



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'INP Toulouse*

Discipline ou spécialité : *Génie et Science des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Aurélie VANDE PUT*
Le 4 Décembre 2009

Titre : *Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa*

JURY

*MOLINS Régine,
MEVREL Rémy,
QUADAKKERS Joe W.,
NICHOLLS John R.,
LOURS Philippe,
MONCEAU Daniel,
OQUAB Djar,
RAFFAITIN Aymeric,
MALIE André,*

*Directrice de recherche, Mines ParisTech,
Ingénieur de recherche, ONERA
Directeur de recherche, Jülich (Allemagne)
Professeur, Cranfield University (Angleterre)
Professeur, Mines (Albi),
Directeur de recherche, CIRIMAT,
Ingénieur de recherche, CIRIMAT,
Ingénieur, TURBOMECA,
Ingénieur, SNECMA,*

*Présidente du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Co-encadrant
Invité*

Ecole doctorale : *Science de la Matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT*
Directeur(s) de Thèse : *Monceau Daniel, Oquab Djar*
Rapporteurs : *Mévrel Rémy, Quadackers Joe W.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe MEMO (Mécanique, Microstructure, Oxydation, Corrosion) du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT-UMR 5085, CNRS/UPS/INPT) à l'ENSIACET, en collaboration avec la société TURBOMECA.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Rémy Mévrel, Joe W. Quadackers et John R. Nicholls pour les heures passées à lire ce manuscrit, parfois dans une langue qui n'était pas la leur, afin de pouvoir juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie Régine Molins pour avoir présidé ce jury et Philippe Lours pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Mes remerciements vont également vers André Malié, qui en plus d'avoir participé à mon jury de thèse, a su se rendre disponible afin de répondre à mes nombreuses questions lors de ces trois années.

Je tiens à remercier les personnes de TURBOMECA que j'ai côtoyées lors de mes déplacements, en particulier Fabrice Crabos qui s'est rendu disponible malgré un emploi du temps surchargé.

Je remercie une fois de plus John R. Nicholls qui m'a accueillie pendant trois mois à Cranfield University pour me faire partager ses nombreuses connaissances sur l'élaboration de systèmes barrière thermique. J'exprime également toute ma gratitude aux personnes de Cranfield University pour leur accueil fort sympathique ainsi que pour leur aide à chacune des étapes de fabrication de mes éprouvettes : Kevin, Marc, Laura, Simon, Tony(s), Christine, Jeff, Andrew, Richard, Sandra, Sharon, etc...

Je tiens à remercier Eve Péré et Jean-Paul Grenet, de l'équipe Chimie Physique (ECP), qui m'ont régulièrement accueillie à l'IPREM afin de me faire découvrir le monde complexe de la spectroscopie Raman. Merci pour votre disponibilité et votre gentillesse lors de cette collaboration.

Ce travail de thèse ne serait rien sans trois personnes, à savoir Djar, Aymeric et Daniel que je tiens à remercier tout particulièrement pour leur implication, leur gentillesse, leur soutien et pour la confiance qu'ils ont su me témoigner au cours de cette thèse. Merci Djar pour ta sympathie, ta disponibilité ainsi que tes précieux conseils de microscopiste qui ont apporté beaucoup à ce travail. Merci Aymeric d'avoir régulièrement décroché le téléphone à 8h00 du matin afin de discuter science mais surtout de m'avoir fait partager tes connaissances et ceci toujours dans la bonne humeur. Daniel, je ne sais comment te remercier. Ta patience, ta disponibilité, la transmission de ton savoir et ton soutien, que ce soit au cours de la thèse ou pour l'après-thèse, m'ont beaucoup apporté et ont très largement contribué à ce travail.

Vient maintenant le moment de remercier toutes les personnes ô combien sollicitées pour des questions expérimentales et de caractérisation. Un grand merci à Alexandre et à Yannick pour leur disponibilité et leur sympathie. Merci également à Cédric et à Laure Vendier (du LCC) pour les DRX. Un immense merci revient à Marie-Christine pour sa gentillesse et sa grande implication dans les analyses MET. Merci aux baby-sitters des machines, Ronan et Jean-Claude, pour leur aide précieuse notamment sur les thermobalances et le GBOC. Merci enfin à Helena, qui séjourne régulièrement au laboratoire, pour sa gentillesse et son aide sur certains essais.

Je souhaite également remercier nos trois secrétaires Jany, Aline et Dominique pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Arrive le tour des thésards/postdoc en commençant par mes collègues de bureau. Raluca et Fabienne, j'ai beaucoup redouté votre départ à la fin de ma deuxième année de thèse. Puis Serge et Nicolas ont pris votre place alors j'ai été rassurée. Merci à tous les quatre pour la très bonne ambiance qui a régné dans le bureau au cours de ces trois années. Et merci au 2-R1-6 (Christophe, Aliou et de nouveau Serge) pour les bureaux partagés durant la dernière ligne droite. Enfin, merci à tous les thésards déjà mentionnés et les autres qui, de par leur bonne humeur communicative, créent une agréable ambiance de travail : Greg, Christelle, Loïc, Mayerling, J.B., Paul, Vincent(s), Mathieu, Catherine, Céline, Benoit, Martin, Bertrand, Adrien, Damien, Guillaume et j'en oublie.

Je remercie aussi tous les permanents du laboratoire en particulier Dominique d'avoir cru en moi pour le prix Amelia Earhart ainsi que Julitte et Bernard pour m'avoir donné l'opportunité d'intervenir sur des TP et TD à l'ENSIACET. Je réitère mes remerciements à Julitte pour les échanges de romans mais surtout pour son écoute et son soutien dans mes périodes de doute ou lorsque la santé me jouait quelques tours.

Je finirai en remerciant mes amis et mes proches. Alex et Julien, Aurélie, Alex et Olivier, Cécile, Maud, Alex et Vincent, Kevin et Claudia, Hélène, Fabienne et Julien merci pour tous les agréables moments passés ensemble et votre présence réconfortante dans les périodes difficiles. Many, Alain, GTDT, Cécile et Jérôme merci pour votre sympathie et votre gentillesse. On dit toujours qu'on choisit ses amis mais pas sa famille. Pour ma part, je n'échangerai "le clan du Bas Manderesse" pour rien au monde. Un grand merci donc à ma grand-mère Andrée, Mathieu, Robert, Chantal, Doudou, Lulu, Flo et les puces ainsi qu'un immense merci à Caro et mes parents pour leur soutien de chaque instant depuis toujours. Les tous derniers remerciements reviennent à Pascal, mon rayon de soleil quotidien.

Table des matières

Contexte de l'étude.....	1
Chapitre I : Revue bibliographique.....	3
A. Système Barrière Thermique	3
A.1. Superalliage.....	3
A.1.1. Evolution et élaboration	3
A.1.2. Microstructure et composition.....	3
A.2. Sous-couche d'adhérence.....	5
A.2.1. Aluminiures de nickel	5
A.2.2. Sous-couche γ -Ni/ γ' -Ni ₃ Al modifié platine	8
A.2.3. Dépôts d'alliage	8
A.2.4. Synthèse sur la microstructure des sous-couches d'adhérence	10
A.3. Barrière thermique.....	11
A.3.1. Composition	11
A.3.2. Elaboration et microstructure	11
A.4. TGO = Thermally Grown Oxide	12
A.4.1. Elaboration	12
A.4.2. Microstructure	12
A.5. Développements.....	14
B. Evolutions microstructurales lors du cyclage thermique.....	14
B.1. Oxydation.....	14
B.1.1. Cinétique d'oxydation	14
B.1.2. TGO.....	15
B.1.3. Contraintes mécaniques.....	19
B.1.4. Cavités.....	21
B.1.5. Effet du soufre	21
B.1.6. Effet des éléments réactifs (Reactive Elements = RE)	21
B.1.7. Effet de la composition du superalliage et plus particulièrement effet du titane	24
B.2. Transformation de phase	25
B.2.1. Transformation martensitique.....	25
B.2.2. Transformation β -NiAl \rightarrow γ' -Ni ₃ Al \rightarrow γ -Ni.....	26
B.2.3. Barrière de diffusion.....	27
B.3. Modifications de la barrière thermique.....	27
C. Modes de dégradation.....	27
C.1. Dégradation de la couche d'oxyde en compression	27
C.2. Dégradation des systèmes BT.....	28
C.2.1. Dégradation des systèmes BT avec une sous-couche aluminiure de nickel modifié platine.....	28
C.2.2. Dégradation des systèmes BT avec une sous-couche MCrAl(RE)	30
C.2.3. Préoxydation	31
D. Effet du Pt	31
D.1. Phases présentes dans la sous-couche et interdiffusion	31

D.2. TGO.....	31
D.3. Sur la DDV des systèmes barrière thermique	32
Chapitre II : Matériaux et Techniques.....	33
A. Matériaux	33
A.1. Superaliage.....	33
A.2. Sous-couches d'adhérence	33
A.3. Barrière thermique	34
B. Techniques.....	34
B.1. Essais d'oxydation	34
B.1.1. Thermogravimétrie isotherme et cyclique.....	34
B.1.2. Oxydation sans suivi de la masse	36
B.1.3. Cyclage thermique.....	36
B.2. Techniques de caractérisation	37
B.2.1. Diffraction des rayons X.....	37
B.2.2. Spectroscopie Raman, Fluorescence	38
B.2.3. Préparation métallographique	41
B.2.4. Microscopie optique	42
B.2.5. Microscopie électronique à balayage, analyses EDS, cartographies élémentaires X.....	42
B.2.6. Préparation d'échantillons pour l'analyse en microscopie électronique en transmission	43
Chapitre III : Mécanismes de dégradation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa et comparaison avec une sous-couche aluminure de nickel modifié platine.....	45
A. Systèmes barrière thermique après élaboration	45
A.1. Elaboration des systèmes barrière thermique	45
A.2. Microstructure des sous-couches après dépôt de la barrière thermique	46
B. Essai d'oxydation cyclique	46
B.1. Oxydation avant cyclage	46
B.2. Thermobalances	46
B.3. Cycle thermique.....	47
C. Ecaillage des systèmes barrière thermique	48
D. Mécanismes de dégradation	50
E. Synthèse sur les mécanismes de dégradation.....	58
Chapitre IV : Effet du platine sur la microstructure d'un revêtement NiCoCrAlYTa.....	59
A. Elaboration des sous-couches.....	59
B. Effet du platine sur la composition et microstructure d'une sous-couche NiCoCrAlYTa	61
B.1. Sous-couche NiCoCrAlYTa de référence	61

B.2. Premiers effets du platine sur la microstructure d'une sous-couche NiCoCrAlYTa.....	63
B.3. Caractérisation fine des revêtements modifiés platine	66
B.4. Oxydation interne des sous-couches NiCoCrAlYTa modifié platine	71
B.5. Influence de la teneur en platine sur la microstructure	74
B.6. Synthèse sur la microstructure des sous-couches NiCoCrAlYTa modifié platine.....	77

Chapitre V : Influence du platine sur le comportement en oxydation isotherme et essais de préoxydation.....81

A. Matériaux	81
A.1. Elaboration	81
A.2. Microstructure.....	82
B. Essais d'oxydation isotherme	82
B.1. Système sans barrière thermique	82
B.1.1. Préparation de surface, nettoyage	82
B.1.2. Oxydation isotherme.....	83
B.1.3. Essais de préoxydation	83
B.2. Système avec barrière thermique.....	83
B.3. Synthèse des oxydations.....	83
C. Influence du platine et du superalliage sur le comportement en oxydation isotherme.....	84
C.1. Systèmes sans barrière thermique	84
C.1.1. Préparation de surface avant oxydation.....	84
C.1.2. Effet du platine sur la cinétique d'oxydation.....	86
C.1.3. Effet du platine sur la résistance à l'écaillage.....	90
C.1.4. Effet du platine sur la microstructure de la couche d'oxyde.....	91
C.2. Systèmes barrière thermique	95
D. Essais de préoxydation.....	97
D.1. Conditions de préoxydation	97
D.2. Cinétiques d'oxydation	97
D.3. Premier oxyde formé	99
D.4. Influence du premier oxyde formé sur le comportement en oxydation isotherme.....	100
D.5. Nécessité d'une préoxydation	105
E. Synthèse.....	107

Chapitre VI : Influence du platine sur le comportement en oxydation cyclique d'une sous-couche NiCoCrAlYTa.....109

A. Matériaux	109
A.1. Elaboration	109
A.2. Microstructure des sous-couches après élaboration	111
B. Conditions des essais d'oxydation cyclique	111
B.1. Banc de cyclage, mise en place des échantillons.....	111
B.2. Cycle thermique	112

C. Effet du platine sur le comportement en oxydation cyclique.....	112
C.1. Effet du platine sur la durée de vie en cyclage thermique	112
C.2. Dégradation de systèmes barrière thermique composés d'une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Plasma" et effet du superalliage.....	115
C.3. Dégradation de systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet"	122
C.4. Mécanismes de dégradation	129
Conclusions.....	133
Bibliographie.....	139
Liste des publications.....	147

Figures

Figure I.1: Microstructure typique du superalliage monocristallin MC2 [20].	4
Figure I.2 : Diagramme Ni-Al [40].	6
Figure I.3 : Diagramme Ni-Pt-Al à 1100°C [50].	7
Figure I.4 : Diagramme Ni-Cr-Al [88].	9
(a) Aluminure de nickel modifié platine.	11
(b) NiCoCrAlYT _a .	11
(c) γ/γ' modifié platine [103].	11
Figure I.5 : Images MEB en mode BSE de la microstructure des trois grands types de sous-couches.	11
Figure I.6 : Défaut type corn kernel [13].	13
Figure I.7 : Morphologie de surface de la couche d'alumine- θ formée sur un revêtement aluminure de nickel modifié platine poli au diamant 1 μ m après 0,5h à 1100°C [140].	15
Figure I.8 : Diagramme d'Arrhénius $\log k_p=f(1/T)$ pour l'oxydation de NiAl. La zone gris foncé représente le domaine où la transformation de l'alumine est observée [138].	16
Figure I.9 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation haute température de β -NiAl. Limites des domaines des différents oxydes formés [143].	16
Figure I.10 : Formation des "ridges" : alumines de transition, fissuration lors de la transformation en alumine- α et oxydation des zones fissurées [140].	17
Figure I.11 : Effet du chrome sur l'oxydation de NiAl [138].	18
Figure I.12 : Coefficients de dilatation thermique des MCrAlYs et aluminures comparés au coefficient de dilatation d'un superalliage monocristallin [154].	20
Figure I.13 : Micrographies de fracture de couches d'oxydes formées sur un FeCrAl ou FeCrAlY après 14h à 1200°C [176].	22
Figure I.14 : Présence d'oxydes mixtes d'aluminium et yttrium ("pegs") qui constituent un ancrage mécanique de la couche d'oxyde dans la sous-couche [182].	23
Figure I.15 : Meilleur comportement en oxydation cyclique pour un NiCrAl co-dopé par rapport à un NiCrAl avec un seul élément réactif [201].	24
Figure I.16 : Structure cristallographique de la martensite [206].	25
Figure I.17 : Structures cristallographiques des phases β -NiAl, γ' -Ni ₃ Al et γ -Ni.	26
Figure I.18 : Accommodations possibles des contraintes de compression dans la couche d'oxyde d'après [33].	28
Figure I.19 : Rumpling développé lors du cyclage thermique d'un système barrière thermique avec une sous-couche aluminure de nickel modifié platine [120].	28
Figure I.20 : La présence de la barrière thermique empêche la sous-couche de se déformer. Une fois séparées, les ondulations se développent [13].	29
Figure II.1 : Thermobalance Setaram TAG24s.	35
Figure II.2 : Thermobalance CTGA.	36
Figure II.3 : Four de cyclage thermique GBOC.	37
Figure II.4 : Désexcitation de l'énergie photonique.	39
Figure II.5 : Spectre de fluorescence de Cr ³⁺ dans l'alumine α , θ et γ [140]. Les lignes en pointillés des alumines α et θ correspondent à l'état non contraint. Les lignes pleines montrent le décalage induit par les contraintes pour chacune des deux phases.	40
Figure II.6 : Spectre de fluorescence d'Al ₂ O ₃ avec 0,05 %at de Cr ³⁺ recuit à différentes températures [249].	40

Figure II.7 : Dispositif expérimental de l'installation Raman.....	41
Figure II.8 : Exemple d'un profil de concentration obtenu à partir d'une cartographie de l'image MEB correspondante. Les traits hachurés représentent les rectangles qui sont utilisés pour la quantification. ...	43
Figure II.9 : Préparation de lames minces.	44
Figure III.1: Coupes des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche (a) NiCoCrAlYTa, (b) aluminure de nickel modifié platine après élaboration. Images MEB en mode BSE.	46
Figure III.2 : Système d'accroche d'un échantillon dans la thermobalance CTGA.....	47
Figure III.3 : Cycles thermiques réalisés dans les thermobalances TAG24s et CTGA.	48
Figure III.4 : Evolution de la masse nette des systèmes barrière thermique basés sur l'AM3 en fonction du nombre de cycles. L'astérisque indique que les échantillons ont été testés dans la thermobalance CTGA. Les lettres S et O symbolisent respectivement les arrêts et ouvertures des fours des thermobalances.....	49
Figure III.5 : Evolution de la masse nette des systèmes barrière thermique au début du cyclage thermique dans les thermobalances TAG24s.	50
Figure III.6 : Système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa après 456 cycles. Images MEB en mode BSE.	Erreur ! Signet non défini.
Figure III.7 : Système barrière thermique comprenant une sous-couche (Ni,Pt)Al après 480 cycles. Images MEB en mode BSE.	53
Figure III.8 : Images MEB des coupes des systèmes barrière thermique après cyclage thermique. Mode BSE.	56
Figure III.9 : Interface TGO/barrière thermique avec cyclage des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche (a) NiCoCrAlYTa après 456 cycles, (b) (Ni,Pt)Al après 480 cycles.	57
Figure III.10 : Système barrière thermique comprenant une sous-couche (Ni,Pt)Al après 1007 cycles. (a) Couche d'alumine adhérente à la sous-couche extrêmement déformée (b) Apparition de la phase γ -Ni dans les régions où la surface est très déformée.	57
Figure IV.1 : Description du procédé d'élaboration des trois sous-couches.	60
Figure IV.2 : Images MEB de la coupe d'un revêtement NiCoCrAlYTa obtenu par codéposition électrolytique sur AM3, après sablage. (a) Vue d'ensemble du revêtement, (b) Agrandissement sur les phases du revêtement, (c) Revêtement après attaque électrochimique à la solution CuSO ₄ 0,5%. Images obtenues en mode BSE.	62
Figure IV.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus en mode θ - θ sur les revêtements après traitement thermique.	63
Figure IV.4: Profils de concentration des éléments selon l'épaisseur des sous-couches, obtenus après cartographies EDX.	65
Figure IV.5 : Profils de concentration extraits des cartographies EDS en aluminium et yttrium dans un revêtement NiCoCrAlYTa "Tribomet" avec et sans platine.	66
Figure IV.6 : Caractérisation MET et MEB de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet".	67
Figure IV.7 : Caractérisation MET et MEB de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Plasma".	69
Figure IV.8 : Grains γ -NiAl présentant une fine précipitation de γ' -Ni ₃ Al dans la partie interne mais aussi en surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa "Tribomet" modifié platine.	70
Figure IV.9 : Grains γ -NiAl présentant une fine précipitation de γ' -Ni ₃ Al dans la partie interne du revêtement NiCoCrAlYTa "Plasma" modifié platine.	71
Figure IV.10 : Précipités nanométriques observés sous la surface des revêtements NiCoCrAlYTa modifié platine. (a) dépôt "Tribomet", (b) dépôt "Plasma".	72
Figure IV.11 : Précipités nanométriques dispersés dans la martensite et la phase γ' -Ni ₃ Al du dépôt NiCoCrAlYTa-Pt "Plasma".	72

Figure IV.12 : Précipités observés dans la martensite d'un revêtement NiCoCrAlYTa "Plasma" modifié platine après dépôt de la barrière thermique.	73
Figure IV.13 : Diagrammes de diffraction des revêtements NiCoCrAlYTa-Pt après traitement thermique. En incidence faible (4°).	74
Figure IV.14 : Microstructure de la sous-couche NiCoCrAlYTa modifié platine sur (a) l'AM3, (b) le MC-NG. Images MEB en mode BSE.	75
Figure IV.15 : Profils de concentration extraits des cartographies EDS en aluminium et platine, de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur l'AM3 et le MC-NG, et images MEB en mode BSE des zones analysées. Les lignes grises en pointillés sur les profils de concentration indiquent l'interface avec le superalliage.	76
Figure IV.16 : Profils de concentration en yttrium, extraits des cartographies EDS, de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet" sur l'AM3 et le MC-NG.	77
Figure IV.17 : Microstructure des revêtements NiCoCrAlYTa-Pt (a) "Tribomet", (b) "Plasma".	78
Figure V.1 : Sable utilisé pour la préparation de surface des systèmes avant oxydation.	82
Figure V.2 : Spectres de fluorescence des sous-couches NiCoCrAlYTa avec et sans platine sur l'AM3, après traitement thermique sous vide secondaire (6h à 1080°C).	85
Figure V.3 : Spectre Raman de la surface la sous-couche NiCoCrAlYTa sur AM3, après traitement thermique sous vide secondaire (6h à 1080°C). La référence YAlO ₃ est un monocristal de haute pureté (analyse fournie par M. Subanovic de Julich).	85
Figure V.4 : Effet du sablage sur la surface des dépôts NiCoCrAlYTa (a et c), NiCoCrAlYTa-Pt (b et d) sur l'AM3. (a) et (b) surfaces brutes d'élaboration, (c) et (d) surfaces sablées. Images MEB en mode BSE.	86
Figure V.5 : Effet du platine sur la cinétique d'oxydation à 1100°C de systèmes composés d'une sous-couche NiCoCrAlYTa avec et sans platine.	87
Figure V.6 : Constantes de cinétique d'oxydation des systèmes sans barrière thermique oxydés à 1100°C sous air synthétique, calculées sur différents intervalles de temps.	88
Figure V.7 : Evolution du k _p à 1100°C pour les systèmes « substrat + sous-couche ».	88
Figure V.8 : Constantes de cinétique d'oxydation lors de l'oxydation de 300h à 1100°C, sous flux d'air synthétique, calculées entre 0 et 1h ou entre 200 et 300h, et lors de la préoxydation à 950°C sous flux d'air synthétique (paragraphe D).	89
Figure V.9 : Surface des sous-couches "Tribomet" après une oxydation de 300h à 1100°C (a) NiCoCrAlYTa sur AM3, (b) NiCoCrAlYTa-Pt sur AM3 (c) NiCoCrAlYTa-Pt sur MC-NG. Images MEB en mode BSE.	91
Figure V.10 : Diagramme DRX des systèmes après une oxydation de 300h à 1100°C. Incidence fixe (4°)....	92
Figure V.11 : Spectre Raman obtenu par analyse de la couche d'oxyde formée sur le revêtement NiCoCrAlYTa. Les références Y ₂ O ₃ , YAlO ₃ et Y ₃ Al ₅ O ₁₂ ont été fournies par M. Subanovic de Julich. La référence Cr ₂ O ₃ est obtenue expérimentalement à partir d'un échantillon de chrome oxydé à 1100°C.	93
Figure V.12 : Spectres Raman obtenus après une oxydation de 300h à 1100°C de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt déposée sur l'AM3.	94
Figure V.13 : Microstructure de l'oxyde formé après 300h à 1100°C sous air synthétique sur la sous-couche NiCoCrAlYTa sur AM3. Images MEB en mode BSE.	95
Figure V.14 : Couche d'oxyde formée sur la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur (a) l'AM3 (b) le MC-NG, après 300h à 1100°C sous air synthétique. Images MEB en mode SE.	95
Figure V.15 : Systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet" après 300h à 1100°C sous air de laboratoire. (a et b) superalliage AM3, (c et d) superalliage MC-NG.	95
Figure V.16 : Surface des systèmes barrière thermique où l'écaillage s'est produit après 300h à 1100°C sous air de laboratoire. Système basé sur un superalliage (a) AM3, (b) MC-NG. Images MEB en mode BSE.	96
Figure V.17 : Couche d'oxyde qui s'est développée lors de l'oxydation de 300h à 1100°C des systèmes barrière thermique avec une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur (a) l'AM3 (b) le MC-NG. Images MEB en mode BSE.	96

Figure V.18 : Microstructure des sous-couches NiCoCrAlYTa-Pt après 300h à 1100°C sous air synthétique des systèmes barrière thermique avec le superalliage (a) AM3, (b) MC-NG. Images MEB en mode BSE....	97
Figure V.19 : Couche d'oxyde formée après 300h d'oxydation à 1100°C sur les systèmes comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa sablée et préoxydée sous vide d'Ar. Le superalliage est (a) l'AM3, (b) le MC-NG. Images MEB en mode BSE.....	101
Figure V.20 : Morphologie de la couche d'oxyde qui s'est développée lors de la préoxydation sous vide d'Ar de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sablée, sur (a) et (c) l'AM3, (b) et (d) le MC-NG. Images MEB-FEG en mode SE.....	102
Figure V.21 : Morphologie de la couche d'oxyde qui s'est formée lors de la préoxydation sous vide d'Ar sur une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt, non sablée sur (a) l'AM3, (b) le MC-NG.	102
Figure V.22 : Morphologie de la couche d'oxyde qui s'est formée après préoxydation sous vide d'Ar puis oxydation de 300h à 1100°C sous flux d'air de laboratoire sur une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sablée, sur (a) et (c) l'AM3, (b) et (d) le MC-NG. Images MEB en mode SE. Surface inclinée pour les images (c) et (d).	103
Figure V.23 : Morphologie de la couche d'oxyde qui s'est développée lors de la préoxydation sous air synthétique de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sablée et déposée sur (a) et (c) l'AM3, (b) et (d) le MC-NG. Images MEB-FEG en mode SE.....	104
Figure V.24 : Morphologie de la couche d'oxyde qui s'est formée après préoxydation sous air synthétique puis oxydation de 300h à 1100°C sur une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sablée, déposée sur (a) et (c) l'AM3, (b) et (d) le MC-NG. Surface inclinée pour les images (c) et (d). Images MEB en mode SE.	104
Figure V.25 : Morphologie des couches d'oxydes après sablage puis (a) préoxydation sous vide d'Ar à 950°C et oxydation de 300h à 1100°C, (b) préoxydation sous air synthétique à 950°C et oxydation de 300h à 1100°C, (c) oxydation de 300h à 1100°C sans préoxydation.....	106
Figure VI.1 : Positionnement des systèmes barrière thermique dans le banc de cyclage vertical GBOC. (a) Eprouvettes rectangulaires percées, (b) Echantillons circulaires revêtus sur une face (c) Systèmes rectangulaires sur lesquels une tige a été soudée.	112
Figure VI.2 : Cycle thermique.	112
Figure VI.3 : Durée de vie en cyclage thermique, à 25 % d'écaillage, des systèmes barrière thermique élaborés complètement chez Praxair ST.....	113
Figure VI.4 : (a) Système barrière thermique avec la sous-couche NiCoCrAlYTa après 36 cycles, (b) Système barrière thermique avec la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt après 290 cycles.....	113
Figure VI.5 : Couche d'oxyde après cyclage thermique des systèmes barrière thermique (a) avec une sous-couche NiCoCrAlYTa (b) avec une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt. Images MEB en mode BSE.	113
Figure VI.6 : Microstructure des sous-couches des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche (a) NiCoCrAlYTa « Tribomet » après 36 cycles, (b) NiCoCrAlYTa-Pt « Tribomet » après 290 cycles. Images MEB en mode BSE.	114
Figure VI.7 : Déformation de la surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt lors du cyclage thermique (290 cycles de 1h à 1100°C) et nombreux "corn kernel" associés aux zones déformées. Image MEB en mode BSE.	115
Figure VI.8 : Durée de vie en cyclage thermique, à 25% d'écaillage, de systèmes barrière thermique avec une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt « Plasma ».	116
Figure VI.9 : Système barrière thermique composé d'une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur le superalliage AM3 après 92 cycles à 1100°C. (a) Coupe du dépôt barrière thermique et du TGO. (b) Vue inclinée de la surface de la sous-couche. Images MEB en mode BSE.	117
Figure VI.10 : Système barrière thermique basé sur l'AM3 avec une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Plasma" après élaboration. Image MEB en mode BSE.....	117

Figure VI.11 : Analyse EDS de la surface du TGO sur le système composé d'une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur l'AM3 après 92 cycles à 1100°C. (a) Image MEB en mode BSE de l'oxyde, (b) spectre EDS de la région encadrée en rouge (15 kV).	118
Figure VI.12: Profils de concentration obtenus à partir de la cartographie spectrale EDS réalisée sur le revêtement NiCoCrAlYTa-Pt du système avec le superalliage AM3, après 92 cycles. Image MEB en mode BSE.	119
Figure VI.13 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus après oxydation de 150h à 1100°C de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Plasma" sur l'AM3 et le CMSX-4.	120
Figure VI.14 : Spectres Raman obtenus après analyse de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation de 150h à 1100°C des sous-couches NiCoCrAlYTa-Pt. Bandes caractéristiques de l'oxyde TiO ₂ de type rutile.	121
Figure VI.15 : Microstructure des sous-couches NiCoCrAlYTa-Pt « Plasma » après 150h à 1100°C (a) sur l'AM3 (b) sur le MC-NG. Images MEB en mode BSE.	121
Figure VI.16 : Déformation de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt « Plasma » après (a) 150h à 1100°C sur l'AM3, (b) 150h à 1100°C sur le CMSX-4, (c) 92 cycles sur l'AM3 et (d) 199 cycles sur le CMSX-4. Images MEB en mode BSE.....	122
Figure VI.17 : Systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet" après 300cycles de 1h à 1100°C.....	123
Figure VI.18 : Surface des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt « Tribomet » après 300 cycles de 1h à 1100°C avec (a) l'AM3, (b) le MC-NG. Images MEB en mode BSE.	123
Figure VI.19 : Interface TGO/barrière thermique après 300 cycles de 1h à 1100°C pour le système comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet" sur (a) l'AM3, (b) le MC-NG. Images MEB en mode BSE.	123
Figure VI.20 : Microstructure des sous-couches après 300 cycles de 1h à 1100°C sur (a) l'AM3, (b) le MC-NG. Images MEB en mode BSE.	124
Figure VI.21 : Morphologie de la surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt « Tribomet » sur l'AM3 dans la zone très dégradée, après 300 cycles. Images MEB en mode BSE.....	125
Figure VI.22 : Coupe du revêtement NiCoCrAlYTa-Pt sur AM3 dans une zone extrêmement déformée. Images MEB en mode BSE.	126
Figure VI.23 : Surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur (a) et (c) l'AM3 et (b) le MC-NG après traitement thermique sous vide. (a) et (b) Images MEB en mode SE, (c) Image MEB-FEG en mode SE.	127
Figure VI.24 : Vue de dessus de la surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur le MC-NG après 300 cycles de 1h à 1100°C. (a) Les flèches blanches indiquent des puits "oxydés" qui sont observés à plus fort grossissement sur l'image (b). Images MEB en mode BSE.	127
Figure VI.25 : Vue en coupe des "puits" oxydés sur le système comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt sur MC-NG, après 300 cycles à 1100°C. Images MEB en mode BSE.....	128
Figure VI.26 : Dégradation du système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Plasma" après 199 cycles. Images MEB en mode BSE.	129
Figure VI.27 : Schéma de dégradation.....	131

Tableaux

Tableau I.1 : Constantes de cinétique d'oxydation de NiAl pour la formation des aluminides entre 950°C et 1100°C [139].....	18
Tableau I.2 : Selection de constantes de cinétique d'oxydation de MCrAlYs et aluminides de nickel.....	19
Tableau I.3 : Paramètres de maille de la martensite.....	26
Tableau II.1 : Composition des superalliages à base de nickel en pourcentage massique et atomique. *La teneur exprimée en ppm massique.....	33
Tableau II.2 : Groupe d'espace, système cristallin et paramètres de maille des phases et oxydes utilisés pour l'indexation des diffractogrammes.....	38
Tableau IV.1 : Résultats des analyses EDS (MET)* correspondant à la Figure IV.12.....	73
Tableau IV.2 : Paramètres de maille des phases γ -Ni, γ' -Ni ₃ Al et de la martensite dans la zone externe de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt "Tribomet" sur l'AM3 et le MC-NG après traitement thermique sous vide.....	75
Tableau V.1 : Synthèse des oxydations et préoxydations réalisées sur les systèmes avec ou sans barrière thermique (BT).....	84
Tableau V.2 : Constantes de cinétique d'oxydation à 1100°C calculées sur plusieurs intervalles de temps.....	87
Tableau V.3 : Gains de masse des systèmes lors de l'oxydation de 300h à 1100°C sous air synthétique.....	90
Tableau V.4 : Variations de masse des systèmes "superalliage + sous-couche" lors des préoxydations sous faible pression partielle d'oxygène.....	98
Tableau V.5 : Constantes de cinétique d'oxydation calculées pour la préoxydation sous air synthétique (1h à 950°C, surface sablée).....	98
Tableau V.6 : Résultats des analyses par fluorescence et spectroscopie Raman après préoxydation des systèmes avec le superalliage AM3.....	99
Tableau V.7 : Résultats des analyses par fluorescence et spectroscopie Raman après préoxydation des systèmes avec le superalliage MC-NG.....	99
Tableau VI.1 : Synthèse sur les systèmes barrière thermique testés.....	111
Tableau VI.2 : Composition de la phase γ' -Ni ₃ Al observée dans la zone externe de la sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt après 150h à 1100°C (MEB-EDS).....	121
Tableau C : Recommandations pour l'élaboration d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa-Pt.....	137

Contexte de l'étude

Les turbines à gaz sont largement utilisées pour la production d'électricité ou la propulsion des avions et hélicoptères. La température des gaz à la sortie de la chambre de combustion peut atteindre 1600°C pour des applications militaires dans les turbines aéronautiques. Les pièces situées dans les parties chaudes des turbines à gaz sont donc soumises à d'importantes sollicitations mécaniques et environnementales telles que l'érosion, le fluage, la fatigue ou encore la corrosion et l'oxydation. Les superalliages à base de nickel sont utilisés pour la fabrication des pièces les plus sollicitées d'une turbine : les aubes. L'évolution de ces matériaux en termes de composition et de structure a permis l'augmentation de leur température d'utilisation. Un peu plus tard, l'apparition de systèmes de refroidissement a offert la possibilité de travailler à encore plus haute température. Après cette étape, il est devenu difficile de produire des matériaux pouvant être utilisés à des températures encore supérieures. Le dépôt d'une barrière thermique à la surface de l'aube est alors réalisé. Il permet, en association avec le système de refroidissement, de réduire la température de la pièce métallique. C'est la naissance du système barrière thermique.

Un système barrière thermique est un système "multi-couches" composé d'un substrat métallique (l'aube), d'une sous-couche d'adhérence, d'une couche d'oxyde appelée TGO (Thermally Grown Oxide) et d'un dépôt barrière thermique. Les superalliages à base de nickel offrent de très bonnes propriétés mécaniques à haute température mais ces propriétés deviennent limitées avec l'augmentation continue des températures des gaz de combustion. De par sa très faible conductivité thermique, mais aussi grâce à son fort coefficient de dilatation thermique (en tant que céramique) et sa grande stabilité à très haute température, la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine est le matériau composant les barrières thermiques actuellement en service. Sa présence au sommet du système permet une réduction de la température de l'aube de l'ordre de 100 à 150°C. Mais cette céramique est également un excellent conducteur ionique. L'oxygène diffuse rapidement à travers ce dépôt et atteint le superalliage, sensible à l'oxydation. Afin de stopper la diffusion des espèces endommageantes, une couche d'oxyde dense, adhérente, à croissance lente et protectrice doit être formée entre le dépôt barrière thermique et le superalliage. L'alumine est l'oxyde qui remplit le mieux ces différents critères mais la composition des superalliages à base de nickel n'est pas optimisée pour permettre sa formation exclusive ainsi que sa bonne adhérence. Un revêtement métallique riche en aluminium doit alors être déposé à la surface du superalliage, avant l'élaboration de la barrière thermique. Il s'agit de la sous-couche d'adhérence. A haute température, sa réaction avec l'oxygène conduit à la croissance de la couche d'oxyde protectrice : le TGO. En formant cet oxyde, le revêtement alumino-formeur protège le système contre l'oxydation. Parce que l'alumine est à la fois adhérente au dépôt métallique et à la barrière thermique, la sous-couche d'adhérence garantit également une bonne liaison entre la pièce constituant l'aube et le dépôt isolant.

En service, un système barrière thermique est soumis à des sollicitations mécaniques et environnementales. Que ce soit par l'impact de particules étrangères [1, 2], le dépôt de CMAS [3, 4] ou l'endommagement thermomécanique du système [5], les sollicitations environnementales engendrent un dommage voire une perte de la barrière thermique, ce qui est néfaste pour la durée de vie du système.

Un point clé de l'endommagement thermomécanique est la formation et la croissance de la couche d'oxyde entre la sous-couche et la barrière thermique. Des imperfections au niveau de la composition, la planéité ou l'épaisseur du TGO favorisent la création de fissures et par conséquent la dégradation de la barrière thermique. Il est donc primordial de bien comprendre les mécanismes de dégradation engendrés par l'oxydation d'un système barrière thermique en vue d'augmenter leur durée de vie. La sous-couche d'adhérence est le revêtement protecteur du système et par conséquent le composant clé pour un bon

comportement en oxydation. Trois sous-couches d'adhérence sont utilisées actuellement, pouvant être classées en deux catégories : les dépôts de diffusion et les dépôts d'alliage. Les sous-couches aluminures de nickel β -NiAl modifié platine et les revêtements γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine sont obtenus par diffusion d'éléments dans le superalliage. Les dépôts d'alliage, de type MCrAlY (où M = Ni et/ou Co) consistent en un apport de matière à la surface du superalliage.

Parce que la température des gaz de combustion est plus faible dans un moteur d'hélicoptère que dans un avion, la compagnie Turboméca doit faire face à des problèmes de corrosion, plutôt que des problèmes d'oxydation. Les phénomènes de corrosion sont aussi amplifiés par le fait qu'un hélicoptère vole plus souvent dans des milieux plus agressifs comprenant du chlorure de sodium et du sable abrasif. Un revêtement NiCoCrAlYTa est alors déposé à la surface des aubes afin de les protéger contre la corrosion, sans un dépôt barrière thermique car les aubes ne sont pas refroidies. Plus riche en chrome qu'un dépôt aluminure de nickel modifié platine, le NiCoCrAlYTa présente une meilleure résistance à la corrosion que l'aluminure. L'augmentation continue de la température des gaz de combustion nécessaire à l'amélioration du rendement des moteurs aéronautiques laisse cependant envisager pour ce motoriste une prochaine utilisation de systèmes barrière thermique sur aubes refroidies.

Des études ont déjà été réalisées sur le comportement en oxydation cyclique de systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa [6]. Elles ont mis en évidence l'infériorité de cette sous-couche par rapport à l'aluminure de nickel modifié platine. L'ajout de platine à la surface d'un revêtement MCrAlY s'étant révélé très bénéfique pour le comportement en oxydation et en corrosion d'après la littérature [7-14], le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa modifié platine constitue l'intérêt de cette étude.

Ce manuscrit est articulé en six parties. La première est consacrée à une revue bibliographique sur l'élaboration, l'évolution microstructurale et les modes de dégradation des systèmes barrière thermique. L'intérêt du platine sur la durée de vie de ces systèmes est également abordé. Avant d'étudier les systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa modifié platine, des systèmes barrière thermique avec une sous-couche NiCoCrAlYTa ou aluminure de nickel modifié platine sont testés sous conditions d'oxydation cyclique. Cet essai permettra de comprendre les mécanismes de dégradation de tels systèmes et ainsi de révéler les points faibles de la sous-couche NiCoCrAlYTa. Ces résultats constituent le troisième chapitre. La partie suivante (Chapitre IV) est consacrée à l'effet du platine sur la microstructure du revêtement NiCoCrAlYTa. L'influence du procédé d'élaboration du revêtement NiCoCrAlYTa sur la microstructure obtenue après diffusion de platine y est également étudiée. Une fois la caractérisation des sous-couches présentée, le comportement en oxydation isotherme de systèmes avec ou sans barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa modifié platine est étudié dans le chapitre V. Puis la tenue en cyclage thermique de ces systèmes est présentée (Chapitre VI). Cette dernière partie s'intéressera, en plus de l'effet du platine, à l'influence de la gamme de fabrication du système barrière thermique. Enfin, une synthèse sur les résultats obtenus conclue ce mémoire.

Chapitre I : Revue bibliographique

Cette revue bibliographique s'intéresse aux systèmes barrière thermique depuis leur fabrication jusqu'à leur dégradation sous conditions de cyclage thermique en atmosphère oxydante. La microstructure et la composition de chaque élément du système sont détaillées en parallèle de la description du procédé d'élaboration utilisé. Les évolutions microstructurales et les mécanismes de dégradation provoqués par une oxydation cyclique sont ensuite exposés. Enfin, l'effet du platine sur les mécanismes de dégradation sera présenté.

A. Système Barrière Thermique

A.1. Superalliage

Le terme de superalliage est utilisé pour décrire un matériau présentant une très bonne résistance à l'oxydation et la corrosion ainsi qu'à des contraintes thermomécaniques pour des températures supérieures à 600°C.

A.1.1. Evolution et élaboration

L'évolution des procédés d'élaboration a permis l'utilisation des superalliages à des températures et contraintes plus sévères [15]. La première grande étape dans leur développement fut, dans les années 1960, l'apparition du procédé de fabrication par coulée pour la solidification dirigée. Des structures colonnaires à grains alignés à l'axe de l'aube sont ainsi obtenues [16]. L'élimination des joints de grains perpendiculaires à la direction de contrainte principale permet une meilleure résistance au fluage [17]. L'avancée la plus importante reste cependant la fabrication de pièces sans joints de grains, appelées monocristallines, aux propriétés mécaniques encore meilleures. L'élaboration de tels superalliages se fait selon le procédé dit de Bridgman, grâce à l'ajout d'un sélecteur de grain au procédé de solidification dirigée [18]. Un traitement thermique est alors nécessaire afin d'obtenir un matériau uniforme. Deux traitements thermiques de revenu sont ensuite réalisés pour optimiser la taille et l'orientation des précipités. La température et la durée de ces traitements sont fonction de l'alliage. La microstructure générée présente une distribution de particules cubiques de taille comprise entre 0,35 et 0,6 μm [16]. Dans les superalliages, la fraction volumique des précipités peut atteindre 70% [16].

A.1.2. Microstructure et composition

Les superalliages à base de nickel possèdent une matrice γ -Ni, cubique faces centrées, au sein de laquelle des précipités γ' -Ni₃Al, cubiques de structure L1₂, sont dispersés de manière ordonnée [16] (Figure I.1). Le renforcement du matériau est fortement dépendant de la fraction volumique, de la taille et de l'espacement des précipités [19].

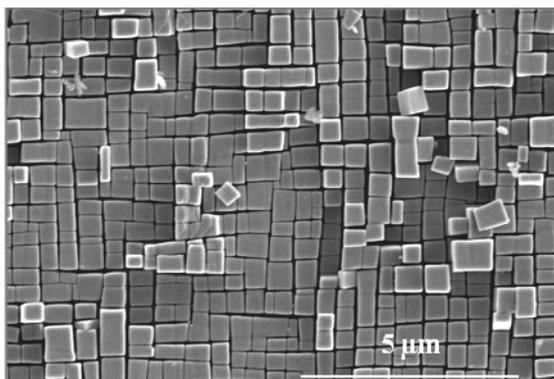


Figure I.1 : Microstructure typique du superalliage monocristallin MC2 [20].

En parallèle de l'avancée technologique des procédés d'élaboration, la composition des superalliages a évolué. De nombreux éléments sont maintenant présents et contribuent à l'amélioration des propriétés mécaniques de ces matériaux.

Les éléments d'addition tels que le chrome (Cr), le cobalt (Co), le molybdène (Mo), le tungstène (W), l'aluminium (Al), le titane (Ti), le tantale (Ta) et parfois le niobium (Nb) et le vanadium (V) composent les premiers superalliages à base de nickel [21]. Les quatre premiers éléments renforcent la matrice γ -Ni. Le chrome améliore également la résistance à la corrosion à haute température. Sa concentration, comme celle du molybdène et du tungstène, doit être limitée car ces éléments ont tendance à former des phases dites TCP, "topologically close-packed", qui sont fragiles et par conséquent généralement néfastes [16].

Le titane, le tantale, le niobium et le vanadium renforcent la phase γ' -Ni₃Al en se substituant à l'aluminium dans Ni₃Al [21]. L'aluminium augmente également la résistance à l'oxydation du matériau. Le tantale favorise la stabilité structurale à haute température et peut aussi améliorer la résistance à la fatigue thermique [22]. 70 à 80% du tantale est présent dans la phase γ' -Ni₃Al, 15% forment des carbures de type MC, le reste est dissous dans la matrice γ -Ni [22]. D'après une étude de Smialek et Meier sur des alliages modèles, la résistance à l'oxydation est favorisée par une forte teneur en aluminium et tantale associée à une faible concentration en titane [23]. Après oxydation de superalliages commerciaux, leur conclusion reste inchangée.

L'ajout de rhénium, qui améliore la résistance au fluage à haute température [21, 24], donne naissance aux superalliages dits de seconde génération. Leur teneur en rhénium se situe autour de 3%pds. Afin d'éviter la formation trop importante de phases TCP, les teneurs en molybdène, tungstène et chrome doivent être diminuées. La teneur en chrome, auparavant de l'ordre de 8%pds, est ainsi réduite autour de 5-7%pds [21].

Mais la résistance au fluage est meilleure en augmentant encore la concentration en rhénium (généralement 6%pds) [21, 24]. C'est l'apparition des superalliages de troisième génération. La concentration en chrome ne dépasse alors pas 4,2%pds [21]. Certains superalliages de troisième génération contiennent en plus de tous ces éléments du ruthénium [21], le MC-NG notamment. D'après O'Hara *et al.* [25], la présence de ruthénium engendre d'excellentes performances en modifiant la répartition des éléments réfractaires entre γ -Ni et γ' -Ni₃Al.

Les éléments tels que le carbone (C), le bore (B), le zirconium (Zr) et le hafnium (Hf) étaient ajoutés pour renforcer les joints de grains des superalliages polycristallins. L'apparition des superalliages monocristallins supprime la nécessité de telles additions. Le carbone et le bore ainsi que le hafnium peuvent tout de même être ajoutés en faible quantité pour des soucis de fabrication [21]. Le hafnium est très souvent présent dans les alliages de deuxième et troisième génération [21]. Il augmente la résistance à l'oxydation des superalliages [15, 21] et forme très facilement des carbures.

En plus de tous ces éléments, le soufre est également présent afin de faciliter l'usinabilité du superalliage. Cet élément est très néfaste pour la résistance à l'oxydation du superalliage nu [26, 27] ou revêtu [28, 29]. Des traitements de désulfurations ont alors été développés afin de réduire au maximum sa teneur. Un recuit à haute température sous hydrogène [26, 30] ou la réalisation de plusieurs cycles d'oxydation-polissage [31] sont deux méthodes employées afin de faire chuter la concentration en soufre du superalliage.

A.2. Sous-couche d'adhérence

Les sous-couches d'adhérence sont utilisées afin de garantir la liaison entre le superalliage et la barrière thermique, deux matériaux de nature et propriétés différentes. Le premier est métallique et dispose d'un fort coefficient de dilatation thermique ($13-16.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) [5]. Le deuxième est un oxyde bon conducteur de l'oxygène et possède un coefficient de dilatation thermique plus faible ($8-9.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) [5]. La compatibilité mécanique et chimique est assurée par la formation d'une couche d'oxyde stable, dense, adhérente et à croissance lente à la surface de la sous-couche [32]. L'alumine- α , en plus de remplir ces critères, est une excellente barrière de diffusion. Les sous-couches d'adhérence sont donc riches en aluminium de manière à permettre la formation d'une couche continue d'alumine.

Trois types de sous-couches existent : aluminure de nickel (modifié platine ou non), γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine et MCrAlY (avec M = Ni et/ou Co). Les deux premières sont des dépôts de diffusion, c'est-à-dire obtenues par enrichissement en un ou plusieurs éléments, la troisième est un dépôt d'alliage.

A.2.1. Aluminiures de nickel

A.2.1.a. Elaboration

La première technique utilisée afin d'enrichir un superalliage en aluminium est l'aluminisation en pack. Au cours du procédé, les pièces sont immergées dans un mélange de poudres (le pack), le tout se trouvant au sein d'une enceinte sous atmosphère protectrice pour éviter l'oxydation. La source en aluminium, un halogénure jouant le rôle d'activateur et une poudre inerte (généralement de l'alumine) constituent le mélange de poudres. A haute température, l'activateur se volatilise et réagit avec la source pour produire des halogénures d'aluminium gazeux qui diffusent à travers le pack en direction des substrats. Ces derniers se décomposent à la surface des pièces et libèrent l'aluminium qui réagit avec le substrat pour former l'aluminure de nickel. La poudre inerte assure le support des pièces tout en fournissant un chemin de diffusion poreux aux halogénures gazeux [33, 34].

L'aluminisation en pack permet l'élaboration de dépôts de diffusion satisfaisants à un coût très intéressant. De plus, l'immersion des pièces dans le pack permet l'obtention des dépôts dans un temps court. Cette proximité conduit cependant à un piégeage de la poudre à l'intérieur du dépôt lors de l'aluminisation. Afin d'éviter une telle contamination, les pièces peuvent être séparées du pack : il s'agit de l'aluminisation hors pack. Les halogénures d'aluminium, générés à l'intérieur du pack, diffusent en direction des substrats placés au dessus du mélange de poudres [33]. Les zones étroites (trous de refroidissement par exemple) ne risquent plus d'être remplies de poudre et des dépôts peuvent être réalisés sur des pièces de géométrie très complexe [35]. L'aluminisation phase vapeur de Snecma (APVS) fait partie de cette catégorie de procédés de diffusion [36].

La différence entre l'aluminisation hors pack et l'aluminisation par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) réside dans la manière de générer les espèces gazeuses riches en aluminium. Auparavant sous forme de poudre, les précurseurs sont ici gazeux (par exemple HCl ou HF). Ces derniers traversent une source riche en aluminium sous des températures, pressions et flux tels que des halogénures d'aluminium soient créés. Ces espèces viennent alors alimenter le four CVD et la réaction de dépôt se produit à la surface du substrat [34].

A.2.1.b. Microstructure

Selon l'activité de l'aluminium et la température lors du procédé de diffusion, le dépôt sera soit classé comme haute activité basse température (High Activity Low Temperature = HALT) ou basse activité haute température (Low Activity High Temperature = LAHT) [37, 38]. Les deux types de dépôt sont composés d'une couche "externe" monophasée β -NiAl et d'une zone de diffusion riche en précipités [38].

A.2.1.b.i. Dépôt Haute Activité Basse Température

Pour des températures de dépôt relativement basses, de l'ordre de 760-980°C, l'aluminium diffuse vers l'intérieur du superalliage. Il s'agit du procédé haute activité basse température [37]. L'enrichissement en aluminium provoque la formation de δ -Ni₂Al₃, d'après le diagramme de phase de la Figure I.2. Cette phase est fragile et possède une température de fusion basse. Un traitement thermique est alors nécessaire pour transformer δ -Ni₂Al₃ en β -NiAl, par diffusion du nickel vers la surface [39]. La diffusion vers l'intérieur de l'aluminium piège les éléments du superalliage tels que le chrome, le tungstène, le molybdène ou encore le tantale dans toute l'épaisseur du dépôt. Peu solubles dans NiAl, ces derniers sont souvent présents sous forme de précipités ou de carbures [14, 37].

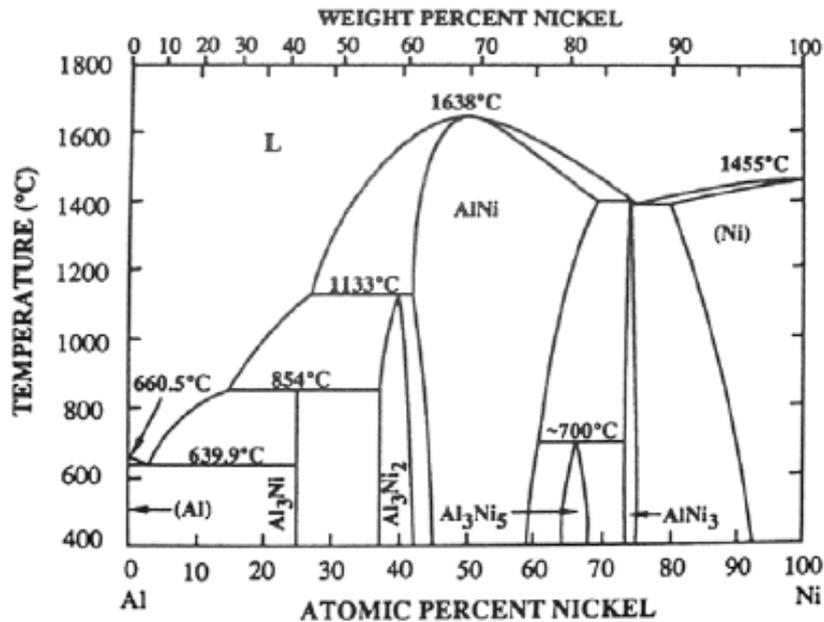


Figure I.2 : Diagramme Ni-Al [40].

A.2.1.b.ii. Dépôt Basse Activité Haute Température

Pour des températures d'aluminisation plus élevées, autour de 980-1090°C, l'espèce diffusante n'est plus l'aluminium mais le nickel [37]. Il diffuse vers la surface où l'aluminium est amené par voie gazeuse pour former la phase β -NiAl. Aucun traitement thermique supplémentaire n'est requis. Comme le nickel diffuse vers la surface (et non l'aluminium vers le superalliage), le dépôt contient peu d'éléments du superalliage, néfastes pour la résistance à l'oxydation/corrosion [14]. Un dépôt basse activité haute température offre alors un meilleur comportement en oxydation qu'un dépôt haute activité basse température [38, 41, 42].

A.2.1.c. Effet du platine

L'idée d'ajouter du platine avant le procédé de diffusion afin d'améliorer l'adhérence de l'aluminiure de nickel avec le substrat apparaît en 1963 dans le brevet de Cape [43]. En 1974, Bungardt *et al.* brevettent l'addition d'un métal du groupe du platine pour améliorer la résistance à la corrosion de ces dépôts de diffusion [44]. Par la suite, de nombreuses études ont démontré l'effet bénéfique du platine sur la résistance à l'oxydation et corrosion des dépôts aluminiures de nickel modifiés platine [9, 11, 45-47]. D'après Krishna *et al.* [48], l'épaisseur de la couche de Pt déposée doit être au minimum de $6\mu\text{m}$ pour que le bénéfice soit complet.

Une couche de platine est déposée par voie électrolytique ou par dépôt physique en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) [11]. Le dépôt électrolytique nécessite l'immersion de la pièce à recouvrir dans un bain riche en sels de platine (électrolyte). L'application d'un courant électrique entre l'anode et le substrat métallique (cathode) entraîne la formation du dépôt de platine. Le procédé PVD est expliqué dans le paragraphe A.2.3. L'épaisseur de platine déposée est typiquement comprise entre 5 et $10\mu\text{m}$ [14]. Un traitement thermique sous vide est réalisé avant aluminisation. La présence de platine à la surface du superalliage augmente l'incorporation d'aluminium et sa diffusion lors de l'aluminisation [19, 36, 47, 49]. Cependant, au-delà d'une certaine épaisseur déposée, l'incorporation d'aluminium dans le matériau n'est pas dépendante de la concentration en platine d'après Krishna *et al.* [48].

Sans platine, la couche externe d'un aluminiure de nickel est monophasée $\beta\text{-NiAl}$. Sa présence avant l'aluminisation conduit à la formation d'une région monophasée $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ ou biphasée $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ et PtAl_2 , d'après le diagramme Ni-Pt-Al à 1100°C de la Figure I.3. Il est également possible de voir apparaître une couche PtAl_2 au dessus de $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$. Mais PtAl_2 est une phase fragile. Sa présence en excès peut donc être néfaste [14]. La microstructure et la composition de la couche externe sont fonction de la quantité de platine déposée et d'autres paramètres tels que le traitement thermique de diffusion et le type de donneur en aluminium [36, 48, 49].

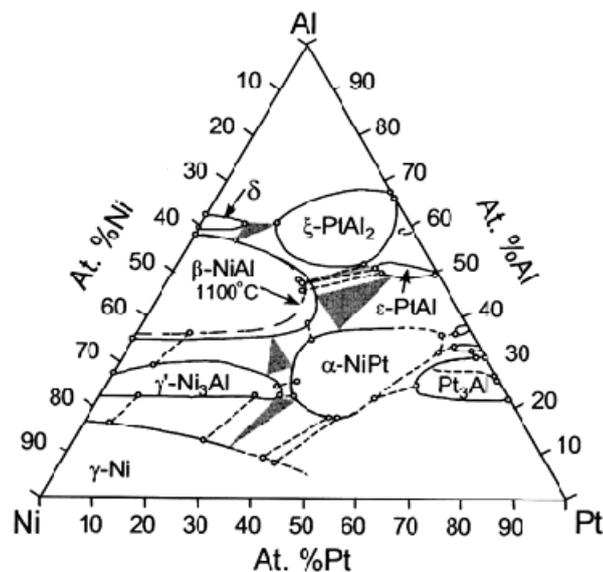


Figure I.3 : Diagramme Ni-Pt-Al à 1100°C [50].

A.2.1.d. Effet du superalliage

La composition du superalliage joue également un rôle sur la composition chimique du dépôt de diffusion. Des éléments comme le chrome, le cobalt et le titane provenant du superalliage sont présents en faible quantité jusqu'à la surface de l'aluminiure après élaboration [6, 51]. Selon le superalliage, les

carbures de la zone d'interdiffusion différent [51, 52] et de nouvelles phases riches en éléments du substrat peuvent être observées après élaboration [52].

A.2.2. Sous-couche γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine

Le dépôt d'une couche de platine et sa diffusion dans le superalliage avec ou sans aluminisation consécutive ont ensuite été brevetés [53, 54]. Une microstructure biphasée γ -Ni et γ' -Ni₃Al riche en platine est ainsi obtenue : c'est la naissance de la sous-couche γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine. D'après le brevet de Gleeson *et al.* [55], ce revêtement peut être enrichi en un ou plusieurs éléments réactifs par pack cémentation. Cet ajout est réalisé après le dépôt de platine et n'est pas suivi d'une aluminisation.

Cette sous-couche présente une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion [42, 56-59].

A.2.3. Dépôts d'alliage

Un alliage MCrAlY de composition déterminée pour assurer la formation d'une couche d'oxyde protectrice est déposé à la surface du superalliage. Un traitement thermique sous vide est réalisé afin de garantir l'homogénéité du revêtement mais surtout une bonne adhérence entre le dépôt et le substrat [14, 37, 60]. Ces revêtements étant obtenus par apport de matière et non par diffusion, cela rend possible l'élaboration de dépôts de compositions variées [14]. La présence de l'aluminium offre une bonne résistance à l'oxydation tandis que le chrome augmente la résistance à la corrosion [61]. L'yttrium favorise l'adhérence de la couche d'oxyde (paragraphe B.1.6) [39].

Les premiers revêtements MCrAlYs étaient déposés par dépôt physique en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons (EB-PVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition) ou bien par projection plasma sous pression réduite (PPR) ou sous flux d'argon [11, 37, 39]. De nouvelles techniques telles que la projection HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), le codépôt électrolytique et la fusion laser sont maintenant aussi utilisées [11, 39, 62].

A.2.3.a. Elaboration

Les revêtements MCrAlYs ont tout d'abord été déposés par EB-PVD. Les procédés PVD sont des techniques où le matériau à déposer est vaporisé à partir d'une source liquide ou solide sous la forme de molécules ou atomes qui se déposent sur le substrat pour former le dépôt [63]. Différentes sources de chauffage peuvent être utilisées pour vaporiser le matériau à déposer. Pour des applications à haute température, la vaporisation de la cible se fait à l'aide d'un faisceau d'électrons (EB-PVD) dans une enceinte sous vide afin de limiter l'oxydation du revêtement. Un mouvement des pièces au sein du nuage de vapeur est effectué afin de garantir le recouvrement total de la surface. Un grenailage (peening) est nécessaire après élaboration de manière à générer une microstructure complètement dense et afin d'empêcher toute attaque localisée lors de la mise en service. Un traitement thermique sous vide est ensuite réalisé pour assurer la fermeture complète de tous les défauts [39]. Le dépôt obtenu présente en général une composition distincte de celle de la cible à cause des différentes pressions de vapeur des éléments composant le revêtement [37].

Un autre procédé PVD fut développé pour résoudre le problème de pressions de vapeur des éléments : la pulvérisation cathodique [39, 64]. Mais le procédé qui va réellement concurrencer l'EB-PVD est la projection plasma. La projection thermique, dont fait partie la projection plasma, regroupe l'ensemble des procédés pour lesquels un matériau finement divisé est déposé dans un état fondu/partiellement fondu sur un substrat préparé [65]. Le fort ralentissement des particules lors de l'impact avec le substrat entraîne leur aplatissage et leur solidification sur ce dernier [66]. L'adhésion au substrat est donc d'abord mécanique. La rugosité du substrat est alors volontairement accentuée afin de

faciliter l'accroche du revêtement. La projection plasma sous air (PPA) est le procédé le plus économique des techniques de projection thermique. Cependant, les particules projetées peuvent réagir avec l'atmosphère et les oxydes formés sont retrouvés dans le dépôt. Afin de limiter l'oxydation du revêtement, des techniques telles que la projection plasma sous pression réduite (PPR) ou la projection plasma sous flux d'argon ont été développées. Dans le premier cas, la projection a lieu dans une atmosphère inerte sous une pression de 50 à 400 mbar [67]. Dans la seconde technique, le jet plasma est protégé de l'atmosphère environnante par une enveloppe de gaz inerte ce qui permet de réduire le coût du pompage [67]. Le problème engendré par les pressions de vapeur des éléments du dépôt EB-PVD n'est pas rencontré dans le cas de la projection thermique. Ceci offre la possibilité de réaliser des revêtements de compositions plus variées [37, 68]. Les dépôts plasma contiennent cependant plus d'oxydes [68] et sont plus rugueux que les dépôts EB-PVD [69]. Pour aplanir la surface, une rectification mécanique est nécessaire. Puis, comme après l'EB-PVD, un grenailage et un traitement thermique sous vide sont réalisés afin de densifier complètement la microstructure et obtenir une bonne adhérence avec le substrat [69].

Le codépôt électrolytique fut développé dans les années 1990 [39, 62, 70]. Des particules en solution dans un électrolyte à base d'ions métalliques sont codéposées avec le métal du bain à la surface de la pièce. Un dépôt composite est alors obtenu, constitué de ces mêmes particules au sein d'une matrice métallique. Par exemple, un revêtement NiCoCrAlY est produit par de fines particules de poudre CrAlY en suspension dans une solution de nickel et cobalt. La mise en rotation de la pièce dans le bain également en mouvement permet une distribution homogène des particules au sein du dépôt et le recouvrement de géométries complexes [62]. Un traitement thermique sous vide est effectué pour générer une bonne interaction entre les particules et la matrice.

A.2.3.b. Microstructure

Les revêtements MCrAlYs sont en général biphasés γ -Ni et β -NiAl [51, 57, 71-77]. Selon la température et la composition (Figure I.4), la microstructure peut également présenter les phases γ' -Ni₃Al, σ -(Co,Cr) et α -Cr [57, 74, 78-81] et contenir des carbures de type M₂₃C₆ [74, 75, 82]. Après refroidissement, la phase γ' -Ni₃Al a été observée sous forme de précipités au sein de la matrice γ -Ni [75, 78, 81-83] ou à l'intérieur de la phase β -NiAl [81]. Une analyse fine au MET a également révélé la présence de caractéristiques pré-martensitiques dans la phase β -NiAl d'un revêtement NiCoCrAlY déposé par PPR [83]. L'yttrium est présent soit en solution solide dans la phase γ -Ni [84], soit sous forme métallique Ni₅Y [73, 81, 84-86], soit sous forme oxydée [87]. Ces oxydes proviennent de la poudre initiale utilisée pour la réalisation du dépôt [87] ou des conditions de dépôt [88]. Des oxydes sont également susceptibles de se former en surface lors des traitements thermiques [87, 88].

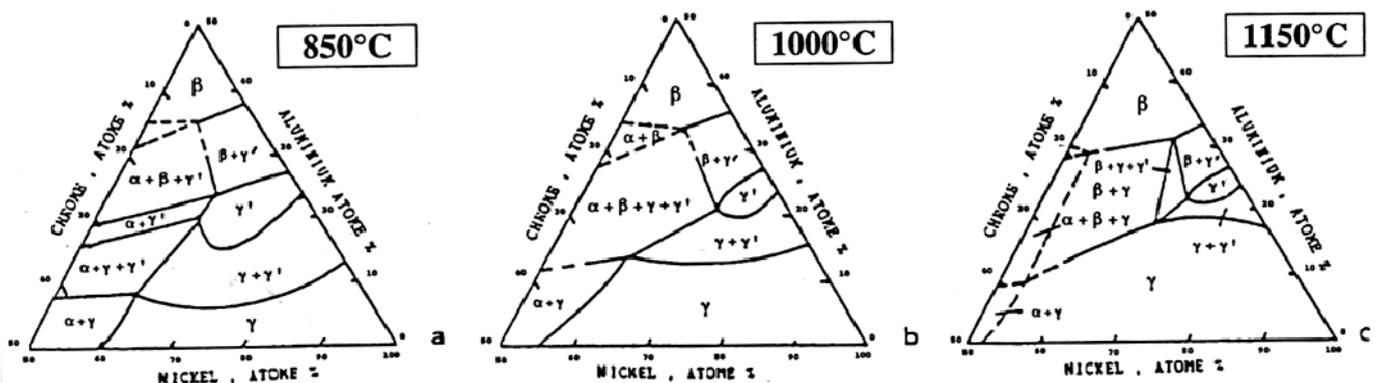


Figure I.4 : Diagramme Ni-Cr-Al [89].

A.2.3.c. Effet du tantale

Présent comme élément d'addition au sein d'un revêtement MCrAlY, le tantale entraîne la formation de carbures qui piègeraient le titane [10, 71, 72, 90, 91]. En effet, Huntz *et al.* [90, 91] observent la formation de carbures stables (Ta,Ti)C au sein du dépôt tandis que Taylor et Bettridge [10] remarquent une association de titane et tantale dans la couche d'oxyde. Piégé, le titane ne peut plus accélérer la dégradation du TGO [51, 92-94]. En capturant cet élément, le tantale améliore la résistance à l'oxydation [90, 91] et la corrosion du matériau [10]. D'après Feuerstein, le tantale augmenterait également les performances à haute température, la résistance à la corrosion à chaud et à la sulfuration du revêtement [14]. D'un point de vue mécanique, l'ajout de tantale réduit la ductilité du MCrAlY [10, 95].

L'ajout de tantale joue également un rôle sur la microstructure du revêtement MCrAlY. Les travaux de Booth-Morrison [96] révèlent que l'ajout de tantale à un alliage Ni-Cr-Al augmente la fraction volumique de la phase γ' -Ni₃Al (et par conséquent renforce le matériau). Il provoque également le départ du chrome vers la matrice γ -Ni en se plaçant préférentiellement dans γ' -Ni₃Al. Enfin, le tantale favorise le passage des précipités γ' -Ni₃Al de forme sphéroïdale à une géométrie plutôt cubique.

La stabilisation de γ' -Ni₃Al par le tantale provoque également l'apparition de cette phase dans un NiCoCrAlY initialement biphasé γ -Ni et β -NiAl [97]. Le revêtement NiCoCrAlYT_a est alors multiphasé γ -Ni, γ' -Ni₃Al et β -NiAl [98, 99] avec éventuellement les phases σ et Ni₅Y. Mais une microstructure biphasée γ -Ni/ β -NiAl [91, 92, 100] ou γ -Ni/ γ' -Ni₃Al est également observée après ajout de tantale [101].

D'après certains auteurs [95, 102], le tantale ajouté avec du silicium à un revêtement MCrAlY améliore la tenue en oxydation cyclique.

A.2.3.d. Effet du platine

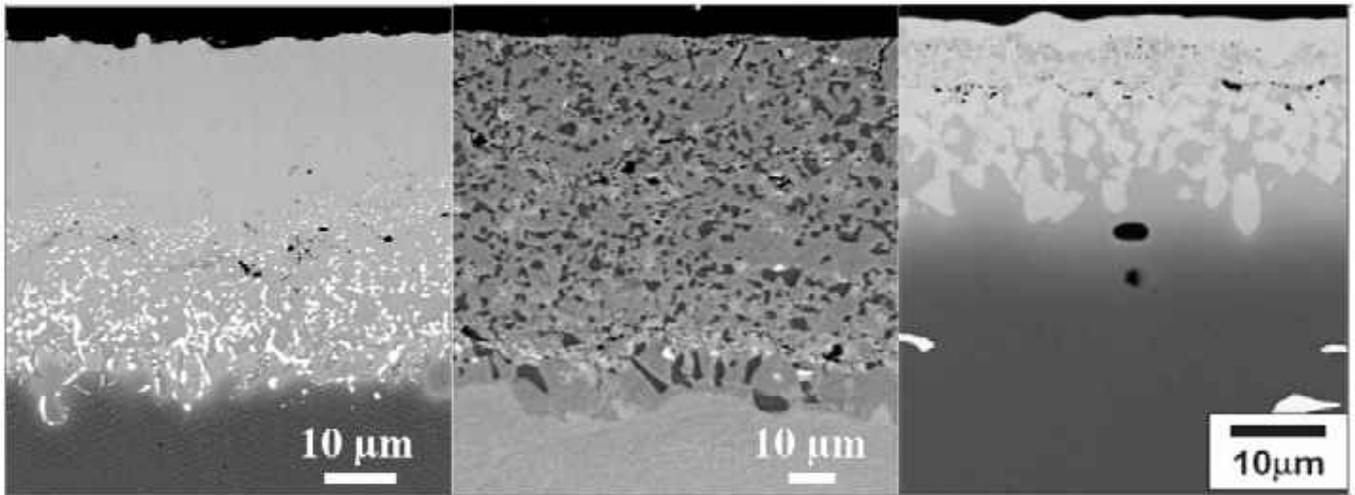
Comme dans le cas des aluminures de nickel, l'ajout de platine à un revêtement MCrAlY améliore la résistance à l'oxydation et à la corrosion [7-14]. De plus, il augmente légèrement la ductilité du revêtement et diminue son coefficient d'expansion thermique [10].

Le platine peut être présent comme ajout dans la poudre initiale utilisée pour élaborer le revêtement [9, 103] ou déposé par voie électrolytique comme pour les aluminures de nickel [8]. Contrairement aux dépôts de diffusion, le platine doit être déposé sur le revêtement MCrAlY et non sur le superalliage afin d'obtenir tout son bénéfice sur la résistance à l'oxydation et la corrosion.

Peu de données sont disponibles sur la composition de ces MCrAlYs modifiés. L'ajout de 0,9 ou 3%pds de platine ne modifie pas la microstructure biphasée β -CoAl et α -Co d'un alliage CoCrAl [103]. Par contre, le dépôt de platine sur un revêtement CoCrAlY provoque la formation en surface d'une couche externe de phase cubique (Pt, Co, Cr)Al très riche en platine et aluminium (Al : 20%pds et Pt : 40%pds) [8]. La surface d'un revêtement NiCoCrAlY enrichi en platine est biphasée β -NiAl/ γ -Ni avec la phase β -NiAl pouvant contenir de 14 à 20 %at de platine [12].

A.2.4. Synthèse sur la microstructure des sous-couches d'adhérence

Il existe donc trois grands types de sous-couches, ayant chacun ses propres caractéristiques en terme de composition, de microstructure et par conséquent de résistance à l'oxydation et la corrosion. La microstructure de ces trois sous-couches est présentée à la Figure I.5. L'aluminure de nickel modifié platine (Ni,Pt)Al (Figure I.5.a) est constitué d'une partie externe monophasée β -NiAl riche en platine. Le dépôt NiCoCrAlYT_a a été élaboré par PPR (Figure I.5.b). Il est composé des phases β -NiAl, γ' -Ni₃Al, γ -Ni et de carbures de tantale. Le revêtement γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine est d'épaisseur plus fine que les précédents et possède une microstructure biphasée γ -Ni et γ' -Ni₃Al riche en platine (Figure I.5.c).



(a) Aluminiure de nickel modifié platine sur le superalliage AM3.

(b) NiCoCrAlYTa sur le superalliage AM3.

(c) γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifié platine sur le superalliage AM1 [104].

Figure I.5 : Images MEB en mode BSE de la microstructure des trois grands types de sous-couches.

A.3. Barrière thermique

Dans le but d'augmenter les températures de fonctionnement des moteurs pour un meilleur rendement et prolonger la durée de vie de l'aube métallique, un dépôt barrière thermique associé à un refroidissement externe et interne de la pièce permet de diminuer la température du superalliage en établissant un gradient de température [14, 39]. Le matériau constituant la barrière thermique doit par conséquent être isolant et résister aux rapides variations de température générées dans le moteur.

A.3.1. Composition

Avec une conductivité thermique très faible, une bonne ténacité et un coefficient de dilatation thermique élevé (pour une céramique), la zircone stabilisée est le matériau le plus utilisé pour réaliser les dépôts barrière thermique [37]. La zircone pure présente trois formes cristallographiques stables selon la température : cubique (très haute température), tétragonale (température intermédiaire) et monoclinique (basse température). La transformation de la phase monoclinique vers la phase tétragonale se produit au chauffage par une brusque variation des paramètres de réseau et provoque une modification de volume de l'ordre de 4 à 6 % [37]. Pour empêcher ces transformations de phase, la zircone est stabilisée par l'ajout d'oxydes tels que Y₂O₃ et CaO. La phase cubique peut ainsi être stabilisée mais sa faible durée de vie en cyclage lui fait préférer la phase tétragonale et plus particulièrement la phase tétragonale métastable t'. Cette phase est bien plus résistante à la transformation vers la phase monoclinique que la phase stable tétragonale t [105] et elle possède une ténacité élevée [32]. Dans le cas des systèmes barrière thermique, le dépôt céramique est généralement composé de zircone stabilisée à l'yttrine dont la teneur est comprise entre 6 et 8 %pds afin d'obtenir la phase tétragonale t' [37].

A.3.2. Elaboration et microstructure

Selon l'application visée, la barrière thermique est généralement déposée par projection plasma sous air (PPA) ou par EB-PVD [5, 14, 37, 57]. Après projection plasma, la microstructure est lamellaire. Les joints et les pores sont parallèles à la surface. La conductivité thermique d'un tel dépôt est plus faible (0,9-1,1 W/mK) que celle d'une barrière thermique déposée par EB-PVD dont la microstructure est colonnaire

(1,7-1,8 W/mK) [14]. La structure lamellaire du dépôt PPA le rend cependant moins résistant à l'érosion que le dépôt EB-PVD [14].

A.4. TGO = Thermally Grown Oxide

A.4.1. Elaboration

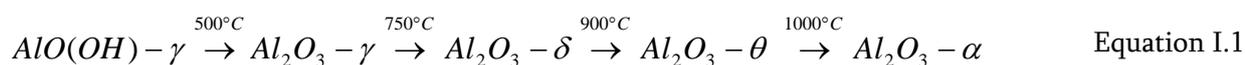
Après élaboration de la sous-couche d'adhérence sur le superalliage, le procédé de fabrication d'un dépôt barrière thermique par EB-PVD se fait selon des étapes bien définies [14]. Un nettoyage et une préparation de la surface de la sous-couche sont d'abord réalisés (généralement par sablage). Les pièces sont ensuite positionnées dans une enceinte. Une fois le vide atteint, elles sont déplacées dans la chambre de préchauffage où elles sont chauffées jusqu'à une température d'environ 1000°C sous pression réduite. Les pièces préchauffées sont alors transférées dans la chambre de dépôt. L'évaporation de la cible en zircone yttrée débute en même temps que la mise en rotation des pièces afin d'obtenir un dépôt uniforme. A la fin du dépôt, les pièces sont retirées de la chambre de dépôt et refroidies. Pour certaines pièces, une modification du fini de surface est nécessaire et un traitement de vieillissement peut être réalisé.

La formation du TGO débute lors de l'étape de préchauffage de manière à obtenir un fin film d'oxyde nécessaire à la bonne liaison avec la barrière thermique. Bien que le procédé EB-PVD ait lieu sous vide, un léger flux d'oxygène est nécessaire pour maintenir la stœchiométrie de la zircone yttrée. Barrière efficace contre la propagation du flux de chaleur, la zircone yttrée est un excellent conducteur ionique et transporte aisément l'oxygène qui diffuse sans difficulté vers l'alliage. Le TGO continue donc de croître pendant toute la durée du dépôt.

A.4.2. Microstructure

Le TGO assure la protection de la pièce métallique contre l'oxydation. Pour cela, l'oxyde formé doit être stable, adhérent, dense, à croissance lente et protecteur. La chromine est un bon oxyde protecteur mais qui se volatilise au dessus de 900°C en formant CrO₃. De plus, sa croissance est très rapide au dessus de 1050°C. L'alumine-α est l'oxyde qui remplit le mieux tous ces critères. Le TGO est également nécessaire à la compatibilité mécanique et chimique entre la sous-couche d'adhérence et la barrière thermique. Une étude de Fritscher démontre que l'alumine est l'oxyde capable d'assurer une bonne liaison entre le dépôt métallique et la couche céramique, contrairement à la chromine [106].

Cependant l'alumine existe sous différentes formes allotropiques : l'alumine-δ, γ, θ et α. Sous de faibles températures ou bien aux tous premiers instants d'oxydation, les alumines-δ et γ (de structure cubique) croissent. Au cours de l'oxydation, elles se transforment progressivement en phase monoclinique θ qui elle-même se transforme progressivement en alumine-α, de structure hexagonale. Il est possible de faire le parallèle avec les transformations de la bohémite lors d'un chauffage lent, Equation I.1, [107].



Une fois l'alumine-α formée, la transformation est irréversible. Les alumines-δ, γ et θ sont alors souvent appelées alumines de transition ou alumines métastables.

Strangman propose de réaliser la formation complète d'alumine-α avant le dépôt de la barrière thermique afin d'allonger la durée de vie des systèmes barrière thermique [108]. La nécessité de l'alumine-α est confirmée par Schaeffer en 1997 [109] mais selon Clarke *et al.* [110] le TGO peut être composé d'alumine-θ à une condition : que l'épaisseur de TGO non transformée en alumine-α soit inférieure à une épaisseur critique. La présence du dépôt barrière thermique retardant la transformation θ → α [111], il semble alors important de limiter la proportion d'alumine-θ présente aux premiers instants du dépôt.

Après traitement thermique de diffusion, la sous-couche reçoit généralement une préparation de surface pour favoriser l'accroche avec la barrière thermique. Il s'agit le plus souvent d'un léger sablage. Cette étape apporte une micro-rugosité à la sous-couche et la nettoie des oxydes et impuretés qui ont pu se former lors du traitement thermique de diffusion. Une préparation de surface par sablage favorise la formation d'alumine- α sur la sous-couche [6, 112, 113]. L'alumine qui compose le TGO est donc très majoritairement la phase α , la fraction de θ étant faible ou nulle [112, 113]. Cependant, Tolpygo *et al.* estiment que le sablage apporte des impuretés [114]. Ces impuretés sont ensuite incorporées dans le TGO lors de sa croissance et augmentent la cinétique d'oxydation.

Après l'élaboration de la barrière thermique, une zone mixte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ est souvent présente entre le dépôt céramique et le TGO. Les premiers à avoir mis en évidence ce mélange d'oxydes sont Stiger *et al.* en 1999 [115]. La présence d'alumine de transition au cours du dépôt céramique pourrait être responsable de la formation de cette zone mixte [69, 116-118]. Selon Murphy *et al.*, la zircone comble les zones creuses générées par les alumines de transition à la surface du TGO formant ainsi la zone mixte [116]. Hu *et al.* ajoutent à cela que les ions Al^{3+} diffusent vers l'extérieur et entourent les grains de zircone [117, 119]. Dès qu'une couche d'alumine- α suffisamment épaisse est formée, la croissance de la zone mixte s'interrompt. Mais Levi *et al.* ainsi que Yanar *et al.* considèrent plutôt que la zircone est dissoute dans l'alumine de transition qui continue sa croissance [118, 120]. En se transformant en alumine- α , l'alumine métastable provoque la reprécipitation de la zircone, moins soluble dans cette alumine. Si l'alumine de transition est bien responsable de la formation de la zone, une toute petite quantité formée pendant le chauffage avant le dépôt EB-PVD semblerait suffisante pour provoquer sa formation. En effet, Lawman *et al.* observent dès 3% d'épaisseur de barrière thermique déposée une zone mixte dans de l'alumine- α [113]. L'étude de Haynes *et al.* reporte la présence d'alumine- θ dans le TGO sans mentionner la présence de zone mixte [112].

La barrière thermique a également une influence sur la couche d'oxyde qui se développe à la surface de la sous-couche. Parce qu'elle ralentit la transformation de l'alumine- θ en alumine- α , la barrière thermique accélère la croissance de la couche d'oxyde [111].

Malgré la préparation de surface réalisée avant l'étape de l'EB-PVD, l'interface entre la sous-couche et la barrière thermique n'est en général pas totalement plane. Des ondulations perturbent la morphologie colonnaire de la barrière thermique, tout comme les résidus de sablage (grains d'alumine généralement) à la surface de la sous-couche [121]. Des défauts coniques peuvent même être créés à la base du dépôt barrière thermique (Figure I.6). Ce sont des défauts coniques appelés "corn kernel" par Meier *et al.* en référence à leur forme en épi de maïs [13, 33] ou "pinch-off" selon Mumm *et al.* [121]. Une rugosité trop importante de la surface avant le dépôt de la barrière thermique est responsable du développement de ces défauts coniques dans les zones à forte concavité.

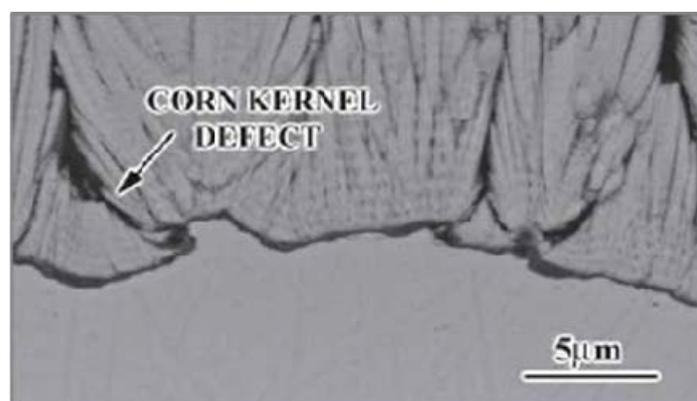


Figure I.6 : Défaut type corn kernel [13].

A.5. Développements

En parallèle des travaux réalisés pour améliorer les procédés actuels de dépôt, de nouvelles méthodes d'élaboration sont explorées. Ainsi, un superalliage peut être revêtu d'une sous-couche MCrAlY ou aluminure de nickel modifié platine par Spark Plasma Sintering (SPS) [104, 122-124]. Cette technique permet également la réalisation d'un système barrière thermique complet en une seule et même étape [104].

La technique de dépôt sol-gel utilisée pour l'élaboration du dépôt barrière thermique [125, 126] a récemment été reprise par Viazzi *et al.* [127, 128]. Des études se poursuivent d'une part pour améliorer la composition de la céramique déposée [129], d'autre part pour mieux comprendre ses mécanismes de dégradation [130].

Parallèlement au développement de nouvelles techniques, de nouveaux dépôts sont fabriqués comme par exemple le "smartcoat" [131]. Il s'agit d'un dépôt à base MCrAlY enrichi en aluminium en surface et composé d'une couche intermédiaire riche en chrome afin de garantir la résistance à l'oxydation et à la corrosion.

B. Evolutions microstructurales lors du cyclage thermique

En service, un système barrière thermique est soumis à des périodes de maintien à haute température ainsi qu'à des chauffages et refroidissements rapides, sous atmosphère oxydante. Au cours des paliers haute température, la couche d'oxyde croît entre la sous-couche et la barrière thermique provoquant l'apparition de contraintes. L'aluminium diffuse pour former le TGO et les éléments du revêtement et du superalliage interdiffusent, à cause de leur différence de composition. Lors des refroidissements et chauffages rapides, des contraintes sont générées entre ces matériaux (superalliage, sous-couche, TGO et barrière thermique) présentant des coefficients de dilatation thermique différents. Toutes ces évolutions microstructurales et contraintes endommagent le système barrière thermique et conduisent finalement à sa dégradation, c'est-à-dire à la perte de la protection thermique.

B.1. Oxydation

B.1.1. Cinétique d'oxydation

Afin de protéger le superalliage, la sous-couche d'adhérence doit former par oxydation une couche d'oxyde protectrice, adhérente, stable, dense et à croissance lente. Une croissance lente est en général le résultat d'un mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche d'oxyde. La cinétique de croissance est alors décrite par une loi de vitesse parabolique de type [132], Equation I.2 :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{Equation I.2}$$

où Δm est le gain de masse, S la surface, t le temps et k_p la constante de vitesse parabolique. Cette équation ne prend pas en compte la présence du régime transitoire et de processus interfaciaux. Or, la présence d'un régime transitoire est particulièrement importante pour les alliages complexes qui peuvent former différents oxydes ainsi que pour les aluminofORMEURS sur lesquels peuvent croître des alumines de transition (paragraphe B.1.2). Une seconde équation est alors développée, pouvant ajuster toutes les courbes de variation de masse après le régime transitoire [133], Equation I.3 :

$$t = A + B \left(\frac{\Delta m}{S} \right) + C \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 \quad \text{Equation I.3}$$

En effet, A et B sont des constantes dont l'expression dépend des conditions initiales du régime parabolique et du premier oxyde formé (nature et caractère protecteur). Il est notable que la constante C est toujours égale à l'inverse de la constante de vitesse parabolique k_p "pure" c'est-à-dire contrôlée seulement par la diffusion à travers la couche d'oxyde [134], Equation I.4 :

$$C = \frac{1}{k_p} \quad \text{Equation I.4}$$

B.1.2. TGO

B.1.2.a. Données chimiques et physiques sur l'alumine

Comme énoncé précédemment, l'oxydation de la sous-couche d'adhérence doit conduire à la formation d'alumine- α . Cependant, aux basses températures des formes allotropiques δ , γ et θ de l'alumine se développent. Les alumines δ , γ et θ , dites de transition, sont caractérisées par une croissance par diffusion cationique d'ions Al^{3+} vers l'interface oxyde/gaz [135-138] conduisant à une morphologie sous forme d'aiguilles ou de plaquettes [107, 135-137, 139-141] (Figure I.7).

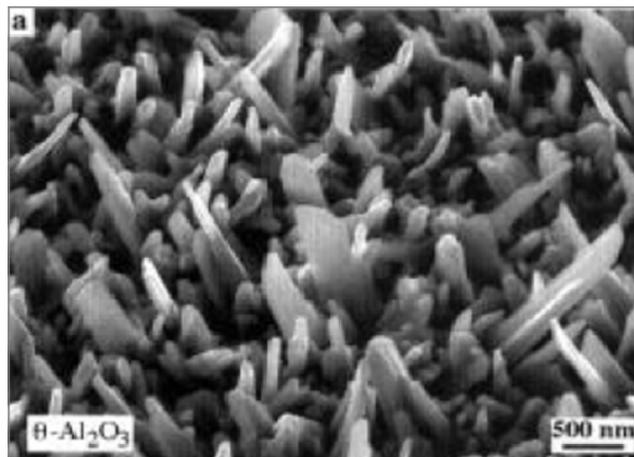


Figure I.7 : Morphologie de surface de la couche d'alumine- θ formée sur un revêtement aluminure de nickel modifié platine poli au diamant $1\mu\text{m}$ après 0,5h à 1100°C [141].

Elles présentent également une relation d'épitaxie avec le substrat métallique [136, 140] ainsi qu'une vitesse de croissance très supérieure à celle de l'alumine- α [135, 139, 142] (Figure I.8).

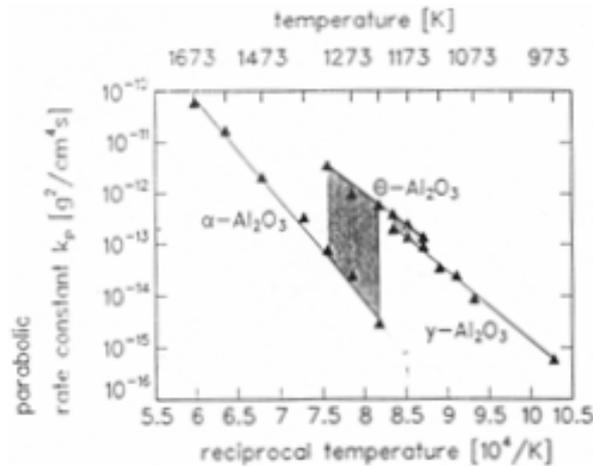


Figure I.8 : Diagramme d'Arrhénius $\log k_p=f(1/T)$ pour l'oxydation de NiAl. La zone gris foncé représente le domaine où la transformation de l'alumine est observée [139].

La densité des alumines de transition est aussi plus faible que celle de l'alumine- α ce qui provoque une forte réduction de volume lors de la transformation en alumine- α . Selon Lipkin *et al.* [143], la différence de volume entre l'alumine- γ et l'alumine- α est de 8,2%. Elle est de 9,7% entre θ et α . Enfin, l'adhérence des alumines de transition à l'alliage est inférieure à celle de l'alumine- α [142].

Puisque le TGO doit être formé d'un oxyde à croissance lente et stable, la formation d'alumine- α est requise. La vitesse de transformation des alumines de transition en alumine- α est fonction de la température, comme le montre le diagramme de la Figure I.9.

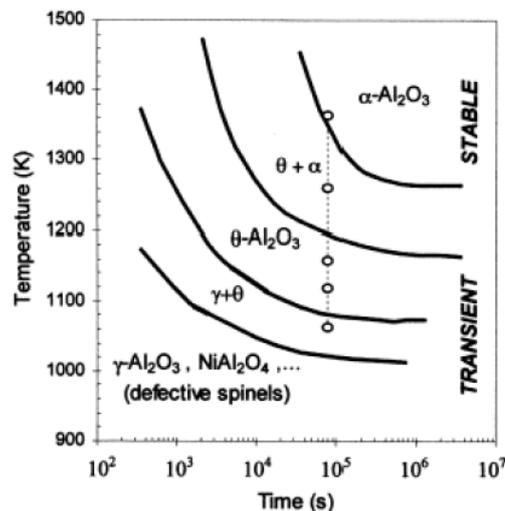


Figure I.9 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation haute température de β -NiAl. Limites des domaines des différents oxydes formés [144].

B.1.2.b. Oxydation de β -NiAl

L'oxydation de la phase β -NiAl débute par la formation d'alumines de transition [136, 139, 145]. Certains estiment que la formation d'alumine- α débute à l'intérieur de la phase θ et que sa croissance se poursuit de manière latérale [146]. D'autres considèrent qu'elle se passe à l'interface métal/oxyde [140, 141]. La diminution de volume provoquée par la transformation en alumine- α génère des fissures au sein de la couche d'oxyde. La formation d'un nouvel oxyde dans ces zones fissurées conduit à un réseau de "ridges" (crêtes) [135, 141, 143] (Figure I.10).

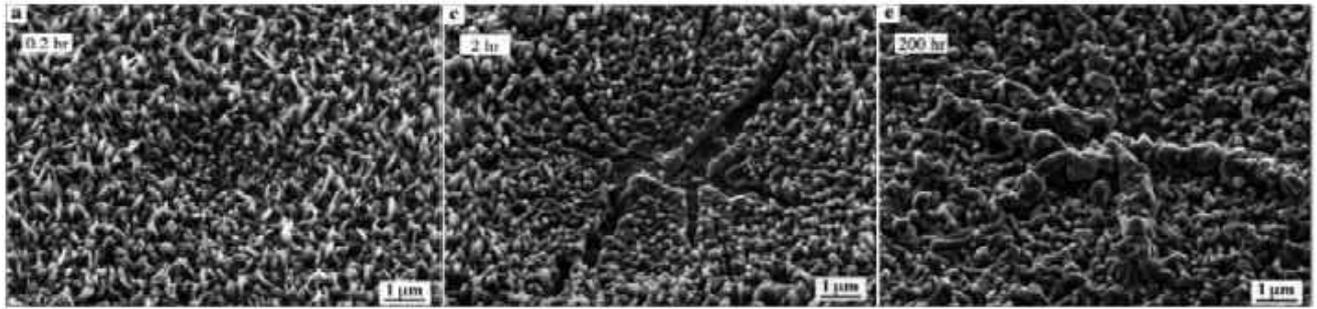


Figure I.10 : Formation des "ridges" : alumines de transition, fissuration lors de la transformation en alumine- α et oxydation des zones fissurées [141].

Une fois la transformation en alumine- α achevée, la morphologie des alumines de transition initialement formées est conservée pendant un certain temps [107, 141]. Contrairement aux alumines de transition, l'alumine- α croît par diffusion mixte d'ions Al^{3+} vers l'interface oxyde/gaz et d'ions O^{2-} vers l'interface métal/oxyde [138, 145, 147]. La diffusion de ces espèces se produisant plutôt aux joints de grains, l'alumine se forme à l'intérieur de la couche d'oxyde et la croissance des grains est latérale [139]. Selon Hindam et Smeltzer [145], cette double diffusion aux joints de grains conduit à la formation d'un nouvel oxyde aux interfaces oxyde/gaz et métal/oxyde. C'est la formation d'un second type de "ridge".

En pratique, la rapide consommation d'aluminium pour former la première couche d'alumine, le chauffage et les faibles vitesses de croissance de l'alumine conduisent à la formation d'oxydes transitoires types NiAl_2O_4 . Il s'agit de l'oxydation transitoire. Une fois le développement d'une couche continue d'alumine à l'interface métal/oxyde, la formation de tels oxydes est supprimée. C'est le régime stationnaire. Si la diffusion d'aluminium vers la surface devient insuffisante, notamment lorsque le réservoir en aluminium commence à s'épuiser, la concentration en aluminium sous la couche d'oxyde diminue. Quand sa teneur descend en dessous d'une valeur critique, d'autres oxydes peuvent devenir plus stables au contact de l'alliage [148, 149].

En présence de chrome, la formation d'alumines de transition au début de l'oxydation est faible voire même supprimée [139]. Un tel comportement est souvent attribué à la formation d'oxyde de chrome de structure corindon durant l'oxydation initiale. Ces oxydes sont considérés comme étant des sites de nucléation de l'alumine- α . Plus les oxydes de chrome sont nombreux, plus la transformation vers l'alumine- α est rapide. Les grains d'oxyde sont alors plus fins et l'oxyde croît plus vite. L'augmentation de la cinétique d'oxydation en présence de chrome est bien visible sur le graphique de la Figure I.11. Tout comme pour l'alliage β -NiAl non dopé, en dessous d'une teneur seuil en aluminium, la formation d'alumine est remplacée par la formation d'oxydes à croissance plus rapide tels que NiO ou Cr_2O_3 [150]. En plus d'accélérer la transformation des alumines de transition en alumine- α , le chrome diminue la concentration critique d'aluminium en dessous de laquelle la formation d'alumine n'est plus favorisée [150].

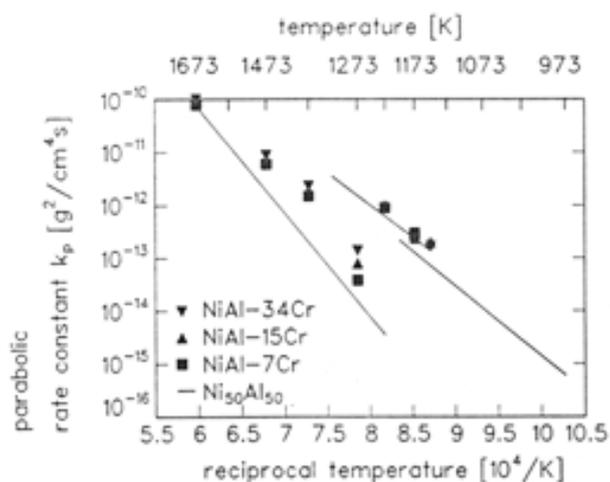


Figure I.11 : Effet du chrome sur l'oxydation de NiAl [139].

B.1.2.c. Données de constantes de cinétique d'oxydation

En raison de structures cristallographiques et de mécanismes de diffusion différents, les cinétiques d'oxydation des alumines varient d'une forme allotropique à une autre. Le Tableau I.1 répertorie les valeurs des constantes de cinétique d'oxydation des alumines- γ , θ et α à 950°C et de l'alumine- α à 1100°C selon Brumm et Grabke [139]. Le Tableau I.2 donne les constantes de cinétique d'oxydation pour des aluminures de nickel et MCrAlYs massifs ou en tant que sous-couche.

Tableau I.1 : Constantes de cinétique d'oxydation de NiAl pour la formation des alumines entre 950°C et 1100°C [139].

Alumine	Température (°C)	k_p ($\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)
γ	950	$3,8 \times 10^{-7}$
θ	950	$6,3 \times 10^{-7}$
α	950	$3,5 \times 10^{-9}$
α	1100	environ $3,6 \times 10^{-7}$ *

* valeur tirée de la Figure 4 de [139].

Tableau I.2 : Selection de constantes de cinétique d'oxydation de MCrAlYs et aluminures de nickel.

Matériau	Procédé de dépôt de la sous-couche	Température (°C)	k_p ($\text{mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)	Intervalle de temps (h)	Atmosphère	Référence
RT22 (NiPtAl) sur CMSX-4	Dépôt électrolytique de platine, aluminisation basse activité	900	$5,8 \times 10^{-8}$	0 - 100	Air synth.	[52]
RT22 (NiPtAl) sur CMSX-4		900	$9,5 \times 10^{-8}$	0 - 100	Air synth.	[52]
RT22 (NiPtAl) sur CMSX-4		900	$9,3 \times 10^{-9}$	0 - 100	Air synth.	[52]
NiAl bas soufre	Monocristal	900	$2,8 \times 10^{-7}$	0 - 7	O ₂	[151]
NiPtAl bas soufre	Monocristal	900	$5,1 \times 10^{-7}$	0 - 6	O ₂	[151]
NiAl haut soufre	Monocristal	900	$3,0 \times 10^{-7}$	0 - 5	O ₂	[151]
NiPtAl haut soufre	Monocristal	900	$4,4 \times 10^{-7}$	0 - 7	O ₂	[151]
NiAl bas soufre	Monocristal	1100	$1,1 \times 10^{-7}$	1 - 10	O ₂	[151]
NiPtAl bas soufre	Monocristal	1100	$0,3 \times 10^{-7}$	1 - 14	O ₂	[151]
NiPtAl haut soufre	Monocristal	1100	$5,9 \times 10^{-7}$	1 - 14	O ₂	[151]
NiPtAl sur AM3	Dépôt électrolytique de platine, aluminisation phase vapeur Snecma	900	$2,4 \times 10^{-7}$	1,1 - 6	O ₂	[6]
NiPtAl sur AM3		1000	$8,5 \times 10^{-7}$	1,1 - 6	O ₂	[6]
NiPtAl sur AM3		900	$2,4 \times 10^{-8}$	1,1 - 6	0,5 mbar d'air	[6]
NiPtAl sur AM3		1000	$5,7 \times 10^{-8}$	1,1 - 6	0,5 mbar d'air	[6]
NiCoCrAlYTa	PPR	1100	$0,8 \times 10^{-6}$	4 - 20	O ₂	[92]
NiCoCrAlYTa	PPR	900	$2,1 \times 10^{-7}$	0 - 94,5	O ₂	[98]
NiCoCrAlYTa	PPR	1100	$2,8 \times 10^{-6}$	0 - 6,5	O ₂	[98]
NiCoCrAlYTa	Tribomet	900	$5,8 \times 10^{-8}$	0 - 168	O ₂	[98]
NiCoCrAlYTa	Tribomet	1100	$7,2 \times 10^{-7}$	0 - 500	O ₂	[98]
NiCoCrAlYTa sur CMSX2	PPR	900	$1,1 \times 10^{-6}$	4 - 100	O ₂	[92]
NiCoCrAlYTa sur CMSX2	PPR	1100	$1,5 \times 10^{-6}$	5 - 100	O ₂	[92]
NiCoCrAlYTa sur MC2	Tribomet	1150	$7,8 \times 10^{-7}$	0 - 100	Air synt.	[152]
NiCoCrAlYTa sur AM3	Projection plasma sous vide	900	$3,0 \times 10^{-7}$	1,1 - 6	O ₂	[6]
NiCoCrAlYTa sur AM3		1000	$4,6 \times 10^{-7}$	1,1 - 6	O ₂	[6]
NiCoCrAlYTa sur AM3		900	$2,5 \times 10^{-8}$	1,1 - 6	0,5 mbar d'air	[6]

Air synt. = air synthétique

B.1.3. Contraintes mécaniques

La couche d'oxyde qui se forme entre la sous-couche métallique et la barrière thermique est le lieu de développement de contraintes. Trois processus contribuent à la mise sous contrainte du TGO [143] :

- La transformation des aluminures de transition en alumine- α ,
- La croissance de l'oxyde,
- La différence de coefficient de dilatation thermique avec le substrat métallique.

En se transformant en alumine- α , les anciennes alumines de transition subissent une diminution de volume significative. Des contraintes de tension sont alors générées [143, 153] et elles peuvent provoquer la fissuration de la couche d'oxyde [141].

L'alumine- α croît par diffusion d'anions O^{2-} vers l'interface métal/oxyde et par diffusion de cations Al^{3+} vers la surface de l'oxyde. Lors d'une oxydation, l'oxyde généré et le métal consommé sont rarement de même volume. Cette différence est représentée par le rapport de Pilling-Bedworth (PBR = Pilling-Bedworth Ratio) dont l'expression est donnée par l'Equation I.5 :

$$PBR = \frac{V_{oxyde}}{V_{m\u00e9tal}} \quad \text{Equation I.5}$$

La vision la plus simpliste consiste à considérer que lorsque ce rapport est supérieur à 1, l'oxyde est placé en compression. Dans le cas contraire, l'oxyde est mis sous tension. Le PBR correspondant à la formation d'alumine sur β -NiAl est égal à 1,77 (sur γ' -Ni₃Al il vaut 1,87 et sur γ -Ni 1,94). Cette valeur associée à la formation d'un nouvel oxyde à l'interface β -NiAl/oxyde par diffusion d' O^{2-} conduit à la génération de contraintes de compression à l'intérieur de la couche d'oxyde. A 1100°C, la croissance de l'oxyde génère des contraintes de compression pouvant atteindre 200 MPa [153].

Enfin, l'oxyde se développe sur une sous-couche métallique. De part leur nature, ces deux matériaux présentent des propriétés spécifiques et notamment des coefficients de dilatation thermique différents. Alors que celui de l'alumine est égal à 8-9 ppm/°C, celui de la sous-couche est compris entre 13 et 16 ppm/°C [5]. Lors d'un refroidissement, le substrat métallique se contracte plus que l'oxyde formé à sa surface. Ceci a pour conséquence de mettre la couche d'oxyde en compression. Ces contraintes, comprises entre -3,5 et -6 GPa [154], jouent un rôle important car les systèmes barrière thermique sont soumis à de brusques variations de température en service. Les graphiques de la Figure I.12 montrent l'évolution, en fonction de la température, du coefficient de dilatation thermique de MCrAlYs et aluminures de nickel par rapport à celui d'un superalliage monocristallin. Alors que le coefficient de dilatation thermique des MCrAlYs est toujours supérieur à celui du superalliage, le coefficient de dilatation thermique des aluminures de nickel devient plus faible que celui du superalliage aux hautes températures.

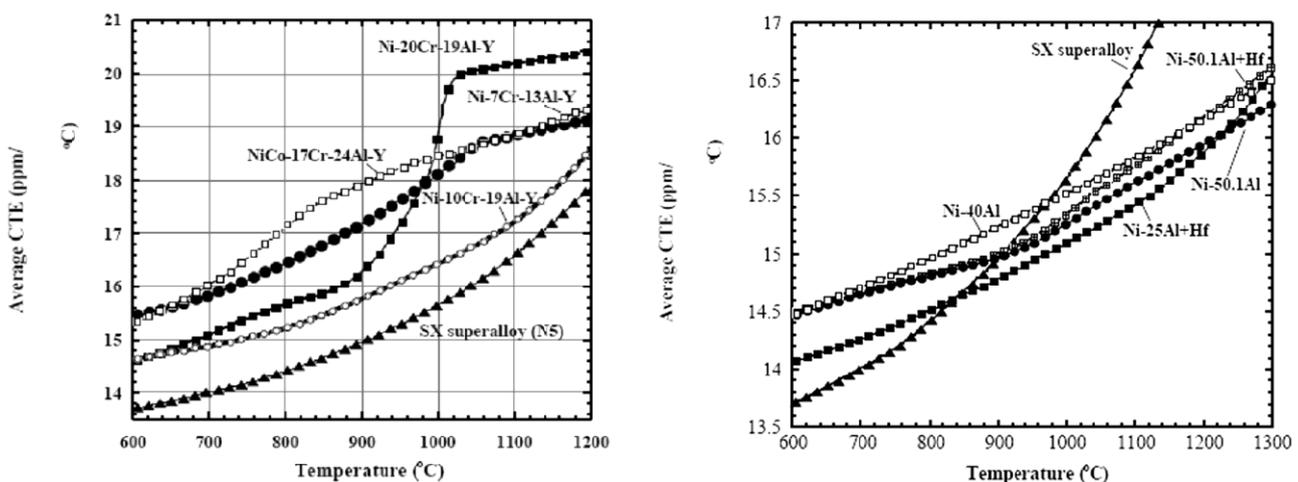


Figure I.12 : Coefficients de dilatation thermique des MCrAlYs et aluminures comparés au coefficient de dilatation d'un superalliage monocristallin [155].

En générant des contraintes de tension, la transformation des alumines de transition en alumine- α s'oppose aux contraintes de croissance et aux contraintes thermiques [156]. Les contraintes de compression sont ainsi réduites.

B.1.4. Cavités

Des cavités peuvent apparaître à l'interface métal/oxyde par diffusion et coalescence de lacunes. Pour les revêtements β -NiAl, l'oxydation de la sous-couche provoque l'appauvrissement en aluminium et par conséquent l'enrichissement en nickel de la zone externe du dépôt. Un flux d'aluminium est alors généré depuis le dépôt jusqu'à l'oxyde. Parallèlement, le nickel diffuse depuis la surface en direction du substrat, plus rapidement que l'aluminium. Du fait de la différence des vitesses de diffusion, des cavités sont créées à l'interface métal/oxyde par effet Kirkendall [157].

Il est aussi possible de considérer que dans le cas d'une croissance par diffusion de cations vers l'interface oxyde/gaz (alumines de transition), des lacunes sont injectées dans la sous-couche métallique. Lorsque le niveau de saturation de lacunes est atteint, et en présence de puits de lacunes, ces dernières coalescent et forment des cavités [145, 158].

La transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al peut également être responsable de l'apparition de cavités à l'interface métal/oxyde [159]. Cela est vrai seulement si la transformation génère une couche biphasée β -NiAl/ γ' -Ni₃Al en surface (et non une couche monophasée γ' -Ni₃Al).

Enfin, les contraintes de croissance ou thermiques présentes au sein de la couche d'oxyde peuvent conduire à la création de cavités à l'interface métal/oxyde [160] (paragraphe C.1).

Malgré la présence de telles cavités, l'oxydation peut se poursuivre au niveau de ces séparations métal/oxyde. Selon la température, la croissance de l'oxyde sera assurée par évaporation d'aluminium à travers les cavités ou par diffusion de surface d'aluminium [157].

B.1.5. Effet du soufre

Le soufre diffuse très vite comparé au nickel et à l'aluminium [158]. Il s'accumule rapidement en surface du dépôt métallique [112, 161]. Par contre, d'après Rivoaland *et al.*, l'enrichissement en aluminium de la surface force le soufre accumulé à se disperser [158]. Schmutzler *et al.* estiment que le soufre s'accumule seulement à la surface de l'alliage "nu" c'est-à-dire au niveau des cavités et des zones de séparation avec l'oxyde [162]. Cependant, une certaine concentration en soufre a également été observée à l'interface métal/oxyde en absence de cavités ou séparations [163-165]. Que ce soit en l'absence [166] ou en présence [160] de cavités à l'interface métal/oxyde, l'accumulation de soufre à la surface du métal diminue l'adhérence de la couche d'oxyde. En effet, il favorise l'écaillage de la couche d'oxyde [28, 29, 112, 151, 161, 162]. Des traitements de désulfuration ont donc été développés afin de réduire au maximum la teneur en soufre du superalliage [26, 27, 30, 31]. Cependant, l'effet bénéfique de cette désulfuration peut être masqué par l'introduction de soufre lors de l'élaboration de la sous-couche [41, 161, 167, 168].

B.1.6. Effet des éléments réactifs (Reactive Elements = RE)

L'ajout d'élément(s) réactif(s) (Y, Zr, Hf, Ce, ...), sous forme métallique ou d'oxydes, à la sous-couche ou au superalliage, améliore le comportement en oxydation du système [169-172]. Pour jouer son rôle bénéfique, l'élément réactif ajouté doit posséder une affinité pour l'oxygène plus élevée que celle de l'élément qui forme la couche protectrice [170]. Dans le cas d'une dispersion d'oxyde, ce dernier doit être

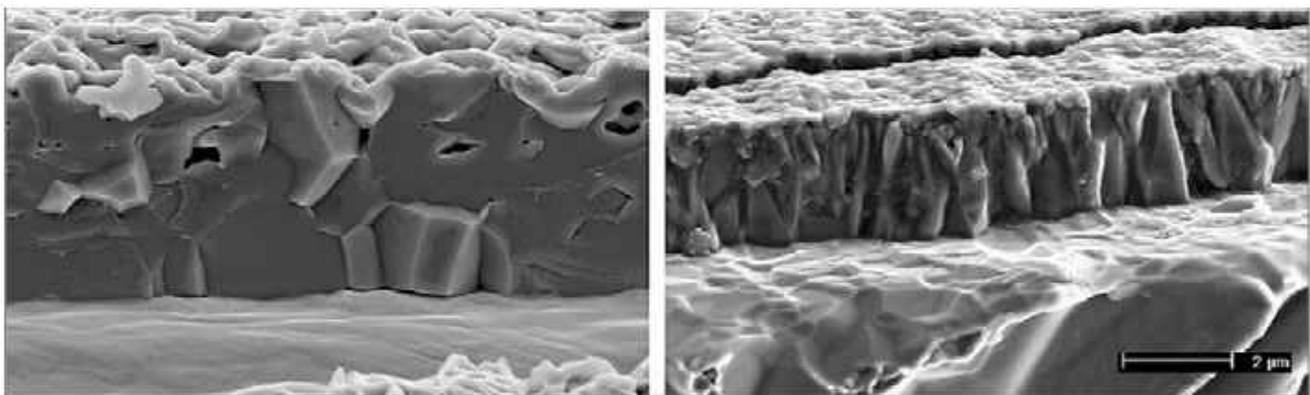
au moins aussi stable que l'oxyde protecteur [170]. L'amélioration du comportement en oxydation par l'ajout d'élément(s) réactif(s) est le résultat de plusieurs effets :

- Ils modifient le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde [170, 172],
- Ils favorisent l'oxydation sélective de l'aluminium [170, 171],
- Ils diminuent la vitesse d'oxydation [170-172],
- Ils modifient la microstructure de la couche d'oxyde [172],
- Ils suppriment la formation des cavités à l'interface oxyde/métal [170],
- Enfin ils augmentent l'adhérence de la couche d'oxyde [170-173].

L'alumine- α croît par une diffusion mixte d' Al^{3+} vers l'interface oxyde/gaz et d' O^{2-} vers l'interface métal/oxyde [145, 147]. D'après Pint [172], les éléments réactifs contenus dans la sous-couche diffusent vers la couche d'oxyde. Ils s'accumulent à l'interface métal/oxyde et dans les joints de grains de l'oxyde le long desquels ils poursuivent leur diffusion vers la surface. La force motrice de diffusion est le gradient de potentiel de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. La concentration en éléments réactifs augmente avec la poursuite de l'oxydation jusqu'à atteindre une valeur critique. Les éléments réactifs précipitent alors sous forme d'oxydes.

Le modèle de Pint est qu'une telle concentration en élément réactif au niveau des joints de grains entraîne une réduction de la diffusion de l'ion Al^{3+} [147]. La suppression de la diffusion des cations (Al^{3+} mais aussi Ni^{3+}) favorise l'oxydation sélective [174] et diminue la cinétique d'oxydation [28, 147, 172, 173, 175, 176]. Cela modifie également la microstructure de la couche d'oxyde [172, 177] (Figure I.13). Sans dopant, les grains sont équiaxes. L'ajout d'élément réactif provoque la croissance de grains colonnaires. D'après Tawancy *et al.* [84], la formation d'une couche d'oxyde à grains plus fins augmente la résistance mécanique de la couche à haute température. Selon Peng [156], la microstructure colonnaire rend difficile la déformation de la couche d'oxyde ce qui provoque une augmentation des contraintes résiduelles de compression.

Les éléments réactifs ont également pour effet de ralentir la transformation des alumines de transition en alumine- α [156, 178]. Cependant, Grabke observe que l'ajout d'yttrium ou de cérium à NiAl favorise la formation d'alumine- α [179]. En plus d'un effet sur la forme des grains, les éléments réactifs altèrent la morphologie générale de la couche d'oxyde. La transformation se faisant plus lentement, la quantité d'alumine de transition est supérieure. La fissuration de la couche d'oxyde et par conséquent la formation de "ridges" sont alors favorisées [178].



FeCrAl

FeCrAlY

Figure I.13 : Micrographies de fracture de couches d'oxydes formées sur un FeCrAl ou FeCrAlY après 14h à 1200°C [177].

Un important effet des éléments réactifs est l'augmentation de l'adhérence de la couche d'oxyde [28, 84, 162, 180-183]. Cette amélioration de l'adhérence peut être expliquée par :

- La formation de grains plus fins et par conséquent d'une couche d'oxyde plus résistante mécaniquement [84],
- La formation de précipités d'oxydes internes riches en aluminium et yttrium qui bloquent l'avancée des dislocations à l'interface métal/oxyde [182],
- La suppression des cavités à l'interface [28],
- Le piégeage du soufre dans l'alliage [162],
- L'ancrage mécanique de la couche d'oxyde dans le substrat métallique [92, 180, 181, 184].

En réduisant la diffusion des cations vers la surface de la couche d'oxyde, la formation de cavités à l'interface métal/oxyde est réduite [174]. L'explication la plus courante concernant la suppression des cavités reste cependant le piégeage du soufre par les éléments réactifs [28, 162, 185-187].

L'ancrage mécanique est obtenu par l'incorporation d'oxydes d'élément réactif dans la couche d'alumine. L'oxygène diffusant plus rapidement dans ces oxydes que dans l'alumine, la cinétique de croissance et par conséquent l'épaisseur de la couche d'oxyde sont localement augmentées. L'interface métal/oxyde devient alors irrégulière. Ces zones de plus forte épaisseur constituent des points d'accroche mécanique avec le substrat métallique et sont appelées des "pegs" [171, 175, 180] (Figure I.14). La poursuite de l'oxydation conduit à la formation d'une enveloppe d'alumine autour de ces oxydes d'éléments réactifs. Enfin, une réaction peut avoir lieu entre l'oxyde constituant le cœur du "peg" et l'alumine pour former un oxyde mixte.

Les "pegs" doivent être en quantité suffisante pour favoriser l'adhérence entre la couche d'oxyde et la sous-couche métallique [175, 184, 188-190].

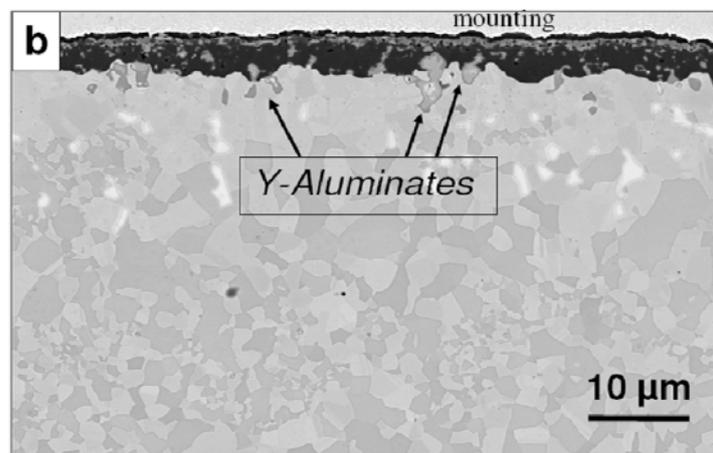


Figure I.14 : Présence d'oxydes mixtes d'aluminium et yttrium ("pegs") qui constituent un ancrage mécanique de la couche d'oxyde dans la sous-couche [183].

La concentration optimale en élément réactif à ajouter dépend de nombreux paramètres, dont la composition du revêtement. En effet, l'augmentation de la concentration en platine réduit la formation d'oxydes riches en hafnium [58]. Elle peut même être supprimée lorsque le rapport des concentrations Hf/Pt (en %at.) est inférieur à 0,02 [191]. D'après le brevet de Gleeson *et al.* [192], l'ajout de hafnium à une sous-couche γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine ne doit pas dépasser 1%at alors que le brevet de Kasule recommande une teneur inférieure ou égale à 0,4%pds dans un dépôt Ni-Pt-Al-Hf [193]. Selon Warnes *et al.* [194], ajouté avec du silicium dans un revêtement aluminure de nickel modifié platine, le hafnium ne doit pas excéder une concentration de 2%pds. D'après Pint *et al.*, la concentration optimale en hafnium dans un alliage massif est de 0,05%at [195], teneur bien inférieure à celles mentionnées précédemment

pour les sous-couches. La teneur idéale dépend donc bien de la composition du matériau au sein duquel l'élément réactif est ajouté mais elle varie également en fonction de son épaisseur [183, 196]. Pour une concentration fixe d'élément réactif, l'augmentation de l'épaisseur conduit à une quantité plus élevée. Il est alors plus juste de réfléchir en terme de réservoir en élément réactif qu'en concentration [183, 196].

La détermination du réservoir idéal en élément réactif est très importante, d'une part afin de maximiser l'effet bénéfique sur le comportement en oxydation mais aussi de manière à ne pas sur-doper le matériau [9, 196-199]. Une quantité trop élevée provoque la formation excessive d'oxydes riches en éléments réactifs. L'oxygène diffusant plus rapidement à travers ces oxydes, la cinétique d'oxydation et par conséquent l'épaisseur de la couche d'oxyde sont augmentées localement. Les contraintes générées sont alors plus importantes et l'effet bénéfique de l'élément réactif est perdu puisque l'écaillage est favorisé.

Un dernier point important sur la quantité optimale d'élément réactif à ajouter est l'effet de la température. D'après Pint *et al.* [173], plus la température est élevée, plus la diffusion est importante et plus la densité d'oxydes riches en élément réactif sera grande. Si trop d'oxydes différents de l'alumine sont formés, l'écaillage peut être favorisé.

Selon Sigler, l'yttrium réagit d'abord avec le soufre pour former des sulfures et ensuite avec le carbone, l'azote et l'oxygène alors que le hafnium, le zirconium et le titane réagissent en premier avec le carbone, l'azote et l'oxygène puis avec le soufre [200]. Cependant, les travaux de Allam *et al.* [175] démontrent un meilleur ancrage mécanique avec le hafnium plutôt qu'avec l'yttrium. La sélection d'un élément réactif par rapport à un autre n'est cependant pas nécessaire puisque le co-dopage apparaît comme étant encore plus bénéfique [188, 201, 202], (Figure I.15). Un co-dopage pourrait même permettre de réduire la quantité d'éléments réactifs ajoutée [203].

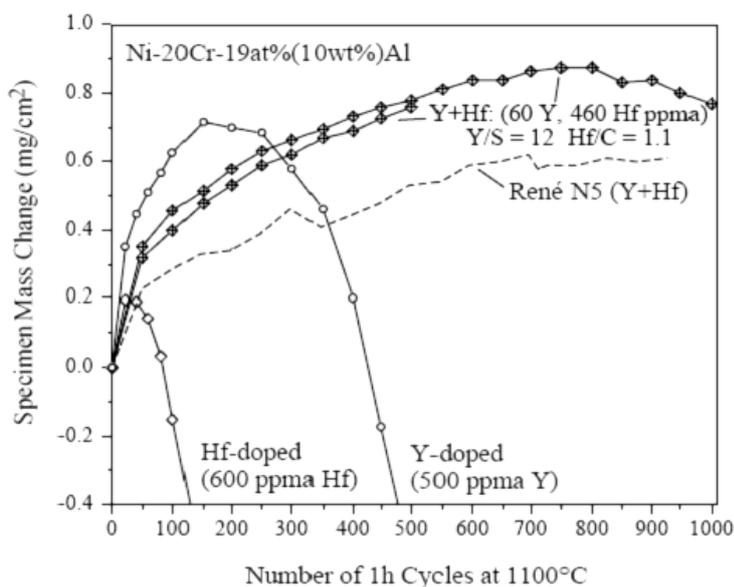


Figure I.15 : Meilleur comportement en oxydation cyclique pour un NiCrAl co-dopé par rapport à un NiCrAl avec un seul élément réactif [202].

B.1.7. Effet de la composition du superalliage et plus particulièrement effet du titane

Pour une sous-couche donnée, la résistance à l'oxydation du système dépend fortement du superalliage [42, 51, 52, 190, 204]. D'après ce qui a été mentionné précédemment, la présence d'élément(s) réactif(s), une teneur très réduite en soufre dans le superalliage ou les deux associées peuvent expliquer l'amélioration du comportement en oxydation du système. La concentration des autres éléments d'addition joue également un rôle. Dans ce paragraphe, l'intérêt sera porté sur le titane. Présent dans de nombreux

superalliages, il diffuse extrêmement rapidement depuis le superalliage vers la surface de la sous-couche [6, 51, 93].

Le titane accélère la transformation de l'alumine- θ en alumine- α [52, 178]. La couche d'alumine qui se forme en surface d'un alliage FeAl contenant du titane est dense et adhérente [205]. Ceci est expliqué par la formation d'une couche d'alumine en épitaxie sur une couche d'oxy-carbures de titane, eux-mêmes en épitaxie avec l'alliage. L'étude de Nickel *et al.* [206] et celle de Nicoll et Wahl [102] démontrent un effet bénéfique du titane sur le comportement en oxydation de MCrAlYs lorsque celui-ci est ajouté en petite quantité (0,4%pds de Ti dans NiCrAlY [206], 1%pds de Ti dans CoCrNiTaAlY [102]). En revanche, pour les fortes teneurs en titane, l'écaillage de la couche d'oxyde est favorisé [102, 206].

De nombreux auteurs attribuent au titane un effet néfaste sur le comportement en oxydation [51, 92-94, 100, 176, 204]. Plus la teneur en titane est élevée dans le superalliage, plus l'écaillage semble apparaître rapidement [204].

Pour palier à l'effet négatif du titane, du tantale a été rajouté aux dépôts NiCoCrAlY. Comme il a été précédemment expliqué, le tantale piège le titane et le carbone qui diffusent depuis le superalliage jusqu'à la couche d'oxyde [10, 71, 72, 90, 91] par la formation de carbures (Ta,Ti)C à l'intérieur du dépôt [72, 90, 91]. Le titane ne peut alors plus diffuser dans la couche d'oxyde. Le tantale réduit donc l'effet néfaste du titane [10, 90-92, 100]. Ainsi, il diminue l'influence du superalliage sur le comportement en oxydation de la sous-couche [100].

Il est tout de même bon de noter que la formation d'oxydes riches en tantale et titane dans la couche d'oxyde sur un aluminure de nickel modifié platine est responsable de la dégradation du système selon Vialas et Monceau [52].

B.2. Transformation de phase

B.2.1. Transformation martensitique

Pour des teneurs en aluminium inférieures à 37%at, la phase β -NiAl de structure B2 peut se transformer en martensite de structure $L1_0$ [207] (Figure I.16). Il s'agit d'une transformation réversible qui se produit sans diffusion. Dans la maille martensitique, les atomes d'aluminium sont placés sur les coins tandis que les atomes de nickel se positionnent au centre des faces A et B. Le centre des faces C est occupé de manière aléatoire à 50% par les atomes d'aluminium et à 50% par les atomes de nickel [207].

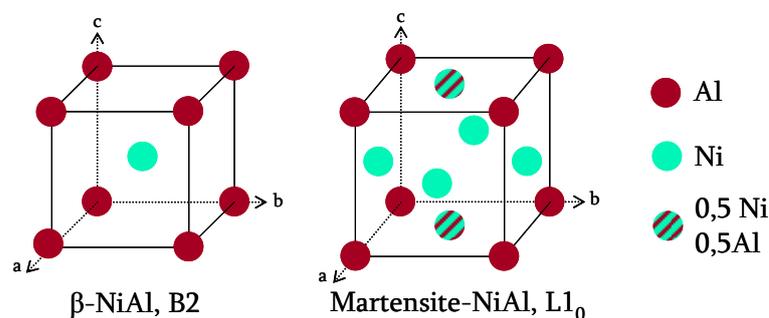


Figure I.16 : Structure cristallographique de la martensite [207].

De récentes études ont déterminé les paramètres de maille de la martensite formée dans des aluminures de nickel. Les données sont répertoriées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Paramètres de maille de la martensite.

Matériau	a (Å)	c (Å)	Référence
NiAl	3,79	3,18	[208]
(Ni,Pt)Al	3,78	3,29	
(Ni,Pt)Al	3,84	3,26	[209]

Selon Rosen et Goebel, une telle transformation se produit lors d'un refroidissement rapide à partir d'une température supérieure à 1000°C. Cependant, Chen *et al.* observent ce changement de phase pour des vitesses de refroidissement lentes, d'environ 25°C/min [209]. Lors d'un chauffage, ils détectent la transformation de la martensite en phase β autour de 600-650°C.

Cette transformation a été observée après oxydation à haute température aussi bien dans des dépôts aluminieux de nickel modifiés platine [209-211] que dans des revêtements MCrAlYs [83].

Le volume molaire de la maille β est plus important que celui de la martensite. Lors du chauffage, la transformation de la martensite en β augmentera l'expansion thermique de la couche. Inversement, elle accentuera la contraction du dépôt lors d'un refroidissement. Pour un dépôt aluminieux de nickel modifié platine, cette différence de volume est estimée égale à 2,0% +/- 0,3% ce qui correspond à une déformation linéaire de 0,7% +/- 0,1% [209, 210]. Parce qu'elle amplifie la déformation engendrée par le coefficient de dilatation thermique, cette transformation peut avoir des effets néfastes lors d'un cyclage thermique. Mais Chen *et al.* estiment surtout que son influence sur la durée de vie est fonction de la température à laquelle elle se produit [209].

B.2.2. Transformation β -NiAl \rightarrow γ' -Ni₃Al \rightarrow γ -Ni

A haute température dans des conditions oxydantes, les éléments de la sous-couche et du superalliage diffusent. L'aluminium est consommé en surface du revêtement pour former la couche d'oxyde mais il diffuse également en direction du superalliage, pauvre en aluminium. Inversement, le nickel diffuse du superalliage vers la surface où sa teneur est basse. D'après le diagramme Ni-Al de la Figure I.2 [40], la diminution de la concentration en aluminium provoque la transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al. La poursuite de l'enrichissement en nickel et de l'appauvrissement en aluminium conduit finalement à la transformation de la phase γ' -Ni₃Al en γ -Ni. Les schémas des mailles cristallographiques de ces trois phases sont présentés à la Figure I.17.

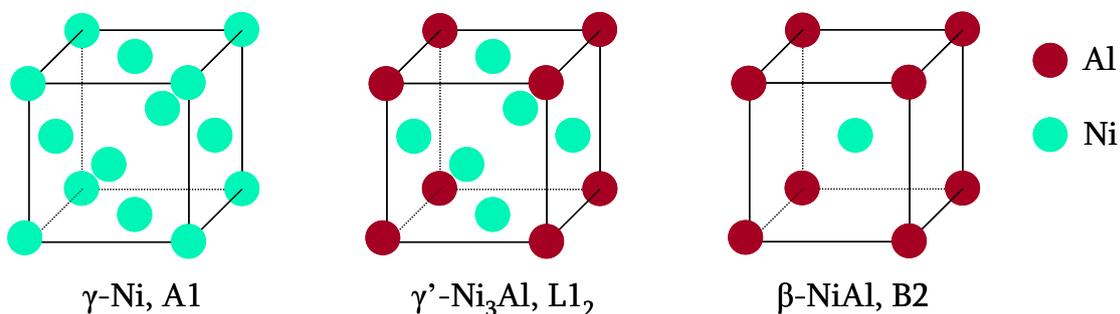


Figure I.17 : Structures cristallographiques des phases β -NiAl, γ' -Ni₃Al et γ -Ni.

En effet, les dépôts aluminieux de nickel deviennent progressivement biphasés β -NiAl et γ' -Ni₃Al puis biphasés γ' -Ni₃Al et γ -Ni [212]. La phase γ' -Ni₃Al apparaît d'abord aux joints de grains de la phase β -NiAl, chemins rapides de diffusion [121, 164, 210, 211]. L'enrichissement important en nickel dans la zone d'interdiffusion provoque également la disparition de la phase β -NiAl qui se transforme en γ' -Ni₃Al [208, 210, 211]. Lorsque ces transformations sont le résultat d'une diminution de la teneur en aluminium de la sous-couche, elles sont néfastes au maintien de la croissance d'une couche d'alumine pure. Elles peuvent

également favoriser la dégradation du système par des variations de volume importantes. En effet, Tolpygo et Clarke estiment que le passage de la phase β -NiAl en γ '-Ni₃Al par perte d'aluminium conduit à une réduction de volume de l'ordre de 37% [213]. Leur raisonnement ne prend cependant pas en compte la stœchiométrie de la phase γ '-Ni₃Al. Considérant maintenant l'exacte composition de cette phase, Vialas et Monceau trouvent une réduction de volume de l'ordre de 16% lorsque la transformation est provoquée par l'appauvrissement en aluminium. Dans le cas d'un enrichissement en nickel, ces mêmes auteurs déterminent une augmentation de volume de 20% [159].

Dans les MCrAlYs, d'après le diagramme Ni-Cr-Al établi par Taylor et Floyd [89] de la Figure I.4, l'appauvrissement en aluminium de la phase β -NiAl peut conduire directement à la phase γ -Ni, pour certaines concentrations en chrome. La perte d'aluminium par oxydation et interdiffusion avec le superalliage provoque en effet l'apparition de la phase γ -Ni en surface, sans la formation de la phase γ '-Ni₃Al [51, 80, 82]. Même en présence de tantale, connu pour stabiliser la phase γ '-Ni₃Al, l'appauvrissement en aluminium à la surface du revêtement conduit à une couche monophasée γ -Ni [99]. De plus, la stabilité des phases dépend du domaine de température [89].

B.2.3. Barrière de diffusion

Afin de réduire la perte d'aluminium par diffusion depuis la sous-couche vers le superalliage mais aussi afin d'empêcher la remontée d'éléments réfractaires du superalliage vers la couche d'oxyde, des barrières de diffusion ont été développées. Une couche est alors déposée sur le superalliage avant élaboration de la sous-couche. Il peut s'agir d'un dépôt à base de rhénium [214], de nickel et tungstène [215, 216] ou d'une couche d'alumine- α [217, 218].

B.3. Modifications de la barrière thermique

Malgré la grande stabilité de la barrière thermique, la phase tétragonale métastable t' de la zircone yttrée se décompose suite à une oxydation isotherme ou cyclique à haute température [105, 219, 220]. Un frittage du dépôt colonnaire se produit également après une exposition prolongée à haute température [219].

C. Modes de dégradation

Afin d'augmenter la durée de vie des systèmes barrière thermique, la composition et microstructure des sous-couches d'adhérence sont en constante évolution dans le but de retarder la perte de la protection thermique par écaillage de la barrière thermique. La fissuration peut s'initier à l'interface revêtement/TGO, à l'interface TGO/barrière thermique ou encore au sein du TGO. Mais la dégradation du système ne se produit pas directement après la naissance de la première fissure. L'écaillage de la barrière thermique nécessite d'abord la création de fissures et leur propagation. Et c'est finalement la coalescence de ces fissures pour former une large séparation qui conduira à la perte de la protection thermique [5]. La croissance de la couche d'oxyde et son évolution entre la sous-couche métallique et la barrière thermique constitue par conséquent un point clé de la durée de vie d'un système barrière thermique.

C.1. Dégradation de la couche d'oxyde en compression

Les contraintes de compression générées dans la couche d'oxyde du fait de sa croissance et des conditions de cyclage thermique peuvent être accommodées de trois manières [33] (Figure I.18) :

- Par fissuration de la couche d'oxyde,
- Par cloquage c'est-à-dire séparation à l'interface métal/oxyde,
- Par déformation plastique du substrat et de l'oxyde.

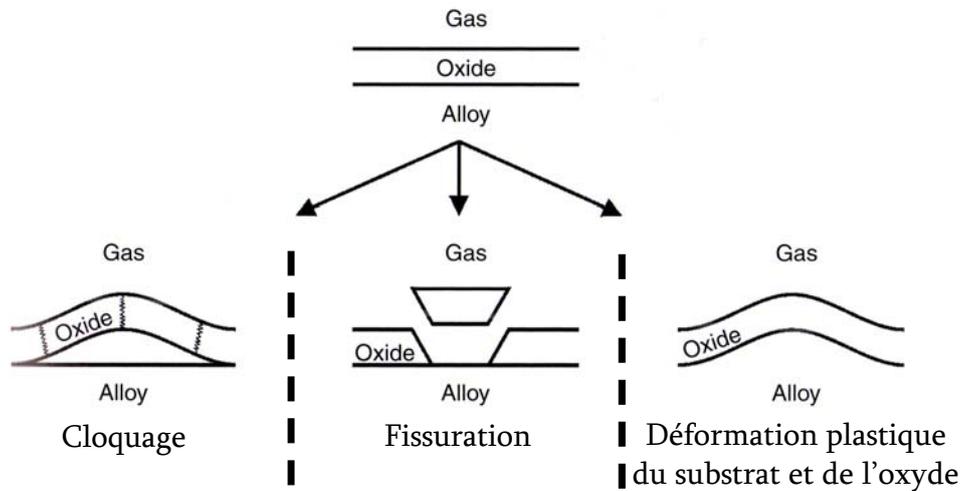


Figure I.18 : Accommodations possibles des contraintes de compression dans la couche d'oxyde d'après [33].

Que ce soit par cloquage, fissuration ou déformation plastique du revêtement et de l'oxyde, l'accommodation des contraintes de la couche d'oxyde aura des conséquences sur l'évolution du système barrière thermique.

C.2. Dégradation des systèmes BT

C.2.1. Dégradation des systèmes BT avec une sous-couche aluminure de nickel modifié platine

C.2.1.a. Rumpling

Le rumpling correspond à la déformation plastique de la sous-couche. Cela se traduit par des ondulations de la surface du revêtement et du TGO (Figure I.19). Les irrégularités de la surface altèrent la morphologie colonnaire de la barrière thermique et induisent des contraintes au sein de la zircone yttrée [121, 213, 221]. Lorsque ces contraintes deviennent trop importantes, des fissures horizontales sont créées à la base des colonnes. En se propageant, elles sont responsables de la dégradation du système.

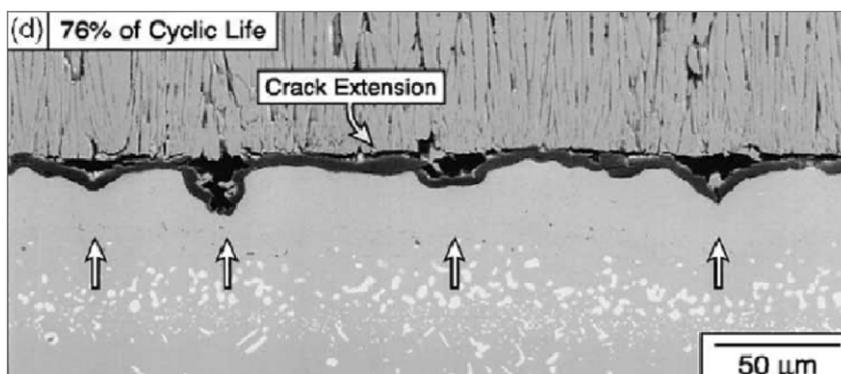


Figure I.19 : Rumpling développé lors du cyclage thermique d'un système barrière thermique avec une sous-couche aluminure de nickel modifié platine [121].

Une fois détachée de la barrière thermique, la surface de la sous-couche est libre de se déformer. En effet, la barrière thermique limite le développement des ondulations [13, 222-224] (Figure I.20).

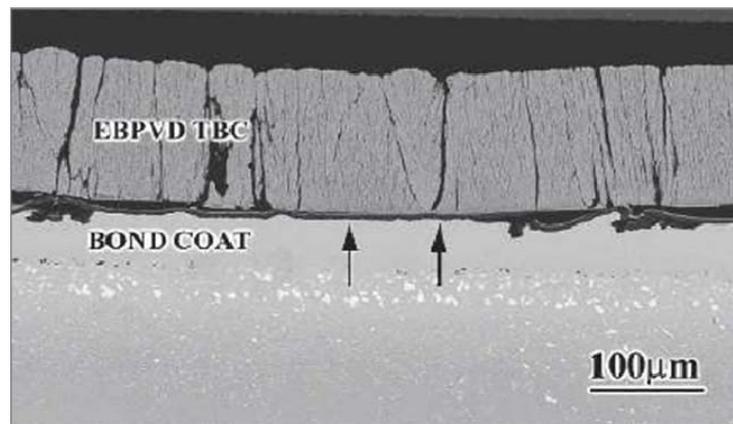


Figure I.20 : La présence de la barrière thermique empêche la sous-couche de se déformer. Une fois séparées, les ondulations se développent [13].

D'abord identifié pour des sous-couches MCrAlYs [9, 225], le rumpling est très souvent observé dans le cas de systèmes barrière thermique composés d'une sous-couche aluminure de nickel modifié platine. Bien qu'il permette de réduire les contraintes à l'intérieur de la couche d'oxyde [222, 223], le rumpling est le mécanisme principal de dégradation d'un système barrière thermique composé d'une sous-couche aluminure de nickel modifié platine [13, 121, 213, 221, 226, 227].

Les causes du rumpling sont multiples et interviennent simultanément :

- La différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche d'oxyde et la sous-couche [5, 223],
- La différence de coefficient de dilatation thermique entre la sous-couche et le superalliage [155, 223],
- La croissance latérale de la couche d'oxyde [5, 139, 211],
- La transformation martensitique [209],
- La réduction de volume associée à la transformation β -NiAl en γ' -Ni₃Al [213].

Cependant, la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ ne conduit pas nécessairement au rumpling et peut engendrer une augmentation de volume [159]. Elle se produit également soit de manière localisée, soit uniformément [159]. Lorsque cette transformation est localisée et se fait par réduction de volume, elle peut favoriser ou initier le rumpling [213, 228] mais elle peut aussi générer des cavités à l'interface sous-couche/oxyde [159]. Dans le cas où le front de transformation se déplace parallèlement à l'interface sous-couche/TGO, la modification de volume est homogène et aucune déformation n'est observée [159].

Le rumpling est accentué pour une température élevée, un cycle court et lorsque le nombre de cycles augmente [229].

C.2.1.b. Améliorations possibles pour augmenter la durée de vie

Mumm *et al.* proposent deux directions à suivre afin de supprimer le rumpling [121]. La première est la réduction de la taille des imperfections, la deuxième est la modification de la composition de la sous-couche de manière à réduire la croissance latérale de l'oxyde.

Selon Tolpygo et Clarke, le rumpling ne nécessite pas d'irrégularités de la surface afin de se développer [230]. Cependant, de nombreuses études montrent que le rumpling est initié par les

irrégularités de l'interface sous-couche/barrière thermique, comme les "ridges" [165, 231] ou les zones concaves [13, 121]. En aplanissant la surface avant le dépôt de la barrière thermique, la durée de vie des systèmes est prolongée [13, 224, 231].

Puisque les éléments réactifs stoppent la diffusion des cations Al^{3+} vers l'interface oxyde/gaz, la croissance latérale de l'oxyde est empêchée et le rumpling est supprimé [174]. Une étude de Tolpygo *et al.* démontre que le hafnium contenu dans le superalliage est capable d'empêcher le développement des ondulations [232].

C.2.2. Dégradation des systèmes BT avec une sous-couche MCrAl(RE)

C.2.2.a. "Pegs" et défauts de la barrière thermique

Une sous-couche MCrAl(RE) contient un élément réactif en teneur plus ou moins élevée. La présence de cet élément au sein du revêtement est un point clé pour favoriser l'adhérence de la couche d'oxyde et prolonger la durée de vie du système barrière thermique (paragraphe B.1.6). Cependant, il est important de trouver la juste concentration en élément réactif de manière à optimiser son bénéfice sur la résistance à l'oxydation mais aussi pour éviter toute dégradation prématurée. Bien qu'il ait été déclaré pendant de nombreuses années que la formation de "pegs" améliore l'adhérence de l'oxyde par ancrage mécanique, elle génère :

- La déformation de l'interface sous-couche/oxyde,
- L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde,
- La formation d'une couche d'alumine et d'oxydes mixtes.

La forte épaisseur du TGO au niveau des "pegs" accentue les contraintes de compression. La formation d'oxydes mixtes, par réaction entre l'alumine et l'oxyde initial riche en élément réactif est également source de contraintes de compression [87]. Une densité trop importante de "pegs" est par conséquent synonyme d'une durée de vie réduite [9, 196-199, 228]. Selon Gell *et al.* [231], les "pegs" sont des imperfections au niveau desquelles la dégradation s'initie.

Tout comme pour les aluminures de nickel modifiés platine, des défauts dans la barrière thermique sont susceptibles de se former dans les zones concaves de la surface. Sites préférentiels de fissuration, ils accélèrent la dégradation du système composé d'un revêtement MCrAlY.

C.2.2.b. Améliorations possibles pour augmenter la durée de vie

Afin de prolonger la durée de vie d'un système barrière thermique avec une sous-couche MCrAlY, il est important de limiter la densité de "pegs" ainsi que le nombre de défauts créés dans la barrière thermique [228]. La réduction de la rugosité de la sous-couche avant le dépôt de la barrière thermique contribue à l'augmentation de la durée de vie [92, 190]. D'une part, une surface plane limite les défauts au sein de la barrière thermique [13]. D'autre part, elle réduit le nombre de "pegs" [233, 234]. En effet, les régions à forte concavité forment une couche d'oxyde très riche en oxydes mixtes alors qu'une zone convexe présentera une faible quantité d'oxydes riches en éléments réactifs [233]. Cela provient du "réservoir" en yttrium qui est plus faible pour une surface convexe par rapport à une surface concave. Sur une surface plane, la couche d'oxyde croît de manière uniforme avec des oxydes d'éléments réactifs répartis de manière homogène.

C.2.3. Préoxydation

En plus de travailler sur la préparation de surface de la sous-couche et la teneur en élément réactif, de nombreuses études portent sur la réalisation d'une étape de préoxydation avant le dépôt de la barrière thermique. En contrôlant les paramètres tels que la température, la pression partielle d'oxygène et la préparation de surface, il est possible de former une couche d'oxyde de nature déterminée pour améliorer le comportement en oxydation du système.

La formation d'une couche d'alumine- α avant le dépôt de la barrière thermique s'est en effet révélée efficace en terme d'amélioration de la durée de vie du système [227, 235]. Pour éviter la formation d'oxydes transitoires et former l'alumine- α dès 900°C, l'étude de Monceau *et al.* [6] démontre la nécessité d'utiliser une pression partielle d'oxygène réduite combinée à un état de surface sablé pour une sous-couche aluminure de nickel modifié platine ou tribofini pour une sous-couche NiCoCrAlYTa. D'autres estiment qu'une pression partielle d'oxygène de valeur intermédiaire serait plus efficace qu'une préoxydation sous vide [198, 236-238]. Enfin, la formation d'alumine- θ plutôt que α pendant la préoxydation pourrait être préférée puisqu'elle permettrait l'obtention après transformation d'une alumine- α à gros grains et part conséquent à croissance plus lente [188, 189].

D. Effet du Pt

D.1. Phases présentes dans la sous-couche et interdiffusion

Il a été récemment démontré que le platine diminue l'activité de l'aluminium [50]. En effet, un dépôt de platine entraîne une importante "remontée" de l'aluminium qui diffuse depuis le cœur de l'alliage jusqu'à la surface riche en platine [50]. Cela a été confirmé par des mesures thermodynamiques par Copland dans γ' -Ni₃Al [239] et de façon moindre dans β -NiAl [240].

La présence d'une couche de platine à la surface du superalliage avant aluminisation augmente également la quantité d'aluminium incorporé ainsi que sa diffusion [36, 47, 49, 241]. Ceci peut être expliqué par l'effet du platine sur l'activité de l'aluminium [242]. Il a aussi été montré que le platine augmente la diffusion de l'aluminium dans phase β -NiAl ce qui peut favoriser la formation de l'alumine sur un revêtement β -(Ni,Pt)Al [243].

Par ailleurs, le platine a deux effets sur la phase martensitique. Lorsqu'il est présent en quantité importante, le platine élargit le domaine de température sur lequel la transformation β -NiAl en martensite se produit. De plus, il réduit l'expansion du matériau engendrée par cette transformation lors du chauffage [244].

Selon Jackson et Rairden, un dépôt de platine réalisé avant aluminisation réduit la teneur voire même élimine les éléments réfractaires dans la région externe du dépôt final [241]. La réduction de l'interdiffusion avec le superalliage est également observée sur un revêtement aluminure de nickel modifié platine par rapport à un dépôt aluminure non modifié [51]. Mais selon Chen *et al.* le platine n'empêche pas l'interdiffusion avec le revêtement [212]. Haynes *et al.* confirment cela en affirmant que le platine n'a pas d'effet sur la vitesse de diffusion des éléments réfractaires et qu'il n'empêche pas l'incorporation d'éléments réfractaires le long des joints de grains [29].

D.2. TGO

Le principal effet du platine est l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde [29, 50, 151, 176]. Diverses explications sont proposées pour justifier cela :

- la diminution de l'effet néfaste du soufre [29, 151, 176],
- la suppression ou réduction des cavités interfaciales [29, 151, 176],
- le ralentissement de la transformation de l'alumine- θ en alumine- α qui permettrait une meilleure accommodation des contraintes engendrées par cette transformation [52, 151],
- la modification des contraintes à l'intérieur de la couche d'oxyde [245],
- la réduction du coefficient de dilatation thermique aux hautes températures [155].

Gleeson *et al.* ajoutent que le platine favorise la formation d'alumine et le justifient en partie par une diminution de la perméabilité de l'oxygène dans l'alliage [50]. Haynes *et al.* observent l'accélération de la formation d'alumine après écaillage et une diminution/suppression de la formation d'oxydes riches en tantale en présence de platine [29].

L'ajout de platine à un alliage CoCrAl entraîne une légère diminution de la vitesse d'oxydation en isotherme [103]. Dans un système barrière thermique, le dépôt de platine à la surface d'une sous-couche MCrAlY supprime la formation d'oxydes transitoires [13]. Mais un système barrière thermique avec une sous-couche MCrAlY modifié platine présente toujours, après plus de 1000h à 1000°C, une certaine quantité d'alumines de transition [12]. Cela va dans le sens des travaux de Cadoret *et al.* qui montrent que le platine ralentit la transformation l'alumine- θ en alumine- α et augmente la cinétique d'oxydation pendant l'oxydation transitoire [151].

D.3. Sur la DDV des systèmes barrière thermique

D'une manière générale, le platine améliore le comportement en oxydation et par conséquent augmente la durée de vie même s'il n'empêche pas la déformation de surface de la sous-couche [29]. Cela est valable aussi bien pour des systèmes barrière thermique avec une sous-couche aluminure de nickel [9, 11, 45-47] qu'avec une sous-couche MCrAlY [7-14].

Chapitre II : Matériaux et Techniques

Divers systèmes, avec ou sans barrière thermique, sont étudiés. Trois superalliages sont utilisés et revêtus par différentes sous-couches : aluminiure de nickel modifié platine, NiCoCrAlYTa et NiCoCrAlYTa modifié platine. La barrière thermique est déposée par EB-PVD. Ces matériaux sont présentés rapidement dans cette partie. Le comportement en oxydation de ces systèmes est testé de manière isotherme et cyclique. Des caractérisations microstructurales sont effectuées après élaboration et après essai. Les appareils utilisés pour la réalisation des essais d'oxydation et pour la caractérisation sont également décrits.

A. Matériaux

A.1. Superalliage

Trois superalliages monocristallins sont revêtus d'une sous-couche d'adhérence :

- L'AM3, superalliage de première génération,
- Le CMSX-4, superalliage de deuxième génération,
- Le MC-NG, superalliage de troisième génération.

Leurs compositions sont données dans le Tableau II.1 en pourcentage massique et atomique. Seule la teneur en soufre des superalliages AM3 et CMSX-4 ainsi que la teneur en hafnium du CMSX-4, mesurées par Shiva Technologies Europe, sont données en ppm massique.

Notons que le CMSX-4 comporte du hafnium et du rhénium, comme le MC-NG qui est également composé de ruthénium. Aucun de ces trois éléments n'est présent dans l'AM3.

Tableau II.1 : Composition des superalliages à base de nickel en pourcentage massique et atomique.

***Teneur exprimée en ppm massique.**

		<i>Ni</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Ta</i>	<i>Ti</i>	<i>Mo</i>	<i>W</i>	<i>Re</i>	<i>Ru</i>	<i>Hf</i>	<i>S</i>
<i>AM3</i>	%pds	Bal.	6,0	8,0	6,0	4,0	2,0	2,0	5,0	-	-	-	0,28*
	%at	Bal.	12,85	8,89	5,88	1,28	2,41	1,2	1,57	-	-	-	-
<i>CMSX-4</i>	%pds	Bal.	5,6	6,5	9,6	6,5	1,0	0,6	6,4	3,0	-	0,67*	1,4*
	%at	Bal.	12,62	7,60	9,91	2,18	1,27	0,38	2,12	0,98	-	-	-
<i>MC-NG</i>	%pds	Bal.	6,0	4,0	-	5,0	0,5	1,0	5,0	4,0	4,0	0,1	-
	%at	Bal.	13,60	4,70	-	1,69	0,64	0,64	1,66	1,31	2,42	0,03	-

A.2. Sous-couches d'adhérence

Trois types de revêtements alumino-formeurs sont étudiés en tant que sous-couche : un aluminiure de nickel modifié platine (Ni,Pt)Al, un NiCoCrAlYTa et un NiCoCrAlYTa modifié platine.

L'élaboration de la sous-couche aluminiure de nickel modifié platine comprend un dépôt électrolytique de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion et enfin d'une aluminisation selon le procédé APVS (Aluminisation Phase Vapeur Snecma).

Deux techniques sont utilisées pour l'obtention des revêtements NiCoCrAlYTa : la projection plasma sous vide et le codépôt électrolytique. Les dépôts par projection plasma sous vide ont été faits soit à

Snecma Services (maintenant Snecma, France) soit au LERMPS (Sévenans, France) à partir d'une poudre AMDRY 997 de composition massique : Ni-23Co-20Cr-8,5Al-4Ta-0,6Y (en atomique Ni-20,9Co-20,9Cr-16,9Al-1,2Ta-0,4Y). Praxair ST (Oldmixon, Angleterre) réalise les revêtements NiCoCrAlYT_a par codépôt électrolytique. L'addition de platine à la sous-couche MCrAlY est faite par pulvérisation cathodique au National High Temperature Surface Engineering Centre de Cranfield University (Angleterre) sous la direction du professeur J.R. Nicholls ou bien par dépôt électrolytique à Praxair ST (Indianapolis, USA).

Plus de détails sur l'élaboration de ces sous-couches ainsi que sur leur composition et leur microstructure seront donnés dans les chapitres suivants.

A.3. Barrière thermique

La barrière thermique, en zircone stabilisée à l'yttrine, est déposée par EB-PVD soit au Ceramic Coating Center (CCC, France), à Cranfield University (Angleterre) ou chez Praxair ST (Indianapolis, USA).

B. Techniques

Des essais sont entrepris afin d'étudier le comportement en oxydation isotherme et cyclique des systèmes avec et sans barrière thermique. A la fin de chaque test, les échantillons sont analysés à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation.

B.1. Essais d'oxydation

B.1.1. Thermogravimétrie isotherme et cyclique

La thermogravimétrie permet de suivre de manière continue l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un programme thermique sous atmosphère contrôlée. Des essais sous vide primaire peuvent également être réalisés. Il est ainsi possible de déterminer la cinétique d'oxydation d'un échantillon placé dans un environnement oxydant. Lorsqu'il y a écaillage, de la couche d'oxyde ou de la barrière thermique, la perte de masse peut également être détectée. Deux thermobalances sont utilisées pour la détermination de la cinétique d'oxydation et/ou de l'écaillage. L'une est une thermobalance commerciale Setaram TAG24s, la seconde a été développée au laboratoire : il s'agit de la thermobalance CTGA (Cyclic Thermogravimetry Analysis) [246].

La thermobalance SETARAM TAG24s (Figure II.1) est composée de deux fours identiques et symétriques, chacun disposant d'une suspension et d'un crochet en platine pour le maintien des échantillons. Dans le premier four est placé un contre-échantillon inerte en alumine, dans le second four se trouve le matériau à étudier. La thermobalance mesure l'évolution de la masse de l'échantillon à étudier en enregistrant la différence de masse entre ce dernier et le contre-échantillon au cours du traitement thermique. Grâce à la symétrie des deux fours, les perturbations liées à la convection, la poussée d'Archimède et l'évaporation de platine des suspensions sont compensées et une précision de l'ordre de 1µg est obtenue.

La thermobalance CTGA (Figure II.2) diffère de la thermobalance Setaram TAG24s sur deux points. Premièrement, le chauffage est assuré par des lampes halogènes et non par une résistance en graphite comme pour la Setaram TAG24s. Ceci permet d'atteindre des vitesses de montée et descente en température plus élevées. Deuxièmement, un seul four compose la thermobalance. Il est divisé en cinq zones de manière à tester simultanément cinq échantillons. Les gradients thermiques inhérents au four à

lampes ainsi que l'absence de fours symétriques diminuent la précision de la mesure de masse qui est de l'ordre de quelques microgrammes.

Lors d'un essai, le chauffage jusqu'à la température désirée s'effectue toujours selon la même vitesse et sous l'atmosphère qui sera utilisée à haute température, en général un flux d'air synthétique. Bien qu'il soit impossible d'empêcher l'oxydation lors de la montée en température, le signal de masse durant le chauffage n'est pas exploité. En effet, de faibles écarts de température sont enregistrés entre les deux fours symétriques pendant le chauffage et engendrent d'importantes variations du signal de masse. Ces variations disparaissent une fois le palier haute température atteint. Par contre, les masses à température ambiante avant et après oxydation sont notées.

Les thermobalances TAG24s sont utilisées pour réaliser à la fois des essais d'oxydation isotherme et cyclique. La thermobalance CTGA est uniquement employée pour effectuer des essais de cyclage thermique en environnement oxydant.

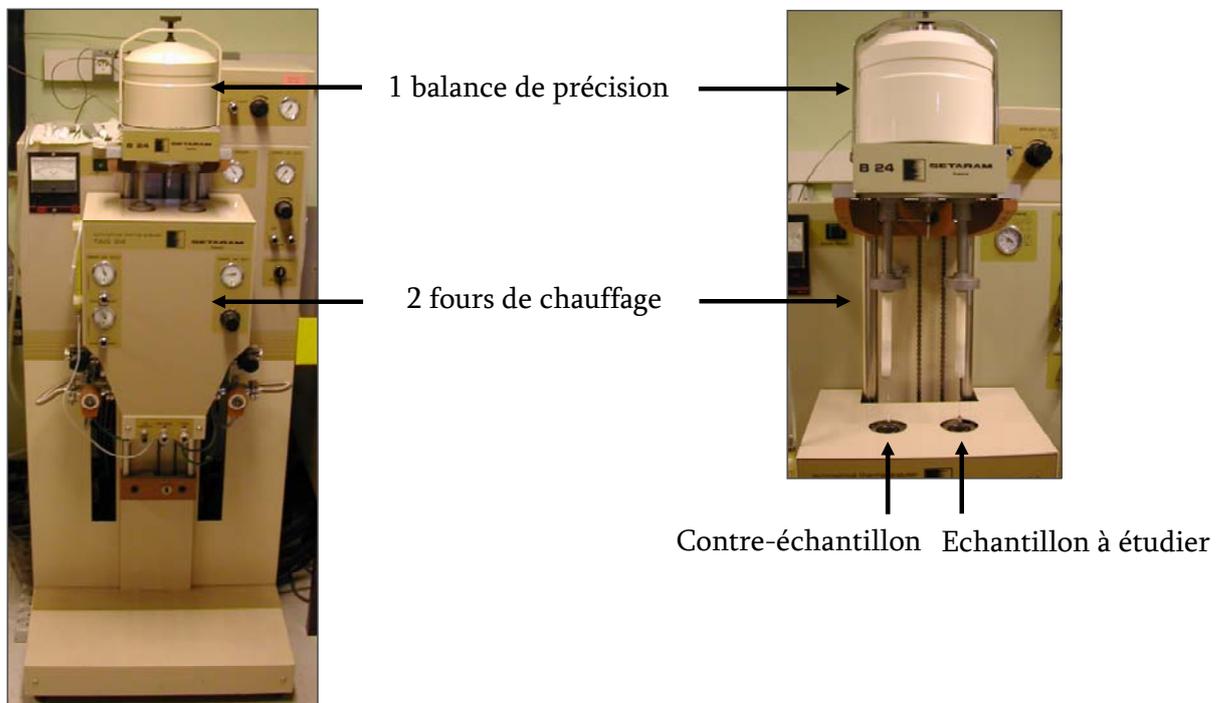


Figure II.1 : Thermobalance Setaram TAG24s.

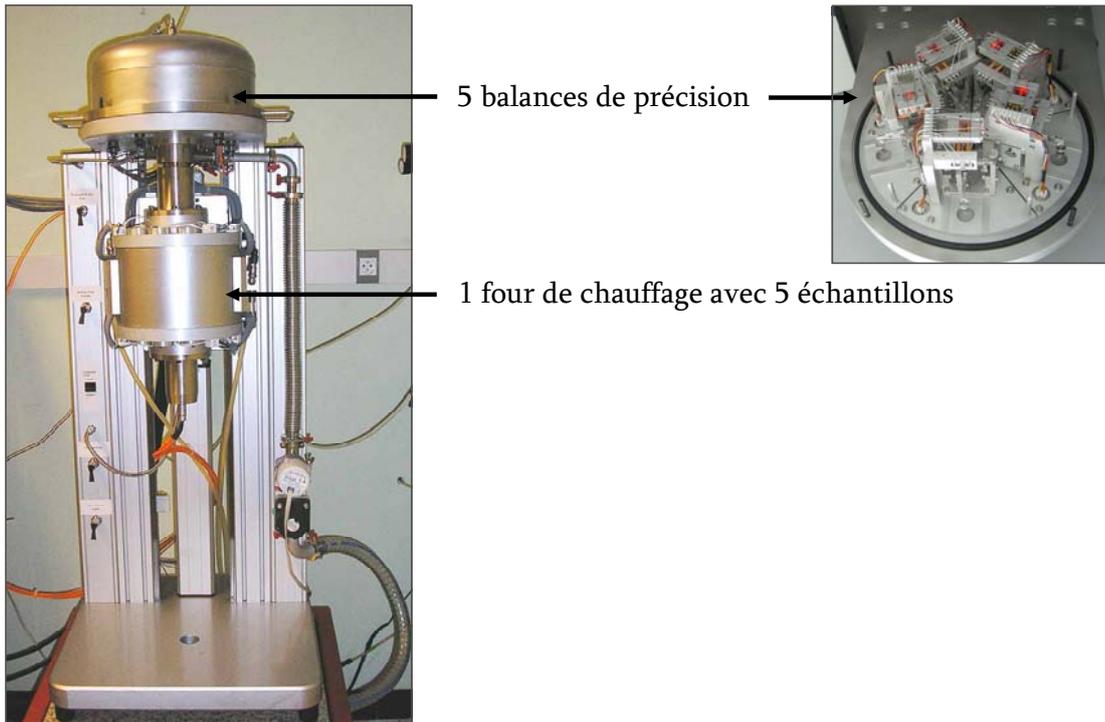


Figure II.2 : Thermobalance CTGA.

B.1.2. Oxydation sans suivi de la masse

Lorsque l'enregistrement de la masse au cours de l'oxydation n'est pas nécessaire, un four à moufle Carbolite CWF 1300 est utilisé. Ce four fonctionne sous air laboratoire.

B.1.3. Cyclage thermique

Un banc de cyclage thermique appelé GBOC, "Grand Banc d'Oxydation Cyclique", est utilisé pour des essais de durée de vie (Figure II.3). De manière à cycliser un grand nombre d'échantillons, plusieurs plateaux sont disposés sur une tige centrale, elle-même montée sur un actionneur linéaire électrique (à vis trapézoïdale) afin de commander l'entrée des échantillons dans le four et leur sortie. Les échantillons percés peuvent être suspendus aux plateaux grâce à un fil de platine. Pour les autres, des portes-échantillons en brique réfractaire sont façonnés et adaptés à la géométrie et taille des échantillons (Figure II.3). La température du four est fixée à 1100°C. A la sortie du four, les échantillons subissent un refroidissement forcé à l'air comprimé.

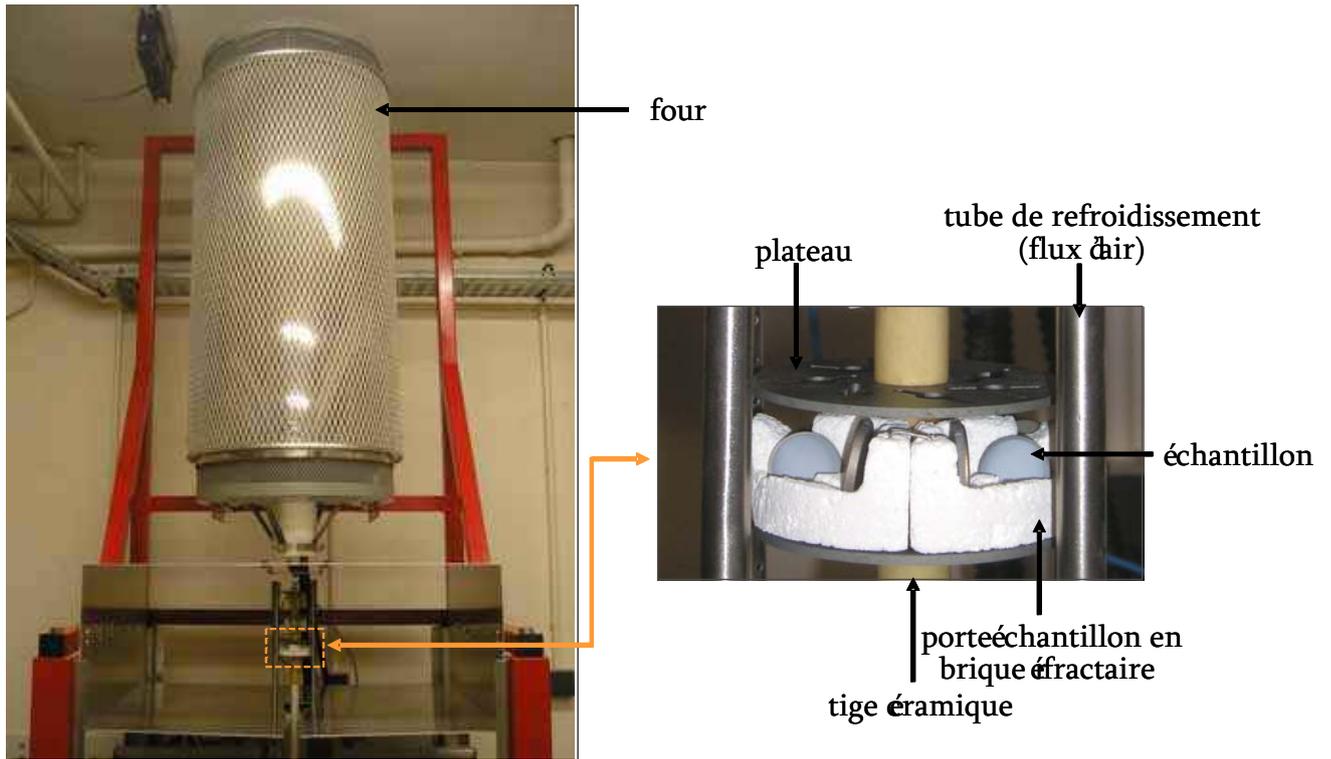


Figure II.3 : Four de cyclage thermique GBOC.

B.2. Techniques de caractérisation

B.2.1. Diffraction des rayons X

L'identification des phases présentes dans la sous-couche et des oxydes formés est réalisée par diffraction des rayons X. L'appareil est un SEIFERT 3000TT utilisant une anticathode en cuivre ($K\alpha_1$: $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$; $K\alpha_2$: $\lambda=1,54439 \text{ \AA}$) pour la génération des rayons X. Les analyses des sous-couches sont effectuées en mode θ - θ entre 20 et 120° (en 2θ) avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps par pas de $3s$. Pour l'étude de la couche d'oxyde, l'acquisition est faite en mode rasant entre 20 et 120° (en 2θ) avec un pas de $0,04^\circ$, un temps par pas de $6s$ et un angle d'incidence égal à 4° .

L'indexation des diagrammes de diffraction se fait à l'aide du logiciel 'Carine Crystallography' [247], après vérifications cristallographiques et ajustement des paramètres de mailles pour certaines phases dont les paramètres varient avec la composition.

Tableau II.2 : Groupe d'espace, système cristallin et paramètres de maille des phases et oxydes utilisés pour l'indexation des diffractogrammes.

Phase/Oxyde	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètres de maille (Å)			Remarques
			a	b	c	
γ -Ni	$Fm\bar{3}m$	Cubique	3,524	-	-	
γ' -Ni ₃ Al	$Pm\bar{3}m$	Cubique	3,566	-	-	
β -NiAl	$Pm\bar{3}m$	Cubique	2,886	-	-	
Martensite-NiAl	$P4/mmm$	Tétragonal	3,793	-	3,184	[208]
σ -NiCoCr	$P4_2/mnm$	Tétragonal	8,797	-	4,558	d'après CrFe
Ni ₅ Y	$P6/mmm$	Hexagonal	4,883	-	3,967	
TaC	$Fm\bar{3}m$	Cubique	4,441	-	-	
Al ₂ O ₃ - α	$R\bar{3}c \{H\}$	Hexagonal	4,758	-	12,990	
Al ₂ O ₃ - θ	$C2/m$	Monoclinique	11,795	2,910	5,621	$\beta = 103,79^\circ$
Al ₂ O ₃ - γ	$Fm\bar{3}m$	Cubique	3,950	-	-	
Y ₂ O ₃	$I2_13$	Cubique	10,600	-	-	
YAlO ₃ (YAP)	$Pnma$	Orthorhombique	5,330	7,375	5,180	
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	$Ia3d$	Cubique	12,006	-	-	
TiO ₂	$P4_2/mnm$	Tétragonal	4,594	-	2,958	rutile
(Ta,Ti)O ₄	$P4_2/mnm$	Tétragonal	4,645	-	3,020	
NiO	$Fm\bar{3}m$	Cubique	4,170	-	-	
NiAl ₂ O ₄	$Fd3m$	Cubique	8,053	-	-	spinnelle
Cr ₂ O ₃	$R\bar{3}c \{H\}$	Hexagonal	4,961	-	13,599	

B.2.2. Spectroscopie Raman, Fluorescence

L'effet Raman est issu de l'interaction entre les photons d'une source lumineuse monochromatique et un matériau. Sous l'action de ce rayonnement, certaines molécules passent d'un niveau électronique fondamental, E_0 , à un niveau d'énergie transitoire E_1 , avec $E_1 > E_0$. Suite à l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu_0$, trois types de désexcitation sont possibles (Figure II.4) :

- Un retour au niveau initial, par diffusion d'un photon $h\nu_0$. Il n'y a pas d'échange d'énergie entre le faisceau incident et la molécule. Cette diffusion élastique s'appelle diffusion Rayleigh.
- Un retour à un niveau d'énergie supérieur au niveau initial, par diffusion inélastique. Un photon d'énergie $h\nu_1 < h\nu_0$ est alors relâché. C'est la diffusion Raman Stokes.
- Un retour à un niveau d'énergie inférieur au niveau initial par émission d'un photon $h\nu_2 > h\nu_0$. C'est le cas de la diffusion Raman anti-Stokes, diffusion elle aussi inélastique.

Les fréquences diffusées ne sont pas caractéristiques de l'échantillon puisqu'elles dépendent de la fréquence du rayonnement exciteur. En revanche, les écarts de fréquence mesurés entre les photons exciteurs et les photons diffusés $\Delta\nu_i = |\nu_0 - \nu_i|$ sont reliés aux propriétés moléculaires du composé étudié. Ces déplacements Raman (Raman shift) correspondent aux fréquences de vibration de la molécule et sont directement comparables à celles observées par absorption infrarouge.

Les écarts de fréquence mesurés sont représentés sur un spectre Raman par des pics dont l'axe des ordonnées indique leur intensité. Les raies obtenues constituent une véritable empreinte de l'échantillon.

Le spectre diffusé est symétrique en fréquence par rapport à la raie excitatrice : à une raie $+\Delta\nu_i$ correspond une raie $-\Delta\nu_i$. Par contre, la symétrie en intensité n'existe pas. Les raies $+\Delta\nu_i$ sont moins intenses que les raies $-\Delta\nu_i$.

La spectroscopie Raman est très utilisée pour la détermination de la composition chimique d'un matériau [88, 248]. En comparant le spectre obtenu avec une base de données, il est possible de remonter à la composition de l'échantillon. Les informations restent tout de même qualitatives et l'indexation des spectres souffre du manque de bases de données. Dans le cas d'un solide, les énergies de vibration sont fonction de la structure cristalline. Il est donc possible de différencier les phases d'un même composé [105, 249]. Seuls les matériaux métalliques ne peuvent être analysés par spectroscopie Raman.

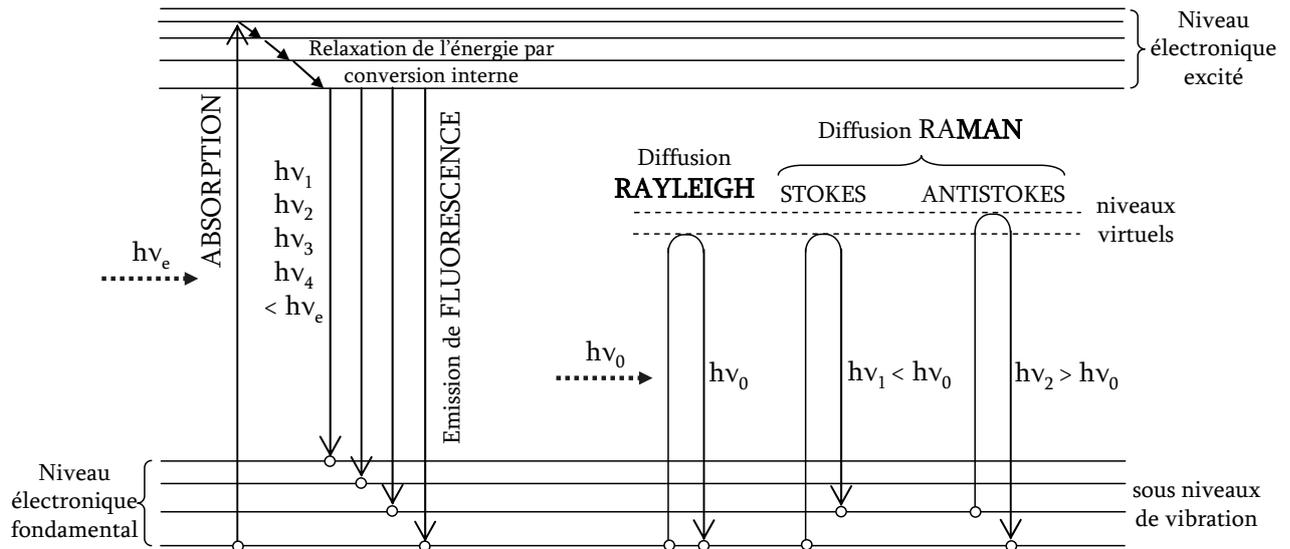


Figure II.4 : Désexcitation de l'énergie photonique.

En spectroscopie Raman, une molécule passe d'un niveau électronique fondamental à un niveau virtuel d'énergie transitoire. En spectroscopie de fluorescence, une molécule passe d'un niveau électronique fondamental à un niveau électronique excité, d'énergie supérieure à celle des niveaux virtuels (Figure II.4). Lors des collisions avec les autres molécules, la molécule perd de l'énergie et se retrouve au niveau électronique le plus bas de l'état excité. Elle revient à un des niveaux électroniques de l'état fondamental par émission d'un photon.

Le phénomène de fluorescence est également mesuré avec le spectromètre Raman. Dans cette étude, il est utilisé pour différencier les formes allotropiques de l'alumine. En effet, la fluorescence de l'ion Cr^{3+} présent sous forme d'impureté dans l'alumine conduit à des raies caractéristiques de la structure cristallographique de l'alumine dans laquelle il se trouve. Il est ainsi facile de dissocier l'alumine- α de l'alumine- θ [141, 250] (Figures II.5 et 6). L'alumine- γ peut également être détectée (Figures II.5 et 6.) Sa fluorescence ne conduit pas à des raies mais plutôt à une grande "marche" [141, 251, 252]. D'après Kulinkin *et al.*, il est impossible de distinguer le spectre de l'alumine- γ de celui de l'alumine- δ [252].

Le signal de fluorescence du Cr^{3+} dans l'alumine est si intense qu'il est capable de traverser un dépôt barrière thermique élaboré par EB-PVD. Sa mesure à travers la couche de zircon est donc utilisée afin de déterminer le type d'alumine(s) se trouvant dans le TGO [113, 116, 253]. La détection de l'alumine- γ à travers la barrière thermique est cependant difficile car sa fluorescence est très faible par rapport à celle des deux autres [116]. De plus, même si la zirconie yttrée sous forme colonnaire joue le rôle de guide d'onde, le signal est complètement atténué au-delà d'une certaine épaisseur [253].

La position des raies lors de l'analyse d'un solide soumis à des contraintes est légèrement modifiée du fait des déformations qu'il subit (Figure II.5). Pour mesurer les contraintes, il suffit d'étudier le déplacement des raies [141, 254, 255]. Dans le domaine des systèmes barrière thermique, la fluorescence de l'ion Cr^{3+} dans l'alumine a d'abord été analysée dans le but de mesurer les contraintes (l'identification des formes allotropiques de l'alumine par fluorescence est venue après). C'est ainsi que la technique de piézospectroscopie de photoluminescence est brevetée [256]. Elle est utilisée comme une méthode non destructive de mesure des contraintes au sein du TGO, sous la barrière thermique [111, 253].

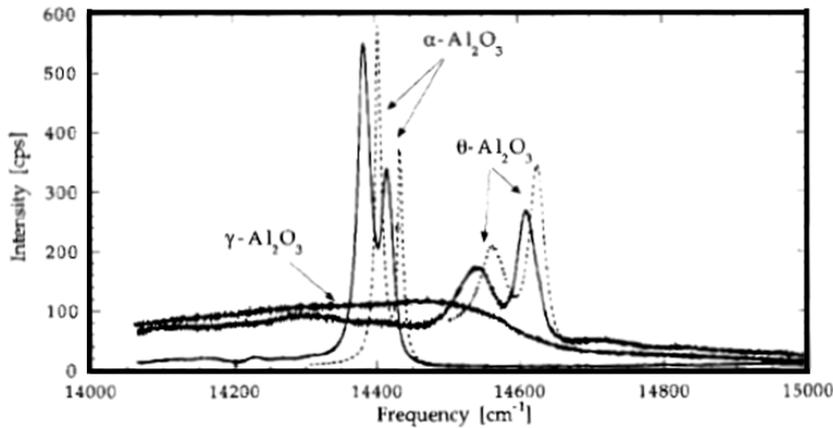


Figure II.5 : Spectre de fluorescence de Cr^{3+} dans l'alumine α , θ et γ [141]. Les lignes en pointillés des alumines α et θ correspondent à l'état non contraint. Les lignes pleines montrent le décalage induit par les contraintes pour chacune des deux phases.

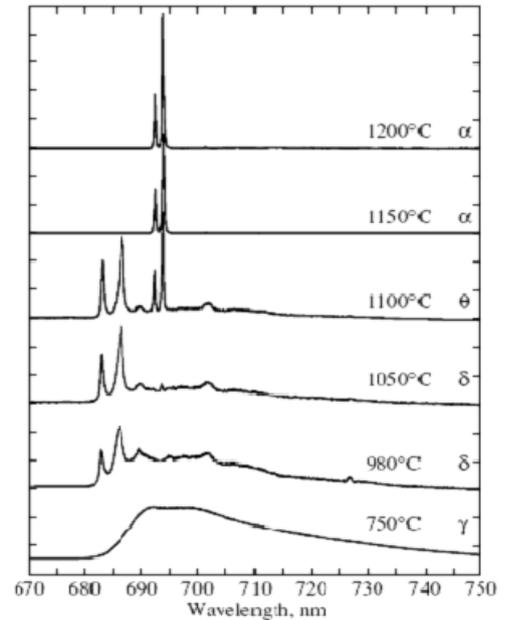


Figure II.6 : Spectre de fluorescence d' Al_2O_3 avec 0,05 %at de Cr^{3+} recuit à différentes températures [252].

L'analyse d'un échantillon ne nécessite aucune préparation et elle est considérée comme non destructive. L'appareil est un spectromètre Raman T64000 Jobin Yvon équipé d'un microscope confocal. Les analyses sont réalisées avec une longueur d'onde excitatrice de 514nm et un objectif x10, x50 ou x100. L'utilisation d'un trou confocal à 200 μm permet de faire une analyse de surface avec une résolution axiale de 2 μm . Le principe d'un spectromètre Raman est le suivant (Figure II.7) :

- Une radiation monochromatique de fréquence stable et connue est fournie par le laser.
- Un pré-monochromateur élimine les raies parasites.
- Le faisceau traverse le polarisateur situé à l'entrée du microscope ce qui permet de fixer la polarisation incidente.
- Le spot laser incident est focalisé à la surface de l'échantillon grâce à l'objectif du microscope.
- Les photons diffusés sont dirigés par le microscope vers le spectromètre.
- Un filtre holographique sépare le processus Raman peu intense du signal Rayleigh très intense.
- Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente et sont dirigés sur un réseau holographique par un miroir prismatique.
- Chaque radiation est ensuite focalisée par une lentille sur le détecteur.

Deux types de détecteurs existent : CCD ou InGaAs. Un détecteur CCD (Charge Coupled Device) est utilisé sur cet appareil. Il recueille à la fois les informations spatiales et spectrales relatives à l'échantillon. Son domaine spectral est compris entre 400nm et 1 μ m.

Sur les spectres, il est possible de représenter la fréquence diffusée en nm ou cm^{-1} ou bien les écarts de fréquence (Raman shifts) en cm^{-1} .

Des bases de données sur internet [257, 258], des références expérimentales ainsi que des références fournies par M. Subanovic de Julich sont utilisées pour l'indexation des spectres.

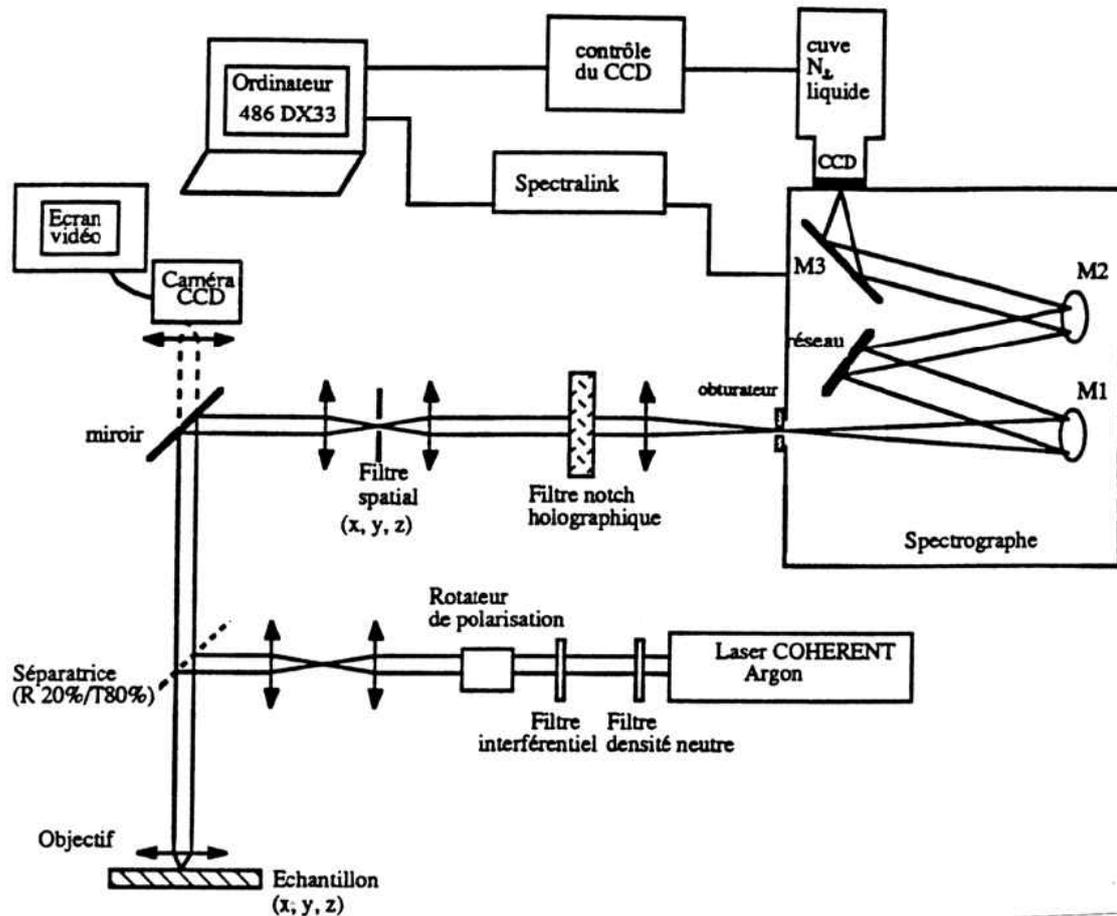


Figure II.7 : Dispositif expérimental de l'installation Raman.

Ces analyses sont réalisées en collaboration avec Eve Péré et Jean-Paul Grenet de l'équipe Chimie Physique (ECP) de l'IPREM.

B.2.3. Préparation métallographique

Pour les observations en coupe, les échantillons sont découpés puis enrobés à l'aide d'une résine Epofix qui permet de réaliser l'enrobage à froid. Lorsque les échantillons sont oxydés et/ou sont revêtus d'un dépôt barrière thermique, un enrobage à froid risquerait de provoquer le décollement de la couche d'oxyde/barrière thermique. Les échantillons sont alors soit enrobés sous vide, soit pré-enrobés avant l'enrobage à l'aide d'une résine époxy « G1-GATAN ».

Une fois les échantillons enrobés, le polissage peut être réalisé manuellement avec une polisseuse Metaserv (de marque Buehler) ou bien de manière automatique à l'aide d'une polisseuse TegraPol-21 (de chez Struers). Dans le cas d'un polissage manuel, des disques de SiC de grade 600, 1000 et 2400 sont utilisés

avant un polissage sur feutre à la pâte diamantée de $3\mu\text{m}$ en finissant par la pâte diamantée de $1\mu\text{m}$. Le polissage automatique débute par un prépolissage au disque diamanté MD Piano afin d'obtenir des échantillons parfaitement plans. Un polissage est ensuite réalisé sur feutre au diamant 9, 3 et $1\mu\text{m}$.

La phase γ -Ni peut être révélée par attaque électrochimique à l'aide d'une solution CuSO_4 0,5%. Il suffit d'un contact de 2 à 3 secondes entre la cathode et l'échantillon placé à l'anode, sous une tension de 6V, pour obtenir une bonne attaque de la phase γ -Ni du matériau.

B.2.4. Microscopie optique

Les observations optiques pour des vues d'ensemble des éprouvettes sont réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire Perfex Science reliée au logiciel Minisee pour l'acquisition des images.

B.2.5. Microscopie électronique à balayage, analyses EDS, cartographies élémentaires X

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) sont effectuées sur un appareil LEO 435VP en mode électrons secondaires (mode SE) et en mode électrons rétrodiffusés (mode BSE). Lorsque les échantillons ne sont pas suffisamment conducteurs, une métallisation à l'argent est réalisée par pulvérisation cathodique.

Pour les échantillons nécessitant des grossissements encore plus poussés qu'avec un MEB conventionnel, un microscope électronique à balayage muni d'un canon à effet de champ (MEB-FEG) est utilisé. L'appareil est un JEOL JSM 6700 F du service commun de microscopie TEMSCAN. Les observations sont également effectuées en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Pour rendre conducteurs les échantillons, une métallisation au platine est réalisée.

Les analyses EDS sont réalisées à l'aide d'un système IMIX de PGT. Les conditions nécessaires pour l'analyse EDS sont les suivantes :

- Tension d'accélération = 15kV,
- Distance de travail = 19mm,
- Temps d'analyse = 100s.

Pour des analyses quantitatives, le courant de sonde est fixé à 1500nA. Cette valeur est mesurée à l'aide d'une cage de Faraday fixée sur le porte-échantillon et d'un picoampèremètre. L'utilisation de témoins réels permet une bonne quantification de la composition du matériau. La précision relative est en effet de l'ordre de 1% sur les éléments majeurs. La procédure ZAF corrige les effets de matrice : numéro atomique (Z), absorption (A), fluorescence (F).

L'acquisition d'une cartographie élémentaire en format numérique est possible grâce au système d'analyse IMIX qui associe à chaque pixel un spectre X. Une trame de 256 par 256 pixels est utilisée. Des profils de concentration peuvent être déterminés à partir d'une cartographie élémentaire (Figure II.8). Des rectangles de 8 pixels de large, parallèles à la surface de l'échantillon, découpent la cartographie. La moyenne des spectres de l'ensemble des pixels d'une zone rectangulaire donne un spectre "moyen" qui est utilisé pour l'analyse quantitative. Ainsi, l'analyse quantitative de chaque spectre "moyen" depuis la surface de l'échantillon jusqu'au substrat conduit au profil de concentration des éléments à travers le matériau (Figure II.8).

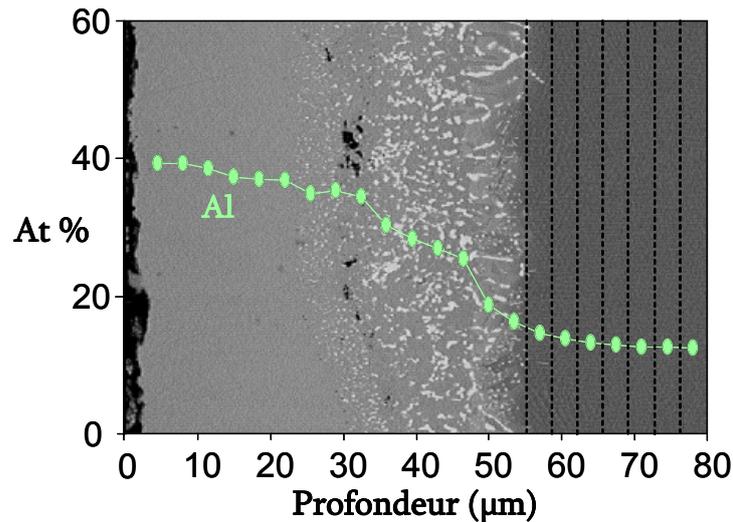


Figure II.8 : Exemple du profil de concentration de l'aluminium obtenu à partir d'une cartographie de l'image MEB correspondante. Les traits hachurés représentent les rectangles qui sont utilisés pour la quantification.

B.2.6. Préparation d'échantillons pour l'analyse en microscopie électronique en transmission

Avant l'observation en microscopie électronique en transmission, il est nécessaire d'obtenir des lames minces qui seront transparentes aux électrons. Pour ce faire, leur épaisseur, dans la zone d'intérêt, doit être de l'ordre de quelques centaines d'angströms. Pour la caractérisation d'un revêtement sur un superalliage, deux coupes de 1,7mm par 1,7mm sont prélevées pour la réalisation de la lame mince en section transverse. La procédure de fabrication est la suivante (Figure II.9) :

- Collage de deux coupes revêtement contre revêtement, à l'aide de la résine époxy « G1-Gatan » (Figure II.9.a),
- Enrobage des deux coupes collées avec la même résine dans un cylindre en laiton de 3mm de diamètre (Figure II.9.b),
- Découpage de rondelles de 300µm d'épaisseur à la scie à fil diamanté,
- Amincissement mécanique à l'aide d'un tripode et de draps diamantés sur chacune des faces pour éliminer l'écaillage et obtenir une épaisseur d'environ 100µm,
- Cuvetage au centre de la rondelle en utilisant une cuvetteuse "South Bay Technology" de manière à atteindre une épaisseur en fond de cuvette d'environ 40µm,
- Amincissement par bombardement ionique à l'aide d'un amincisseur ionique "P.I.P.S.-GATAN" jusqu'à perçage de la lame. Le bord du trou ainsi obtenu est transparent aux électrons sur une profondeur de quelques microns (Figure II.9.c).

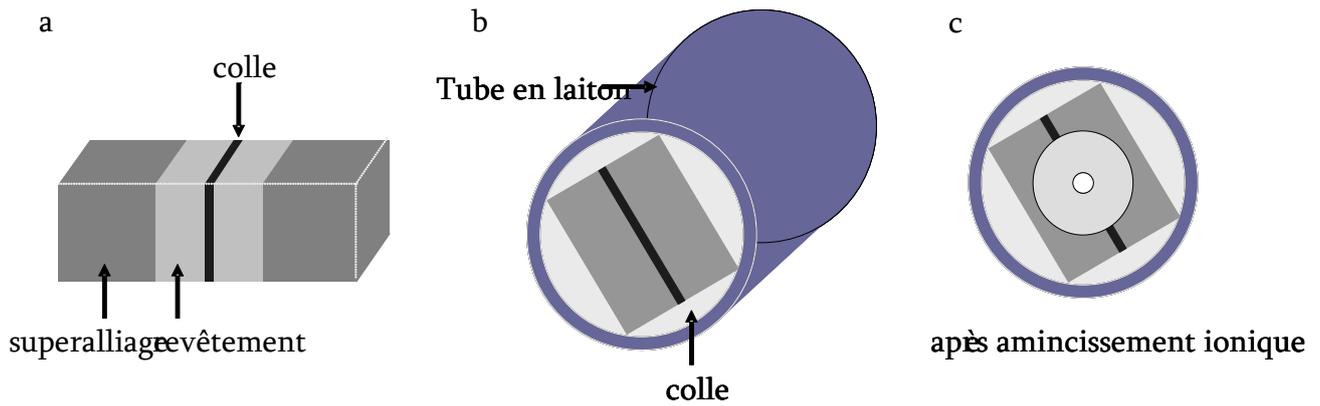


Figure II.9 : Préparation de lames minces.

La caractérisation par microscopie électronique en transmission est réalisée par Marie-Christine Lafont sur un microscope en transmission « JEOL 2010 », du service commun de microscopie TEMSCAN. Cet appareil, à cathode en LaB_6 , fonctionne sous une tension d'accélération de 200kV. Il est équipé d'un système d'analyse EDS « TRACOR » et d'un logiciel VOYAGER II de Noran Instruments. La quantification des analyses EDS ne s'appuie pas sur des standards réels, les valeurs sont données à titre indicatif.

Chapitre III : Mécanismes de dégradation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa et comparaison avec une sous-couche aluminure de nickel modifié platine

Une précédente étude réalisée avec Snecma, Turbomeca et le CIRIMAT a mis en évidence l'infériorité du revêtement NiCoCrAlYTa par rapport à un dépôt aluminure de nickel modifié platine en tant que sous-couche d'adhérence d'un système barrière thermique [6]. Afin de réaliser les modifications nécessaires à l'utilisation du dépôt NiCoCrAlYTa comme sous-couche d'adhérence d'un système barrière thermique, il est important de réaliser une étude approfondie de ses atouts et points faibles. L'objectif de ce chapitre est donc de comprendre les mécanismes de dégradation en condition d'oxydation cyclique de deux systèmes barrière thermique :

- un système composé d'une sous-couche NiCoCrAlYTa, centre d'intérêt de cette étude,
- un système constitué d'une sous-couche aluminure de nickel modifié platine β -(Ni,Pt)Al qui constitue notre système de référence.

A. Systèmes barrière thermique après élaboration

A.1. Elaboration des systèmes barrière thermique

Les deux systèmes barrière thermique sont composés du superalliage monocristallin à base de nickel AM3 sous la forme d'un disque de 4 mm d'épaisseur et 9 mm de diamètre (Tableau II.1 pour la composition de l'AM3).

La sous-couche NiCoCrAlYTa, de 80 à 100 μm d'épaisseur, est obtenue par projection plasma sous vide d'une poudre AMDRY 997 dont la composition est donnée dans le chapitre II. Un traitement thermique de diffusion sous vide secondaire de 6h à 1080°C est réalisé pour homogénéiser le revêtement et obtenir une bonne liaison avec le superalliage. Avant le dépôt de la barrière thermique, la sous-couche est tribofinie. Cette étape consiste à écrêter les aspérités de la surface [6]. L'élaboration de la sous-couche aluminure de nickel modifié platine débute par un dépôt de platine par voie électrolytique suivi d'un traitement thermique de diffusion sous vide. Une "Aluminisation Phase Vapeur Snecma" (APVS) est ensuite effectuée selon un procédé haute température basse activité. Avant le dépôt de la barrière thermique, l'aluminure de nickel modifié platine est sablé. Cette préparation de surface ne "lisse" pas les aspérités mais apporte une microrugosité à la surface.

Une préoxydation de 3h à 1000°C sous vide secondaire d'air (5.10^{-6}mbar) est réalisée afin de former une couche d'alumine- α continue. La barrière thermique, de la zircone stabilisée à l'yttrine (7%opds), est déposée par EB-PVD sur les sous-couches tribofinies/sablées et préoxydées. L'épaisseur du dépôt est comprise entre 100 et 120 μm .

Pour des besoins de fabrication, une tige en Hastelloy X a été soudée au superalliage. Toute sa surface est également revêtue de la sous-couche et de la barrière thermique, excepté son extrémité qui est

recouverte de NiCoCrAlYTa afin de la protéger de l'oxydation et ainsi pouvoir utiliser ces éprouvettes pour des études de thermogravimétrie.

A.2. Microstructure des sous-couches après dépôt de la barrière thermique

La microstructure des sous-couches après le dépôt de la barrière thermique est présentée à la Figure III.1. La sous-couche NiCoCrAlYTa est composée des phases β -NiAl, γ' -Ni₃Al, γ -Ni et de carbures de tantale. La sous-couche aluminure de nickel modifié platine est monophasée β -NiAl et présente un gradient de composition. Le détail de ces analyses est donné dans [6].

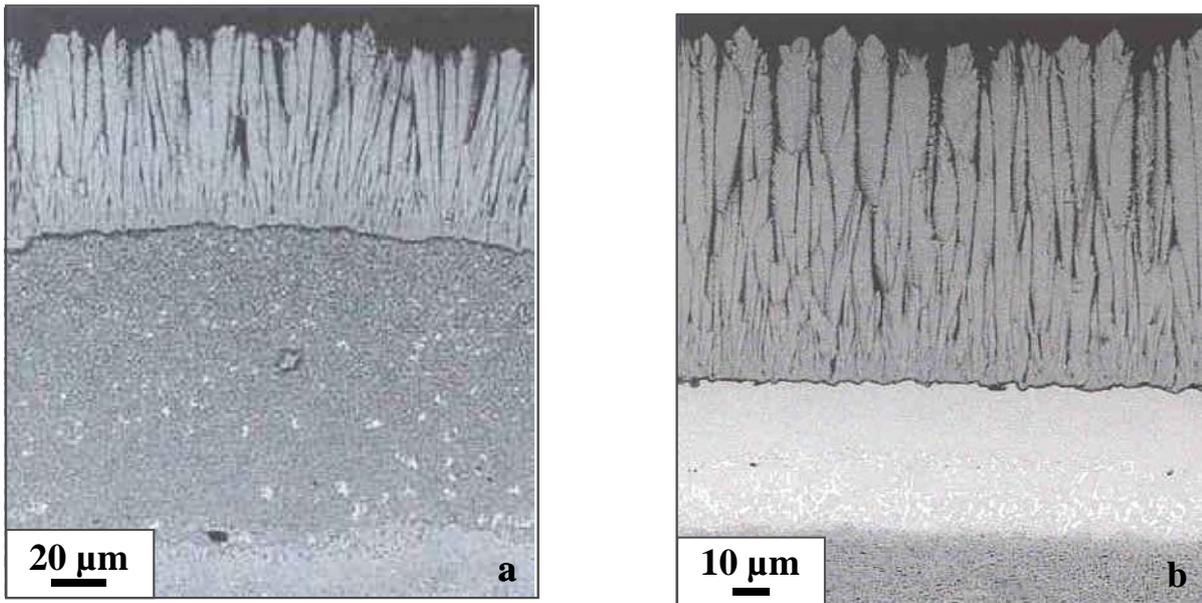


Figure III.1 : Coupes des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche (a) NiCoCrAlYTa, (b) aluminure de nickel modifié platine après élaboration. Images MEB en mode BSE.

B. Essai d'oxydation cyclique

B.1. Oxydation avant cyclage

Deux éprouvettes sont disponibles pour chaque système. Avant le cyclage thermique, un système barrière thermique comprenant la sous-couche NiCoCrAlYTa est oxydé 20h à 900°C sous O₂, l'autre est oxydé 20h à 1100°C sous O₂ dans une thermobalance afin de vérifier que le TGO a bien une cinétique de croissance typique de l'alumine- α . Des oxydations identiques sont réalisées sur le système avec la sous-couche aluminure de nickel modifié platine.

B.2. Thermobalances

Afin de suivre la dégradation des systèmes barrière thermique en oxydation cyclique, la technique de thermogravimétrie est utilisée. En plus de pouvoir cycliser thermiquement un ou des échantillon(s) en atmosphère oxydante, elle présente l'avantage de suivre l'évolution de la masse du(s) système(s) en continu ce qui doit permettre de dissocier les variations de masse dues à l'oxydation de celles dues à l'écaillage.

Pour cela, deux types de thermobalance sont utilisés. L'une est une thermobalance de chez Setaram, modèle TAG24s (Figure II.1), l'autre est une thermobalance développée au laboratoire et appelée CTGA (Figure II.2).

La température imposée dans les thermobalances TAG24s est parfaitement maîtrisée et ne nécessite pas de réglage supplémentaire. Par contre, une calibration doit être réalisée sur la thermobalance CTGA. Pour cela, une des cinq lignes de pesée de la thermobalance est consacrée à la mesure de la température. Un système barrière thermique de géométrie identique à ceux qui seront testés est percé de manière à y insérer un thermocouple. Cet échantillon est placé à la même hauteur que ceux à étudier. Le suivi de sa température par rapport aux thermocouples de régulation placés plus bas dans le four permet d'ajuster le cycle de température.

Une éprouvette de chaque système est oxydée à 900°C pendant 20h sous O₂ avant l'essai de cyclage thermique, la seconde à 1100°C. Les deux systèmes déjà oxydés à 900°C (soit un système avec une sous-couche NiCoCrAlYTa et un système avec une sous-couche (Ni,Pt)Al) sont cyclés dans les thermobalances TAG24s. Les systèmes déjà oxydés à 1100°C sont testés dans la thermobalance CTGA.

L'accroche des échantillons se fait grâce à du fil de platine (Figure III.2).

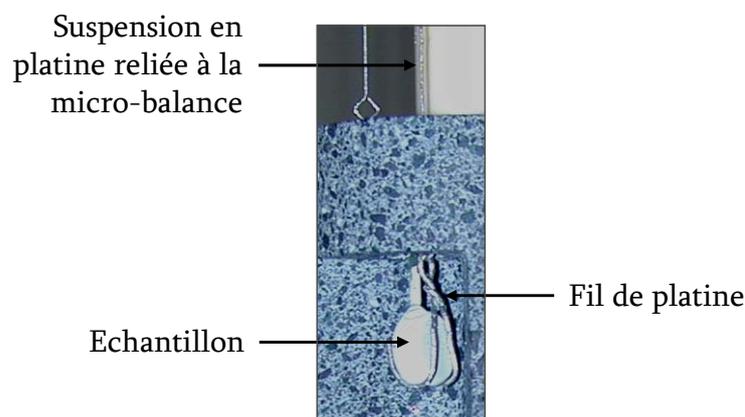


Figure III.2 : Système d'accroche d'un échantillon dans la thermobalance CTGA.

B.3. Cycle thermique

La thermobalance TAG24s dispose d'un four à résistance en graphite tandis que le chauffage de la thermobalance CTGA est assuré par des lampes halogènes. L'utilisation de ces lampes permet d'imposer des vitesses de montée et descente en température très rapides (Figure III.3). Par conséquent, les cycles thermiques réalisés diffèrent entre les thermobalances lors des périodes de chauffage et de refroidissement. Les paliers haute et basse température sont tout de même identiques. Il s'agit d'un maintien de 1h à 1100°C et de 15 minutes à 200°C (Figure III.3). Le cyclage est réalisé sous flux d'air synthétique. Le débit de gaz est compris entre 0,2 et 1,1 l/h par échantillon.

Le cyclage est arrêté avant l'écaillage complet de l'éprouvette, entre 80 et 1007 cycles selon le système barrière thermique.

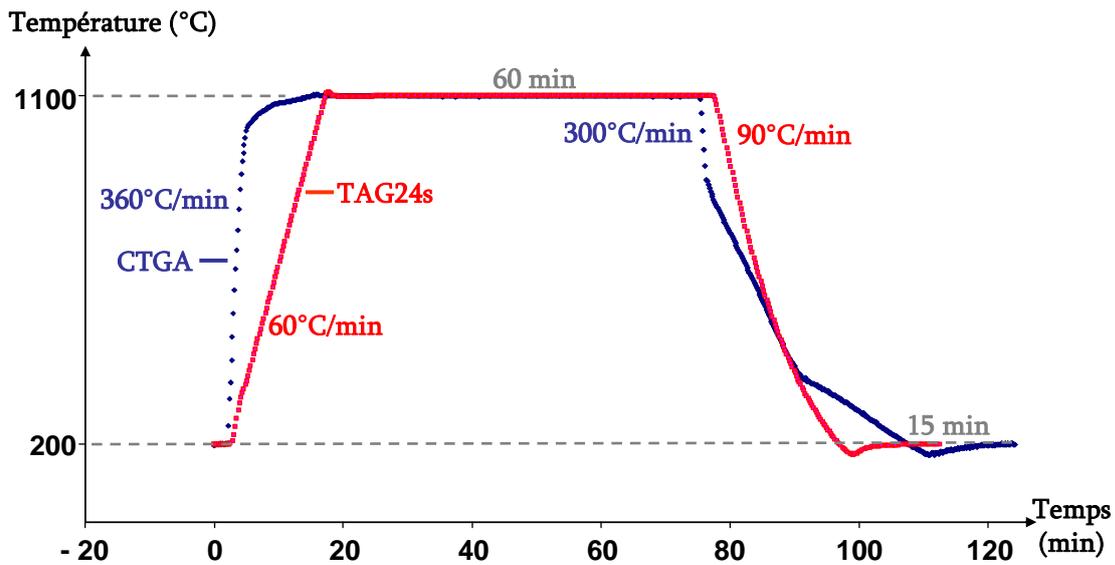


Figure III.3 : Cycles thermiques réalisés dans les thermobalances TAG24s et CTGA.

C. Ecaillage des systèmes barrière thermique

Le suivi continu de la masse des échantillons par les thermobalances permet de mesurer le gain de masse dû à l'oxydation du système mais aussi de détecter la perte de masse par écaillage de la barrière thermique. A 1100°C, l'oxydation des fils de platine nécessaires à l'accroche des échantillons est suffisamment importante pour être détectée par les micro-balances. L'oxyde formé est volatile ce qui entraîne une perte de masse. Dans le cas de la thermobalance TAG24s, l'utilisation d'un contre-échantillon en alumine, également suspendu à l'aide d'un fil de platine, permet de compenser cette diminution de masse. La thermobalance CTGA ne dispose pas de fours symétriques. Le suivi de la masse est donc réalisé sans contre-échantillon. Par contre, cet appareil est capable de cycliser cinq échantillons simultanément. Une des cinq lignes de pesée est alors consacrée à la mesure de cette perte de masse. Pour cela, un échantillon inerte, en zircone yttrée et maintenu par un crochet en platine, est soumis au même profil de température que les éprouvettes analysées. Le suivi de cette ligne permet de quantifier l'oxydation du platine et corriger les variations de masse des systèmes barrière thermique.

Les résultats obtenus sont représentés sur le graphique de la Figure III.4. Pour une meilleure lisibilité, seule la masse nette à la fin de chaque palier à 1100°C est tracée en fonction du nombre de cycles. Il s'agit de la masse corrigée en prenant en compte l'oxydation du platine. Des "arrêts" et "ouvertures" apparaissent sur les courbes. Un arrêt signifie que la température est descendue en dessous de 200°C lors du refroidissement. Une ouverture correspond à l'ouverture du four dans lequel est(sont) placé(s) le(s) échantillon(s).

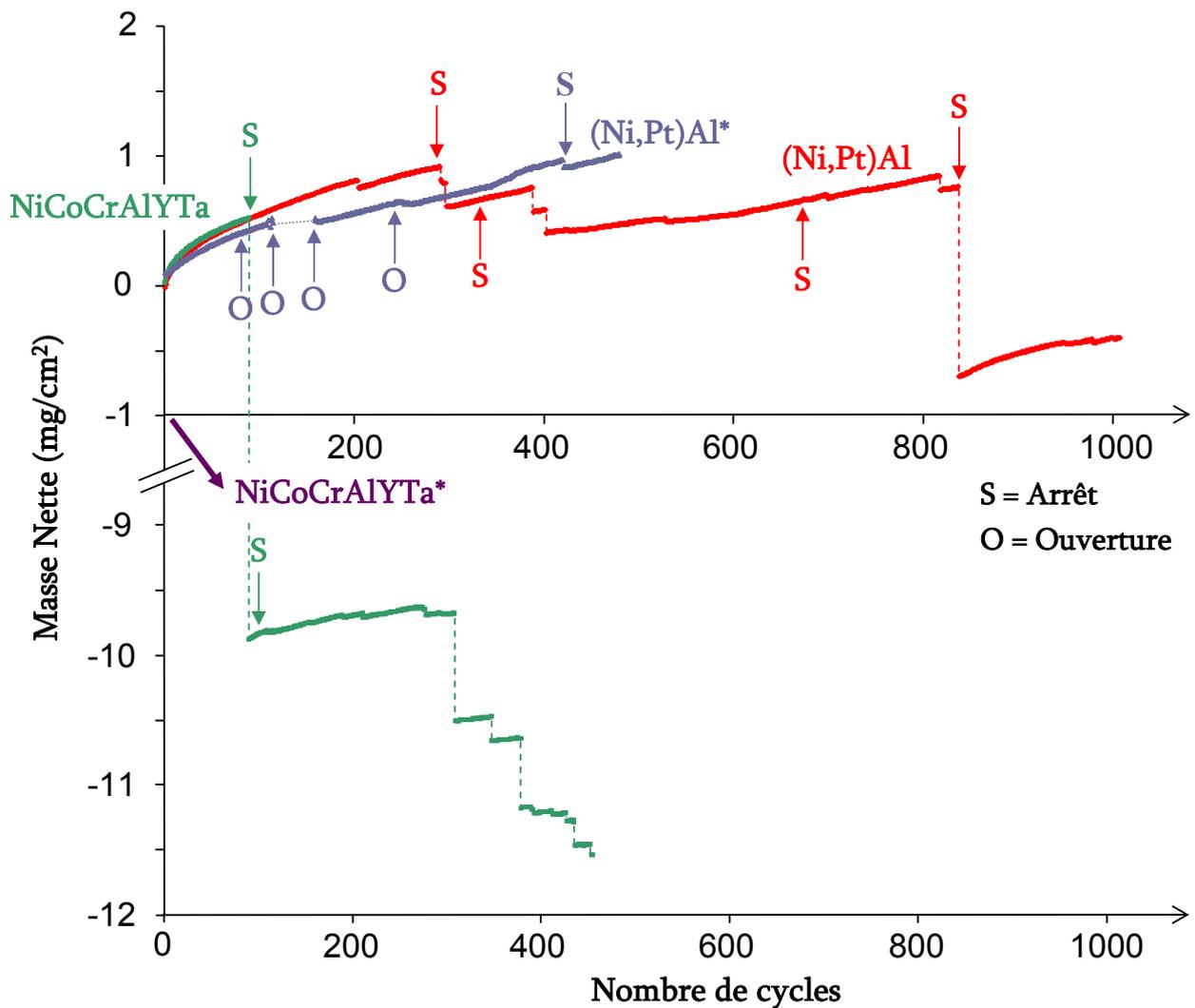


Figure III.4 : Evolution de la masse nette des systèmes barrière thermique basés sur l'AM3 en fonction du nombre de cycles. L'astérisque indique que les échantillons ont été testés dans la thermobalance CTGA. Les lettres S et O symbolisent respectivement les arrêts et ouvertures des fours des thermobalances.

Un système barrière thermique avec une sous-couche NiCoCrAlYTa s'écaille fortement dès le début du cyclage (Figure III.4). La courbe de l'évolution de sa masse n'est pas représentée. Elle est remplacée par une flèche violette indiquant un très fort écaillage. Il est retiré après 80 cycles. Le second système avec une sous-couche NiCoCrAlYTa (courbe verte) subit un écaillage important. Il est enlevé après 456 cycles. Les deux systèmes avec une sous-couche (Ni,Pt)Al (courbe rouge et courbe bleue) subissent un faible écaillage par rapport aux systèmes avec un dépôt NiCoCrAlYTa. Le cyclage de ces systèmes est arrêté à 480 et 1007 cycles. La sous-couche (Ni,Pt)Al présente un meilleur comportement en oxydation cyclique que la sous-couche NiCoCrAlYTa. Ceci est d'autant plus vrai que les ouvertures du four de cyclage ou les arrêts du cycle thermique n'ont pas engendré d'écaillage prématuré pour les systèmes barrière thermique avec la sous-couche (Ni,Pt)Al.

En plus de l'information sur l'écaillage des systèmes barrière thermique, l'utilisation de la thermogravimétrie permet de calculer les constantes de cinétique d'oxydation avant le premier écaillage. La courbe de la Figure III.5, qui est un agrandissement de la Figure III.4, montre des gains de masse très proches entre une sous-couche (Ni,Pt)Al et une sous-couche NiCoCrAlYTa, toutes deux oxydées 20h à 900°C sous O₂ avant cyclage. En effet, les constantes paraboliques d'oxydation k_p des deux systèmes

barrière thermique sont très proches. Calculées entre le 1^{er} et le 90^{ème} cycle à l'aide de l'équation I.3, la constante k_p est égale à $7,2 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la sous-couche NiCoCrAlYTa et $8,8 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la sous-couche (Ni,Pt)Al. La valeur de k_p avec le revêtement NiCoCrAlYTa est inférieure à celle obtenue par Huntz *et al.* lors de l'oxydation d'un revêtement NiCoCrAlYTa déposé par projection plasma sous pression réduite sur le superalliage à base de nickel CMSX-2 ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un calcul effectué entre 5 et 100h) [92]. Elle est égale à la constante parabolique d'oxydation du NiCoCrAlYTa élaboré par le procédé de codépôt électrolytique sur le superalliage à base de nickel MC2 oxydé 100h mais à 1150°C ($7,8 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un calcul effectué entre 0 et 100h) [152].

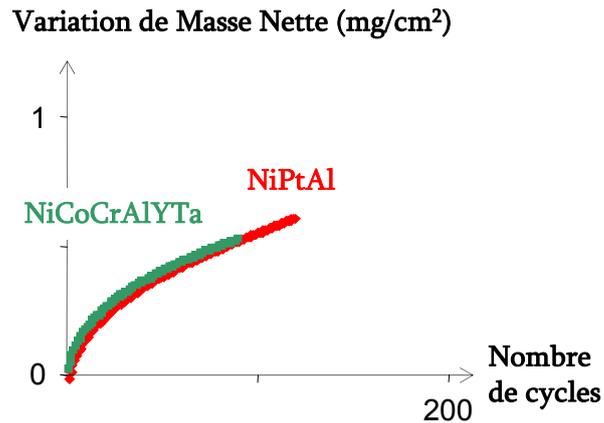


Figure III.5 : Evolution de la masse nette des systèmes barrière thermique au début du cyclage thermique dans les thermobalances TAG24s.

Afin de comprendre pourquoi il existe une telle différence de résistance à l'écaillage entre des systèmes barrière thermique avec une sous-couche NiCoCrAlYTa par rapport à des systèmes comprenant une sous-couche (Ni,Pt)Al, et ceci malgré des cinétiques d'oxydation très proches, une caractérisation par microscopie électronique à balayage est réalisée sur ces systèmes après cyclage thermique.

D. Mécanismes de dégradation

La synthèse des analyses réalisées par microscopie électronique à balayage sur les systèmes après cyclage thermique est présentée dans les Figures III.6, 7 et 8. Quelque soit le type de système barrière thermique, la surface de la sous-couche (gris clair) et des restes de TGO (gris foncé) avec des restes de barrière thermique (zone claire) sont observés après écaillage (Figures III.6.a et III.7.a). L'écaillage s'est donc produit principalement à l'interface sous-couche/TGO pour les deux revêtements.

La première différence entre les systèmes apparaît lors de l'inclinaison de l'éprouvette. La surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa est plane (Figure III.6.b) alors que la surface de la sous-couche (Ni,Pt)Al est fortement ondulée (Figure III.7.b). Cette déformation de la surface correspond au phénomène de "rumpling" (Chapitre I, paragraphe C.2.1.a). Les restes de TGO et de barrière thermique diffèrent également selon le système. Avec la sous-couche NiCoCrAlYTa, les résidus de TGO peuvent présenter en surface des morceaux de barrière thermique (Figure III.6.b). Ces morceaux de barrière thermique, appelés "corn kernel" en rapport avec leur forme conique [13], résultent de la présence de régions concaves à la surface de la sous-couche avant le dépôt de la barrière thermique [13, 121] (Chapitre I, paragraphe A.4.2). Ces "corn kernel" constituent des défauts dans la barrière thermique puisqu'ils altèrent la morphologie colonnaire de la zircone yttrée. Ils sont visibles en grand nombre à la surface de la sous-couche

NiCoCrAlYTa ce qui n'est pas le cas pour la sous-couche (Ni,Pt)Al. D'autres restes de TGO sont visibles en surface de la sous-couche NiCoCrAlYTa et ne présentent pas de "corn kernel" (Figure III.6.c). Cette image MEB révèle un TGO composé majoritairement d'alumine mais constitué également d'oxydes mixtes. Ces oxydes sont riches en yttrium et aluminium ou yttrium et tantale. La diffusion de l'oxygène dans les oxydes mixtes Y-Al-O est plus rapide que dans l'alumine. La cinétique d'oxydation est alors plus importante et le TGO devient localement plus épais, ce que confirme la coupe de la Figure III.6.d. Ces zones de plus forte épaisseur et composées d'oxydes d'éléments réactifs (ici l'yttrium) sont appelées "pegs". En plus de ces oxydes mixtes, des particules riches en tantale et en titane sont observées dans le TGO (Figure III.6.d). Alors que le tantale est contenu dans la sous-couche et dans le superalliage, le titane est présent uniquement dans le superalliage. Il y a donc eu diffusion de titane depuis le substrat jusqu'à la surface. Contrairement à la sous-couche NiCoCrAlYTa, la sous-couche (Ni,Pt)Al forme par oxydation uniquement de l'alumine (Figures III.7.c et d). La phase très claire visible en surface de l'alumine n'est que la base des colonnes de zircone yttriée.

Bien que la propagation de fissures se produise à l'interface sous-couche/TGO pour les deux types de systèmes barrière thermique, de nombreuses différences sont observées en termes de composition et microstructure de la couche d'oxyde ainsi que dans la morphologie de la barrière thermique. L'infériorité en cyclage thermique de la sous-couche NiCoCrAlYTa par rapport à une sous-couche aluminure de nickel modifié platine doit provenir de ces points de divergence entre les deux systèmes.

Lorsque la durée de vie des systèmes barrière thermique est gouvernée par l'énergie élastique stockée au sein de la couche d'oxyde et par les imperfections présentes dans son voisinage, la dégradation se produit selon la séquence suivante [5] :

- Apparition de fissures au niveau des imperfections présentes dans le TGO ou dans son voisinage,
- Propagation et coalescence des fissures,
- Rupture lorsque l'aire de la séparation dépasse une taille critique.

D'un point de vue général, l'élément réactif yttrium démontre un effet bénéfique sur le comportement en oxydation des alliages MCrAlYs. Cette amélioration est souvent expliquée dans la littérature par l'augmentation de l'adhérence de la couche d'oxyde du fait de la formation de "pegs" [170]. Ces pegs sont d'abord composés d'oxyde d'yttrium (l'yttrine) entouré par une couche d'alumine. La poursuite de l'oxydation provoque la réaction entre l'yttrine et l'alumine pour former le YAP ($YAlO_3$) dans un premier temps puis enfin le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) [259].

Les pegs ne doivent cependant pas être trop nombreux afin d'éviter une dégradation accélérée du matériau [9, 196-199]. En effet, la présence de ces "pegs" augmente l'épaisseur du TGO et les contraintes de compression dans la couche d'oxyde. Ces "pegs" constituent également des irrégularités dans l'interface métal/oxyde qui perd ainsi sa planéité. Provoquant une interface sous-couche/oxyde irrégulière, les "pegs" sont considérés par certains auteurs comme des imperfections du TGO à partir desquelles la dégradation s'amorce [5, 231].

NiCoCrAlYTa

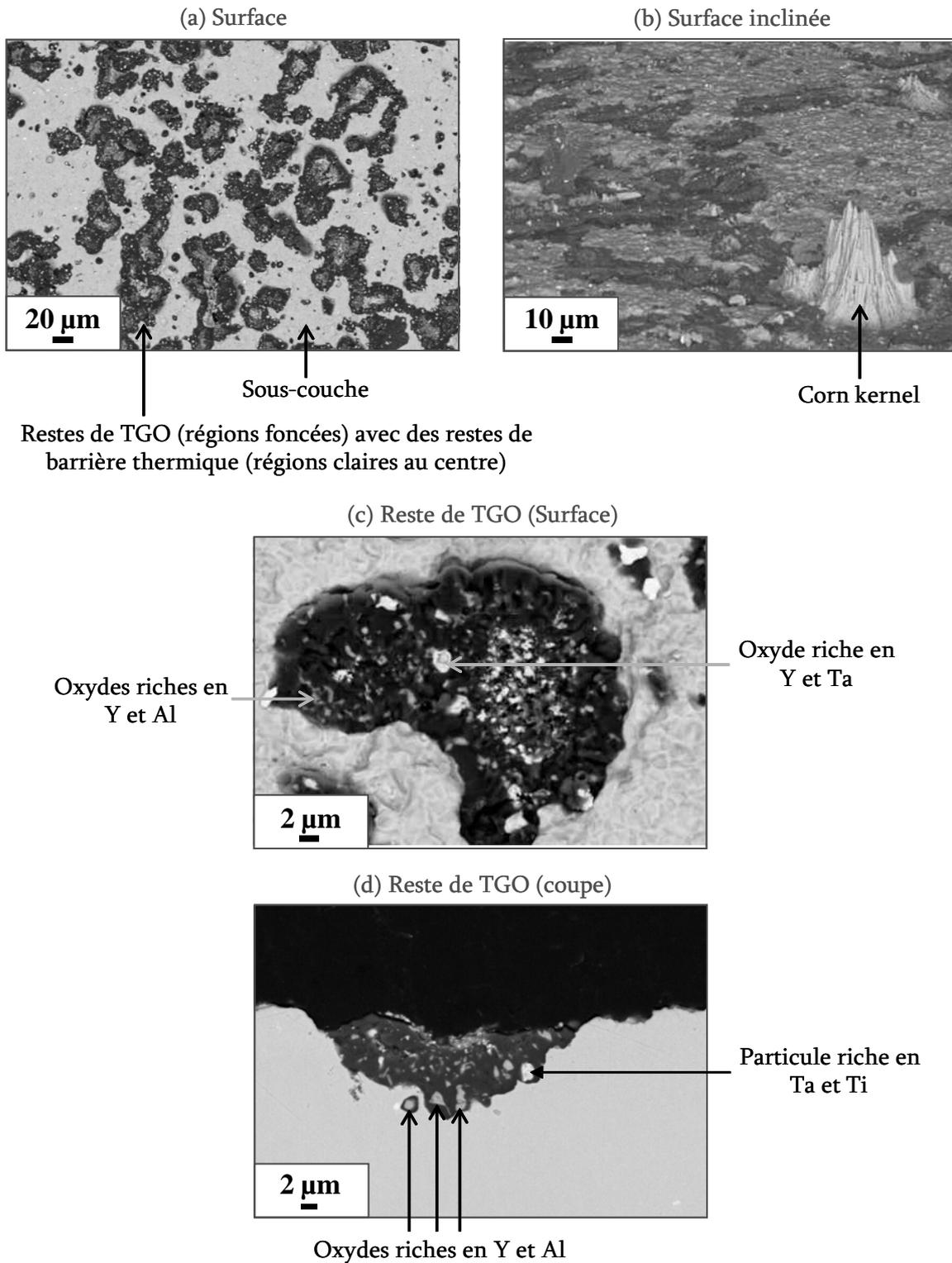


Figure III.6 : Système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa après 456 cycles. Images MEB en mode BSE.

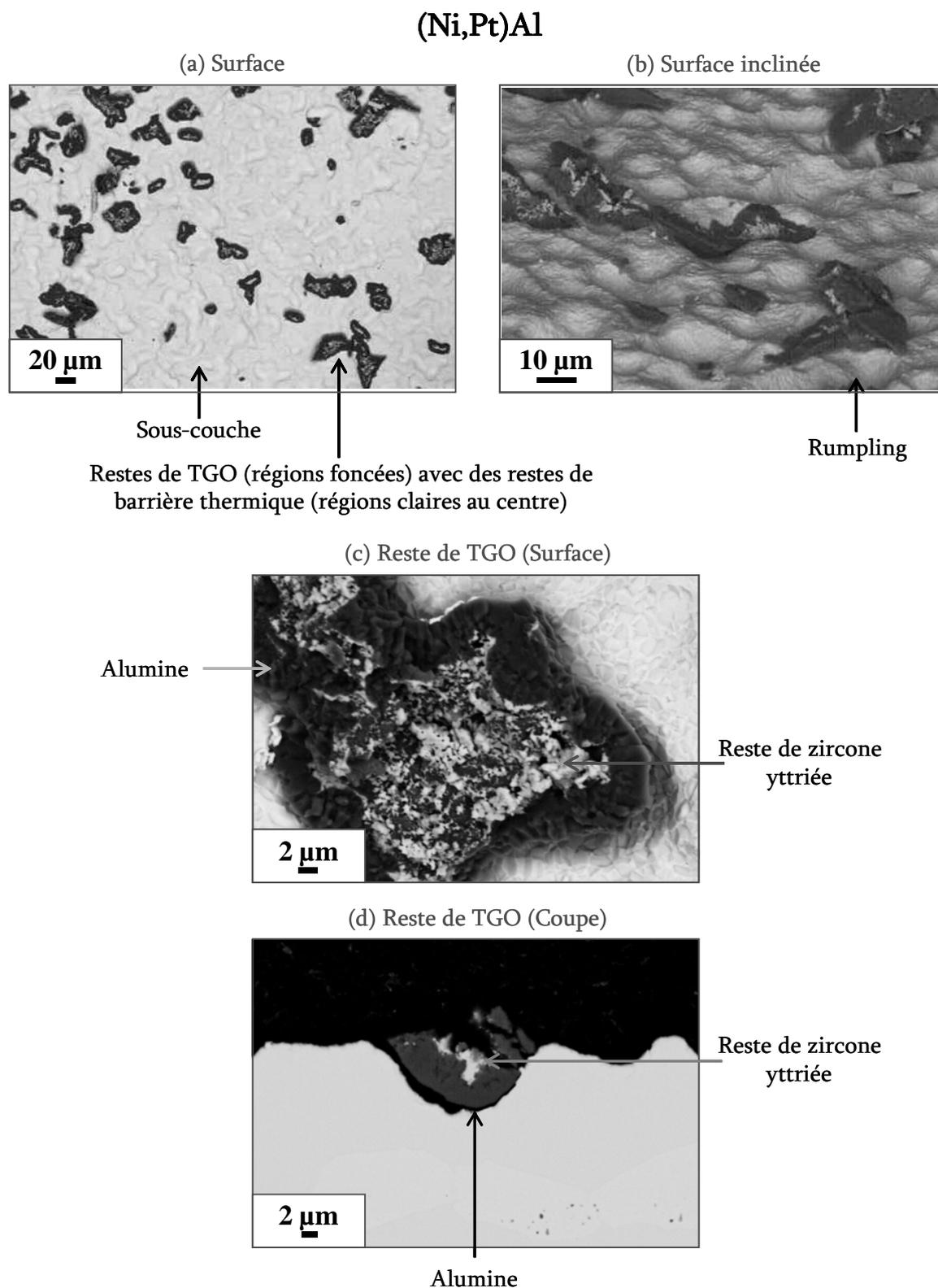


Figure III.7 : Système barrière thermique comprenant une sous-couche (Ni,Pt)Al après 480 cycles. Images MEB en mode BSE.

En plus d'une forte densité de "pegs", les systèmes barrière thermique composés d'une sous-couche NiCoCrAlYTa présentent de nombreux défauts type "corn kernel" au sein de la barrière thermique. Corrélés à une forte irrégularité de la surface de la sous-couche et plus particulièrement à la présence de zones concaves, ces défauts de géométrie conique constituent des régions où la morphologie colonnaire de la zircone yttrée est altérée. Lorsque l'interface barrière thermique/TGO est forte, ce dépôt empêche le développement des ondulations de la surface de la sous-couche [13, 222-224]. Parce que l'intégrité de la barrière thermique est endommagée au niveau des "corn kernel", la déformation de la sous-couche est facilitée en présence de ces défauts. Les ondulations du TGO en présence de "corn kernel" constituent également des imperfections et par conséquent des sites privilégiés de fissuration [5].

Enfin, des particules riches en tantale et titane sont observées au niveau de la couche d'oxyde. L'une des raisons qui a justifié l'ajout de tantale dans le MCrAlY sur un superalliage riche en titane (l'AM3 par exemple) est que le tantale réduit l'effet néfaste du titane qui diffuse depuis le superalliage vers la surface [10, 90-92, 100]. En effet, le tantale piège le titane et le carbone du superalliage [10, 71, 72, 90, 91] en formant des carbures (Ta,Ti)C à l'intérieur du revêtement [72, 90, 91]. D'après ces considérations, la présence de particules riches en tantale et titane est bénéfique puisque ce dernier élément ne peut plus diffuser au sein de la couche d'oxyde et provoquer sa dégradation. Néanmoins, la présence de tantale n'empêche pas systématiquement la présence d'oxydes riches en tantale et titane dans la couche d'oxyde [10]. C'est bien ce qui est observé ici. Il semble qu'une densité trop importante de particules riches en tantale et titane soit ici néfaste et accélère la fissuration et l'écaillage de la barrière thermique. Un grand nombre de ces particules est également observé à la surface de la sous-couche après écaillage. Leur présence à l'interface revêtement/TGO a sans doute fragilisé l'adhérence de la couche d'oxyde avec l'alliage.

Contrairement à la couche d'oxyde qui se forme sur la sous-couche NiCoCrAlYTa, le TGO formé sur une sous-couche (Ni,Pt)Al est exclusivement de l'alumine d'épaisseur plutôt uniforme. De plus, pas ou très peu de défauts type "corn kernel" sont visibles dans le dépôt barrière thermique. Cela peut être expliqué par l'état de surface des sous-couches (Ni,Pt)Al avant le dépôt de la barrière thermique. Le sablage de la surface aluminisée a permis d'obtenir un Ra de l'ordre de 0,6 μm tandis que la tribofinition du revêtement NiCoCrAlYTa déposé par projection plasma sous vide conduit à un Ra inférieur à 1,5 μm et présentant des zones concaves. Par contre, la surface de la sous-couche est très déformée après 480 cycles ("rumpling"). Initialement monophasée β -NiAl, la sous-couche (Ni,Pt)Al devient progressivement biphasée β -NiAl et γ' -Ni₃Al (Figure III.8.d). Après 480 cycles, la perte d'aluminium par oxydation et par diffusion vers le substrat ainsi que le départ du nickel depuis le superalliage en direction de la surface conduisent à l'apparition de la phase γ' -Ni₃Al sous le TGO et à la surface initiale du superalliage ("matérialisée" par les grains d'alumine apparaissant noirs). La forte diffusion de ces deux éléments provoque même la transformation de γ' -Ni₃Al en γ -Ni dans la zone d'interdiffusion (Figure III.8.d). La fraction surfacique de la phase β -NiAl est bien réduite puisqu'elle n'est maintenant présente qu'au centre de la couche externe du revêtement et de manière discontinue. Après 1007 cycles, la répartition des phases les unes par rapport aux autres n'a pas changée. Seule la fraction de chacune a évolué (Figure III.8.e). La phase β -NiAl ne représente qu'une très faible proportion de la couche externe de la sous-couche tandis que la phase γ' -Ni₃Al s'étend sur la quasi-totalité de l'épaisseur du dépôt. La phase γ -Ni est toujours présente dans la zone d'interdiffusion. La répartition de la phase β -NiAl au cours du cyclage semble indiquer que la transformation β -NiAl et γ' -Ni₃Al a eu lieu de manière non homogène. En effet, la couche β -NiAl restante dans la sous-couche après 480 cycles n'est pas continue. De plus, sur un front parallèle à l'interface sous-couche/TGO, les grains de β -NiAl sont séparés par de larges domaines de γ' -Ni₃Al ou bien par de fines régions γ' -Ni₃Al au niveau des joints de grains (Figure III.8.c). Bien que cyclée moins longtemps, la microstructure de la sous-couche NiCoCrAlYTa n'évolue pas de la même manière que celle de la sous-

couche (Ni,Pt)Al. Initialement multiphasée β -NiAl, γ' -Ni₃Al et γ -Ni, la sous-couche NiCoCrAlYTa présente ces trois phases après 80 cycles. Seule une couche en dessous de la surface est monophasée γ -Ni (Figure III.8.a). Malgré un faible nombre de cycles, les phases β -NiAl et γ' -Ni₃Al ont disparu dans la zone externe du revêtement. Cela est dû à la transformation β -NiAl en γ -Ni qui se produit sans passer par la phase γ' -Ni₃Al. Cela est en effet possible pour certaines concentrations en chrome et à certaines températures d'après le diagramme Ni-Cr-Al établi par Taylor et Floyd [89]. Avec la poursuite de l'oxydation et de l'interdiffusion, toute la phase β -NiAl s'est transformée. La majorité du revêtement est composée de la phase γ -Ni avec une faible proportion de phase γ' -Ni₃Al.

Lorsque la transformation de β -NiAl en γ' -Ni₃Al se fait de manière localisée et est associée à une réduction de volume, elle conduit à une variation en épaisseur de la sous-couche. Cette modification de l'épaisseur du revêtement, parce qu'elle provoque des irrégularités au niveau de l'interface sous-couche/TGO, est considérée comme étant la cause du rumpling d'après Tolpygo et Clarke en 2000 [213]. Cependant, une étude de 2004 de ces mêmes auteurs révèle que le rumpling ne nécessite pas de rugosité initiale pour se développer [230]. Cela est récemment confirmé par Dryepondt *et al.* qui associent l'amorçage du rumpling sur une surface polie à la géométrie des grains du revêtement (Ni,Pt)Al [260]. Le rumpling n'est donc pas le résultat des seules irrégularités de la surface. Par contre, il sera accéléré en présence d'imperfections telles que les surépaisseurs visibles à l'aplomb des joints de grains des revêtements β -(Ni,Pt)Al élaboré par aluminisation en phase vapeur ("ridges") [165, 231] ou les zones concaves [13, 121].

Dans le cas de l'étude, la présence des "ridges" seulement sablés et non totalement éliminés avant le dépôt de la barrière thermique ainsi que la réduction liée à la transformation localisée de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al favorisent le développement du rumpling, responsable de la dégradation du système barrière thermique. En effet, bien que le rumpling permette de diminuer les contraintes à l'intérieur de la couche d'oxyde [222, 223], il favorise l'écaillage de la barrière thermique et par conséquent la fin de la durée de vie des systèmes. Les images de la Figure III.9 en sont la preuve. Après 456 cycles, le système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa présente une interface TGO/BT plane et sans fissure. Après 480 cycles, l'interface TGO/BT du système avec une sous-couche (Ni,Pt)Al est ondulée et de nombreuses fissures sont présentes à la base des colonnes de zircon. Lorsqu'elles se propagent et coalescent, ces fissures provoquent l'écaillage de la barrière thermique. Les restes de zircon observés en surface du TGO sur la sous-couche (Ni,Pt)Al après cyclage thermique proviennent donc de la fissuration à la base des colonnes de zircon dans les régions concaves.

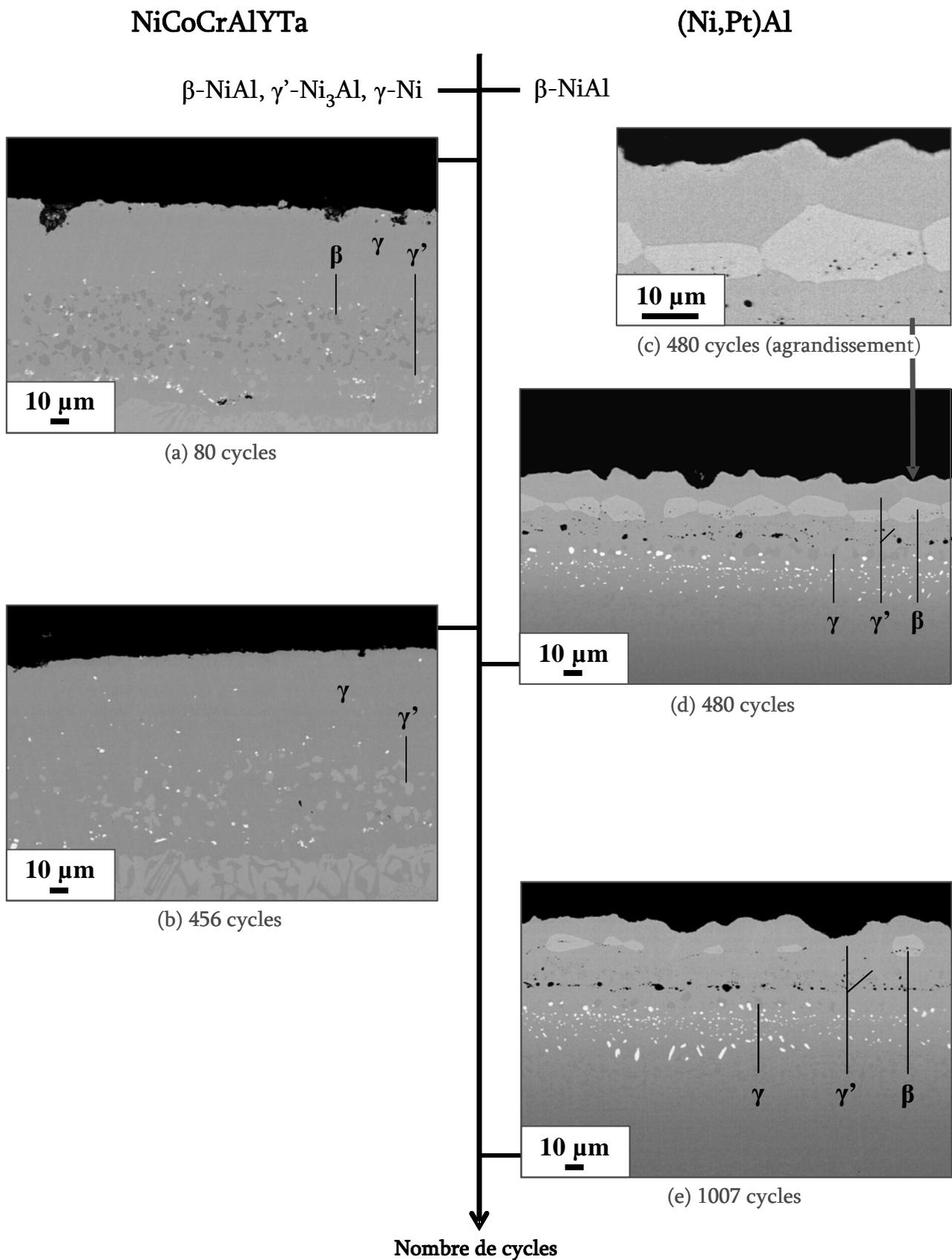


Figure III.8 : Images MEB des coupes des systèmes barrière thermique après cyclage thermique. Mode BSE.

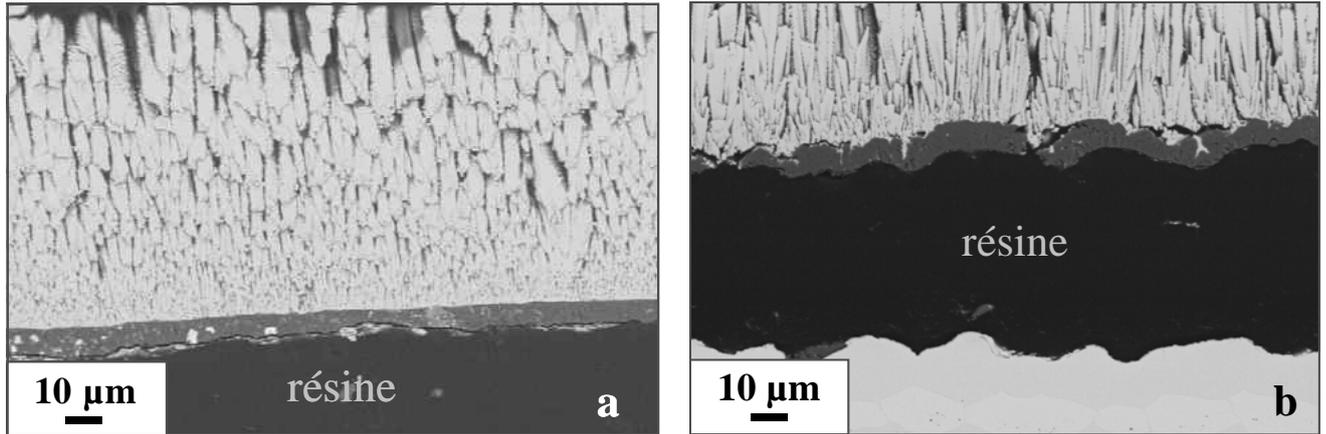


Figure III.9 : Interface TGO/barrière thermique avec cyclage des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche (a) NiCoCrAlYTa après 456 cycles, (b) (Ni,Pt)Al après 480 cycles.

Enfin, après 1007 cycles, 30% de la surface du système comprenant un revêtement (Ni,Pt)Al présente une couche d'alumine toujours adhérente à la sous-couche extrêmement déformée (Figure III.10.a). La base des colonnes de zircon est observée à seulement quelques endroits à la surface du TGO. Lorsque l'interface TGO/BT est forte, la présence du dépôt de barrière thermique empêche le développement du rumpling. Une fois la barrière thermique et le TGO détachés, la surface de la sous-couche est libre de se déformer [13, 222-224]. Séparée du TGO excepté à quelques points bien localisés, la barrière thermique ne peut plus prévenir le rumpling dont l'amplitude est alors accentuée (Figure III.10.b). L'importante déformation entraîne une augmentation de la surface de la sous-couche. La cinétique d'oxydation et par conséquent la consommation en aluminium sont alors accentuées. De plus, pour des raisons géométriques (lignes de flux), la concentration en aluminium va diminuer plus rapidement dans les zones convexes. Il n'est donc pas surprenant de voir apparaître la phase γ -Ni à l'extrême surface du revêtement (Figure III.10.b).

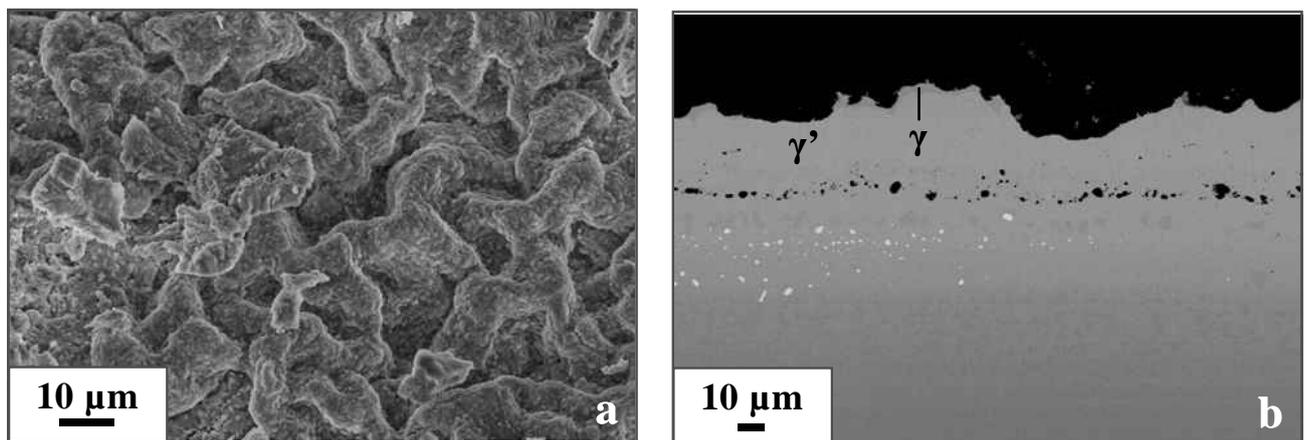


Figure III.10 : Système barrière thermique comprenant une sous-couche (Ni,Pt)Al après 1007 cycles. (a) Couche d'alumine adhérente à la sous-couche extrêmement déformée (b) Apparition de la phase γ -Ni dans les régions où la surface est très déformée.

E. Synthèse sur les mécanismes de dégradation

Les systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche (Ni,Pt)Al, qui constituent ici notre référence, présentent une durée de vie en cyclage thermique bien supérieure à celle des systèmes avec une sous-couche NiCoCrAlYTa malgré un rumpling important et des cinétiques d'oxydation similaires entre les deux systèmes. Cela peut être expliqué par la composition de la sous-couche NiCoCrAlYTa dont le réservoir en yttrium est trop élevé (dépôt de 100 μ m d'épaisseur et teneur en yttrium de 0,4%at-0,6%pds), l'importante rugosité de la surface du revêtement NiCoCrAlYTa avant le dépôt de la barrière thermique et la composition du superalliage riche en titane.

Associée à une importante rugosité de surface, l'important réservoir en yttrium de la sous-couche conduit à la formation de "pegs" de taille et densité très élevées. Les oxydes mixtes Y-Al-O composant les "pegs" accentuent les contraintes de compression de la couche d'oxyde. De plus, les irrégularités de l'interface sous-couche/TGO engendrées par les "pegs" constituent des sites préférentiels de fissuration à cause des concentrations de contraintes lors du cyclage thermique. La rugosité élevée du revêtement (plus particulièrement la présence de nombreuses imperfections concaves) est aussi responsable de la formation de défauts type "corn kernel" au sein de la barrière thermique. Ces défauts sont également des régions privilégiées pour la création de fissures. Enfin, même piégé par le tantale dans le revêtement (carbures), le titane du superalliage semble avoir un effet néfaste sur la durée de vie du système de par sa présence dans le TGO et à l'interface sous-couche/TGO.

Pour retarder l'écaillage d'un système barrière thermique composé d'un dépôt NiCoCrAlYTa, il faudrait alors réduire la concentration en yttrium contenu dans le revêtement, diminuer la teneur en titane du superalliage et aplanir la surface de la sous-couche avant le dépôt de la barrière thermique. Parce que le platine réduit la tendance à l'oxydation interne du hafnium à s'oxyder dans des revêtements γ -Ni/ γ' -Ni₃Al modifiés platine [58], l'ajout de platine à une sous-couche NiCoCrAlYTa pourrait peut être réduire la densité de "pegs" [261]. Dans les sous-couches aluminure de nickel, la présence de platine diminue la diffusion des éléments depuis le superalliage vers la surface selon quelques auteurs [51, 241]. La diffusion du titane pourrait être ralentie avec le dépôt d'une couche de platine en surface du NiCoCrAlYTa. Enfin, parce qu'il provoque une remontée de l'aluminium vers la zone enrichie en platine, le platine favorise l'oxydation sélective de l'aluminium [50]. Seule la question de la préparation de surface avant dépôt de la barrière thermique doit être traitée séparément et ne pourra être résolue avec l'ajout de platine.

Lire la seconde partie de la thèse