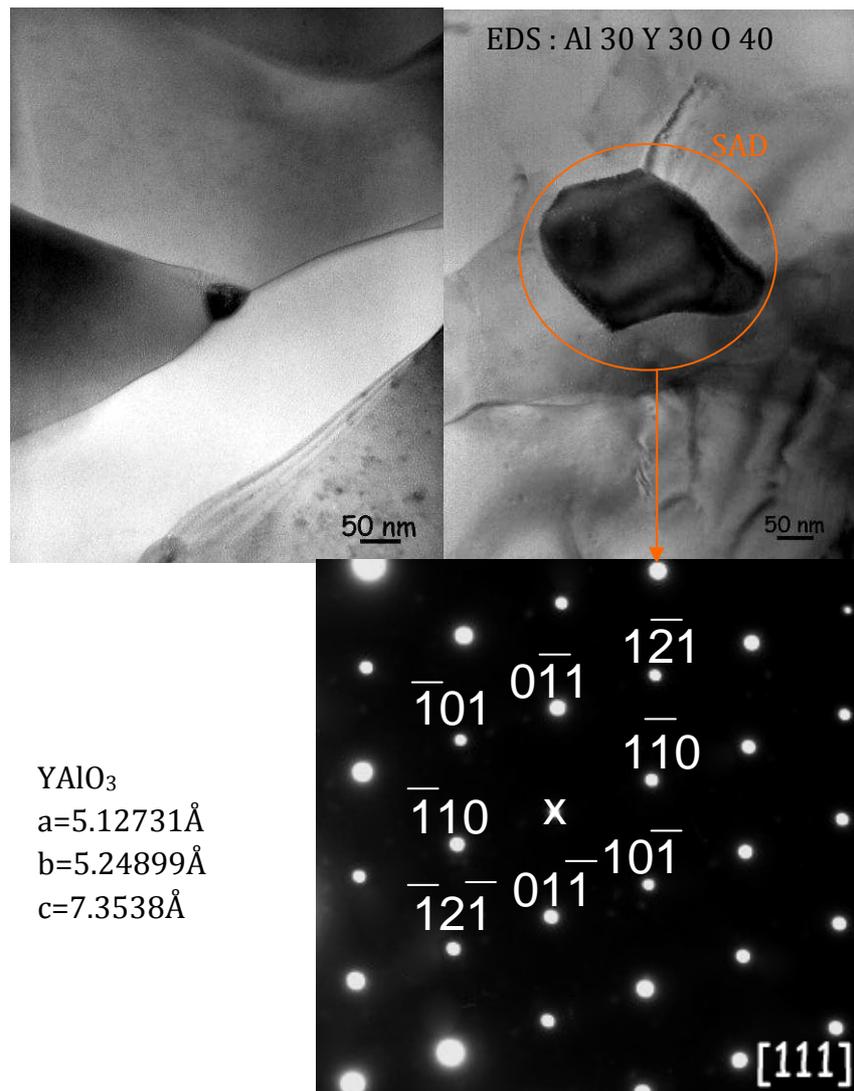


figure XVI-8 : Précipités riches en yttrium localisés aux joints de grains de l'alumine

Ce précipité est indexé suivant la maille type perovskite de YAlO₃, fiche JCPDS 074-4239. Ces précipités, appelés YAP, sont souvent présents dans les TGO d'échantillons revêtus de MCrAlY. Cependant, ils sont plutôt observés dans la partie supérieure du TGO ou une réaction entre alumine et zirconie est parfois observée [Braue '07]. Dans le cas présent, les YAP ont été localisés dans la partie supérieure du TGO mais les mesures EDS ne détectent pas de zirconium. La présence de ces précipités au sein du TGO de l'échantillon Y-100 peut être considéré comme un signe d'un surdopage (« overdoping ») et permet d'expliquer l'augmentation de la cinétique d'oxydation comme cela a déjà été observé dans la littérature [Toscano '06, Nijdam '08]. Par contre, le fait que les échantillons avec moins d'yttrium n'aient pas une cinétique d'oxydation plus faible que les échantillons sans élément réactif montre que cet élément réactif n'est pas performant pour limiter la cinétique d'oxydation, quelle que soit la concentration.

XVII. Influence du substrat

La revue bibliographique présentée dans le premier chapitre a mis en avant l'importance de l'influence du substrat sur le comportement en oxydation des systèmes revêtus d'une sous couche γ - γ' . Les principaux avantages de ces phases sont une solubilité des éléments réactifs plus importante que dans β , l'absence de zone d'interdiffusion criblée de précipités d'éléments lourds et la faible déformation lors du cyclage thermique. Par contre ces sous couches sont largement influencées par la composition du substrat sur lequel elles sont déposées.

A Le titane

Le substrat principalement utilisé dans cette étude, est l'AM1, dans lequel la concentration en titane est de 1,5 % at. Cet élément est néfaste pour la tenue en oxydation car il peut diffuser vers puis dans l'alumine avant de s'oxyder lorsque l'activité de l'oxygène est suffisante. Ce mécanisme est observable sur la figure XV-3 où un échantillon 6/0 a été oxydé pendant 1000 cycles d'une heure. De plus le titane forme un nitrure et un carbure extrêmement stables. Ces nitrures peuvent fragiliser le revêtement comme sur la figure XV-3 où un revêtement 4/0, après 1000 cycles, est entièrement écaillé avec une sous couche présentant de nombreuses inclusions de nitrures de titane. Les analyses MET réalisées sur un échantillon non écaillé après 1000 cycles d'une heure et encore alumino-formeur ont révélé la présence dans le revêtement d'un précipité riche en titane indexable selon l'axe de zone [211] du nitrure ou carbure de titane (TiN ou TiC cubiques). C'est un échantillon 8/4 dopé au hafnium, à l'yttrium à l'or et à l'argent. Ces résultats, présentés dans la figure XVII-1, montrent que l'alumine n'est pas une barrière de diffusion suffisante pour empêcher la formation de carbures ou de nitrures de titane dans le revêtement lors de cyclages thermiques relativement longs. Les analyses précédentes ont révélés la présence de nitrure de titane, il est donc probable que le composé de la figure soit plutôt un nitrure qu'un carbure. D'autant plus que lors d'une élaboration avec une barrière thermique SPS les pollutions induites sont très faibles. Il y a donc très peu de carbone en présence contrairement à l'azote. Dans ce cas le nitrure, ou carbure de titane peut aussi s'être formé lors de l'élaboration dans le SPS malgré les très faibles pollutions mesurées dans le cas d'un échantillon élaboré avec une barrière thermique SPS.

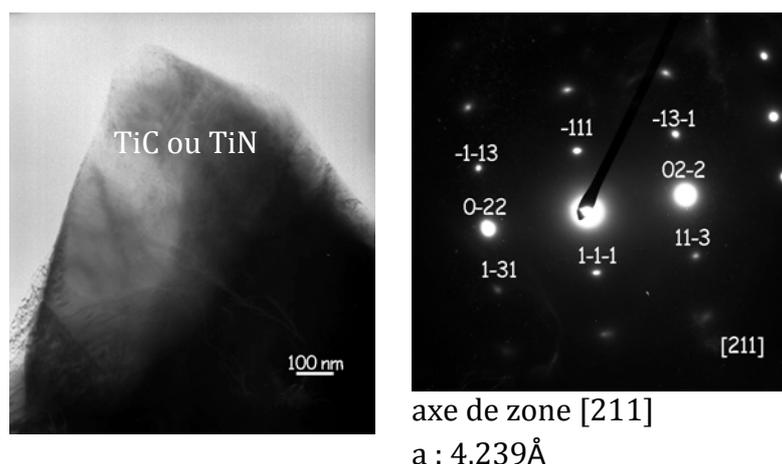


figure XVII-1 : Carbure ou nitrure de titane à l'interface métal-oxyde de l'échantillon AM1+ Hf, Y, Au , Ag/ Pt 8 μm / Al 4 μm /TZ8Y après 1000 cycles à 1100°C a) i image MET en champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED). Indexation à partir de la phase cubique TiC ou TiN.

La formation de ces précipités est facilitée par le fort enrichissement en titane à l'extrême surface du revêtement. Cet enrichissement a lieu directement après l'étape de SPS où la concentration en titane est proche de 8 % at et perdure dans le temps puisque après 1000 cycles le taux de titane est toujours de 7 % at. La formation de carbure ou nitrure de titane dans le revêtement et l'enrichissement du TGO en titane sont les deux manifestations de l'effet néfaste du titane. La présence de cet élément dans l'AM1 limite donc les performances des revêtements réalisés avec ce substrat. En effet la remontée du titane a aussi été observée avec un revêtement NiCoCrAlY [A. Vande Put '07], toutefois la concentration reste proche ou inférieure à celle du superalliage dans ce cas. On peut donc en conclure que les revêtements γ - γ' riche en platine peuvent potentiellement augmenter l'effet néfaste du titane du superalliage, en augmentant sa remontée vers la surface. Il est probable que le platine a le même effet thermodynamique sur le titane que sur l'aluminium. Même s'ils ont montré de meilleures performances que les revêtements β -NiAl sur l'AM1, les revêtements γ - γ' devraient donner des résultats encore meilleurs sur un superalliage sans titane. Ceci est confirmé par le résultat obtenu sur N5 (partie XVII.C).

B Le soufre, les pollutions

Lors des analyses MET d'échantillons cyclés, un seul précipité contenant du soufre a été observé. Il s'agit d'un oxysulfure d'yttrium de formule Y_2OS_2 , situé dans la partie supérieure du revêtement. L'image MET ainsi que le cliché de diffraction du précipité sont reportés en figure XVII-2.

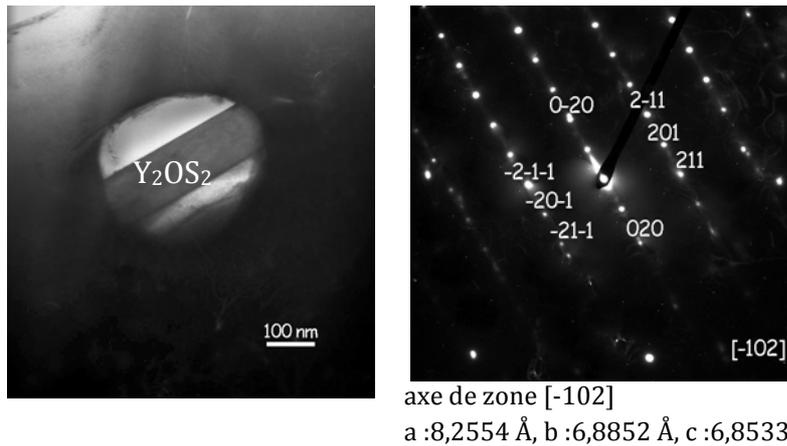


figure XVII-2 : Oxysulfure d'yttrium décelé proche de la surface d'un échantillon cyclé 1000 h

L'analyse EDS de ce précipité révèle une phase riche en soufre et en yttrium. Le cliché de diffraction obtenu en orientant le précipité selon un axe de zone est indexable en utilisant la maille de l'oxysulfure Y_2OS_2 , fiche JCPDS 043-033. Les bases de données thermodynamiques utilisées dans cette étude n'intègrent pas ce composé. En termes de capacité de l'yttrium à piéger le soufre, la formation d'oxysulfure permet de capter deux atomes de soufre pour deux atomes d'yttrium consommés. L'efficacité est donc la même que pour le sulfure d'yttrium YS. L'observation de ce composé n'a à priori jamais été reportée dans la littérature dans des systèmes TBC.

C Revêtement 5/2 sur un substrat de N5

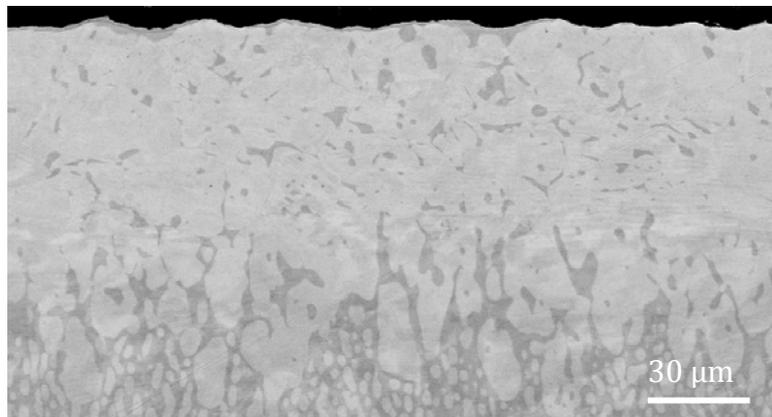


figure XVII-3 : Vue en coupe d'un revêtement 5/2 sur un substrat de N5 après 2000 cycles à 1100°C

L'échantillon dont la tenue de la barrière thermique est présentée dans la figure XIV-2 est composé d'un substrat de René N5 et d'une sous couche obtenue à partir d'une feuille de platine de 5 µm et d'une feuille d'aluminium de 2 µm. Une grande partie de la barrière thermique est encore adhérente après les 2000 cycles d'oxydation. Le revêtement, présenté dans la figure XVII-3, a une épaisseur de 115 µm et est composé presque exclusivement de la phase γ' . Ceci est très différent des échantillons élaborés sur de l'AM1 où le cyclage thermique conduit à la formation d'une couche de γ sous le TGO. Cette observation est corrélée avec la mesure de l'épaisseur du TGO. En effet les mesures effectuées sur les images MEB de l'oxyde, figure XVII-4, donne une épaisseur

d'environ $4 \mu\text{m}$. Soit un k_p de $7.10^{-8} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$. Ainsi en mesurant un k_p global, c'est-à-dire sans retirer la partie transitoire de l'oxydation, le k_p obtenu est inférieur à la valeur de l'alumine α sur du NiAl ! Ces observations sont en concordance avec les données de la littérature montrant un excellent comportement du René N5 en oxydation même sans revêtement. Les différences entre ce superalliage à base de nickel et l'AM1 sont principalement l'absence de titane et l'incorporation de hafnium et éventuellement d'yttrium au superalliage.

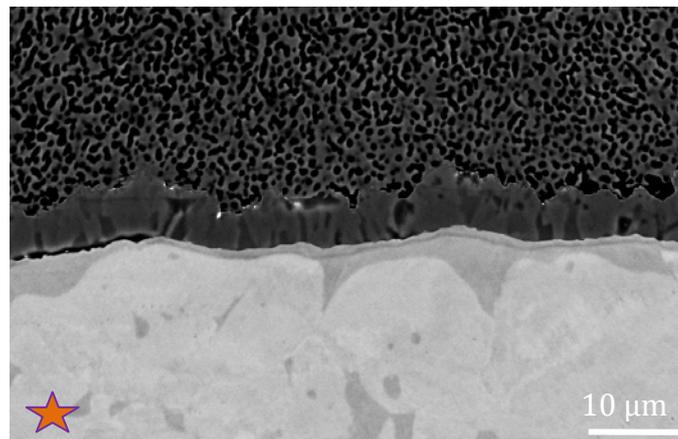


figure XVII-4 : Microstructure du TGO développé sur un substrat de N5 revêtu d'une sous couche 5/2 après 2000 cycles de 1 h à 1100°C

XVIII. Vers un dopage optimisé

Le procédé d'élaboration SPS permet de faire des revêtements fins présentant la phase γ' qui admet une forte concentration en éléments réactifs. Ainsi, une grande partie du dopage se trouve rapidement dans le TGO ou sous forme de « pegs » sous le TGO, après cyclage thermique. La contribution de ces éléments réactifs au piégeage d'éléments traces comme le soufre ou le carbone est donc limitée bien qu'un oxysulfure d'yttrium ait été identifié proche de l'interface métal/oxyde d'un revêtement après 1000 cycles d'une heure à 1100°C. Pour améliorer l'effet de piégeage du soufre, il semble préférable de doper directement le superalliage pour augmenter la distance à parcourir par l'yttrium libre de réagir avec le soufre avant de ségréger dans le TGO. Dans le cas d'un dopage du superalliage, il pourrait aussi être intéressant d'utiliser du zirconium puisque ce dernier forme à la fois des carbures et des sulfures très stables.

Le rôle majeur de l'élément réactif est de diminuer la cinétique d'oxydation, dans le cadre de cette étude, le hafnium a donc été privilégié. La cinétique la plus faible est atteinte lors de l'ajout de 100 nm de hafnium. Le fait que, pour cette composition des « pegs », se forment sous le TGO laisse à penser que le niveau de dopage est déjà trop élevé. Cependant la cinétique d'oxydation est quand même très faible et les pegs pourraient améliorer la tenue mécanique du TGO lors du cyclage thermique. L'ajout d'élément réactif permet aussi d'améliorer l'adhérence, indépendamment de la formation de « pegs », en augmentant la résistance au fluage par exemple {Wakai, 1997 #3730}. Suite aux 8 caractérisations d'échantillons cyclés 1000 cycles avec une barrière thermique EBPVD les épaisseurs d'oxydes mesurées les plus grandes sont de l'ordre de 6,5 μm . C'est le même ordre de grandeur que le TGO mesuré sur l'échantillon β écaillé à 90%. Ainsi les sous couches γ - γ' dopées permettent une meilleure adhérence que les systèmes β . Cependant, il a été montré que l'évolution de rugosité des sous couches γ - γ' lors du cyclage thermique était moins importante que celle des sous-couches β . La meilleure adhérence des systèmes TBC avec une sous couche γ - γ' ne peut donc pas entièrement être attribuée à un effet des éléments réactifs.

Suivant ces conclusions, les échantillons de la dernière série ont reçu un dopage de 100 nm de hafnium. Ce dopage s'ajoute au hafnium du substrat ou la concentration est telle que $[\text{Hf}]/[\text{C}] \sim 3,5$ selon l'analyse SDL de la coulée, fournie par SNECMA. Ainsi une partie du hafnium excédentaire, non utilisée pour piéger le carbone, pourra diffuser pendant l'oxydation et permettre de conserver l'effet bénéfique du hafnium au cours du temps. Cependant, l'analyse SDL présentée dans le second chapitre d'un système TBC, entièrement élaboré par SPS révèle un rapport $[\text{Hf}]/[\text{C}] \sim 1$ dans le substrat.

En plus de cet élément réactif, certains échantillons ont aussi été dopés avec 200 nm de cuivre. Ce dopage n'influence pas directement la tenue en oxydation, mais favorise la formation de la martensite par rapport aux intermétalliques PtAl_x permettant ainsi une transformation plus rapide en γ' lors de l'élaboration. Cet effet est observable sur les vues en coupe, rassemblées sur la figure XVIII-1, ou deux échantillons 10/10 élaborés l'un avec un dopage de cuivre l'autre non, sont présentés après SPS et après 56 cycles d'oxydation cyclique à 1100°C.

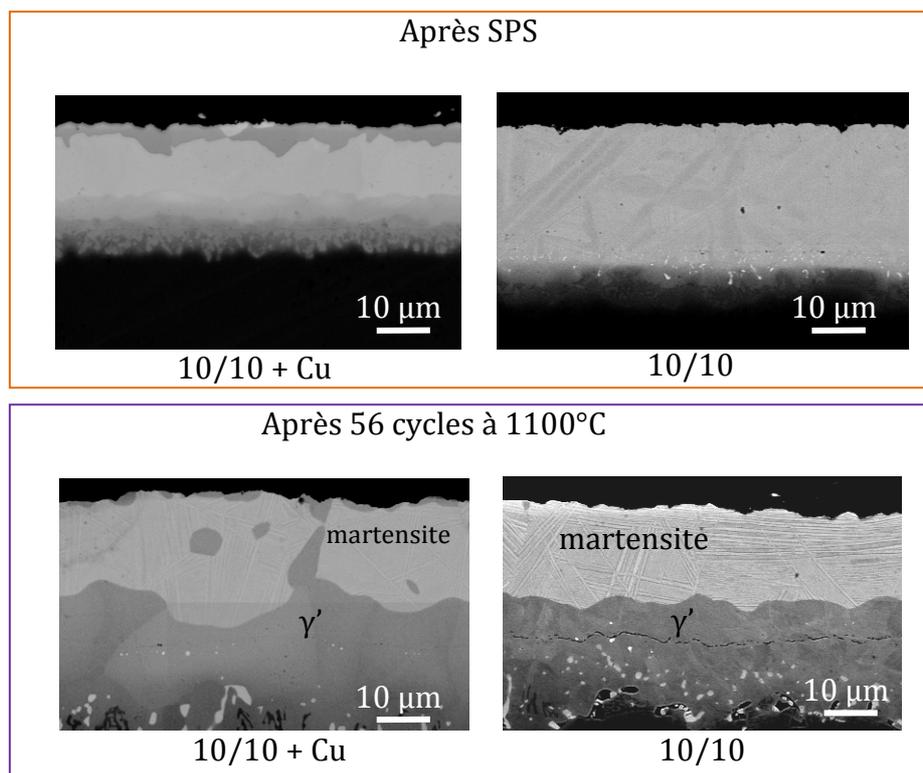


figure XVIII-1 : Echantillons 10/10 avec ou sans cuivre après SPS et après 56 cycles à 1100°C

Les différences de microstructures liées à l'effet du cuivre ont déjà été abordées dans le troisième chapitre. Il est notable que, dans ce cas, l'effet se conserve dans le temps. En effet après 56 cycles à 1100°C une transformation de la martensite en γ' est en cours aux joints de grains de l'échantillon dopé au cuivre tandis que l'échantillon non dopé est encore complètement martensitique. Connaissant l'influence néfaste de la transformation martensite sur la tenue du système TBC il est intéressant de la transformer au plus vite en γ' . Les résultats conduisant à l'élaboration des échantillons avec les compositions cibles ont été présentés dans les différents chapitres de ce manuscrit et les résultats de tenue à l'oxydation cyclique de ces échantillons sont présentés maintenant.

XIX. Résultats d'oxydation des compositions cibles

Le tableau VIII-1 indique les empilements réalisés pour atteindre les compositions cibles définies dans le chapitre 3 et les dopages en éléments réactifs présentés dans la partie précédente.

substrat	Eléments réactifs	Ajouts d'Al et de Pt	barrière thermique	nombre d'échantillons
	épaisseur en nm	épaisseur en μm		
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	EBPVD	10
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 2	EBPVD	3
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 5	EBPVD	3
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 5	EBPVD	3
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	SPS	2
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 2	SPS	2
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 5	SPS	2
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 5	SPS	2
N5	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	SPS	1
MCNG	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	SPS	1

tableau XIX-1 : Echantillons élaborés à partir des compositions cibles

Des échantillons ont été caractérisés directement après élaboration et les microstructures des sous couches ont été présentées dans le chapitre 3. Certains échantillons ont été oxydés pendant 300 cycles d'une heure à 1100°C avant de subir un essai d'adhérence en utilisant le procédé LASAT présenté dans la partie suivante. Les autres échantillons ont été cyclés dans le GBOC et les résultats de cyclage sont présentés dans la partie B.

A Essais LASAT :

Les durées de cyclage thermique à 1100°C nécessaires à la caractérisation d'échantillons recouverts d'un système barrière thermique sont importantes. Par exemple un test de 1000 cycles d'une heure dans le dispositif GBOC se fait en une cinquantaine de jours. Pour limiter les temps de cyclage thermique, et à terme développer un contrôle non destructif d'adhérence, le centre des matériaux de l'école MINES-ParisTech, à Evry, développe un essai baptisé LASAT (Laser Shock Adhesion Test) [Guipont '10, Rolland '11] utilisable pour la mesure de l'adhérence de dépôts projetés plasma ou EBPVD. Lors de cet essai, une impulsion laser, de 5,2 ns et d'une puissance comprise entre 0,4 et 1,9J, focalisée à la surface de l'échantillon va former un plasma dont l'expansion va générer une onde de choc qui se propage dans le matériau. La densité de puissance de cette onde se situe entre $1,07$ et $4,98 \cdot 10^{-2}$ GW.cm⁻². L'adhérence est caractérisée par l'apparition d'une décohésion interfaciale du système barrière thermique sous cette sollicitation mécanique pour une densité de puissance donnée. Le principe de fonctionnement de cet appareil est illustré par la figure XIX-1.

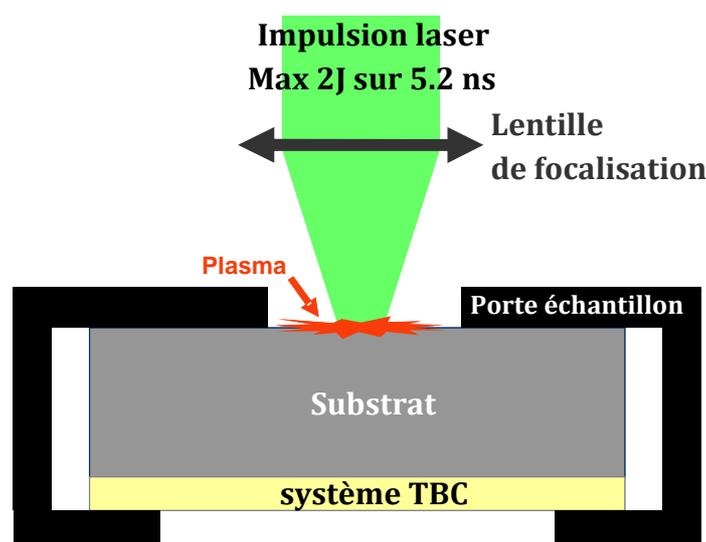


figure XIX-1 : Schéma de principe de l'essai LASAT

Des travaux sont en cours pour permettre la comparaison de ces résultats avec ceux d'autres méthodes, notamment par plot collés ou en relation avec une tenue au cyclage thermique. Néanmoins, la méthode LASAT est déjà opérationnelle pour comparer des échantillons entre eux [Fabre '11]. Dans cette optique, des essais ont été conduits sur les cinq échantillons présentés dans la figure XIX-2.

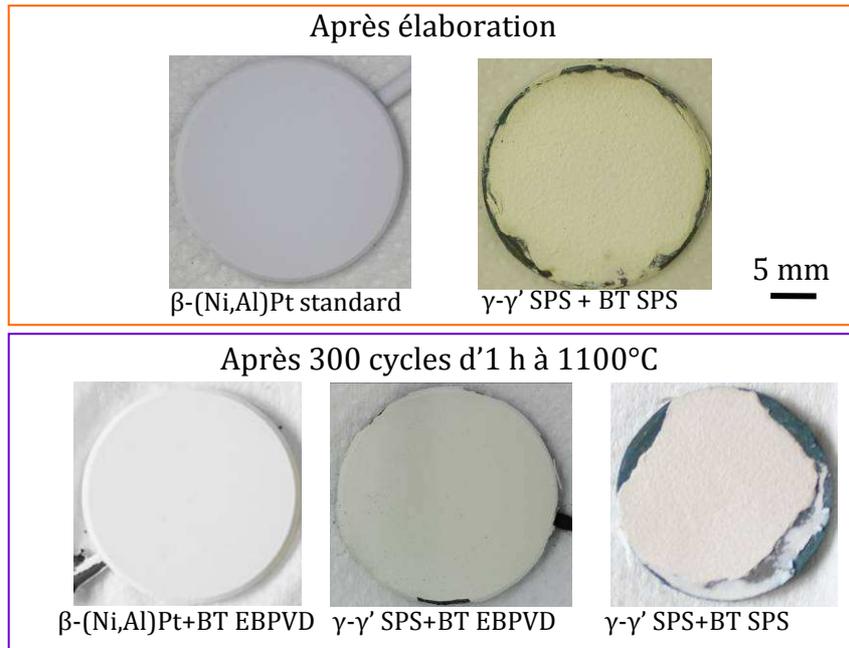


figure XIX-2: Macrographies des échantillons avant l'essai LASAT

Les échantillons avec des sous couches $\gamma-\gamma'$ sont des échantillons 5/2 ayant reçu un dopage de hafnium et de cuivre. Le dispositif LASAT permet, sur cette géométrie de pion, de réaliser sept impacts par pion pour un diamètre de spot de 3 mm. Sept impacts ont donc été réalisés sur chaque pion à l'exception de l'échantillon TBC entièrement réalisé par SPS et oxydé pendant 300 cycles, qui présente des défauts d'élaboration de la BT en périphérie cf partie XIX.B, ce qui limite le nombre d'essais exploitables à 3. La densité de puissance du laser est augmentée entre chaque impact pour déterminer le seuil de décohésion. Macroscopiquement, les essais effectués à forte puissance ont entraînés l'écaillage systématique de la barrière thermique EBPVD et, pour des puissances plus faibles, des dômes ou des cratères sont observés en microscopie optique en lumière rasante. Ces dômes caractérisent une décohésion de la couche céramique. Au contraire pour les échantillons avec une barrière thermique SPS, aucune modification n'est observable en surface. Cependant certains essais sur les bords de l'échantillon avec une barrière thermique SPS ont conduit à l'écaillage d'une partie de la barrière thermique. Cet écaillage est probablement dû à un défaut d'élaboration au bord de l'échantillon puisque le choc réalisé au centre n'a provoqué en revanche aucun écaillage. La figure suivante présente les images de microscopie optique obtenue en lumière rasante après l'essai LASAT. La comparaison des échantillons est particulièrement intéressante au niveau de l'essai au centre de l'échantillon. En effet pour les échantillons a) et e) cet essai a été fait à une énergie de choc respectivement de 1,38 et 1,32J et pour les échantillons b), c) et d) l'énergie de choc est proche de 1.85J. Le diamètre du choc ayant toujours été de 3 mm, énergie et densité de puissance sont homothétiques.

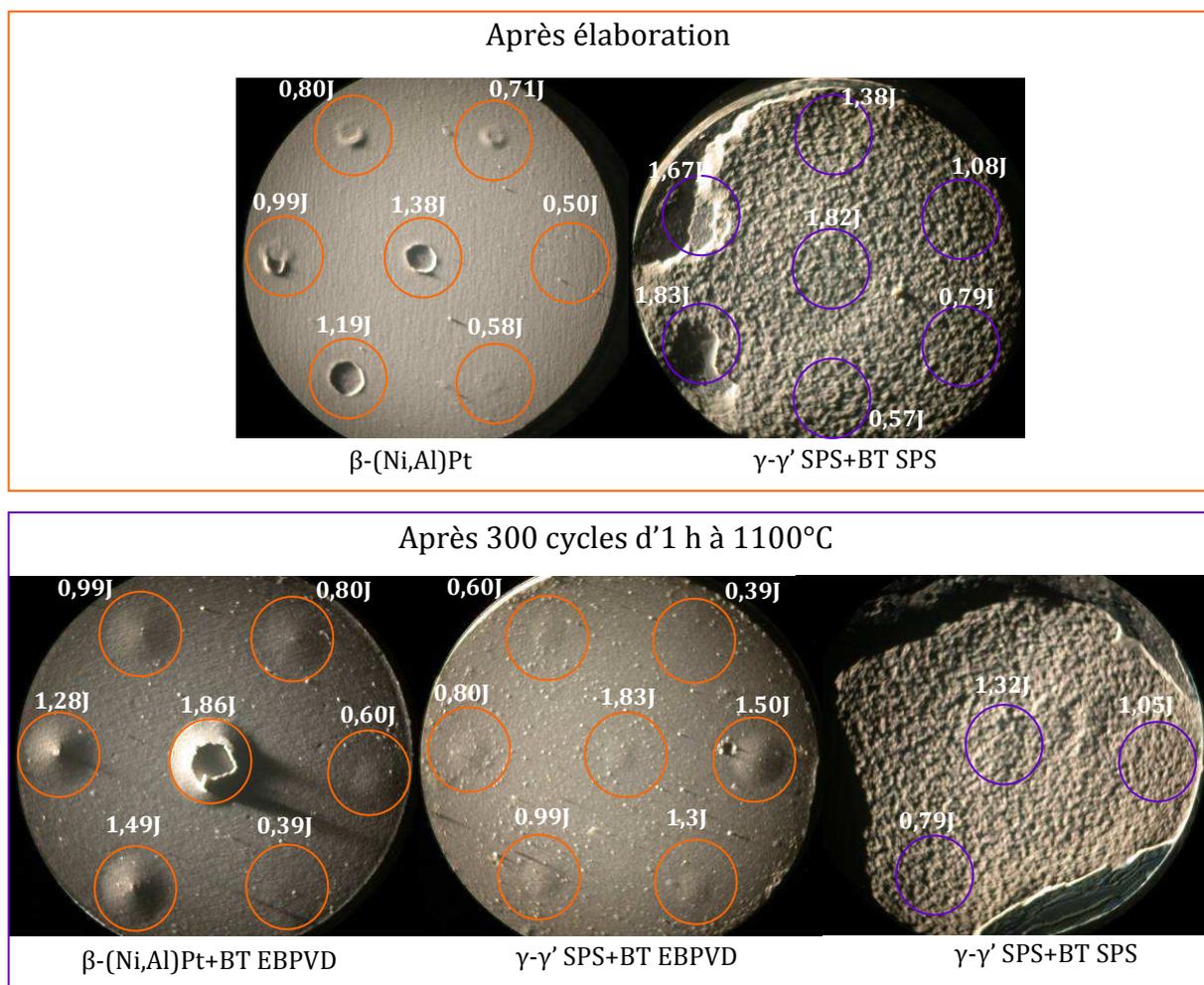


figure XIX-3: Macrographies des échantillons après l'essai LASAT

Le comportement sous choc laser, selon la méthode LASAT, de la barrière thermique SPS est très encourageant puisque le choc laser à plus haut flux semble être insuffisant pour provoquer un écaillage de la céramique. Pour conclure sur la tenue mécanique des barrières thermiques SPS, il est cependant nécessaire de réaliser des coupes transverses au niveau des zones impactées par l'onde de choc pour s'assurer qu'il n'y a pas de décohésion de la barrière thermique. Cette comparaison considère que les épaisseurs respectives des couches sont du même ordre de grandeur et que les caractéristiques de propagation des ondes de chocs ne sont pas drastiquement affectées par les différentes microstructures de la zircone. Concernant les échantillons recouverts de barrière thermique EBPVD plusieurs conclusions peuvent être tirées. Les échantillons cyclés ne présentent pas le même comportement que l'échantillons brut d'élaboration. En effet les cratères observés sur cet échantillon semblent s'être initiés au sein de la barrière thermique et non à une des interfaces métal/TGO ou TGO/BT. Au contraire, les échantillons cyclés présentent des dômes qui, pour les chocs de hautes énergies, peuvent s'écailler laissant apparaître le TGO. En première analyse, la comparaison des systèmes TBC avec une barrière thermique EBPVD laisse présager d'une meilleure adhérence du système barrière thermique avec une sous couche $\gamma\text{-}\gamma'$ par rapport à la sous couche β . En effet, sur l'échantillon $\gamma\text{-}\gamma'$, les dômes sont beaucoup moins marqués en hauteur et diamètre pour des énergies de chocs identiques.

Des analyses MEB ont été réalisées pour visualiser les faciès de rupture au niveau des cratères et des dômes ouverts. Ces analyses ont permis de mettre à jour une différence de microstructure entre les barrières thermiques déposées sur les échantillons β et la barrière thermique déposée sur l'échantillon avec une sous-couche $\gamma-\gamma'$. Les microstructures observées au MEB dans des zones non affectées par l'essai LASAT sont présentées dans la figure XIX-4.

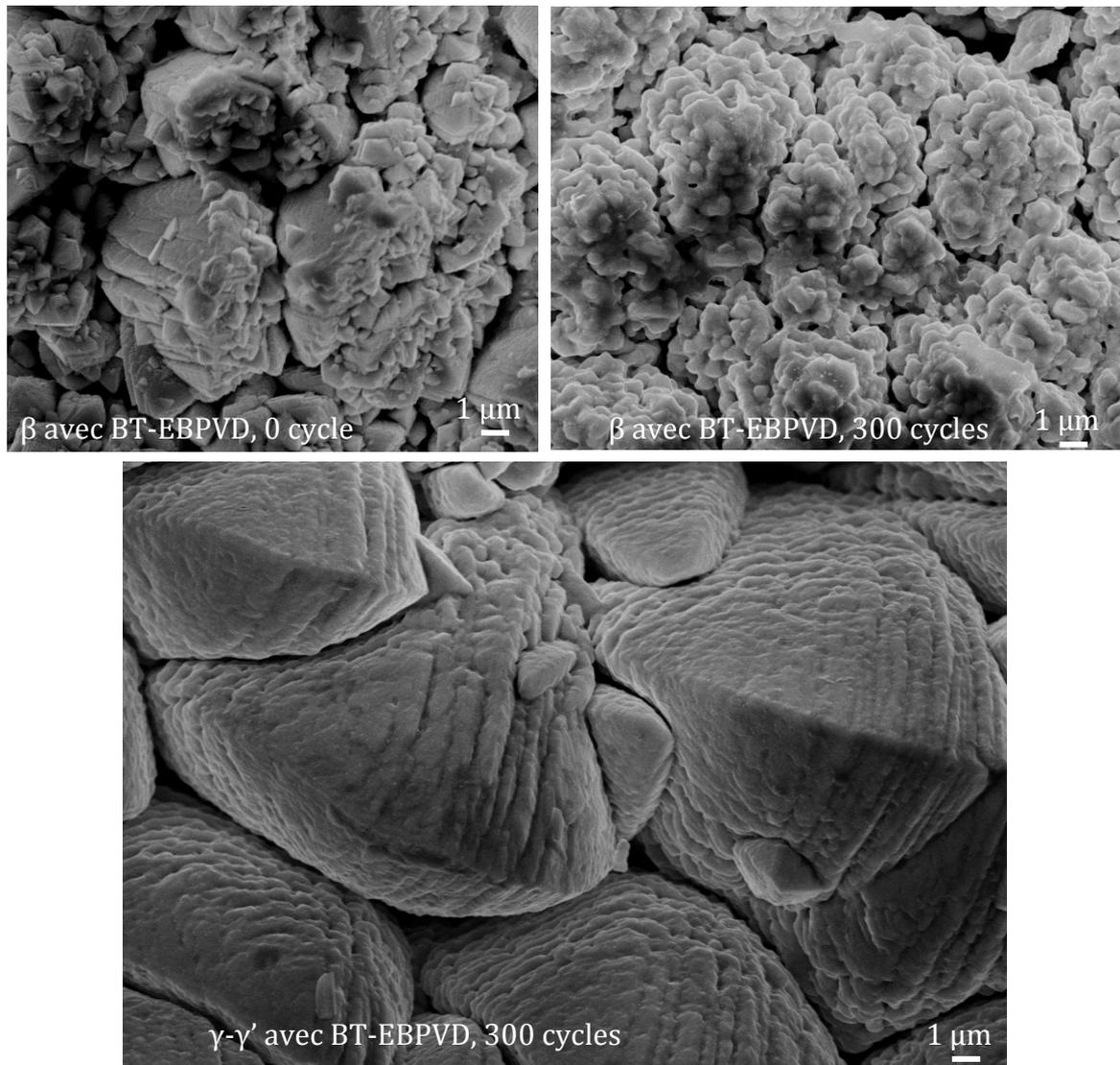


figure XIX-4: Microstructure des barrières thermiques EBPVD, vues de dessus MEB-mode SE

Les sommets de colonnes sont bien observables pour l'échantillon $\gamma-\gamma'$, avec une taille de colonne de l'ordre de 20 μm tandis que les deux échantillons β ont une barrière thermique avec une microstructure de type "chou-fleur", autrement dit, des colonnes très fines de 5 μm de diamètre. Sur ces deux échantillons, les cratères sont observés en inclinant l'échantillon pour observer les colonnes de la barrière thermique, figure XIX-5.

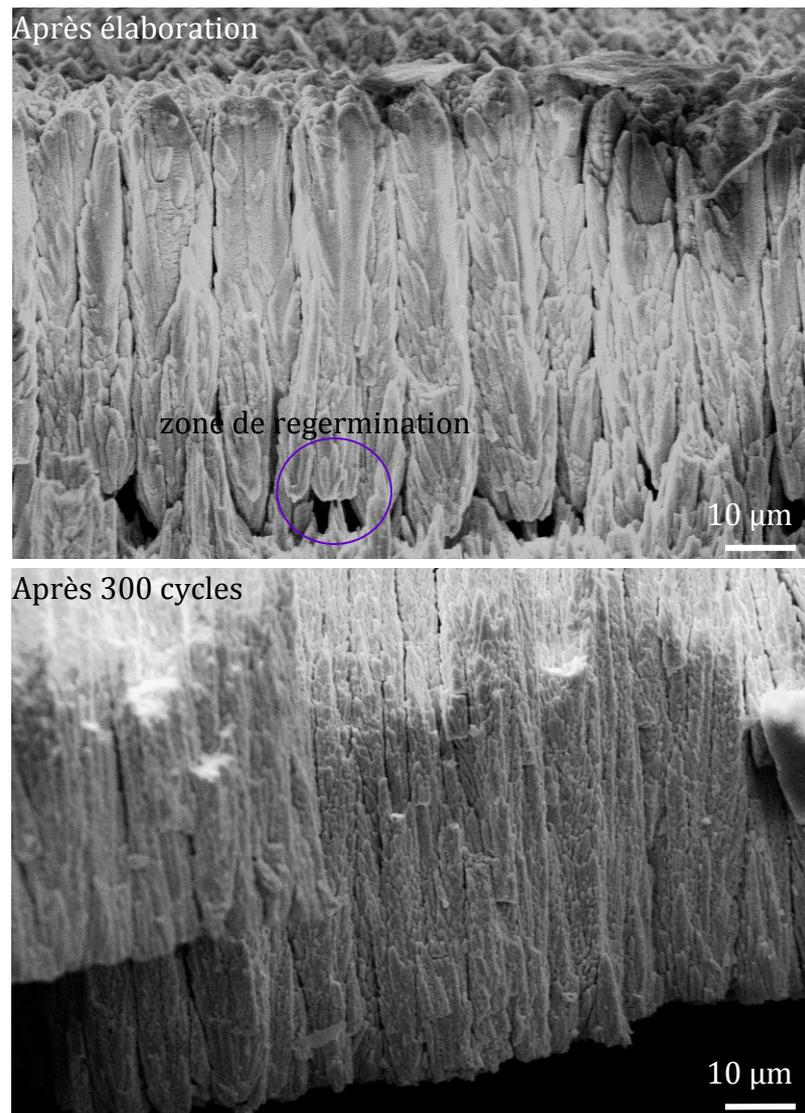


figure XIX-5: Micrographies des fractures de barrière thermique au niveau des cratères (MEB-mode SE)

Les observations des fractures de BT au niveau des cratères amènent à une deuxième constatation puisque la microstructure des colonnes laisse envisager une rupture du faisceau pendant le dépôt EBPVD. Cet incident peut arriver lorsque le vide n'est pas assez bon ou lorsqu'il y a un problème au niveau du circuit de refroidissement par exemple. Dans ce cas le canon se coupe, pour des durées de l'ordre de quelques secondes à une minute, ce qui entraîne une chute de la température. Au moment de la reprise du dépôt il peut y avoir germination de nouvelles colonnes ce qui entraîne une zone plus faible ou va se localiser la rupture. Cette zone est particulièrement visible sur l'échantillon non cyclé. Il n'existe pas de données publiées sur l'influence de ces microstructures sur la tenue au cyclage thermique mais l'ensemble des échantillons avec une sous couche β -(Ni,Pt)Al ont reçues une barrière thermique avec la microstructure en « chou-fleur » et il est possible que ces problèmes de microstructure aient diminué la résistance des échantillons au cyclage thermique.

En conclusion, le test LASAT montre des résultats cohérents et exploitables sur les échantillons avec des sous couches β et γ - γ' puisque la taille des dômes augmente avec l'énergie du laser, jusqu'à l'écaillage de la zircone. Pour les échantillons avec une

sous couche $\gamma\text{-}\gamma'$ réalisés par SPS, l'écaillage n'est pas obtenu, même à la plus forte puissance. Ils offrent une meilleure résistance au centre et présentent un dôme plus petit que les systèmes avec une sous-couche β , alors que c'est le test de plus grande énergie. Cette observation est faite à la fois pour les pions recouverts d'EBPVD ou d'une barrière thermique SPS. D'autre part, le système entièrement réalisé par SPS aurait une adhérence accrue par rapport aux autres systèmes testés puisque l'essai LASAT ne crée pas de dôme. Ce résultat doit être consolidé, et vérifié, à la lumière de caractérisations supplémentaires, pour s'assurer que ce n'est pas dû à la microstructure de la barrière thermique. En effet, il est envisageable que dans le cas des chocs à forte énergie sur une barrière thermique SPS, une fissure se produise quand même entre la zircone et la sous-couche, mais que l'état mécanique au sein de la zircone SPS ne soit pas suffisant pour générer le phénomène de "buckling". Des observations métallographiques en coupe sont donc nécessaires.

B Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles s, avec barrière thermique SPS

Suite aux cyclages de systèmes TBC entièrement réalisés par SPS, un écaillage des bords a été observé. Lors du cyclage d'échantillons qui avaient été préalablement coupés à la micro-tronçonneuse, le bord coupé ne présentait pas d'écaillage alors qu'au niveau thermomécanique les conditions sont les mêmes que pour le bord initial de l'échantillon, figure XIX-6.



figure XIX-6: Photographie d'un échantillon après 500 cycles à 1100°C

Suite à ces constatations, l'hypothèse selon laquelle le chanfrein pouvait interférer négativement sur la tenue de la barrière thermique SPS a été faite. Ainsi pour éviter ce problème de chanfrein, la dernière série d'échantillons TBC, entièrement réalisée par SPS, a été faite sur des substrats d'AM1 dont les chanfreins avaient été rognés. Ce choix n'a pas été judicieux puisque certains des échantillons ainsi élaborés présentent des défauts d'élaboration de la barrière thermique sur les bords. Ainsi, dans la figure XIX-7, qui présente la tenue en cyclage thermique de la barrière thermique SPS, certains échantillons ont une surface revêtue différente de 100% dès le début du cyclage.

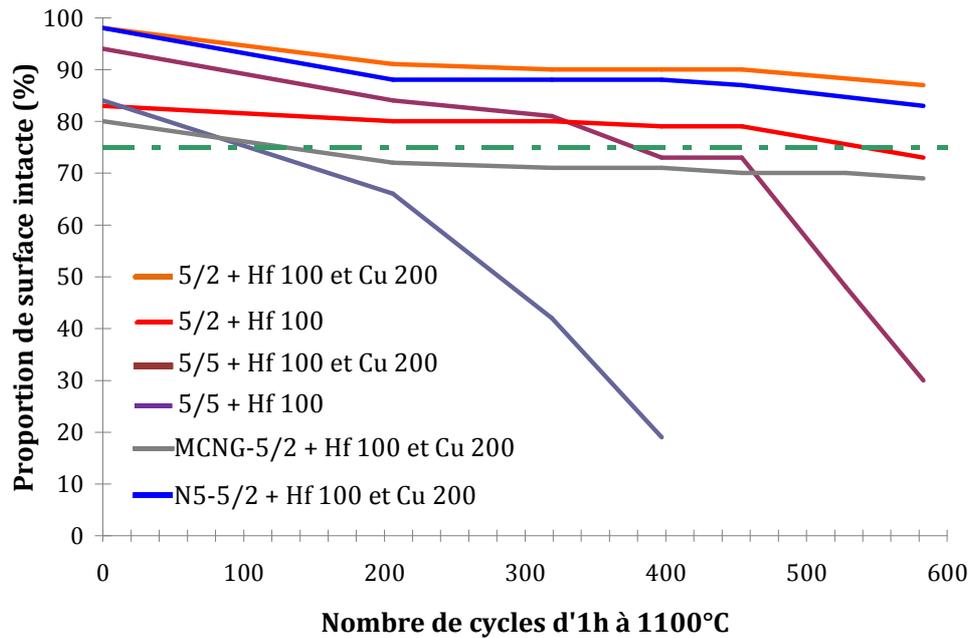


figure XIX-7 : Tenue des systèmes barrière thermique SPS lors du cyclage thermique à 1100°C

Suite à ce problème d'élaboration il apparaît que 75 % des échantillons ont déjà atteint la limite usuelle des 25 % d'écaillage indiquant la fin de la durée de vie pour les systèmes EBPVD après 600 cycles. Cependant ce résultat provient du problème d'élaboration sur les bords des échantillons plutôt que d'un phénomène d'écaillage lié au vieillissement des matériaux. Le critère de durée de vie est dans ce cas limitatif. Une analyse uniquement de la zone centrale serait sûrement plus juste car elle caractérisait mieux la tenue du revêtement indépendamment des problèmes d'élaboration et serait donc plus comparable aux revêtements élaborés autrement que par SPS.

Ces essais sont encore en cours lors de la rédaction de ce document. Les résultats préliminaires semblent indiquer un meilleur comportement des échantillons 5/2.

C Cyclage thermique à 1100°C des compositions cibles s, avec barrière thermique EBPVD

La tenue de la barrière thermique EBPVD, suivie par analyse d'images, est présentée dans la figure suivante.

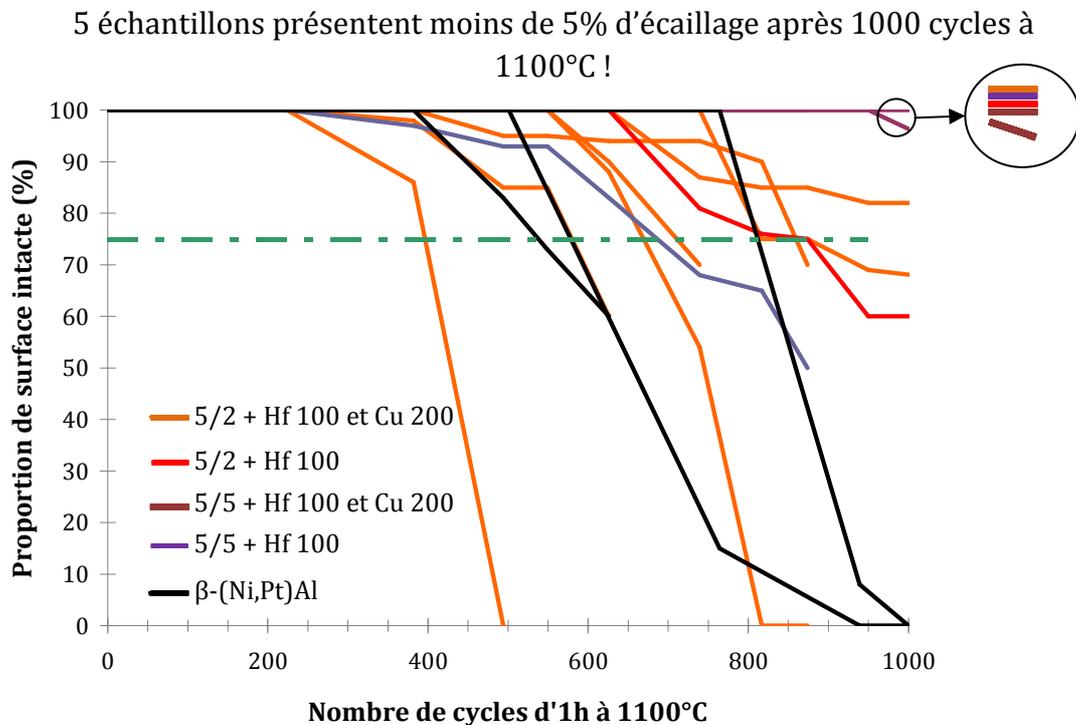


figure XIX-8: Tenue de la barrière thermique EBPVD lors du cyclage thermique à 1100°C

Un écaillage est observé à partir des bords pour pratiquement tous les échantillons γ - γ' SPS, donc revêtus sur une seule face. Cela indiquerait que le chanfrein ne remplit pas complètement son rôle, et n'empêche pas que l'écaillage rapide de la barrière thermique déposée sur l'AM1 nu des bords de l'échantillon interfère sur la tenue de la barrière thermique déposée sur la surface revêtue. Dans certains cas l'influence de l'écaillage des bords est anodin, et l'analyse d'images des surfaces revêtues révèlent des barrières thermiques intactes à 95%, comme sur la figure XIX-9, mais pour d'autres échantillons un écaillage de 20% de la surface est observé, alors que la sous couche est encore aluminiforme puisque la surface fraîchement écaillée reste grise durant la suite du cyclage thermique, preuve de la présence d'alumine. En effet les échantillons s'écaillant en « fin de vie chimique » sont très rapidement vert, sur de l'AM1.

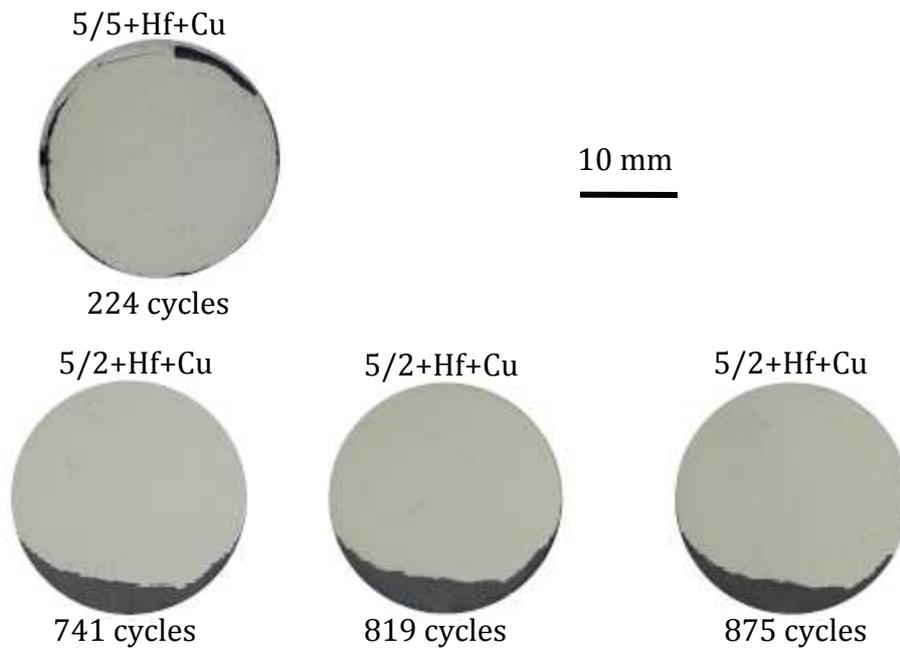


figure XIX-9: Photographies d'un échantillon 5/5 dopé au hafnium et au cuivre après 224 cycles et frise chronologique sur un échantillon 5/2 dopé cuivre et hafnium

Ce phénomène n'avait pas été observé sur les échantillons précédents. La seule différence de procédure lors de ces deux élaborations a eu lieu lors du sablage des échantillons. En effet, lors du premier dépôt EBPVD les échantillons ont été soudés sur le porte échantillon après le sablage tandis que lors du second les échantillons étaient déjà soudés lors du sablage. Ainsi le sablage des bords a peut-être été plus léger puisque dans ce cas il peut y avoir un phénomène d'ombrage des échantillons les uns sur les autres. De plus la manipulation du porte-échantillon étant moins aisée que pour un échantillon unique, il est possible que le sablage des bords ait été moins homogène. à partir de la fin de vie, déclarée pour un écaillage atteignant 25% de la surface, il est possible de calculer une durée de vie moyenne pour chaque type d'échantillon. Les durées de vie moyenne des échantillons élaborés avec une barrière thermique EBPVD sont reportées dans le tableau suivant.

substrat	Éléments réactifs	Ajouts d'Al et de Pt	Nombre d'échantillons	DDV moyenne
	épaisseur en nm	épaisseur en μm		(cycles d'1h)
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 2	8	>780*
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 2	2	>967*
AM1	Hf 100 Cu 200	Pt 5 Al 5	2	>870*
AM1	Hf 100	Pt 5 Al 5	2	>1059*

figure XIX-10: Durées de vie moyenne des échantillons γ - γ' élaborés par SPS avec une BT EBPVD
* des échantillons n'ont toujours pas atteint la fin de vie, les durées de vie sont donc minimisées

Pour comparaison la moyenne obtenu à partir des échantillons β cyclés dans cette étude est de 650 cycles. Ainsi l'ensemble des échantillons γ - γ' présentent une durée de vie significativement améliorée par rapport à l'échantillon industriel. En effet, pour tous les

types de γ - γ' réalisés certains échantillons n'ont pas atteint les 25% d'écaillage indiquant la fin de vie. Les valeurs du tableau VIII-10 sont donc minimisées.

Bien sûr, plus d'élaboration d'échantillons identiques seraient nécessaires pour certaines compositions afin de réduire les incertitudes autour de ces valeurs. Cependant, les 8 échantillons de composition 5/2 dopés au hafnium et au cuivre permettent d'obtenir une valeur robuste de durée de vie d'au moins 780 cycles. Malheureusement la série d'échantillons ayant conduits à cette durée de vie contient un échantillon qui s'est écaillé après seulement 400 cycles. Le recuit de diffusion trop long pour les sous couches 5/2 a diminué la durée de vie puisque le réservoir d'aluminium après dépôt de barrière thermique est moindre et la quantité d'éléments réactifs incorporés dans l'alumine est perdue lors du sablage. Ce résultat est donc minimisé et la durée de vie pourrait encore être augmentée par une meilleure élaboration.

Les revêtements riches en aluminium, obtenus avec la composition cible 5/5 présente d'excellentes durées de vie. En effet, sans tenir compte des dopages au cuivre, il apparaît que 3 des 4 échantillons 5/5 ne sont toujours pas écaillés après 1060 cycles.

Au vue des durées de vie des autres compositions, l'ajout de cuivre n'améliore pas le comportement en oxydation. Cet élément n'a donc de valeur que pour l'élaboration.

Ces compositions cibles permettent de conclure sur les meilleures performances d'un revêtement initialement γ' qui devient rapidement γ - γ' en cyclage. Les deux compositions permettent d'augmenter la durée de vie moyenne en comparaison du système standard mais la composition 5/5 semble la plus prometteuse.

Le cyclage d'échantillons TBC entièrement SPS, ainsi que les premiers résultats suite à l'essai LASAT, montrent que la barrière thermique élaborée par SPS peut s'avérer un concurrent des barrières thermiques classiques.

Liste des figures du chapitre 4

<i>figure I-1 : Coupes transverses d'échantillons après cyclage thermique (1000 cycles à 1150°C) a) $\gamma-\gamma'$ et b) β en microscopie optique [Haynes '09] c) échantillon $\gamma-\gamma'$ SPS (1000 cycles à 1100°C) MEB-mode BSE.....</i>	<i>138</i>
<i>figure II-1 : Grandes faces d'un échantillon recouvert de 5 μm de platine sur toutes ces faces, élaboré par SPS</i>	<i>139</i>
<i>figure II-2 : Echantillon 3D après ATG à 1100°C sous air synthétique pendant 100h.....</i>	<i>139</i>
<i>figure II-3 : Courbes de prise de masse (100h sous flux d'air synthétique) de l'échantillon 5/0 recouvert sur toutes les faces et d'un pion d'AM1 nu, et extrapolation des cinétiques d'oxydation entre 100 et 250h</i>	<i>140</i>
<i>figure II-4 : Evolution du k_p calculé à partir de l'épaisseur pour différents temps d'oxydation [Boidot '10b].....</i>	<i>141</i>
<i>figure III-1 : Suivi de l'écaillage d'une barrière thermique SPS (René N5/Pt 5 μm/Al 2 μm/TZ8Y) lors d'un essai de cyclage thermique à 1100°C (1h à 1100°C, 15 min de refroidissement à 25°C -cf chapitre 2).....</i>	<i>142</i>
<i>figure III-2 : Détail de la progression de l'écaillage (MEB mode BSE en vide partiel)</i>	<i>143</i>
<i>figure IV-1 : Cinétiques d'oxydation pour certains systèmes TBC complets élaborés par SPS (alumine α- [Brumm '92]).....</i>	<i>144</i>
<i>figure IV-2 : Evolution du TGO pendant le cyclage d'un échantillon 2/0 dopé avec 60 nm de hafnium</i>	<i>145</i>
<i>figure IV-3 : a) et c) Images en coupe transverse d'un échantillon 4/0 , b) et d) d'un échantillon 6/0 après 300 et 1000 cycles d'1h à 1100°C (MEB mode BSE)</i>	<i>146</i>
<i>figure IV-4 : TGO d'un échantillon 6/2-A après 1000 cycles d'une heure à 1100°C (MEB mode SE).....</i>	<i>147</i>
<i>figure IV-5 : Suivi de l'adhérence des barrières thermiques pendant l'essai de cyclage à 1100°C, les échantillons A-i ont des sous couches $\gamma-\gamma'$, les B-i ont des sous couches β.....</i>	<i>149</i>
<i>figure IV-6 : Microstructure de la sous couche β-(Ni,Pt)Al après 1000 cycles d'une heure à 1100°C</i>	<i>150</i>
<i>figure IV-7 : Evolution du Ra pendant le cyclage thermique de différentes sous-couches $\gamma-\gamma'$ et β sur le même superalliage AM1</i>	<i>150</i>
<i>figure IV-8 : Image en coupe transverse de l'échantillon A-2 après 1000 cycles, les flèches pointent certains « pegs » (MEB mode BSE).....</i>	<i>151</i>
<i>figure IV-9 : Carte de performance des systèmes barrière thermique avec sous-couche $\gamma-\gamma'$. Les systèmes présentant le moins de platine et d'aluminium résiduels sous le TGO sont sujets à l'écaillage de la barrière thermique. « DTS = DeskTop Spalling ».</i>	<i>152</i>
<i>figure IV-10 : Concentration résiduelle en aluminium en fonction de l'épaisseur de platine de l'empilement SPS.....</i>	<i>153</i>
<i>figure V-1 : Localisation de l'argent dans les échantillons a) 4/2 et b) 6/0-B.....</i>	<i>155</i>
<i>figure V-2 :TGO après 500 cycles en fonction du dopage en éléments réactifs (MEB mode BSE).....</i>	<i>158</i>
<i>figure V-3 : Constantes cinétique d'oxydation k_p en fonction des taux de dopage en éléments réactifs.....</i>	<i>159</i>
<i>figure V-4 : carte $p-k_p$ déterminée pour les échantillons $\gamma-\gamma'$ oxydés à 1150°C [Gleeson '04].....</i>	<i>160</i>
<i>figure V-5 : Oxydes de hafnium localisés dans la sous couche 5/2 dopée au hafnium et cyclée 500 cycles. a) MET champ clair, b) cliché de diffraction SAED.....</i>	<i>161</i>
<i>figure V-6 : Pegs d'oxyde de hafnium à l'interface sous couche/TGO après 500 cycles à 1100°C a) MET champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED) indexé à partir de la maille de HfO_2.....</i>	<i>161</i>
<i>figure V-7 : TGO de l'échantillon Y 100 après 500 cycles à 1100°C (alumine α).....</i>	<i>162</i>
<i>figure V-8 : Précipités riches en yttrium localisés aux joints de grains de l'alumine</i>	<i>163</i>
<i>figure VI-1 : Carbure ou nitrure de titane à l'interface métal-oxyde de l'échantillon AM1+ Hf, Y, Au , Ag/ Pt 8 μm/ Al 4 μm/TZ8Y après 1000 cycles à 1100°C a) image MET en champ clair b) cliché de diffraction électronique (SAED). Indexation à partir de la phase cubique TiC ou TiN.....</i>	<i>165</i>
<i>figure VI-2 : Oxysulfure d'yttrium décelé proche de la surface d'un échantillon cyclé 1000h.....</i>	<i>166</i>
<i>figure VI-3 : Vue en coupe d'un revêtement 5/2 sur un substrat de N5 après 2000 cycles à 1100°C.....</i>	<i>166</i>
<i>figure VI-4 : Microstructure du TGO développé sur un substrat de N5 revêtu d'une sous couche 5/2 après 2000 cycles de 1h à 1100°C.....</i>	<i>167</i>
<i>figure VII-1 : Echantillons 10/10 avec ou sans cuivre après SPS et après 56 cycles à 1100°C.....</i>	<i>169</i>
<i>figure VIII-1 : Schéma de principe de l'essai LASAT.....</i>	<i>171</i>

<i>figure VIII-2: Macrographies des échantillons avant l'essai LASAT</i>	<i>172</i>
<i>figure VIII-3: Macrographies des échantillons après l'essai LASAT</i>	<i>173</i>
<i>figure VIII-4: Microstructure des barrières thermiques EBPVD, vues de dessus MEB-mode SE.....</i>	<i>174</i>
<i>figure VIII-5: Micrographies des fractures de barrière thermique au niveau des cratères (MEB-mode SE) ...</i>	<i>175</i>
<i>figure VIII-6: Photographie d'un échantillon après 500 cycles à 1100°C.....</i>	<i>176</i>
<i>figure VIII-7 : Tenue des systèmes barrière thermique SPS lors du cyclage thermique à 1100°C.....</i>	<i>177</i>
<i>figure VIII-8: Tenue de la barrière thermique EBPVD lors du cyclage thermique à 1100°C.....</i>	<i>178</i>
<i>figure VIII-9: Photographies d'un échantillon 5/5 dopé au hafnium et au cuivre après 224 cycles et frise chronologique sur un échantillon 5/2 dopé cuivre et hafnium.....</i>	<i>179</i>
<i>figure VIII-10: Durées de vie moyenne des échantillons γ-γ' élaborés par SPS avec une BT EBPVD * des échantillons n'ont toujours pas atteint la fin de vie, les durées de vie sont donc minimisées.....</i>	<i>179</i>

Liste des tableaux du chapitre 4

<i>tableau IV-1 : Compositions des systèmes TBC SPS cyclés 1000*1h à 1100°C.....</i>	<i>144</i>
<i>tableau IV-2 : Compositions des échantillons élaborés avec une sous couche SPS et une barrière thermique EBPVD</i>	<i>148</i>
<i>tableau IV-3 : Paramètres utilisés pour le calcul de la concentration minimum en aluminium permettant la croissance de la couche d'alumine α à 1100°C dans gamma.</i>	<i>154</i>
<i>tableau IV-4 : Récapitulatif des grandeurs mesurées sur les échantillons de la partie IV.B. k_p mesuré à partir de l'épaisseur finale du TGO. R_a mesuré à partir de coupe observée au MEB (cf chapitre 2).....</i>	<i>154</i>
<i>tableau V-1 : Echantillons 5/2 dopés avec du hafnium, de l'yttrium ou du zirconium</i>	<i>156</i>
<i>tableau VIII-1 : Echantillons élaborés à partir des compositions cibles</i>	<i>170</i>

Conclusions et perspectives

Les conclusions de cette étude sont très prometteuses. D'un point de vue élaboration, il est acquis que le SPS s'avère, à l'échelle du laboratoire, un outil très précieux permettant de cibler rapidement les zones d'intérêt lors d'une étude de composition. D'un point de vue industriel, le SPS peut devenir le moyen d'élaboration unique, remplaçant l'ensemble des étapes utilisées aujourd'hui pour faire un système TBC : bain d'électrodéposition de platine, four de traitement thermique, procédé d'aluminisation et appareil de dépôt d'EBPVD. Mais pour accomplir cette révolution, les verrous sont encore nombreux. En effet, des travaux de la littérature montrent des frittés de formes complexes et cette étude complète ces résultats en présentant un échantillon parallépipédique revêtu d'une couche de liaison sur toutes les faces. La réalisation d'une sous couche sur une aube de turbine semble donc un objectif atteignable. La bonne tenue en cyclage thermique de la barrière thermique SPS mérite que ces difficultés d'élaboration soient étudiées.

Grâce à l'utilisation du SPS, le développement, de manière reproductible, d'échantillons de compositions contrôlées avec des niveaux de soufre et de carbone extrêmement faibles a été réalisé. En effet les quantités de matières introduites sont directement données par l'épaisseur des feuilles métalliques ajoutées. Les essais menés dans ce travail, et lors de la thèse précédente [Boidot '10a], ont conduit à la formation de nombreuses phases de l'équilibre ternaire Ni-Al-Pt. Ces travaux préliminaires ont permis de déterminer les ajouts métalliques nécessaires pour obtenir deux compositions cibles. Le choix de ces compositions, exclusivement γ' avant cyclage, repose sur deux idées différentes pour obtenir le revêtement le plus performant : une composition qui dissout le plus d'éléments réactifs possibles grâce à un taux de platine important et une seconde composition de γ' comprenant moins de platine mais dont le taux en aluminium est plus important sans toutefois précipiter la phase β . Pour encore augmenter la concentration en aluminium, puisque la durée de vie du système TBC lui est directement liée, ces deux sous couches ont été dopées avec des éléments métalliques (or, argent et cuivre). Contrairement à ce qui était espéré, ces essais n'ont pas conduit à une augmentation de la teneur en aluminium, toutefois il a été mis en évidence que leur introduction conduisait à un effet bénéfique pour l'élaboration de la sous-couche. En effet ces éléments accélèrent le processus initial de diffusion dans le SPS. Les temps d'élaboration sont donc raccourcis et limitent, dans le cas d'ajouts combinés de platine et d'aluminium, la formation de la phase PtAl_2 , fragile.

Concernant les analyses de pollutions générées par l'usage du SPS ou des matériaux utilisés, des techniques d'analyse extrêmement sensibles, SDL et sonde atomique tomographique, ont été sollicitées pour mesurer les pollutions en carbone et en soufre. Ces concentrations se sont avérées très faibles, surtout quand un système barrière thermique complet est réalisé par SPS. Dans ce cas, la barrière thermique joue

aussi le rôle de barrière contre les pollutions et permet d'avoir un revêtement présentant une concentration très faible en carbone et un taux de soufre inférieur à la dizaine de ppm. L'analyse à la sonde atomique a aussi permis de compléter les pointés en microsonde et confirme la répartition homogène des éléments réactifs. Ainsi le dopage de la sous couche à partir de films minces déposés sur le substrat est effectif. L'oxydation des films minces entre le moment du dépôt et la réalisation de la sous couche est extrêmement faible et peut être encore réduit en choisissant l'ordre des dépôts afin que le dernier dépôt soit l'élément métallique le plus noble.

Le cyclage thermique de ces échantillons a montré le caractère protecteur des sous couches γ - γ' élaborés par SPS. En effet, les échantillons sont exclusivement alumino-formeurs, dès les premiers instants du cyclage thermique et parfois même déjà en sortie de SPS. Les constantes cinétiques d'oxydation sont très proches de celle de l'alumine α mesurée par thermogravimétrie pour du NiAl pur. Ces valeurs sont obtenues à partir de quelques mesures ponctuelles d'épaisseur d'oxydes et sont donc peu précises comparées à des essais de thermogravimétrie. Cependant comme ces mesures d'épaisseur d'oxyde intègrent la partie transitoire de l'oxydation, les k_p ainsi déterminés sont surestimés par rapport au k_p « vrai » de l'alumine se formant suite à ce régime transitoire. Ceci permet d'expliquer que les k_p des échantillons dopés en éléments réactifs soient proches de la valeur du k_p de l'alumine α . En effet l'ajout d'élément réactif, ainsi que l'ajout de platine augmentent la durée et l'amplitude du régime transitoire. De plus, dans la littérature, les diminutions de k_p observées restent toujours proches de la valeur de l'alumine α croissant sur du NiAl. Néanmoins la méthode choisie de mesure d'épaisseur a permis de comparer les échantillons entre eux et ainsi de définir les compositions ayant le meilleur comportement en oxydation cyclique, ce qui reste le test d'oxydation le plus proche des conditions réelles de sollicitation.

Les essais de cyclage thermique mettent en évidence l'importance de la quantité de platine initialement introduite. Plus l'ajout de platine est grand plus la durée de vie est élevée, ceci étant vrai au moins dans la gamme d'épaisseur étudiée, à savoir entre 2 et 10 μm de platine. Cette constatation se heurte à une réalité économique et il n'est pas sûr que le gain de durée de vie entraîné par l'ajout de 10 μm de platine au lieu de 7 μm soit rentable au vu de l'augmentation du coût matière. Par contre certaines sous-couches obtenues avec des épaisseurs de platine plus faibles que le système standard ont surpassées la durée de vie du système standard. Notamment les sous couches 5/2 et 5/5 qui présentent des durées de vie en cyclage thermique intéressantes, au moins égales à 780 cycles (essai toujours en cours). Ces durées de vie sont aussi conditionnées par l'ajout d'aluminium. En effet, la fin de vie des systèmes γ - γ' étant une fin de vie chimique, l'ajout d'une quantité d'aluminium, même faible, améliore la durée de vie, même si ces ajouts peuvent paraître anodins par rapport à la quantité d'aluminium (réservoir) contenue dans le superalliage.

Pour maximiser la durée de vie des systèmes barrières thermiques élaborés, des dopages en éléments réactifs ont été réalisés. L'élément réactif le plus efficace semble

être le hafnium puisqu'il réduit la cinétique d'oxydation d'un facteur 2 pour une épaisseur de film mince de 100 nm. L'yttrium a lui un effet négatif sur la cinétique de croissance du TGO. Par contre c'est le seul élément réactif testé, pour lequel un précipité bloquant une pollution a été identifié. Ce précipité est un oxysulfure d'yttrium de formule Y_2OS_2 . Le zirconium n'a pas influencé de manière notable le comportement de systèmes TBC mais une quantité bien plus faible d'échantillons a été réalisée avec cet élément. Les essais de dopage combiné avec hafnium et yttrium n'ont pas non plus apportés de résultats démontrant une synergie positive entre ces deux éléments.

Ces travaux ouvrent des perspectives pour encore améliorer la tenue en cyclage thermique des systèmes barrières thermiques. Concernant l'élaboration, le SPS n'est pas encore un moyen de fabrication utilisé par les industriels. Un travail de transfert est donc nécessaire pour obtenir des revêtements identiques par d'autres moyens d'élaboration. Concernant les compositions, il est apparu au cours de ce travail que la formation de phase α -NiPt₂Al dans la barrière thermique n'était pas dommageable pour le système barrière thermique. Cette phase présente des taux d'aluminium et de platine supérieurs à ceux de la phase γ' . Si la transformation de α en γ' n'induit pas de variation de volume, comme cela a été remarqué dans ce travail, l'élaboration de revêtement α serait un alternative pour encore augmenter la durée de vie des systèmes barrière thermique. Concernant l'ajout d'éléments réactifs, cette étude préconise l'utilisation du hafnium seul, à condition d'utiliser des superalliages à bas niveau de soufre. Par contre, le dopage de la sous couche n'apparaît pas comme le moyen d'ajouts le plus probant. En effet les dépôts de films minces demandent des transferts sous argon ainsi qu'un stockage et une préparation en boîte à gants, ce qui est contraignant. Une solution bien plus simple serait d'intégrer directement l'élément réactif dans le superalliage. Cette étude a utilisé des substrats issus d'une coulée d'AM1 présentant un taux de hafnium augmenté. Cependant, dans le même temps, le taux de carbone a augmenté lui aussi. Il faudrait donc que les superalliages intègrent une quantité de hafnium supérieure pour pouvoir empêcher la ségrégation du carbone mais aussi influencer positivement la cinétique de croissance du TGO. Ainsi la concentration de hafnium doit être calculée en suivant le même raisonnement que celui utilisé par Smialek lors de l'élaboration de sa carte d'adhérence. Il faut donc que la concentration en hafnium soit suffisante pour que la quantité de hafnium contenue dans l'épaisseur de la pièce soit équivalente à la quantité de carbone présente augmentée de la quantité contenue dans un film mince de 100 nm de hafnium métallique. Ceci est entièrement corroboré par les résultats obtenus sur un substrat de N5. En effet sur ce substrat un système TBC avec revêtement γ - γ' (5/2) sans aucun élément réactif a tenu 2000 cycles en présentant une surface centrale non écaillée de 40 %. Pour rappel, les différences majeures entre le N5 et l'AM1 sont l'absence de titane et la présence de rhénium (3 % pds) dans le N5 et un taux de hafnium 4 fois supérieur à celui de l'AM1 utilisé dans cette étude.

Annexe : stabilité des sulfures et des carbures

Les graphiques présentés dans cette annexe donnent un aperçu de la stabilité des sulfures, figure 11, et des carbures, figure 12, pour les différents éléments présents dans le système AM1 et éléments réactifs. Les valeurs sont normalisées pour 1 mol respectivement de soufre ou de carbone ce qui permet de prédire quel élément aura la plus grande probabilité de former un sulfure ou un carbure. Le classement des sulfures ou des carbures les plus stables n'est cependant pas forcément représentatif du système barrière thermique. En effet, les énergies libres de formation, obtenues à partir de la base de données HSC 7.0, sont calculées pour les éléments purs et ne tiennent donc pas du tout compte de la chimie du revêtement.

Pour certains éléments, plusieurs composés peuvent être stables. Par exemple Zr_2S_3 , ZrS_3 et ZrS_2 sont stables sur l'intervalle de température 0-1100°C. Dans ce cas seul le plus stable est reporté sur le graphique. Au cours de l'étude, il est apparu que cette base de données contenait peu de composés ternaires tels que les oxysulfures.

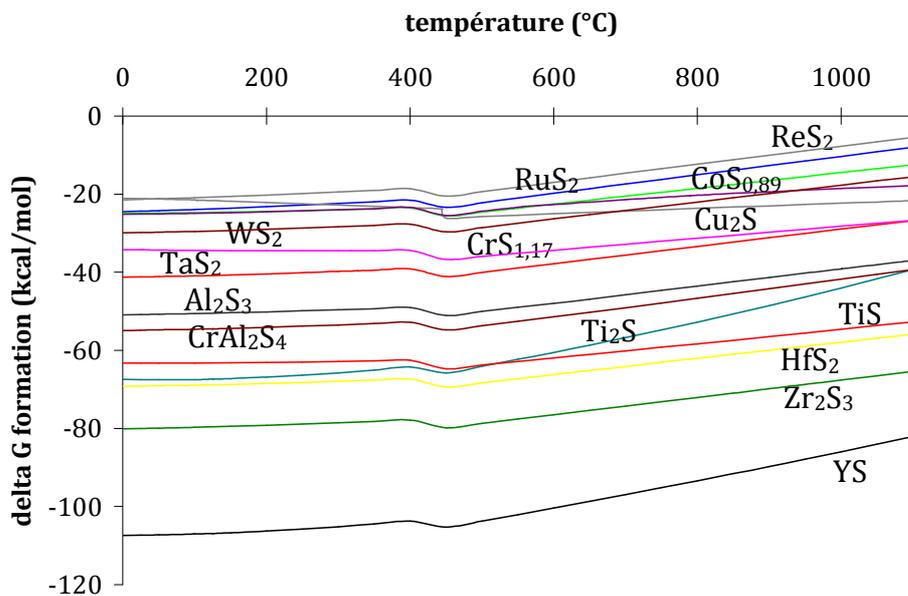


figure 11 : diagramme d'Ellingham de stabilité des sulfures

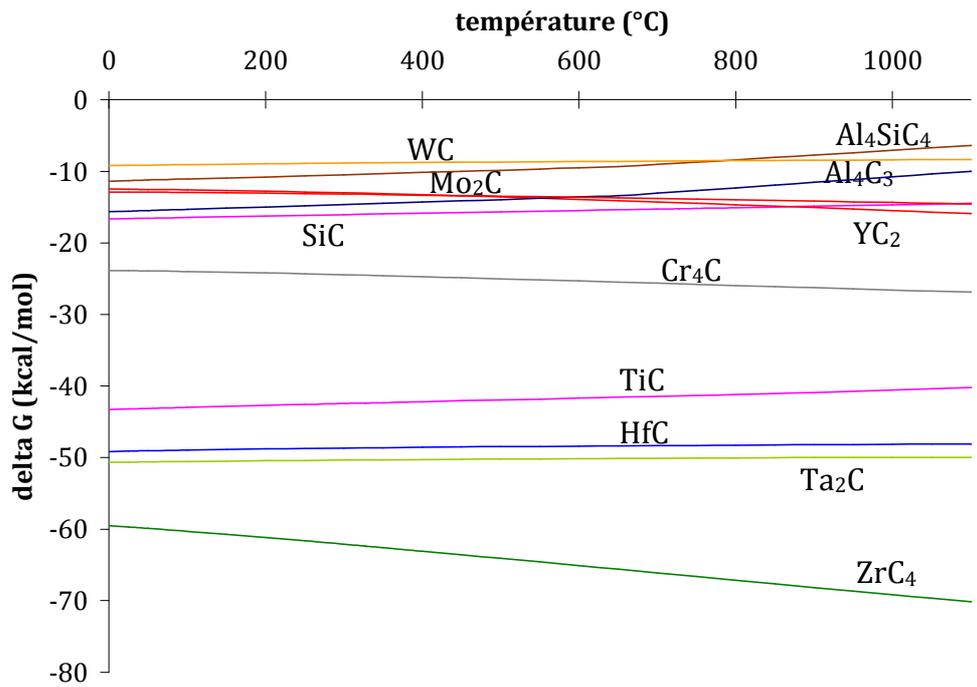


figure 12 : diagramme d'Ellingham de stabilité des carbures

Annexe :liste des communications

LISTE DES PUBLICATIONS

D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M., S. Selezneff, Y. Thebault, Y. Cadoret, Surface and Coatings Technology, 204 (2009) 771-778

D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, N. Ratel-Ramond, Materials Science Forum, 654-656 (2010) 1826-1831

M. Boidot, S. Selezneff, D. Monceau, D. Oquab, C. Estournès, Surface and Coatings Technology, 205 (2010) 1245-1249

S. Selezneff, M. Boidot, J. Hugot, D. Oquab, C. Estournès, D. Monceau, Surface and Coatings Technology, in press (2011)

DEMANDE DE BREVET

« PIECE COMPORTANT UN REVETEMENT SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE EN SUPERALLIAGE, LE REVETEMENT COMPRENANT UNE SOUS-COUCHE METALLIQUE »
numéro de dépôt: 11 53678, date de dépôt: 29 avril 2011

ORAUX DANS DES CONFERENCES

MATERIAUX 2010 (conférence nationale)-Nantes (France)
« Développement et caractérisation en oxydation cyclique de revêtements γ - γ' riches en platine élaborés par Spark Plasma Sintering pour la protection de superalliages à base de nickel »

ICMCTF 2011 -conférence internationale- San Diego (USA)
“Thermal cycling behavior of EBPVD TBC systems deposited on doped Pt-rich γ - γ' bond coatings made by Spark Plasma Sintering (SPS)”

WORKSHOP SPS 2011-conférence internationale- Capbreton (France)
“Fast development of new compositions of Pt rich γ - γ' coatings for superalloys”

POSTERS

Gordon research conference 2009

Journées DGA 2011

Gordon research conference 2011

Références bibliographiques

- Abikchi, M., A. Vande Put and D. Monceau (2010). unpublished results. Bartholdi program.
- Amouyal, Y. and D. N. Seidman (2011). "The role of hafnium in the formation of misoriented defects in Ni-based superalloys: An atom-probe tomographic study." Acta Materialia **59**(9): 3321-3333.
- Angenete, J. and K. Stiller (2001). "Comparision of inward and outward grown Pt modified aluminide diffusion coating on a Ni based single crystal superalloy." Surface and Coatings Technology **150**: 107-118.
- Anselmi-Tamburini, U., J. E. Garay and Z. A. Munir (2005). "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity." Materials Science and Engineering: A **407**(1-2): 24-30.
- Bacos, M. P. and P. josso (2009). Process for protecting the surface of a substrate of intermetallic alloy with a titanium aluminide base against corrosion. **A1**.
- Balint, D. S. and J. W. Hutchinson (2005). "An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings." Journal of the Mechanics and Physics of Solids **53**(4): 949-973.
- Balint, D. S., T. Xu, J. W. Hutchinson and A. G. Evans (2006). "Influence of bond coat thickness on the cyclic rumpling of thermally grown oxides." Acta Materialia **54**(7): 1815-1820.
- Bandyopadhyay, J. and K. P. Gupta (1977). "Low-Temperature Lattice-Parameter of Nickel and Some Nickel-Cobalt Alloys and Gruneisen Parameter of Nickel." Cryogenics **17**(6): 345-347.
- Bansal, G. K. and A. H. Heuer (1972). "On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO₂)--I. Metallographic evidence." Acta Metallurgica **20**(11): 1281-1289.
- Barret, C. A. (1976). COREST. Cleaveland, NASA Lewis Research Center.
- Barrett, C. A. (1988). "Effect of 0.1 at-Percent Zirconium on the Cyclic Oxidation Resistance of Beta-NiAl." Oxidation of Metals **30**(5-6): 361-390.
- Basu, B., T. Venkateswaran and D. Y. Kim (2006). "Microstructure and properties of spark plasma-sintered ZrO₂-ZrB₂ nanoceramic composites." Journal of the American Ceramic Society **89**(8): 2405-2412.
- Beele, W., G. Marijnissen and A. van Lieshout (1999). "The evolution of thermal barrier coatings -- status and upcoming solutions for today's key issues." Surface and Coatings Technology **120-121**: 61-67.
- Belloso, A., F. D. Monteverde and D. Sciti (2006). "Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering." International Journal of Applied Ceramic Technology **3**(1): 32-40.
- Bencze, L., D. D. Raj, D. Kath, W. A. Oates, L. Singheiser and K. Hilpert (2004). "Thermodynamic properties and diffusion thermodynamic factors in B₂-NiAl." Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science **35**(5): 867-876.
- Bennett, I. J. and W. G. Sloof (2006). Modelling the influence of reactive elements on the work of adhesion between a thermally grown oxide and a bond coat alloy. Materials and Corrosion. **57**: 223-229.
- Bhan, S. and H. Kudielka (1978). "Ordered Bcc-Phases at High-Temperatures in Alloys of Transition-Metals and B-Subgroup Elements." Zeitschrift Fur Metallkunde **69**(5): 333-336.
- Binary alloy phases diagram, ASM.

- Birks, N., G. H. Meier and F. S. Pettit (2006). Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, Cambridge University Press.
- Bloxam, A. G. (1906a). Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof. GB. **Brevet GB 27002**.
- Bloxam, A. G. (1906b). Improved manufacture of filaments of tungsten or molybdenum for electric incandescence lamps. GB. **Brevet GB 9020**.
- Boidot, M. (2008). Rapport d'expertise des échantillons de Brian Gleeson, CIRIMAT/SNECMA. **2008**
- Boidot, M., S. Selezneff, D. Oquab, C. Estournès and D. Monceau (2009a). Elaboration par Spark Plasma Sintering (SPS) de revêtements NiAl enrichis en Pt et Al sur un superalliage à base de Ni (AM1).
- Développement de nouvelles compositions avec ajouts de Hf, Y, Si, Au, Ag, Cu., Snecma-CIRIMAT (confidentiel).
- Boidot, M., Y. Cadoret, C. Estournès, D. Monceau and D. Oquab (2009b). Revêtement nouvelle génération à durée de vie améliorée pour protection superalliage haute température et système barrière thermique. CNRS-SNECMA. France. **Brevet FR0958409**.
- Boidot, M. (2010a). Elaboration de revêtements Gamma - Gamma Prime et de systèmes barrière thermique par Spark Plasma Sintering. Tenue au cyclage thermique et propriétés d'usage. INPT. Toulouse
- Boidot, M., S. Selezneff, D. Monceau, D. Oquab and C. Estournès (2010b). Proto-TGO formation in TBC systems fabricated by spark plasma sintering. Surface and Coatings Technology. **205**: 1245-1249.
- Borovski, I., I. Marchuko and Y. E. Ugaste (1967). "Local X-Ray Spectral analysis of Mutual Diffusion in Binary Systems Forming a Continuous Series of Solid Solutions .2. Systems Fe-Ni Ni-Co Ni-Pt and Co-Pt." Physics of Metals and Metallography-USSR **24**(3): 51-&.
- Bouchet, R. and R. Mevrel (2003). "Calculating the composition-dependent diffusivity matrix along a diffusion path in ternary systems. Application to beta-(Ni,Pt)Al." Calphad **27**: 295-303.
- Boudias, C. and D. Monceau (1989). CaRIne crystallography. <http://www.materials-science-software.com/>.
- Bouhanek, K., O. A. Adesanya, F. H. Stott, P. Skeldon, D. G. Lees and G. C. Wood (2001). High temperature oxidation of thermal barrier coating systems on RR3000 substrates: Pt Aluminide bond coats. Materials Science Forum. **639**: 369.
- Braue, W., P. Mechnich, K. Fritscher and L. Niewolak (2007). "Compatibility of mixed zone constituents (YAG, YAP, YCrO₃) with a chromia-enriched TGO phase during the late stage of TBC lifetime." Surface and Coatings Technology **202**(4-7): 670-675.
- Brumm, M. W. and H. J. Grabke (1992). "The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys." Corrosion Science **33**(11): 1677-1690.
- Cadoret, Y., M. P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus and S. Zanna (2004a). Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Part 1 and 2, Proceedings. Zurich-Uetikon, Trans Tech Publications Ltd. **461-464**: 247-254.
- Cadoret, Y., M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus and S. Zanna (2004b). "Study of the sulfur segregation on Pt-modified Nickel Aluminides and its influence on the TBC spallation mechanism." Materials Science Forum.

- Cadoret, Y., D. Monceau, M. Bacos, P. Josso, V. Maurice and P. Marcus (2005). "Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys." Oxidation of Metals **64**(3-4): 185-205.
- Carling, K. M. and E. A. Carter (2007). "Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the α -Al₂O₃/ β -NiAl interface." Acta Materialia **55**: 2791-2803.
- Caron, P. and T. Khan (1999). "Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications." Aerospace Science and Technology **3**: 513-523.
- Chen, M. W., M. L. Glynn, R. T. Ott, T. C. Hufnagel and K. J. Hemker (2003a). "Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings." Acta Materialia **51**(14): 4279-4294.
- Chen, M. W., R. T. Ott, T. C. Hufnagel, P. K. Wright and K. J. Hemker (2003b). "Microstructural evolution of platinum modified nickel aluminide bond coat during thermal cycling." Surface and Coatings Technology **163-164**: 25-30.
- Choquet, P. (1987). Etude de l'oxydation à haute température de dépôts d'alliages Ni(Co)CrAl réalisés par pulvérisation cathodique. Influence des éléments d'addition Y, Hf et Zr. Université de Paris-Sud. Orsay
- Comsol (1998). Comsol multiphysics. www.comsol.com.
- Copland, E. (2005). Thermodynamic Effect of Platinum Addition to beta-NiAl: An Initial Investigation, NASA.
- Copland, E. (2007a). "Partial thermodynamic properties of gamma'-(Ni,Pt)₃Al in the Ni-Al-Pt system." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **28**(1): 38-48.
- Copland, E. (2007b). "Solidification behavior of [gamma]'-Ni₃Al-containing alloys in the Ni-Al-O system." Acta Materialia **55**(14): 4853-4865.
- Crabos, F. (1996). Caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes de barrière thermique industriels - applications aux turbines à gaz - I.N.P. Toulouse
- Davidson, J. H., A. Fredholm, T. Khan and J.-M. Théret (1985). Alliage monocristallin à matrice à base de Nickel. international patent. **A1**.
- Déneux, V., Y. Cadoret, S. Hervier and D. Monceau (2010). Effect of Water Vapor on the Spallation of Thermal Barrier Coating Systems During Laboratory Cyclic Oxidation Testing. Oxidation of Metals. **73**: 83-93.
- Deodeshmukh, V., N. Mu, B. Li and B. Gleeson (2006). Hot corrosion and oxidation behavior of a novel Pt+Hf-modified gamma'-Ni₃Al+gamma-Ni-based coating. Surface & Coatings Technology. **201**: 3836-3840.
- Deodeshmukh, V. and B. Gleeson (2007). "Evaluation of the hot corrosion resistance of commercial β -NiAl and developmental γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coatings." Surface and Coatings Technology **202**(4-7): 643-647.
- Doychak, J., J. L. Smialek and T. E. Mitchell (1989). "Transient oxidation of single crystal beta NiAl." Metallurgical and Materials Transactions A **A20**(3): 499-518.
- Durand-Charre, M. (1997). The microstructure of superalloys, Gordon and Breach Science Publishers.
- Dutchak, Y. I. and V. G. Chekh (1981). "High-Temperature X-Ray Studies of the Lattice-Dynamics of AlCo and AlNi Compounds." russian journal of physical chemistry, translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii **55**(9): 1326-1328.
- Ellner, M., U. Kattner and B. Predel (1982). "Constitutional and Structural Studies in Aluminum-Rich Phases of the Ni-Al and Pt-Al Systems." Journal of the Less-Common Metals **87**(2): 305-325.
- Estournès, C. (2006). "Mise en forme des matériaux par frittage flash." Les techniques de l'ingénieur IN-56.

- Evans, H. E. and R. C. Lobb (1984). "Conditions For The Initiation Of Oxide-Scale Cracking and Spallation." Corrosion Science **24**(3): 209-222.
- Evans, H. E., A. T. Donaldson and T. C. Gilmour (1999). "Mechanisms of Breakaway Oxidation and Application to a Chromia-Forming Steel." Oxidation of Metals **52**(5/6): 379-402.
- Evans, H. E. (2011). "Oxidation failure of tbc systems: An assessment of mechanisms." Surface and Coatings Technology **In Press, Accepted Manuscript**.
- Fabre, G., V. Guipont, M. Jeandin, M. Boustie, J. P. Cuq-Lelandais, L. Berthe, A. Pasquet and J.-Y. Guedou (2011). LASER Shock Adhesion Test (LASAT) of Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings (EB-PVD TBCs), Advanced Materials Research. **278**: 509-514.
- Fedorova, E., D. Monceau and D. Oquab (2010). Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature. Corrosion Science. **52**: 3932-3942.
- Felten, E. J. and F. S. Pettit (1976). "Development, Growth and Adhesion of Al₂O₃ on Platinum-Aluminum Alloys." Oxidation of Metals **10**(3): 189-223.
- Feuerstein, A., J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage and N. Hitchman (2008). "Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: A Review." Journal of Thermal Spray Technology **17**(2): 199-213.
- Fisher, G., P. K. Datta, J. S. Burnell-Gray, W. Y. Chan and J. C. Soares (1998). "The effects of active element additions on the oxidation performance of a platinum aluminide coating at 1100 °C." Surface & Coatings Technology **110**: 24-30.
- Ford, S., R. Kartono and D. J. Young (2010). Oxidation resistance of Pt-modified [gamma]/[gamma]' Ni-Al at 1150 °C. Surface and Coatings Technology. **204**: 2051-2054.
- Fritscher, K., M. Schmücker, C. Leyens and U. Schulz (1996). TEM Investigation on the adhesion of YPSZ EB-PVD TBCs. 4th international symposium on high temperature corrosion, Les Embiez.
- Fritscher, K. and C. Leyens (1997). "Adhesion and interface problems of EB-PVD thermal barrier coatings." Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik **28**(8): 384-390.
- Funkenbusch, A. W., J. G. Smeggil and N. S. Bornstein (1985). "Reactive Element-Sulfur Interaction and oxide scale adherence." Metallurgical Transactions A **16A**: 1164-1166.
- Galy, J., M. Dolle, T. Hungria, P. Rozier and J. P. Monchoux (2008). "A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes." Solid State Sciences **10**(8): 976-981.
- Gao, L., Z. J. Shen, H. Miyamoto and M. Nygren (1999). "Superfast densification of oxide/oxide ceramic composites." Journal of the American Ceramic Society **82**(4): 1061-1063.
- Garriga-Majo, D. P., B. A. Shollock, D. S. McPhail, R. J. Chater and J. F. Walker (1999). "Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys." International Journal of Inorganic Materials **1**: 325-336.
- Gell, M., K. Vaidyanathan, B. Barber, J. Cheng and E. Jordan (1999). Mechanisms of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings. Metallurgical and Materials Transactions A. **30A**: 427-435.
- Gheno, T., D. Monceau, D. Oquab and Y. Cadoret (2010). Characterization of Sulfur Distribution in Ni-Based Superalloy and Thermal Barrier Coatings After High Temperature Oxidation: A SIMS Analysis. Oxidation of Metals, Springer Netherlands. **73**: 95-113.

- Giggins, C. S. and F. S. Pettit (1971). "Oxidation of NiCrAl alloys between 1000° and 1200°C." Journal of Electrochemical Society **118**(11): 1782-1790.
- Gleeson, B., W. Wang, S. Hayashi and D. Sordelet (2004). Effects of Platinum on the Interdiffusion and oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys. Materials Science Forum. **461-464**: 213-222.
- Gleeson, B. and D. Sordelet (2006a). High-temperature coatings and bulk alloys with Pt metal modified gamma-Ni + gamma'-Ni₃Al alloys having hot corrosion resistance. I. S. University. United states.
- Gleeson, B., B. Li, D. Sordelet and W. J. Brindley (2006b). Methods for making high temperature coatings having Pt modified gamma-Ni + gamma primeNi₃Al alloy compositions and a reactive element. I. S. U. R. Foundation. International patent. **A3**.
- Gleeson, B. and D. Sordelet (2008). High temperature coatings and bulk alloys with Pt metal modified gamma-Ni+gamma'-Ni₃Al alloys having hot-corrosion resistance. **A1**.
- Gleeson, B., N. Mu and S. Hayashi (2009). Compositional factors affecting the establishment and maintenance of Al₂O₃ scales on Ni–Al–Pt systems. Journal of Materials Science. **44**: 1704-1710.
- Gong, W. Y., L. J. Zhang, D. Z. Yao and C. E. Zhou (2009). "Diffusivities and atomic mobilities in fcc Ni-Pt alloys." Scripta Materialia **61**(1): 100-103.
- Goward, G. W. and L. W. Cannon (1988). "Pack Cementation Coatings for Superalloys: a Review of History, Theory, and Practice." Journal of Engineering for Gas Turbines and Power **110**: 150-154.
- Grabke, H. J., G. Kurbatov and H. J. Schmultzer (1995). "Segregation beneath Oxide Scales." Oxidation of Metals **43**(1/2): 97-114.
- Grasso, S., Y. Sakka and G. Maizza (2009). "Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008." Science and Technology of Advanced Materials **10**(5).
- Griffiths, W. T. and L. B. Pfeil (1937). Improvements in heat resistant alloys. GB. **GB459848A**.
- Grosdidier, T., G. Ji, F. Bernard, E. Gaffet, Z. A. Munir and S. Launois (2006). "Synthesis of bulk FeAl nanostructured materials by HVOF spray forming and Spark Plasma Sintering." Intermetallics **14**(10-11): 1208-1213.
- Guipont, V., M. Jeandin, S. Bansard, K. A. Khor, M. Nivard, L. Berthe, J. P. Cuq-Lelandais and M. Boustie (2010). "Bond strength determination of hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrates using the LAsEr Shock Adhesion Test (LASAT)." Journal of Biomedical Materials Research Part A **95A**(4): 1096-1104.
- Hamadi, S., M. P. Bacos, M. Poulain, S. Zanna, V. Maurice and P. Marcus (2008). Short-time oxidation of a NiAl(Zr) bond coat thermochemically deposited on a nickel-based superalloy. HIGH TEMPERATURE CORROSION AND PROTECTION OF MATERIALS 7, PTS 1 AND 2: 95-100.
- Hamadi, S. (2009). Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques. Université Pierre et Marie Curie. Paris
- Harada, H., A. Ishida, Y. Murakami, H. K. D. H. Bhadeshia and M. Yamazaki (1993). Atom-probe microanalysis of a nickel-base single crystal superalloy. Applied Surface Science. **67**: 299-304.
- Hayashi, S., S. I. Ford, D. J. Young, D. J. Sordelet, M. F. Besser and B. Gleeson (2005a). [alpha]-NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni-Al-Pt system at 1150 [deg]C. Acta Materialia. **53**: 3319-3328.
- Hayashi, S., W. Wang, D. J. Sordelet and B. Gleeson (2005b). Interdiffusion behavior of Pt-modified gamma-Ni+gamma '-Ni₃Al alloys coupled to Ni-Al-based alloys.

Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science. 36A: 1769-1775.

- Hayashi, S. and B. Gleeson (2009). Early-Stage Oxidation Behavior of Pt-Modified gamma'-Ni₃Al-Based Alloys with and without Hf Addition. Oxidation of Metals. **71**: 5-19.
- Haynes, J. A., Y. Zhang, W. Y. Lee, B. A. Pint, I. G. Wright and K. M. Cooley (1999). Effects of Platinum additions and sulfur impurities on the microstructure and scale adhesion behavior of single-phase CVD aluminide bond coat. Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III, The Minerals, Metals and Materials Society.
- Haynes, J. A., M. J. Lance, B. A. Pint and I. G. Wright (2001). "Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni,Pt)Al bond coatings." Surface and Coatings Technology **146 –147**: 140 –146.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, K. L. More, Y. Zhang and I. G. Wright (2002). "Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings." Oxidation of Metals **58(5/6)**: 513-544.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, W. D. Porter and I. G. Wright (2004). "Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys." Materials at High Temperature **21(2)**.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, Y. Zhang and I. G. Wright (2007). "Comparison of the cyclic oxidation behavior of β -NiAl, β -NiPtAl and γ - γ' NiPtAl coatings on various superalloys." Surface & Coatings Technology **202**: 730.
- Haynes, J. A., B. A. Pint, Y. Zhang and I. G. Wright (2009). Comparison of the Oxidation Behavior of [beta] and [gamma]-[gamma'] NiPtAl Coatings. Surface and Coatings Technology. **204**.
- Hervier, S. (2008). Etude de l'effet de l'état de surface de sous-couches beta-(Ni,Pt)Al sur l'adhérence des systèmes barrières thermiques. Rapport DRT INPT-SNECMA Villaroche.
- Hindam, H. and W. W. Smeltzer (1980). "Growth and Microstructure of α -Al₂O₃ on NiAl Alloys : Internal Precipitation and Transition to external Scale." J. Electrochem. Soc. **127(7)**: 1622.
- Hindam, H. and D. P. Whittle (1982). "Microstructure, adhesion, and growth kinetics of protective scales on metals and alloys." Oxidation of Metals **18(5/6)**: 245-284.
- Hong, S. J., G. H. Hwang, W. K. Han, K. S. Lee and S. G. Kang (2010). "Effect of zirconium addition on cyclic oxidation behavior of platinum-modified aluminide coating on nickel-based superalloy." Intermetallics **18(5)**: 864-870.
- Hou, P. Y. and J. Stringer (1992). "Oxide Scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface." Oxidation of Metals **38(5/6)**: 323-345.
- Hou, P. Y. and J. L. Smialek (1995). "Effect of sulfur removal by H₂-annealing on the oxidation behavior of a Ni-25Cr alloy." Scripta Materialia **33(9)**: 1409-1416.
- Hou, P. Y., T. Izumi and B. Gleeson (2009). Sulfur Segregation at Al₂O₃/gamma-Ni +gamma'-Ni₃Al Interfaces: Effects of Pt, Cr and Hf Additions. Oxidation of Metals. **72**: 109-124.
- Huang, W. and Y. A. Chang (1999). "Thermodynamic properties of the Ni-Al-Cr system." Intermetallics **7(8)**: 863-874.
- Hulbert, D., A. Anders, D. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia and A. Mukherjee (2008). The Absence of Plasma in "Spark Plasma Sintering", Lawrence Berkeley National Laboratory, university of California.
- Hulbert, D. M., A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia and A. K. Mukherjee (2009). "A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering." Scripta Materialia **60(10)**: 835-838.

- Hwang, J. Y., R. Banerjee, J. Tiley, R. Srinivasan, G. B. Viswanathan and H. L. Fraser (2009). "Nanoscale Characterization of Elemental Partitioning between Gamma and Gamma Prime Phases in René 88 DT Nickel-Base Superalloy." Metallurgical and Materials Transactions A **40**(1): 24-35.
- Inoue, K. (1962). Method of producing semiconductors and semiconductor elements utilizing electric spark discharge. United States. **US3061712**.
- Inoue, K. (1966a). Apparatus for electrically sintering discrete bodies. United States. **US3250892**.
- Inoue, K. (1966b). Electric-discharge Sintering. United States. **US3241956**.
- Izumi, T., N. Mu, L. Zhang and B. Gleeson (2007). Effects of targeted [gamma]-Ni + [gamma]-Ni₃Al-based coating compositions on oxidation behavior. Surface and Coatings Technology. **202**: 628-631.
- Jackson, J., M. Donachie, M. Gell and R. Henricks (1977). "The effect of volume percent of fine γ' on creep in Ds Mar-M200 + Hf." Metallurgical and Materials Transactions A **8**(10): 1615-1620.
- Jacobson, N., D. Myers, E. Opila and E. Copland (2005). "Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures." Journal of Physics and Chemistry of Solids **66**(2-4): 471-478.
- Jang, B.-K. and H. Matsubara (2005). "Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation." Materials Letters **59**(27): 3462-3466.
- Jang, B.-K. and H. Matsubara (2006). "Microstructure of nanoporous yttria-stabilized zirconia films fabricated by EB-PVD." Journal of the European Ceramic Society **26**(9): 1585-1590.
- Jia, C. C., K. Ishida and T. Nishizawa (1994). "Partition of alloying elements between γ (Al), γ (L1₂), and β (B2) phases in NiAl base systems." Metallurgical and Materials Transactions A **25A**(3): 173-485.
- Jiang, C. and B. Gleeson (2006a). Site preference of transition metal elements in Ni₃Al. Scripta Materialia. **55**: 433-436.
- Jiang, C. and B. Gleeson (2007). Surface segregation of Pt in [gamma]-Ni₃Al: A first-principles study. Acta Materialia. **55**: 1641-1647.
- Jiang, Y., J. R. Smith and A. G. Evans (2006b). "Activity coefficients for dilute solid solutions of Al in Ni." Scripta Materialia **55**(12): 1147-1150.
- Kartono, R., D. Monceau and D. J. Young (2007). "Continuous thermogravimetric analysis during the cyclic oxidation of Ni-22Al-15Pt + 1 wt.% Hf at 1200 °C." Scripta Materialia **57**: 647-650.
- Kartono, R. and D. J. Young (2008). "Effectiveness of platinum and iridium in improving the resistance of Ni-Al to thermal cycling in air-steam mixtures." Materials and Corrosion **59**(6): 455-462.
- Karunaratne, M. S. A. and R. C. Reed (2003). "Interdiffusion of the platinum-group metals in nickel at elevated temperatures." Acta Materialia **51**(10): 2905-2919.
- Kawagishi, K., A. Sato and H. Harada (2008). "A concept for the EQ coating system for nickel-based superalloys." JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society **60**(7): 31-35.
- Kennard Wright, P. (1998). "Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC." Materials Science and Engineering A **245**(2): 191-200.
- Khan, A. N. and A. Usman (2010). "Effect of silver addition in gamma titanium aluminide." Journal of Alloys and Compounds **491**(1-2): 209-212.
- Kimura, H. and K. Toda (1997). "Design and development of graded materials by pulse discharge resistance consolidation." Metal Powder Report **51**(1): 34-34.

- Laberty-Robert, C., F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon and A. Rousset (2003). "Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure." Ceramics International **29**(2): 151-158.
- Lamesle, P., P. Steinmetz, J. Steinmetz and S. Alperine (1995). "Palladium-modified aluminide coatings: mechanisms of formation." Journal of the Electrochemical Society **142**(2): 497-505.
- Larnicol, M., C. Rio, Y. Renollet, Y. Pioche and R. Mévrel (2000). "Etude des phénomènes d'interdiffusion dans le système AM1/NiAl(Pt)/ZrO₂/ZrO₂-Y₂O₃." J; de Physique IV (INSTN 1999) **10**(P4): 161-166.
- Lau, H., C. Leyens, U. Schulz and C. Friedrich (2003). "Influence of bondcoat pre-treatment and surface topology on the lifetime of EB-PVD TBCs." Surface & Coatings Technology **165**: 217-223.
- Lavigne, O., Y. Renollet, M. Poulain, C. Rio, P. Moretto, P. Brännvall and J. Wigren (2001). Microstructural characterisation of plasma sprayed thermal barrier coatings by quantitative image analysis. Quantitative Microscopy of High Temperature Materials, Cambridge.
- Lees, D. G. (1987). Oxidation of Metals **27**: 75.
- Li, B. and B. Gleeson (2006). "Effects of Silicon on the Oxidation Behavior of Ni-Base Chromia-Forming Alloys." Oxidation of Metals **65**(1): 101-122.
- Limarga, A. M., D. S. Wilkinson and G. C. Weatherly (2004). "Modeling of oxidation-induced growth stresses." Scripta Materialia **50**(12): 1475-1479.
- Lipkin, D. M., D. R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth and W. Pompe (1997). "Stress development in alumina scales formed upon oxidation of (111) NiAl single crystals." Corrosion Science **39**(2): 231-242.
- Littner, A. and M. Schütze (2003). The cyclic Oxidation Behaviour of Several Aluminide and Platinum Aluminide Diffusion Coatings at 1150°C. Corrosion Science in the 21st Century.
- Liu, P. S., K. M. Liang, H. Y. Zhou, S. R. Gu, X. F. Sun, H. R. Guan, T. Jin and K. N. Yang (2001). "Cyclic oxidation behavior of aluminide coatings on the Co-base superalloy DZ40M." Surface and Coatings Technology **145**: 75-79.
- Lu, X.-G., B. Sundman and J. Agren (2009). "Thermodynamic assessments of the Ni-Pt and Al-Ni-Pt systems." Calphad **33**(3): 450-456.
- McVay, R. V., P. Williams, G. H. Meier, F. S. Pettit and J. L. Smialek (1992). Oxidation of low sulfur single crystal nickel-base superalloys. Superalloys 1992.
- Meier, G. H. and F. S. Pettit (1989). Surface and Coatings Technology **39/40**: 1-17.
- Meier, G. H., F. S. Pettit and J. L. Smialek (1995). "The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe-base alloys." Materials and Corrosion **46**: 232-240.
- Meininger, H. and M. Ellner (2003). "Phase transformation and the type of lattice distortion of some platinum-rich phases belonging to the Cu family." Journal of Alloys and Compounds **353**(1-2): 207-212.
- Mendis, B. G., K. J. T. Livi and K. J. Hemker (2006). "Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide pegs." Scripta Materialia **55**: 589-592.
- Mercer, C., J. R. Williams, D. R. Clarke and A. G. Evans (2007). "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia." Proceedings of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences **463**(2081): 1393-1408.
- Mevrel, R. (1989). "State of art on High-Temperature Corrosion-resistant Coatings." Materials Science and Engineering **A120**: 13-24.

- Mevrel, R., J. C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne and D. Demange (2004). "Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0, 0.084$ and 0.179) single crystals." Journal of the European Ceramic Society **24**(10-11): 3081-3089.
- Minamino, Y., H. Yoshida, S. B. Jung, K. Hirao and T. Yamane (1997). Diffusion of Platinum and Molybdenum in Ni and Ni₃Al, Defect and Diffusion Forum. **143-147**: 257-262.
- Minamino, Y., Y. Koizumi, N. Tsuji, M. Morioka, K. Hirao and Y. Shirai (2000). Pt diffusion in B2-type ordered NiAl intermetallic compound and its diffusion mechanisms. Science and Technology of Advanced Materials. **1**: 237-249.
- Mizuuchi, K., K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami, J. H. Lee and M. Kawahara (2006). "Properties of Ni-aluminides-reinforced Ni-matrix laminates synthesized by pulsed-current hot pressing (PCHP)." Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing **428**(1-2): 169-174.
- Molins, R. and P. Y. Hou (2006). "Characterization of chemical and microstructural evolutions of a NiPtAl bondcoat during high temperature oxidation." Surface and Coatings Technology **201**(7): 3841-3845.
- Monceau, D. and B. Pieraggi (1998). "Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves." Oxidation of Metals **50**(5/6): 477-493.
- Monceau, D., K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie and B. Pieraggi (2000). "Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate, and surface treatment." Journal of Materials Research **15**(3): 665-675.
- Monceau, D., F. Crabos, A. Malie and B. Pieraggi (2001). Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2. **369-372**: 607-614.
- Monceau, D., D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault and Y. Cadoret (2009). "Pt-modified Ni aluminides, MCrAlY-base multilayer coatings and TBC systems fabricated by Spark Plasma Sintering for the protection of Ni-base superalloys." Surface and Coatings Technology **204**(6-7): 771-778.
- Moseley, P. T., K. R. Hyde, B. A. Bellamy and G. Tappin (1984). "The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a FeCr alloy steel." Corrosion science **24**(6): 547--565.
- Murakami, T., S. Sasaki, K. Ito, H. Inui and M. Yamaguchi (2004). "Microstructure of Nb substrates coated with Mo(Si,Al)₂-Al₂O₃ composite and B-doped Mo₅Si₃ layers by spark plasma sintering." Intermetallics **12**: 749-754.
- Nagae, T., S. Tomida, A. Okada and N. Inada (2003). "Surface modification of A2014 Al alloy using a pulse-current pressure sintering process." Surface and Coatings Technology **169-170**: 174-177.
- Nagaraj, A. (1995). Platinum, rhodium, or palladium protective coatings in thermal barrier coating systems. G. E. Company. United States.
- Nijdam, T. J. and W. G. Sloof (2006a). "Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY bond coatings." Surface & Coatings Technology **201**: 3894-3900.
- Nijdam, T. J., G. H. Marijnissen, E. Vergeldt, A. B. Kloosterman and W. G. Sloof (2006b). "Development of a Pre-Oxidation Treatment to Improve the Adhesion between Thermal Barrier Coatings and NiCoCrAlY Bond Coatings." Oxidation of Metals **66**(5/6): 269-294.

- Nijdam, T. J. and W. G. Sloof (2008). "Effect of Y Distribution on the Oxidation Kinetics of NiCoCrAlY Bond Coat Alloys." Oxidation of Metals **69**: 1-12.
- Nishimoto, A. and K. Akamatsu (2009). Microstructure and Oxidation Resistance of Fe₃Al Coatings on Austenitic Stainless Steel by Spark Plasma Sintering. Plasma Processes and Polymers. **6**: S941-S943.
- Noebe, R. D., R. R. Bowman and M. V. Nathal (1992). "Review of the physical and mechanical properties and potential applications of the B2 compound NiAl." NASA Technical Memorandum 105598
- O'Hara, K. S., W. S. Walston, E. W. Ross and R. Darolia (1996). Nickel base superalloy and article. G.E. US Patent. **US005482789A**.
- Ochial, S., Y. Oya and T. Suzuki (1984). "Alloying behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge." Acta Metallurgica **32**(2): 289-298.
- Omori, M. (2000). "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)." Materials Science and Engineering A(287): 183-188.
- Oquab, D. and D. Monceau (2001). "In-Situ ESEM study of cavity growth during high temperature oxidation of Beta-(Ni,Pd)Al." Scripta Met. **44**(12): 2741-2746.
- Oquab, D., C. Estournes and D. Monceau (2007). "Oxidation resistant aluminized MCrAlY coating prepared by spark plasma sintering (SPS)." Advanced Engineering Materials **9**(5): 413-417.
- Oquab, D., D. Monceau, Y. Thébault and C. Estournes (2008). "Preliminary Results of the Isothermal Oxidation Study of Pt-Al-NiCoCrAlYTaNi multi-layered coatings prepared by Sparks Plasma Sintering." Materials Science Forum **595-598**: 143-150.
- Orru, R., R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti and G. Cao (2009). "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering." Materials Science and Engineering R(63): 127-287.
- Outotec (2009). HSC Chemistry.
- Pan, D., M. W. Chen, P. K. Wright and K. J. Hemker (2003). "Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling." Acta Materialia **51**(8): 2205-2217.
- Perera, D. S., M. Tokita and S. Moricca (1998). "Comparative study of fabrication of Si₃N₄/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing." Journal of the European Ceramic Society **18**(4): 401-404.
- Pettit, F. S. (1967). "Oxidation mechanisms for Nickel-Aluminum Alloys at Temperatures Between 900° and 1300°C." Transactions of the Metallurgical Society of AIME **239**: 1296-1305.
- Petzow, G. and G. Effenberg (1993). Ternary alloys, a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams, VCH publishers.
- Pearcey, B. J. and B. E. Terkelsen (1967). "The Effect of Unidirectional Solidification on the properties of Cast Nickel-Base Superalloys." Transactions of the Metallurgical Society of AIME **239**: 1143-1150.
- Pint, B., I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prübner and K. Alexander (1997). Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. Thermal Barrier Coating Workshop.
- Pint, B. A. (1996). "Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect." Oxidation of Metals **45**(1/2): 1-37.
- Pint, B. A., I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prübner and K. Alexander (1998). "Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion." Materials Science and Engineering A **A245**: 201-211.

- Pint, B. A., J. A. Haynes, K. L. More, I. G. Wright and C. Leyens (2000). Compositional effects on aluminide oxidation performance : objectives for improved bond coats. *Superalloys 2000*, TMS, Warrendale, PA.
- Pint, B. A. (2001). Progress in Understanding the Reactive Element Effect Since the Whittle and Stringer Literature Review. Proc. of the J. Stringer Symposium.
- Pint, B. A. (2003a). "Optimization of Reactive Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys " special issue on Science & Technology of Alumina of the Journal of the American Ceramic Society **86**: 686-695.
- Pint, B. A., K. L. More and I. G. Wright (2003b). "The use of two reactive elements to optimize oxidation performance of alumina-forming alloys." Materials at High Temperatures **20**(3): 375-386.
- Pint, B. A., G. W. Garner, T. M. Lowe, J. A. Haynes and Y. Zhang (2011). Effect of Increased Water Vapor Levels on TBC Lifetime with Pt-Containing Bond Coatings. Surface and Coatings Technology. In Press, Accepted Manuscript.
- Pivin, J. C., D. Delaunay, C. Roques-Carmes, A. M. Huntz and P. Lacombe (1980). "Oxidation mechanism of Fe-Ni-20-25Cr-5Al alloys. Influence of small amounts of yttrium on oxidation kinetics and oxide adherence." Corrosion Science **20**: 351-373.
- Poquillon, D. and D. Monceau (2003). "Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high-temperature, cyclic-oxidation kinetics data." Oxidation of Metals **59**(3-4): 409-431.
- Poulain, M., J. M. Dorvaux, R. Mévrel, C. Rio and M.-H. Ritti (2006). "Evolution of the alumina layer / bondcoat interface in oxidised EBPVD TBCs " Surface Modification technologies XVIII, Ed. T.S. Sudarshan, M. Jeandin, J.J. Stiglich, MANEY - ASM International: 405-409.
- Prasanna, K. M. N., A. S. Khanna, R. Chandra and W. J. Quadackers (1996). "Effect of tetra-alumina formation on the growth kinetics of alumina-forming superalloys." Oxidation of Metals **46**(5/6): 465-480.
- Purvis, A. L. and B. M. Warnes (2001). "The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide." Surface and Coatings Technology **146-147**: 1-6.
- Qin, F., C. Jiang, J. W. Anderegg, C. J. Jenks, B. Gleeson, D. J. Sordelet and P. A. Thiel (2007). Segregation of Pt at clean surfaces of (Pt, Ni)₃Al. Surface Science. **601**: 376-380.
- Radwan, M., T. Kashiwagi and Y. Miyamoto (2003). "New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand." Journal of the European Ceramic Society **23**(13): 2337-2341.
- Raffaitin, A. (2007). Influence du cyclage thermique sur les comportements en oxydation/corrosion et en fluage de systèmes MCrAlY/superalliage à base de nickel. INP Toulouse
- Raghavan, V. (2006). "Al-Ni-Pt (Aluminum-Nickel-Platinum)." Journal of Phase Equilibria and Diffusion **27**(5): 497-498.
- Rao, P. V. M., K. S. Murthy, S. V. Suryanarayana and S. V. N. Naidu (1992). "Effect of Ternary Additions on the Room-Temperature Lattice-Parameter of Ni₃Al." Physica Status Solidi a-Applied Research **133**(2): 231-235.
- Ratel, N., D. Monceau, C. Estournès and D. Oquab (2010). "Reactivity and microstructure evolution of a CoNiCrAlY/Talc cermet prepared by Spark Plasma Sintering." Surface and Coatings Technology **205**(5): 1183-1188.
- Reddy, A., D. B. Hovis, A. H. Heuer, A. P. Paulikas and B. W. Veal (2007). "In Situ Study of Oxidation-Induced Growth Strains In a Model NiCrAlY Bond-Coat Alloy." Oxidation of Metals **67**(3/4): 153-177.

- Reid, M., M. J. Pomeroy and J. S. Robinson (2004). Microstructural transformations in platinum aluminide coated CMSX-4 superalloy. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings. **461-464**: 343-349.
- Rickerby, D. S. (1992). "Coatings for gas turbines." Materials & manufacturing processes 7(4): 495-526.
- Rickerby, D. S. (1997). Method of applying a thermal barrier coating to a superalloy article and a thermal barrier coating. United states.
- Rigney, J. D., R. Darolia and W. S. Walston (2003). Method for preparing an article with Hafnium-Silicon-modified Platinum-aluminide bond or environmental coating. G. E. Company. USA. **US2003/0044536**.
- Rivoaland, L., V. Maurice, P. Josso, M. P. Bacos and P. Marcus (2003). "The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl II: The Oxidation Behavior at 900°C of Standard, Desulfurized or Sulfur-Doped NiAl(001) Single-Crystals." Oxidation of Metals 60(1): 159-178.
- Rolland, G., P. Sallamand, V. Guipont, M. Jeandin, E. Boller and C. Bourda (2011). "Laser-induced damage in cold-sprayed composite coatings." Surface & Coatings Technology 205(21-22): 4915-4927.
- Royer, A., P. Bastie and M. Veron (1998). "In situ determination of [γ] phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy." Acta Materialia 46(15): 5357-5368.
- Rybicki, G. C. and J. Smialek (1989). "Effect of the theta-alpha-Al₂O₃ transformation on the oxidation behavior of beta-NiAl+Zr." Oxidation of Metals 31(3/4): 275--304.
- Sakuma, T. and Y. I. Yoshizawa (1985). "The Microstructure and Mechanical-Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Prepared by Arc-Melting." Journal of Materials Science 20(7): 2399-2407.
- Sarioglu, C., J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier, J. L. Smialek and C. Mennicke (1997). "The effects of reactive element additions, sulfur removal, and specimen thickness on the oxidation behavior of alumina-forming Ni and Fe-base alloys."
- Schaeffer, J. C., W. H. Murphy and J. L. Smialek (1995). "The effect of surface condition and sulfur on the environmental resistance of airfoils." Oxidation of Metals 43(1-2): 1-23.
- Schulz, U., C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J. M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mevrel and M. L. Caliez (2003). "Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings." Aerospace Science and Technology 7(1): 73-80.
- Scott, H. G. (1975). "Phase Relationships in Zirconia-Yttria System." Journal of Materials Science 10(9): 1527-1535.
- Seth, B., G. Wagner and G. Swartzbeck (2002). Repair and fabrication of combustion turbine components by spark plasma sintering, Siemens.
- Shi, X. L., G. Q. Shao, X. L. Duan, R. Z. Yuan and H. H. Lin (2005). "Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder." Materials Science and Engineering: A 392(1-2): 335-339.
- Shon, I. J., H. C. Kim, D. H. Rho and Z. A. Munir (1999). "Simultaneous synthesis and densification of Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-20 vol% ZrO₂ composites by field-activated and pressure-assisted combustion." Materials Science and Engineering: A 269(1-2): 129-135.
- Singh, A., S. R. Bakshi, A. Agarwal and S. P. Harimkar (2010). Microstructure and tribological behavior of spark plasma sintered iron-based amorphous coatings. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. **527**: 5000-5007.

- Singh, A., S. R. Bakshi, D. A. Virzi, A. K. Keshri, A. Agarwal and S. P. Harimkar (2011). In-situ synthesis of TiC/SiC/Ti₃SiC₂ composite coatings by spark plasma sintering. Surface & Coatings Technology. **205**: 3840-3846.
- Smeltzer, W. W. and D. P. Whittle (1978). "The criterion for the onset of internal oxidation beneath the external scales on binary alloys." Journal of the Electrochemical Society **125**(7): 1115-1126.
- Smialek, J. and R. Gibala (1983). "Structure of transient oxides formed on NiCrAl alloys." Metallurgical and Materials Transactions A **14A**: 2143-2161.
- Smialek, J. L. and R. F. Hehemann (1973). "Transformation Temperatures of Martensite in Beta-Phase Nickel Aluminide." Metallurgical Transactions **4**(6): 1571-1575.
- Smialek, J. L. (1978). "Oxide morphology and spalling model for NiAl." Metallurgical and Materials Transactions A **9A**: 309-319.
- Smialek, J. L. (1987). The effect of sulfur and zirconium Co-doping on the oxidation of NiCrAl. 172nd Meeting of the Electrochemical Society, Honolulu, Hawaii.
- Smialek, J. L. (1991). "Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion." Metallurgical and materials transactions A **22A**: 739-752.
- Smialek, J. L., D. T. Jayne, J. C. Schaeffer and W. H. Murphy (1994). "Effect of hydrogen annealing, sulfur segregation, and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review." Thin Solid Films(253): 285-292.
- Smialek, J. L. and B. K. Tubbs (1995). "Effect of sulfur removal on scale adhesion to PWA 1480." Metallurgical and Materials Transactions A **26A**: 427.
- Smialek, J. L. (2001). "The effect of Hydrogen Annealing on the impurity content of alumina-forming alloys." Oxidation of Metals **55**(1/2): 75-86.
- Smialek, J. L. (2010). Moisture-Induced Alumina Scale Spallation: The Hydrogen Factor, NASA.
- Song, J., K. Ma, L. Zhang and J. M. Schoenung (2010). Simultaneous synthesis by spark plasma sintering of a thermal barrier coating system with a NiCrAlY bond coat. Surface and Coatings Technology. **205**: 1241-1244.
- Stasik, M. C., F. S. Pettit, G. H. Meier, A. Ashary and J. L. Smialek (1994). "Effects of Reactive Element Additions and Sulfur Removal On the Oxidation Behavior of FeCrAl Alloys." Scripta Metallurgica et Materialia **31**(12): 1645-1650.
- Stecura, S. (1978). "Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system." NASA TM-78976, National Aeronautics and Space Administration.
- Sundman, B., S. Ford, X. G. Lu, T. Narita and D. Monceau (2009). Experimental and Simulation Study of Uphill Diffusion of Al in a Pt-Coated gamma-Ni-Al Model Alloy. Journal of Phase Equilibria and Diffusion. **30**: 602-607.
- Sureau, S., D. Poquillon and D. Monceau (2007). Numerical simulation of cyclic oxidation kinetics with automatic fitting of experimental data. Scripta Materialia. **56**: 233-236.
- Tammann, T. G. (1920) Über Anlauffarben von Metallen. Z. Anorg. Chem. **111**, 78-89.
- Taylor, A. and R. W. Floyd (1952). "The constitution of nickel-rich alloys of the Ni-Al-Cr system." J. Inst. Metal. **81**: 451-464.
- Tokita, M. (2005). "Development of Square-shaped Large-size WC/Co/Ni system FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method and Its Industrial Applications." Materials Science Forum **492-493**: 711-718.
- Tolpygo, V. K. (1999). "The morphology of thermally grown alpha alumina scales on FeCrAl alloys." Oxidation of Metals **51**(5/6): 449.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2000a). "Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales." Materials at High Temperatures **17**(1): 59-70.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2000b). "Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation." Acta Materialia **48**: 3283-3293.

- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2004a). "On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings, Part I: an experimental assessment." Acta Materialia **52**: 5115-5127.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2004b). "On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling." Acta Materialia **52**: 5129-5141.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2004c). "Rumpling induced by thermal cycling of an overlay coating: the effect of coating thickness." Acta Materialia **52**(3): 615-621.
- Tolpygo, V. K. and D. R. Clarke (2007). "Temperature and cycle-time dependence of rumpling in platinum-modified diffusion aluminide coatings." Scripta Materialia **57**(7): 563-566.
- Tolpygo, V. K., K. S. Murphy and D. R. Clarke (2008). "Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings." Acta Materialia **56**(3): 489-499.
- Topic, M., C. A. Pineda-Vargas, R. Bucher, H. E. du Plessis, B. Breedts, V. Pischedda, S. Nxumalo and C. I. Lang (2009). "High temperature study on thin aluminium coatings deposited onto thick platinum substrates." Surface & Coatings Technology **203**(20-21): 3044-3048.
- Toscano, J., R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser and W. J. Quadackers (2006). "Parameters affecting TGO growth and adherence on MCrAlY-bond coats for TBC's." Surface & Coatings Technology **201**: 3906-3910.
- Tubbs, B. K. and J. L. Smialek (1989). The effect of sulfur removal on scale adhesion to PWA 1480. TMS annual meeting: Corrosion and Particle Erosion at High-temperature, Las Vegas, Nevada, The Minerals, metals and Materials Society.
- Unocic, K. A. and B. A. Pint (2010). "Characterization of the alumina scale formed on a commercial MCrAlYHfSi coating." Surface and Coatings Technology **205**(5): 1178-1182.
- Vande Put, A., D. Monceau and D. Oquab (2007). "Cyclic thermogravimetry of TBC system." Surface & Coatings Technology **202**: 665-669.
- Vande Put, A., D. Oquab and D. Monceau (2008). Characterization of TBC systems with NiPtAl or NiCoCrAlYTa bond coatings after thermal cycling at 1100°C: a comparative study of failure mechanisms. Materials Science Forum. **595-598**: 213-221.
- Vande Put, A. (2009). Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous couche NiCoCrAlYTa. INP. Toulouse
- Vande Put, A., M.-C. Lafont, D. Oquab, A. Raffaitin and D. Monceau (2010). Effect of modification by Pt and manufacturing processes on the microstructure of two NiCoCrAlYTa bond coatings intended for thermal barrier system applications. Surface and Coatings Technology. **205**: 717-727.
- Vialas, N. (2004). Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtements/superaliage à base de nickel. Prévision de durée de vie. Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse
- Vialas, N. and D. Monceau (2006). "Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys." Surface & Coatings Technology **201**(7): 3846-3851.
- Vialas, N. and D. Monceau (2007). "Substrate effect on the high temperature oxidation behaviour of a Pt modified aluminide coating. Part II : long-term cyclic oxidation tests at 1050°C." Oxidation of Metals **68**: 223-242.

- Wagner, C. (1952). "Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys." J. of the Electrochem. Soc.(october): 369-380.
- Wagner, C. (1959). "Reaktionstypen bei des Oxydation von Legierungen." Z. für Electrochem. **63**: 772-790.
- Wagner, C. (1965). "Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures." Corrosion Science **5**(11): 751-764.
- Wakai, F., T. Nagano and T. Iga (1997). "Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary." Journal of the American Ceramic Society **80**(9): 2361-2366.
- Whittle, D. P. and J. Stringer (1980). "Improvement in properties : additives in oxidation resistance
Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions." Phil. Trans. R. Soc. London **A295**: 309.
- Wu, R. T., K. Kawagishi, H. Harada and R. C. Reed (2008). "The retention of thermal barrier coating systems on single-crystal superalloys: Effects of substrate composition." Acta Materialia **56**: 3622–3629.
- Wu, R. T., X. Wang and A. Atkinson (2010). "On the interfacial degradation mechanisms of thermal barrier coating systems: Effects of bond coat composition." Acta Materialia **58**(17): 5578-5585.
- Xu, X., T. Nishimura, N. Hirosaki, R. J. Xie and Y. Yamamoto (2005). "Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering." Advanced Si-Based Ceramics and Composites **287**: 166-170.
- Yamane, T., K. Hisayuki, H. Yoshida, Y. Minamino, H. Araki and K. Hirao (1999). "Diffusion of platinum, vanadium and manganese in Ni₃Al phase under high pressure." Journal of Materials Science **34**(8): 1835-1838.
- Yashima, M., M. Kakihana and M. Yoshimura (1996). "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application." Solid State Ionics **86-88**(Part 2): 1131-1149.
- Young, D. J. (2008). High temperature oxidation and corrosion of metals Corrosion Series, Amsterdam, Elsevier Science.
- Zhang, Y., W. Y. Lee, J. A. Haynes, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley and P. K. Liaw (1999). "Synthesis and cyclic oxidation behavior of a (Ni,Pt)Al coating on a desulfurized Ni-Base superalloy." Metallurgical and Materials Transactions A **30A**(10): 2679-2687.
- Zhang, Y., J. A. Haynes, W. Y. Lee, I. G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley and P. K. Liaw (2001). "Effects of Pt incorporation on the isothermal oxidation behavior of CVD aluminide coatings." Metallurgical and materials Transaction A **32A**: 1727-1741.
- Zhang, Y., J. A. Haynes, B. A. Pint, I. G. Wright and W. Y. Lee (2003). "Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings." Surface & Coatings Technology **163**: 19-24.
- Zhang, Y., B. A. Pint, J. A. Haynes and I. G. Wright (2005). A platinum-enriched gamma+gamma ' two-phase bond coat on Ni-based superalloys. Surface & Coatings Technology. **200**: 1259-1263.
- Zhang, Y., J. P. Stacy, B. A. Pint, J. A. Haynes, B. T. Hazel and B. A. Nagaraj (2008). "Interdiffusion behavior of Pt-diffused [gamma] + [gamma]' coatings on Ni-based superalloys." Surface and Coatings Technology **203**(5-7): 417-421.
- Zhao, X. and P. Xiao (2008). "Effect of platinum on the durability of thermal barrier systems with a [gamma] + [gamma]' bond coat." Thin Solid Films **517**(2): 828-834.