Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Science et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Eric CAVALETTI*
Le *24 Novembre 2009*

Titre :
Etude et développement de barrière de diffusion pour les sous-couches de système barrière thermique

---

JURY
M. Sébastien Chevalier - Professeur à l'Université de Bourgogne - Rapporteur
M. Alain Hazotte - Professeur à l'Université de Metz - Rapporteur
M. Jean-Yves Guedou - Ingénieur SNECMA
M. Philippe Lours - Professeur Ecole des Mines, Albi
M. Francis Teyssandier - Directeur de recherche CNRS, LCTS
Mme Marie-Pierre Bacos - Ingénieur ONERA - Encadrante
M. Daniel Monceau - Directeur de recherche CNRS, INP Toulouse - Directeur de thèse

---

Ecole doctorale : *Science de la Matière*
Unité de recherche : *Institut Carnot CIRIMAT UMR 5085 (Equipe MEMO)*
Directeur(s) de Thèse : *M. Daniel Monceau - Directeur de recherche CNRS, INP Toulouse*
Rapporteurs : *M. Sébastien Chevalier - Professeur à l'Université de Bourgogne*
M. Alain Hazotte - Professeur à l'Université de Metz

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Département des Matériaux et Structures Métalliques de l'ONERA. Et dans ces quelques lignes, je tiens à remercier l'intégralité des personnes ayant contribué à l'aboutissement de ces travaux.

Tout d'abord, je tiens à remercier M. Shigehisa Naka pour m'avoir accueilli pendant ces trois ans dans son département.

Ensuite, j'adresse mes plus vifs remerciements à M. Sébastien Chevalier et M. Alain Hazotte pour avoir accepté de juger mes travaux en tant que rapporteurs. Leurs critiques constructives ont permis de finaliser au mieux la présentation de ces travaux.
De sincères remerciements également à M. Francis Teyssandier pour avoir accepté de présider ce jury de thèse, et à M. Jean-Yves Guedou pour avoir jugé ces travaux d'un point de vue industriel. Des remerciements un peu différents, mais tout aussi sincères, pour M. Philipe Lours qui a, encore une fois, accepté de juger mes travaux après l'avoir fait à plusieurs reprises lors de mes études à Albi.

C'est une profonde gratitude que j'exprime maintenant envers Daniel Monceau. Je le remercie, tout d'abord, pour m'avoir aiguillé sur ce sujet de thèse, et ensuite, pour m'avoir encadré scientifiquement. Je retiendrai la qualité de son encadrement scientifique, sa volonté de partager ses connaissances, son ouverture d'esprit, ses conseils toujours précieux, et surtout sa sympathie. Mes passages au CIRIMAT ont ainsi, à chaque fois, été très enrichissants et un complément parfait de mes travaux à l'ONERA.
Un grand et sincère merci à Marie-Pierre Bacos pour m'avoir accueilli au sein de son unité Matériaux et Architectures. Grâce à son expérience, ses connaissances et surtout son sens de l'humour, son encadrement fut, au quotidien, efficace et agréable.
J'adresserai un deuxième remerciement collectif à vous deux, Marie-Pierre, Daniel, pour votre patience et votre réactivité, à certains moments critiques de la thèse.

Toujours au niveau de l'encadrement, je tiens à remercier messieurs Pierre Josso et Sébastien Mercier. Un grand merci à eux pour m'avoir fait redécouvrir l'électrochimie. Pierre, tes blagues et les descriptions de tes aventures médicales me manqueront. Je te souhaite succès et réussite dans ta nouvelle vie de jeune retraité. Sèb, j'espère que tu apprécieras ta nouvelle place dans la hiérarchie des remerciements de thèse, et j'ai envie de dire que tu as été un très bon « colloc » durant ces trois ans. Ca y est, c'est dit …

Des remerciements sincères pour le secrétariat du DMSM, Thierry Ochin, Sophie Garabedian, Cristèle Carette et Yveline Miart pour leur disponibilité et leur efficacité aux moments importants.

Un doctorant de l'ONERA effectuant traitements d'oxydation et caractérisations MEB semble destiné à remercier Catherine Rio. Voici chose faite, merci à toi pour ta patience lors de l'observation de ces nombreuses couches d'oxyde. Un grand merci aussi à Denis Boivin pour ses précieux conseils sur mes observations MEB et analyses EDS. J'apprécie aussi l'efficacité de Claire Sanchez pour les analyses DRX. Au niveau de l'élaboration, je tiens à remercier Serge Navéos pour sa disponibilité et sa rigueur, qui apportent en qualité aux étapes d'aluminisations, mais aussi Didier Regen pour l'élaboration d'alliage ou Christophe Rouaud pour certains traitements thermiques. Un autre remerciement à Jean Marc Dorvaux pour son apport aux calculs de diffusivités équivalentes.

Pour leurs aides, leurs conseils et leur sympathie au quotidien, un grand merci à Cécile Davoine, Ariel Morel, Monique Raffestin, Fabienne Popoff, Catherine Ramusat, Martine Poulain, Odile Lavigne, Agnès Bachelier-Locq, Marie-Hélène Vidal-Sétif, Stéphane Landais, Marc Thomas, Stéphan Drawin, Gilles Marcon, Pierre Caron, Rémy Mevrel.

Il me semble également indispensable de remercier le cœur de l'ONERA, les doctorants, apprentis, stagiaires, et les plus rares, les stagiaires-puis-doctorants. A ce titre, je souhaiterais remercier, en priorité, l'« époustouflante » Sarah et le courageux Kevin. Viennent ensuite Anaïs, Anna, Nezha, Aurélie, Jérôme, Pascal, François, Fady, Arnaud, Pierre-Yvan, … mention spéciale enfin à Nicolas A. grand amateur de tenseurs d'ordre *n* et de séries policières allemandes dont la thèse restera, sans doute, unique au DMSM.

Lors de mes séjours au CIRIMAT, j'ai été accueilli de manière très agréable par Dominique Poquillon, Marie-Christine Lafont (merci pour les préparations et analyses MET), Aurélie Van de Put, Djar Oquab, Eric Andrieu, Ronan Mainguy (un grand merci pour le suivi des tests d'oxydation), Mathieu Boidot, Serge Selezneff (pas inconnu à l'ONERA), Nicolas Ratel, Vincent Menvie Bekale, Aliou Niang, Paul Tchoupe-Ngnekou…
Merci à toute l'équipe MEMO du CIRIMAT.

Finalement, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu (et bien chambré) lors de ma vie de « thésard ». Merci à eux !!!
Et, pour finir, ma plus grande pensée à Adeline pour tout ce qu'elle m'apporte au quotidien ...

Table des matières

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 5

1. Superalliages à base de nickel 5
1.1. Microstructure 5
1.2. Structure de solidification 6
1.3. Influence des éléments d'alliage 7
1.4. Evolution des propriétés mécaniques à haute température des superalliages à base de nickel 8
1.4.1. Evolution des procédés d'élaboration 8
1.4.2. Evolution de la composition chimique 9

2. Les revêtements protecteurs 14
2.1. Procédés d'élaboration 14
2.1.1. Aluminiure simple 14
2.1.2. Aluminiure modifié Pt 15
2.1.3. Aluminiure dopée aux éléments réactifs 15
2.2. Diagramme de phase des systèmes Ni-Al et Ni-Pt-Al 16
2.3. Défauts et diffusion dans le système Ni-Al 17
2.4. Oxydation des aluminiures de nickel 22
2.4.1. Variétés allotropiques 22
2.4.2. Cinétiques et mécanismes de croissance 22
2.4.3. Formation de cavités à l'interface métal / oxyde 24
2.4.4. Effet néfaste de la ségrégation du soufre à l'interface métal / oxyde 26
2.4.5. Influence de l'ajout de platine et d'éléments réactifs sur l'oxydation des aluminiures de nickel 27

3. Vieillissement à haute température des superalliages revêtus : influence de l'interdiffusion 31
3.1. Transformation de phase dans le revêtement 31
3.1.1. Transformation de phase : β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al ➔ γ-Ni 31
3.1.2. Transformation martensitique 33
3.2. Ondulation de l'interface métal /oxyde 35
3.3. Influence de la diffusion des éléments et impuretés du superalliage sur le comportement en oxydation 37
3.4. Formation et propagation de la zone d'interdiffusion 38
3.5. Formation et propagation des Zones de Réaction Secondaires 40
3.5.1. Déstabilisation du superalliage par recristallisation cellulaire 40
3.5.2. Influence de la composition chimique du superalliage 41
3.5.3. Nocivité des SRZ 43
3.5.4. Moyens pour la réduction de la formation des SRZ 45

4. Barrière de Diffusion 47
4.1. Barrière de diffusion basée sur une couche d'oxyde 48
4.2. Dépôt dense d'une couche enrichie en éléments réfractaires 49

5. Système Barrière Thermique 54
5.1. Description 54
5.1.1. La couche de céramique 55
5.1.2. La couche de liaison 56
5.2. Dégradation des systèmes « Barrière Thermique » 56

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 77

1. Matériaux utilisés 77
1.1. Superalliage MCNG 77
1.2. Elaboration des revêtements protecteurs 78
1.2.1. β-NiAl 78
1.2.2. β-(Ni,Pt)Al 79

2. Méthodes d'oxydation haute température 80
2.1. Analyse thermogravimétrique 80
2.2. Oxydation cyclique 1h 81
2.3. Oxydation isotherme et cyclique de 300h 82

3. Techniques d'analyse 82
3.1. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse EDS 82
3.1.1. Observation en surface de couches d'oxyde 82
3.1.2. Observation et micro-analyse EDS 82
3.1.3. Profils de concentrations chimiques moyennes obtenus par couplage avec cartographies élémentaires 83
3.2. Microscopie électronique à transmission 84
3.3. Diffraction des rayons-X 84
3.4. Spectrométrie de masse par décharge luminescente 85
3.5. Diffraction des électrons rétrodiffusés 85

CHAPITRE 3 : DEVELOPPEMENT D'UNE BARRIERE DE DIFFUSION 87

1. Principe de la barrière de diffusion à base de Ni-W 87
1.1. Cahier des charges d'une barrière de diffusion 87
1.2. Choix du matériau constitutif de la barrière de diffusion 88
1.2.1. Données de diffusion 88
1.2.2. Industrialisation du procédé 89
1.3. Autres caractéristiques d'une barrière de diffusion à base de W 89
1.3.1. Solubilité du W dans les phases β-NiAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni 89
1.3.2. Coefficient d'expansion thermique du W 90
1.4. Procédé d'élaboration 90

2. Mise au point du co-dépôt électrolytique de Ni-W 93
2.1. Etat bibliographique sur les co-dépôts de Ni-W 93
2.1.1. Composition de bains utilisés 94
2.1.2. Influence des paramètres expérimentaux 95
2.2. Choix des conditions expérimentales 96
2.2.1. Composition de bain 96
2.2.2. Densité de courant 97
2.2.3. Température 98
2.2.4. pH 99
2.3. Dépôts de Ni-W obtenus 99
2.3.1. Récapitulatif : composition du bain et paramètres expérimentaux 99
2.3.2. Morphologie, microstructure et composition chimique 100

3. Caractérisation des systèmes avec barrières de diffusion après aluminisation : influence du traitement thermique après co-dépôt de Ni-W 102
3.1. Influence de la durée de traitement thermique après co-dépôt de Ni-W 102
3.1.1. Systèmes après traitement thermique 102
3.1.2. Systèmes après aluminisation phase vapeur 104
3.2. Caractérisation du système sans traitement thermique 105
3.3. Comparaison avec le système sans barrière de diffusion 106
3.4. Synthèse de la caractérisation des différents systèmes élaborés, sans et avec barrière de diffusion 107

4. Oxydation isotherme 108
4.1. Cinétiques d'oxydation à court terme 108
4.2. Morphologies des couches d'oxyde formées 111
4.3. Evolution chimique et microstructurale à 1100°C 113
4.3.1. Après 50h 113
4.3.2. Après 360h 118
4.3.3. Stabilité de la sous-couche de barrière de diffusion 121

5. Efficacités des barrières de diffusion 123
5.1. Efficacité des différentes BD durant l'aluminisation 123
5.2. Efficacité des BD développées durant le vieillissement du système à haute température 126

6. Conclusion 129

CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA BD SUR LE VIEILLISSEMENT A 1100°C DU SYSTEME MCNG/(NI, PT)AL 135

1. Caractérisation des systèmes après élaboration 135
1.1. Rappel des procédés d'élaboration 135
1.2. Microstructure des systèmes après élaboration 136
1.2.1. Système sans BD 136
1.2.2. Système avec BD 138
1.3. Comparaison des compositions chimiques des systèmes sans et avec barrière de diffusion 140

2. Comportement en oxydation à 1100°C 144
2.1. Oxydation isotherme 144
2.1.1. Cinétique d'oxydation 144
2.1.2. Nature de la couche d'oxyde 145
2.2. Oxydation cyclique des systèmes sans et avec barrière de diffusion 147
2.2.1. Oxydation cyclique par cycle d'1h à 1100°C 147
2.2.2. Oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C 152

3. Evolutions chimique et microstructurale des systèmes sans et avec barrière de diffusion en oxydation à 1100°C 158
3.1. Evolution des précipités de la zone d'interdiffusion du système sans BD 158
3.2. Stabilité chimique des précipités de la BD 160
3.2.1. Evolution morphologique des précipités de la BD 160
3.2.2. Evolution de la composition chimique des précipités de BD 161
3.2.3. Influence de la « dissolution » de la BD sur les concentrations des couches environnantes 162
3.3. Evolution des compositions chimiques des systèmes 163

3.4. Transformations microstructurales dans les revêtements protecteurs 165
3.4.1. Transformation martensitique 165
3.4.2. Transformations β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt) 166
3.5. Influence de la formation discontinue des SRZ sur l'évolution de la microstructure de la zone d'interdiffusion dans le système avec BD 168
3.6. Synthèse 170

4. Efficacité de la sous-couche de barrière de diffusion 171
4.1. Dissociation des quantités d'aluminium consommées par oxydation et perdues par interdiffusion 171
4.1.1. Ajustement des cinétiques d'oxydation par le modèle « p-k_p » 171
4.1.2. Bilan de la consommation de l'Al contenu initialement dans le revêtement 176
4.2. Prise en compte de l'interdiffusion dans la modélisation de l'évolution chimique du revêtement – modèle « p-k_p-β » 178
4.2.1. Principe du modèle « p-k_p-β » [38] 178
4.2.2. Résultats 180

5. Conclusion 182

CHAPITRE 5 : ENRICHISSEMENT DE LA BD PAR L'AJOUT D'UN ELEMENT REFRACTAIRE, LE CR 187

1. Description systèmes après élaboration 188
1.1. Rappel procédé d'élaboration 188
1.2. Microstructure du système après élaboration 188
1.3. Profils de composition chimique à travers le système après élaboration 191
1.4. Concentration en éléments mineurs dans le système après élaboration 192

2. Comportement en oxydation du système avec BD enrichie en Cr 194
2.1. Cinétique d'oxydation isotherme 194
2.2. Cinétique d'oxydation cyclique 195
2.3. Evolution de la couche d'oxyde 198
2.3.1. Nature des oxydes formées 198
2.3.2. Ecaillage de la couche d'oxyde 199

3. Evolution chimique et microstructurale du système avec BD enrichie en Cr 201
3.1. Stabilité chimique de la BD enrichie en Cr 201
3.1.1. Etude morphologique de la stabilité des précipités de la BD 201
3.1.2. Evolution de la composition chimique des précipités du système avec BD enrichie en Cr 204
3.1.3. Influence de la « dissolution » des précipités de la BD sur les concentrations des couches environnantes 205
3.2. Evolution de la composition chimique du système 206
3.2.1. Profils de concentration en Al à travers le système avec BD enrichie en Cr et comparaison avec les systèmes sans BD et avec BD simple. 206
3.2.2. Quantification de l'efficacité de la BD enrichie en Cr 208
3.2.3. Evolution de la concentration en Cr à travers le système complet 209
3.3. Transformations microstructurales dans le revêtement protecteur 210
3.3.1. Transformation martensitique dans le revêtement protecteur 210
3.3.2. Transformations β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt) dans le revêtement protecteur 211
3.4. Synthèse 212

4. Conclusion 213

CHAPITRE 6 : APPORTS DE L'ETUDE A LA COMPREHENSION DES MECANISMES DE FORMATION ET DE PROPAGATION DES ZONES DE REACTION SECONDAIRE 215

1. Résultats expérimentaux obtenus sur les systèmes sans BD et avec BD simple et enrichie en Cr 215
1.1. Initiation de la zone de réaction secondaire dans les systèmes sans BD et avec BD simple 215
1.1.1. Influence de l'ajout de platine au revêtement 215
1.1.2. Influence de la barrière de diffusion simple 219
1.2. Inhibition de la formation de la SRZ par l'ajout de Cr à la BD 220
1.3. Propagation de la zone de réaction secondaire dans les systèmes sans BD et avec BD 220
1.3.1. Cinétique de propagation 220
1.3.2. Propagation discontinue dans le système avec BD simple 221
1.4. Propagation de la zone d'interdiffusion dans le système avec BD enrichie en chrome 222
1.5. Influence de la formation d'une zone de réaction secondaire 224
1.5.1. Diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage 224
1.5.2. Changement de volume 224
1.6. Synthèse 225

2. Mécanisme de propagation des SRZ 226
2.1. Aluminisation d'un alliage simplifié monophasé γ 226
2.2. Comparaison aux systèmes avec alliages complexes 228
2.3. Proposition de mécanisme de propagation 229

3. Conclusion 231

SYNTHESE DES RESULTATS 233

1. Concept et efficacité d'une barrière de diffusion à base d'un co-dépôt de Ni-W 233
1.1. Intérêt d'une barrière de diffusion discontinue 233
1.2. « Efficacité » de la barrière de diffusion à base de Ni-W 234

2. Dégradation du comportement en oxydation du à l'ajout de la barrière de diffusion 235
2.1. Effets intrinsèques à la barrière de diffusion 235
2.1.1. Transformation martensitique B2 ➔ $L1_0$ 235
2.1.2. Enrichissement en tungstène du revêtement 236
2.2. Effets négatifs dus au procédé d'élaboration de la barrière de diffusion 237
2.2.1. Soufre 237
2.2.2. Formation de précipités d'α-Cr 237

3. Influence de la barrière de diffusion sur les zones de réaction Secondaire 239
3.1. Initiation des zones de réaction secondaire 239
3.2. Propagation des zones de réaction secondaire 239

CONCLUSION 243

ANNEXE 1 : PRINCIPE DU CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION EQUIVALENTS 247

ANNEXE 2 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION CHIMIQUE EN CHROME, RUTHENIUM ET PLATINE DES SYSTEMES SANS BD ET AVEC BD SIMPLE, EN CYCLAGE PAR CYCLE DE 300 H A 1100°C 249

Introduction

Les matériaux utilisés dans les parties chaudes des turbines aéronautiques sont soumis à des sollicitations thermiques et mécaniques extrêmes. En sortie de chambres de combustion, les aubes de turbine peuvent être sollicitées à des températures atteignant 1150°C, et leur vitesse de rotation est de l'ordre de 10 000 tours / minutes. Ainsi, l'oxydation à haute température, le fluage, la fatigue, liée à l'utilisation cyclique des turbines, ou encore l'érosion sont les principaux modes de dégradation des aubes.
Les matériaux permettant de résister en fluage et en fatigue à de telles températures sont les superalliages à base de nickel [1]. Dans leurs dernières évolutions, ces superalliages sont monocristallins et enrichis en deux éléments réfractaires, le rhénium et le ruthénium. Ces évolutions ont permis d'augmenter la température d'utilisation de ces alliages de l'ordre de 100°C par rapport aux premiers alliages polycristallins [2].
Cependant, à haute température, ces alliages sont soumis à une atmosphère fortement oxydante. Dans ces conditions, ils sont habituellement revêtus par un aluminiure de nickel modifié au platine β-(Ni,Pt)Al ou un MCrAlY (avec M : Ni et/ou Co). Ce revêtement permet la formation d'une couche protectrice d'alumine.
En sollicitations thermiques cycliques, l'endommagement des superalliages revêtus intervient par des écaillages successifs de la couche d'oxyde. Au fur et à mesure de ces écaillages, de l'aluminium du revêtement est consommé pour former une nouvelle couche d'alumine sur les parties écaillées. La ruine des superalliages revêtus intervient lorsque le revêtement ne contient plus assez d'aluminium pour former cette couche d'alumine protectrice. Dès lors, des oxydes riches en nickel, $NiAl_2O_4$ ou NiO, se forment. La formation de ces oxydes, à croissance beaucoup plus rapide que l'alumine et parfois moins adhérents que l'alumine, accélère le vieillissement du système. Ainsi, la teneur du revêtement en aluminium est un critère caractérisant la durée de vie d'un superalliage revêtu.

Or, aux températures d'usage des aubes de turbines, l'interdiffusion est importante entre les superalliages et leurs revêtements protecteurs, du fait de leurs différences de compositions chimiques. Ce phénomène est accru dans le cas d'un revêtement β-(Ni,Pt)Al, car la différence de composition de ce revêtement avec le superalliage est plus importante. Les flux de diffusion associés à ce phénomène entraînent l'appauvrissement prématuré du revêtement en aluminium. Ainsi, les conséquences de l'appauvrissement en aluminium, évoquées précédemment, sont accrues.
L'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur a d'autres influences négatives sur la durée de vie des superalliages revêtus. La diffusion de certains éléments du superalliage, comme le titane [3], ou de certaines impuretés, comme le soufre [4], dégrade l'adhérence de la couche d'oxyde. De plus, l'appauvrissement prématuré du revêtement en aluminium favorise des transformations de phases dans le revêtement (β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al, transformation martensitique β-B2 ➔ $L1_0$). Ces transformations, en contraignant le revêtement, favorisent également l'écaillage de la couche d'oxyde.

Enfin, l'interdiffusion dégrade la microstructure du superalliage sur une profondeur qui augmente avec la durée d'exposition à haute température. Ces zones modifiées réduisent la partie « saine » du superalliage, porteuse du chargement mécanique. Dans les superalliages les plus récents (4ième génération, enrichis en rhénium et ruthénium), la formation des zones de réaction secondaire [5] (SRZ pour Secondary Reaction Zones) dégrade fortement la résistance du superalliage revêtu en fluage et fatigue. Ces zones, issues d'une recristallisation cellulaire, sont polycristallines et présentent une microstructure grossière. Le principal inconvénient de ces zones, au-delà de leur résistance mécanique réduite, est leur vitesse importante de propagation dans le superalliage.

Afin de limiter les conséquences néfastes de l'interdiffusion et ainsi augmenter la durée de vie des superalliages revêtus, des études portent sur le développement de barrières de diffusion [6-9] entre le superalliage et son revêtement protecteur. Ces barrières de diffusion sont constituées d'une couche dense d'alumine [6] ou d'un alliage à base rhénium [7-9], où la diffusion de l'aluminium, du platine, du nickel et des autres éléments du superalliage serait ralentie. Les travaux les plus avancés de Narita *et al.* [7-9] ont permis d'élaborer des barrières de diffusion chimiquement stables et efficaces pour limiter l'interdiffusion, pour des durées allant au moins jusqu'à 400h à 1100°C [7] ou 300 heures à 1150°C [9], aucune donnée n'étant publiée pour de plus longues durées de vie. Cependant, la résistance mécanique, en fatigue thermique, d'un système avec de telles barrières de diffusion continues pourrait être réduite, compte tenu des différences de coefficients d'expansion thermique qui pourraient exister entre la barrière de diffusion, le revêtement et le superalliage. De plus, l'initiation de fissures pourrait être accentuée au niveau de la BD lors de sollicitations en fatigue mécanique.

Dans ce contexte, le but de ce travail a été de développer puis d'étudier l'influence d'une barrière de diffusion entre un superalliage de 4ième génération, le MCNG [10], et un revêtement protecteur β-(Ni,Pt)Al. La barrière de diffusion, choisie pour cette étude, a été brevetée par l'ONERA en 2006 [11] et est basée sur un principe original. Cette barrière de diffusion est discontinue, c'est-à-dire qu'elle est composée d'une couche dense de précipités entre le superalliage et le revêtement. Si la diffusion dans les précipités est négligeable par rapport à celle dans la matrice environnante, et si aucun phénomène de diffusion aux interfaces « précipités / matrice » n'entre en jeu, la barrière augmentera les distances de diffusion entre le superalliage et le revêtement. Ainsi, l'interdiffusion sera retardée. Cette influence d'une couche de précipités avait déjà été évoquée par Luthra [12]. De plus, les zones modifiées par l'interdiffusion dans les superalliages revêtus présentent une précipitation, moins dense, mais qui, pour certains auteurs [13, 14], limite tout de même l'interdiffusion.

Ce mémoire est divisé en six chapitres. Le premier est consacré à une revue bibliographique concernant les superalliages revêtus par un aluminure de nickel β-NiAl et leurs modes de dégradation par oxydation et interdiffusion. Les développements de barrières de diffusion continues y seront également abordés, tout comme le principe des systèmes « Barrière Thermique », dernière évolution des protections pour aubes de turbine. La présentation de leurs modes de dégradation permettra d'aborder l'utilité d'une barrière de diffusion dans ce type de système.
Dans le second chapitre, les matériaux et techniques expérimentales utilisés dans cette étude seront présentés.

Le troisième chapitre présentera le travail effectué sur le développement de notre barrière de diffusion. Le choix du matériau constitutif de la barrière de diffusion, le tungstène, sera argumenté. Ce choix guidera la mise en place d'un procédé d'élaboration spécifique à une barrière de diffusion discontinue à base de tungstène. Enfin, l'étude en oxydation isotherme de différents systèmes élaborés avec différents procédés permettra de choisir le procédé formant la barrière de diffusion la plus efficace.
Dans le quatrième chapitre de cette thèse, le procédé choisi sera utilisé pour élaborer un système avec barrière de diffusion et avec un revêtement protecteur modifié au platine. Afin de connaître l'influence de la barrière de diffusion pour limiter l'appauvrissement du revêtement en aluminium, le système avec barrière de diffusion subira des traitements d'oxydation cyclique jusqu'à 3000 heures à 1100°C. Le comportement en oxydation cyclique ainsi que les évolutions chimique et microstructurale du système avec barrière de diffusion seront comparés à ceux d'un système équivalent sans barrière de diffusion. De plus, la modélisation des cinétiques d'oxydation cycliques par le modèle « p-k_p » [15] permettra de différencier la quantité d'aluminium consommée par oxydation de celle perdue par diffusion vers le superalliage. L'efficacité de la barrière de diffusion sera ainsi quantifiée. La stabilité chimique des précipités de la barrière de diffusion, initialement α-W, fera l'objet d'une attention particulière.
Dans le cinquième chapitre, le procédé d'élaboration de la barrière de diffusion sera modifié. Une étape de chromisation en phase vapeur sera effectuée, afin de modifier la nature et la stabilité des précipités de la barrière de diffusion. Des phases TCP, riches en tungstène, rhénium et chrome sont visées, car leur stabilité chimique est plus élevée dans les phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al. Le comportement en oxydation et les évolutions chimique et microstructurale de ce nouveau système seront évalués et comparés à ceux des systèmes étudiés dans le chapitre précédent. De même, l'ajustement par le modèle « p-k_p » permettra de quantifier l'action de la barrière de diffusion.
Le sixième chapitre abordera les influences des barrières de diffusion développées dans cette étude sur l'initiation et la propagation des SRZ. L'étude de l'aluminisation d'un alliage simplifié permettra ensuite de proposer un mécanisme de propagation de la SRZ dans le MCNG, en prenant en compte les évolutions locales de composition au niveau de l'interface « SRZ / MCNG ».
Une synthèse des résultats de cette étude permettra de relier l'efficacité des barrières de diffusion, à leurs influences sur les comportements en oxydation cyclique du système superalliage revêtu, et sur la formation des SRZ.

Références bibliographiques

[1] M. Durand-Charre
The Microstructure of Superalloys
Gordon and Breach Science Publisher, 1997

[2] P. Caron, T. Khan
Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications
Aerospace Science and Technology, 3 (1999) 513-523

[3] N. Vialas, D. Monceau
Substrate Effect on the High Temperature Oxidation Behavior of a Pt-modified Aluminide Coating. Part II: Long-term Cyclic-oxidation Tests at 1,050°C
Oxidation of Metals, 68 (2007) 223-242

[4] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus
The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl. II: The Oxidation Behavior at 900°C of Standard, Desulfurized or Sulfur-Doped NiAl(001) Single-Crystals
Oxidation of Metals, 60(1/2) (2003) 159-178

[5] W.S. Walston, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy
A New Type of Microstructural Instability in Superalloys – SRZ
Superalloys 1996, édité par: R. D. Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1996, 9-18

[6] J. Müller, D. Neuschütz
Efficiency of α-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades
Vacuum 71 (2003) 247–251

[7] Y. Katsumata, T. Yoshioka, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation and Oxidation Behavior of a Diffusion-Barrier-Coating System on a Ni-Mo Base Alloy at 1,373K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 331-342

[8] T. Narita, F. Lang, K.Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa, S. Hayashi
Oxidation Behavior of Nickel-Base Single-Crystal Superalloy with Rhenium-Base Diffusion Barrier Coating System at 1,423K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 346-363

[9] F. Lang, T. Narita
Improvement in oxidation resistance of a Ni_3Al-based superalloy IC6 by rhenium-based diffusion barrier coatings
Intermetallics 15 (2007) 599-606

[10] P. Caron, J.L. Raffestin, S. Naveos
Superalliage monocristallin à base de nickel à haut solvus
Brevet FR2780982, 2000

[11] M.P. Bacos, P. Josso
Revêtement Protecteur pour Superalliage Monocristallin
Brevet FR 2881439, 2006

[12] K.L. Luthra
Role of Dispersed Oxides in Reducing Substrate / Coating Interdiffusion
Journal of Vacuum Science and Technology A, 3(6) (1985) 2574-2577

[13] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schütze, M. Schorr, W.T. Wu
Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating RT22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000°C and 1200°C
Materials at High Temperature, 12(4) (1994) 301-309

[14] D. Poquillon, N. Vialas, D. Monceau,
Numerical Modelling of Diffusion Coupled with Cyclic Oxidation. Application to Alumina-Forming Coatings Used for Industrial Gas Turbine Blades
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 159-168

[15] D. Poquillon, D. Monceau
Application of a Simple Statistical Spalling Model for the Analysis of High-Temperature, Cyclic-Oxidation Kinetics Data
Oxidation of Metals 59(3/4) (2003) 409-431

Chapitre 1 : Revue bibliographique

Dans cette revue bibliographique, les superalliages à base de nickel seront présentés. Une attention particulière sera portée à l'influence des éléments d'addition sur les propriétés mécaniques de l'alliage et sur la stabilité microstructurale des superalliages récents.
Ensuite, les aluminiures de nickel, matériaux utilisés en tant que revêtement protecteur des superalliages contre l'oxydation à haute température, seront présentés. Leur comportement en oxydation sera décrit, et l'influence sur le comportement en oxydation de l'ajout de platine ou d'un élément réactif sera expliquée.
Après cela, nous verrons comment l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur peut dégrader le comportement en oxydation de l'aluminiure de nickel et les propriétés mécaniques du superalliage. Nous verrons également que des barrières de diffusion ont été développées entre des superalliages et leur revêtement protecteur pour limiter les influences négatives de l'interdiffusion.
Enfin, les systèmes Barrière Thermique seront présentés. Ces systèmes représentent la dernière évolution des systèmes de protection d'aubes de turbine aéronautique. Leurs mécanismes de dégradation seront décrits et nous verrons que l'ajout d'une barrière de diffusion peut aussi permettre l'augmentation de la durée de vie de ces systèmes.

1. Superalliages à base de nickel

Les aubes de turbines haute pression des motorisations aéronautiques sont utilisées à des températures dépassant les 1000°C et sous des chargements importants dus à leur forte vitesse de rotation (de l'ordre de 10000 tours / minute). Leur matériau constitutif doit donc présenter des propriétés mécaniques importantes à hautes températures pour garantir une durée de vie acceptable à ces pièces.

1.1. Microstructure

Les superalliages à base de nickel sont des matériaux biphasés présentant des phases γ'-Ni_3Al dans une matrice de γ-Ni (Figure I-1) [1, 2].
La matrice γ-Ni cristallise dans le système A1 et la phase γ'-Ni_3Al dans le système $L1_2$. Ces deux réseaux sont en semi-cohérence, les réseaux cristallographiques de ces deux phases présentant des paramètres de maille très proches.

Les excellentes propriétés mécaniques à haute température de ces superalliages sont dues à deux types de renforcement :

- la précipitation de la phase durcissante γ'-Ni_3Al ;
- l'ajout d'éléments durcisseurs en solution solide dans la matrice γ-Ni.

La fraction volumique de phase durcissante γ'-Ni_3Al est d'environ 70% à température ambiante, dans les alliages les plus récents [3].

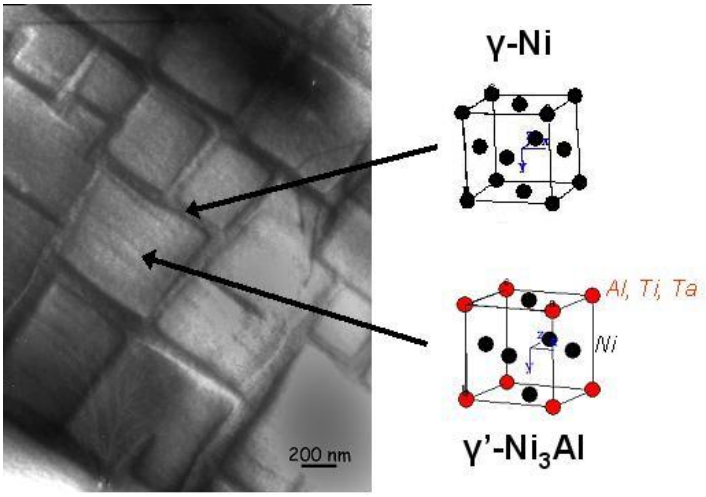


Figure I- 1 – Image en microscopie électronique à transmission d'un superalliage MCNG [4] et cristallographies des phases en présence

1.2. Structure de solidification

Nous verrons plus loin que les procédés d'élaboration des superalliages à base de nickel ont considérablement évolué durant ces dernières décennies [1-3]. L'évolution de ces procédés a permis l'augmentation des propriétés mécaniques des superalliages à hautes températures.
Après élaboration, les superalliages à base de nickel présentent une structure dendritique (Figure I-2). Les bras de dendrite primaire et leurs ramifications secondaires croissent dans les directions <100>. Les bras de dendrite présentent une microstructure fine γ / γ', équivalente à celle de la Figure I- 1, tandis que dans les espaces interdendritiques, la microstructure γ / γ' est plus grossière. On peut également observer, dans ces espaces interdendritiques, des phases γ' massives, qui ne contribuent pas au durcissement de l'alliage.
Cette structure dendritique provient du rejet de certains éléments de la phase solide vers la phase liquide lors de la solidification de l'alliage. Les éléments comme le nickel, le tungstène, le rhénium ou le ruthénium ne sont pas rejetés dans la phase liquide, et se répartissent préférentiellement dans les corps de dendrite après solidification. Les autres éléments ont donc tendance à ségréger dans les espaces interdendritiques de l'alliage.

Ainsi, un traitement thermique de mise en solution est effectué après l'élaboration des superalliages à base de nickel pour homogénéiser leur microstructure. Ce traitement permet de dissoudre les précipités γ', formés en sortie de procédé d'élaboration, dans la phase γ. Le refroidissement de ce traitement thermique permet ensuite de reformer les précipités de phase γ' de manière homogène.
Ce traitement thermique permet également de limiter la ségrégation chimique des éléments dans les bras de dendrite, par diffusion dans la solution solide γ-Ni.

Généralement, des traitements thermiques de revenus sont effectués à la suite du traitement thermique de mise en solution. Ces traitements, conduits à des températures inférieures, permettent d'augmenter la limite d'élasticité des superalliages en modifiant la taille des précipités de phase γ'.

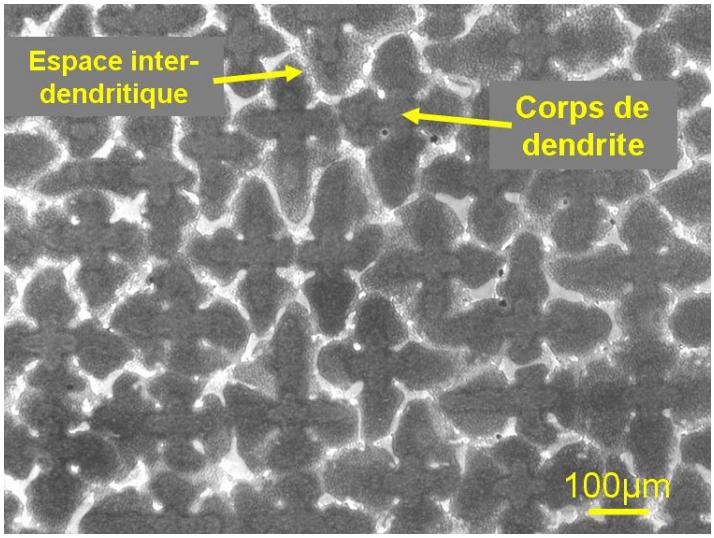


Figure I- 2 – Microscopie optique d'un superalliage MCNG [3] après une étape de solidification monocristalline – Coupe perpendiculaire à l'axe <001>

1.3. Influence des éléments d'alliage

Les nombreux éléments des superalliages base de nickel leur confèrent des caractéristiques diverses [1-3].
Certains éléments sont ajoutés pour augmenter la proportion de phase γ' durcissante. L'aluminium (Al), le titane (Ti) et le tantale (Ta) ont cet effet. D'autres éléments, comme le molybdène (Mo), le tungstène (W), et le chrome (Cr), ont un effet durcisseur en solution solide de la matrice γ.
L'aluminium et le chrome ont une seconde fonction. Ils permettent d'augmenter la résistance de l'alliage contre l'oxydation et la corrosion, en facilitant la formation d'une couche d'alumine protectrice.
Enfin, les effets du rhénium et du ruthénium, éléments introduits plus récemment, sur les propriétés des superalliages seront détaillés plus loin dans cette partie.

Les éléments d'alliage ont aussi tendance à s'allier préférentiellement dans une des différentes phases du superalliage. La Figure I- 3, obtenue par Diologent *et al.* [5], permet d'observer la répartition des éléments contenus dans l'alliage MCNG entre les différentes phases de l'alliage. Le chrome, le molybdène, le rhénium et le ruthénium ont une concentration supérieure dans la phase γ et sont γ-gènes, tandis que l'aluminium, le titane et le tantale sont γ'-gènes. Le tungstène se répartit équitablement dans les deux phases.

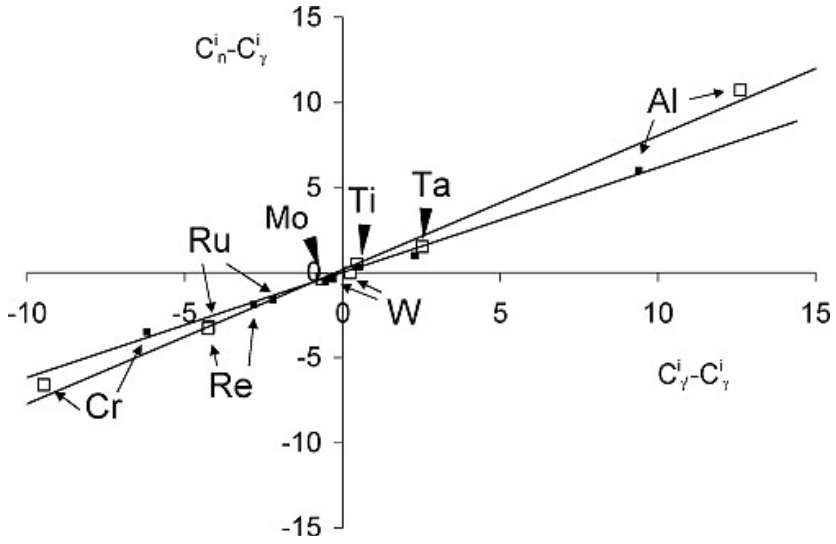


Figure I- 3 – Diagramme représentant, pour les éléments chimiques contenus dans l'alliage MCNG [5], la différence entre leurs concentrations nominales (C_n) et leurs concentrations dans la phase γ de l'alliage en fonction de la différence entre leurs concentrations dans les phases γ' et γ. Les symboles vides représentent les concentrations des phases γ' et γ mesurées après un traitement thermique à 850°C du MCNG, et les symboles pleins représentent les concentrations mesurées après un traitement thermique à 1050°C. La pente des droites tracées est égale à la fraction volumique de phase γ'.

1.4. Evolution des propriétés mécaniques à haute température des superalliages à base de nickel

1.4.1. Evolution des procédés d'élaboration

L'évolution des procédés d'élaboration des superalliages à base de nickel a permis d'augmenter les températures d'utilisation de ces alliages (Figure I- 4) [1-3]. L'évolution des procédés d'élaboration a également permis d'augmenter la durée de vie en fluage de ces alliages à une température donnée.

Le passage d'alliages polycristallins à grains équiaxes à des alliages polycristallins, obtenus par solidification dirigée, a permis d'éliminer les joints de grain transverses à la direction principale de sollicitation mécanique. Ces joints de grain réduisaient la résistance en fluage de l'alliage et étaient des sites privilégiés d'initiation de fissures en fatigue. Ensuite, le développement d'alliages monocristallins a permis d'éliminer totalement les joints de grains du matériau et ainsi d'augmenter la résistance en fluage de l'alliage. Le développement d'alliage monocristallin a également permis d'éliminer les éléments comme le carbone (C), le zirconium (Zr) ou le bore (B), qui étaient initialement introduits pour limiter le mouvement des joints de grain. Le retrait de ces éléments a permis d'augmenter les températures d'utilisation des superalliages, ainsi qu'une meilleure homogénéisation de la microstructure de l'alliage [3].

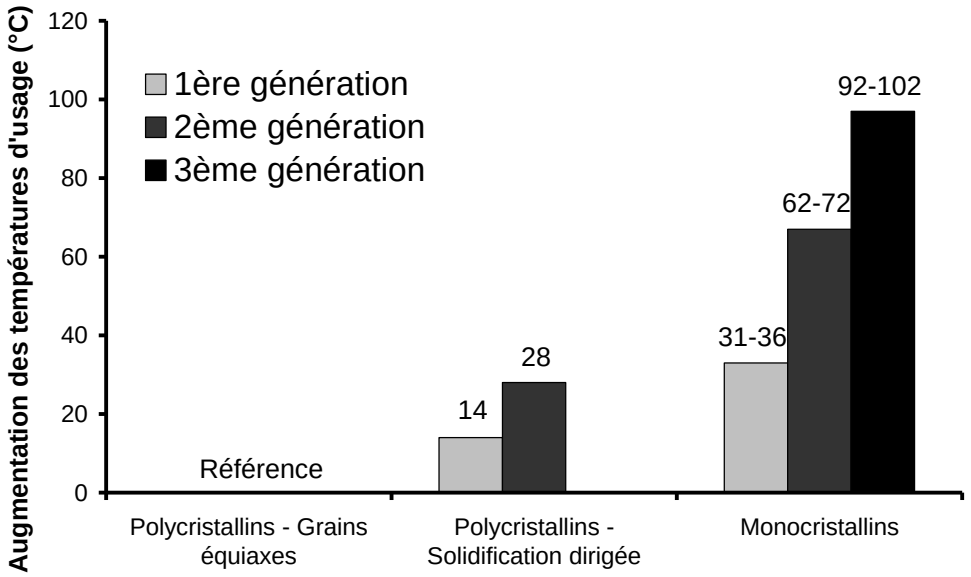


Figure I- 4 – Augmentation des températures d'utilisation des superalliages obtenue grâce au développement de procédés d'élaboration et à l'évolution des compositions chimiques [3]. Estimation à partir d'essais de fluage en rupture effectués à 982°C et sous 248 MPa [6]

1.4.2. Evolution de la composition chimique

En plus des évolutions concernant les procédés d'élaboration, la composition chimique des superalliages base nickel a également évolué pour contribuer à l'augmentation des températures d'usage de ces matériaux. Plusieurs générations de superalliages monocristallins ont ainsi pu être développées [3].

1.4.2.1. Description des différentes générations d'alliages

Les éléments d'alliage caractéristiques de la 1ère génération de superalliages monocristallins sont le Cr, Co, Mo, W, Al, Ti, Ta, mais aussi le Nb ou le V. Les principales différences de composition entre les différents alliages de cette génération proviennent essentiellement des concentrations en éléments réfractaires, comme le W, Mo ou Ta. L'ajout de ces éléments permet de ralentir les phénomènes gouvernés par la diffusion, comme le fluage et la coalescence des phases γ'-Ni_3Al, et permet donc d'augmenter la durée de vie des alliages à haute température.

Plus tard, l'ajout de rhénium (Re), en substitution d'autres éléments γ-gènes (Mo, W), a permis d'augmenter de manière significative les propriétés de ces alliages en fluage [7]. La Figure I- 4 montre que l'ajout de 3% massiques de Re permet une augmentation d'environ 30°C des capacités de résistance de l'alliage en fluage.

Les effets positifs de l'ajout de Re dans les superalliages sont le ralentissement de la vitesse de coalescence des précipités de γ'-Ni_3Al et le développement d'un désaccord paramétrique négatif important entre les phases γ et γ' [7]. L'augmentation de ce désaccord paramétrique serait une source supplémentaire de durcissement de l'alliage. De plus, des études par sonde atomique [8] ont montré que le Re, qui se répartit essentiellement dans la matrice γ-Ni du superalliage, a tendance à s'y organiser sous forme de « clusters » nanométriques. Ces « clusters » limiteraient le mouvement des dislocations dans la matrice γ-Ni, et leur effet serait bien plus important que l'effet de durcissement en solution solide classique. Les alliages comprenant jusqu'à 3% massiques de Re ont été appelés « alliages de 2ième génération ». Par l'ajout de Re, ces alliages de 2ième génération contiennent plus d'éléments

γ-gènes que les alliages de 1ère génération. La concentration en Cr des alliages de 2ième génération fut alors diminuée pour ne pas diminuer la fraction de phase durcissante γ'. Cette baisse de concentration en Cr rend d'autant plus nécessaire l'ajout d'un revêtement protecteur contre la corrosion et l'oxydation à haute température.

Depuis, des alliages de 3ième génération contenant jusqu'à 6% massiques de Re ont été développés. Les capacités en fluage de ces alliages furent encore augmentées (Figure I- 4). Avec une telle concentration en Re, il est primordial de veiller à la stabilité microstructurale de l'alliage à haute température, et plus précisément, à la stabilité de la phase γ, qui est fortement enrichie en éléments réfractaires. En ce sens, des travaux plus récents [9] ont consisté à remplacer une partie du Re par du ruthénium (Ru). Expérimentalement, il a été observé [10-12] que l'ajout de Ru augmentait, comme le Co [10, 13], la stabilité microstructurale de l'alliage. Cette stabilisation par ajout de Ru serait due à la modification des coefficients de partage du Re entre les phases γ et γ' du superalliage [14]. La baisse de la concentration en Re de la phase γ rendrait celle-ci moins susceptible de se déstabiliser par sursaturation en éléments d'alliage.
L'alliage MCNG [4], développé par l'ONERA et utilisé dans cette étude, fait partie de ce type d'alliages enrichis en Re et Ru, les alliages de « 4ième génération ». Les principaux exemples de superalliages de 4ième génération sont le TMS-138 et TMS-138+ [15], développés conjointement par *l'Institut National Japonais des Sciences des Matériaux* et par *Ishikawajima-Harima Heavy Industries Corporation*, ou encore l'EPM-102, développé conjointement par *GE Aircraft Engines*, *Pratt & Whitney* et la *NASA* [10].

1.4.2.2. Déstabilisation des alliages de 2ième, 3ième et 4ième génération

L'ajout progressif de Re, et d'éléments réfractaires γ-gènes, depuis les superalliages de 2ième génération a globalement dégradé la stabilité microstructurale des superalliages. Un des problèmes importants des superalliages de 2ième génération est la formation de phases topologiquement compactes (TCP[1]) [16-18]. Les phases TCP les plus fréquemment rencontrées dans les superalliages sont les phases μ, σ, P et R.
Ces phases sont principalement composées d'éléments réfractaires γ-gènes comme le W, Cr, Mo, Re ou Ru, et se forment en raison de la sursaturation de ces éléments initialement contenus dans la phase γ-Ni du superalliage. La Figure I- 5 permet d'observer, autour de la phase TCP, une zone d'appauvrissement en éléments γ-gènes, Cette zone est entièrement composée de la phase γ'-Ni_3Al.

Une formation importante de phases TCP réduit la résistance d'un alliage en fatigue, en fluage et à l'impact. Cependant Pessah *et al.* [17] ont montré qu'une faible quantité de phase μ dans un superalliage MC2 ne dégradait pas les résistances en fluage et en fatigue de l'alliage.

[1] Topologically Close Packed

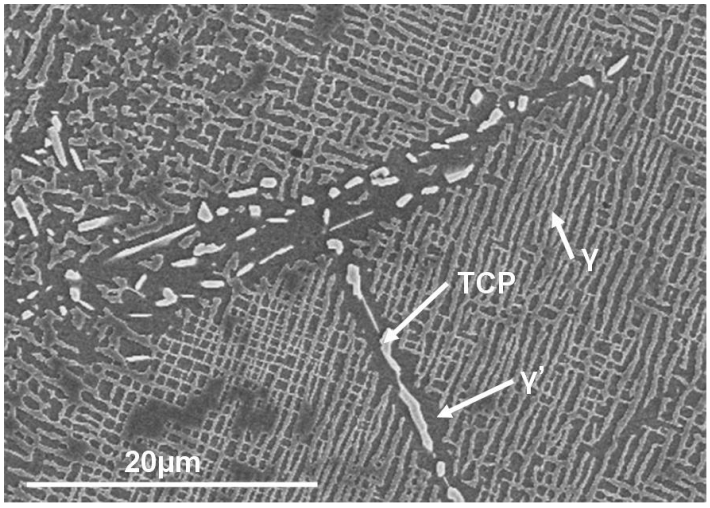


Figure I- 5 - Micrographie obtenue en microscopie électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés d'une phase TCP formée dans un superalliage CMSX-4 brut de coulée [19]

Dans l'état brut de coulée des alliages enrichis en éléments réfractaires comme le Re ou le W, la composition chimique varie localement dans la structure dendritique de solidification de l'alliage. Les bras de dendrite sont ainsi enrichis en Re, W et Ru, tandis que les espaces interdendritiques sont enrichis en Al, Ti et Ta [19-22]. Pour illustrer ce propos, la Figure I- 6 montre la répartition du Re dans la structure dendritique du CMSX-4, alliage développé par *Cannon Muskegon Corporation*, après coulée suivie d'un traitement thermique standard de mise en solution.

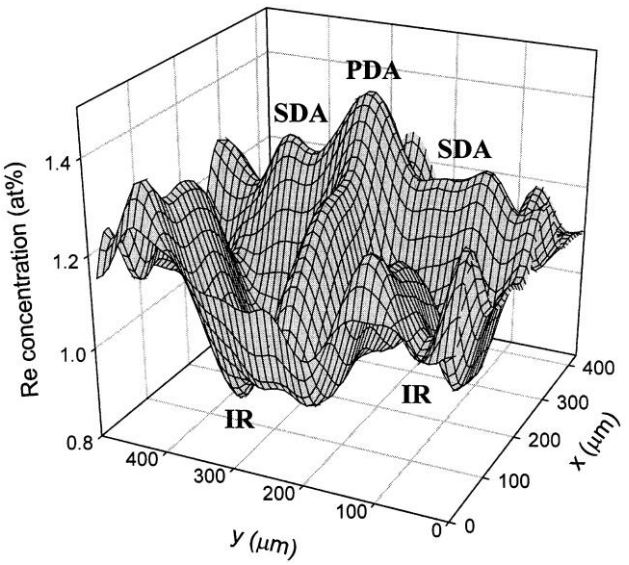


Figure I- 6 – Distribution de la concentration en Re, mesurée par micro-sonde électronique, dans un alliage CMSX-4 après traitement thermique standard de mise en solution [20]. PDA : Bras de Dendrite Principal, SDA : Bras de Dendrite Secondaire, IR : Espace Interdendritique.

Les alliages de 3ième et 4ième génération (comprenant au moins 6% massiques de Re et Ru) présentent une ségrégation identique d'éléments réfractaires dans les bras de dendrite de leurs structures de solidification. Dans les bras de dendrite de ces matériaux, de nouvelles zones de déstabilisation on été observées. Ces zones sont polycristallines et présentent des phases γ-Ni et TCP (μ, σ, P ou R) dans une matrice γ'-Ni_3Al (Figure I- 7) [23-25].

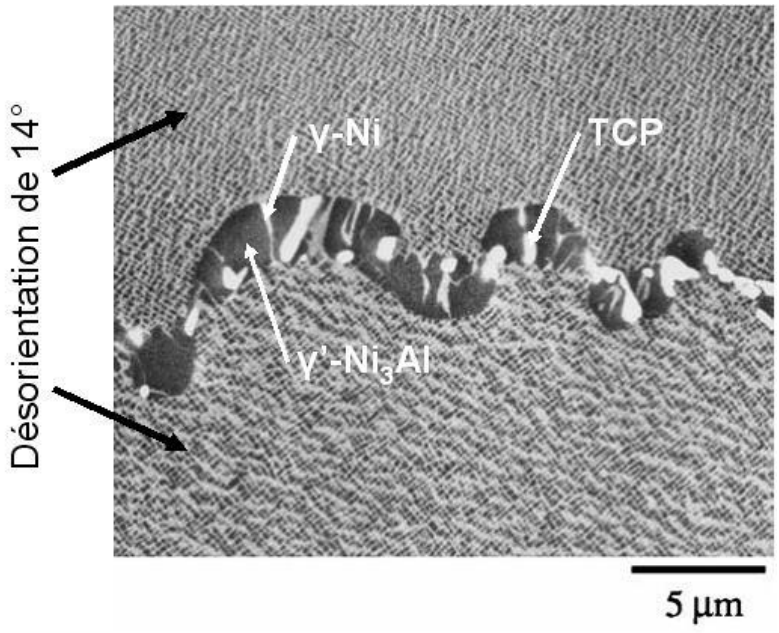


Figure I- 7 – Micrographie MEB-électrons rétrodiffusés d'une cellule recristallisée le long d'un sous-joint de grain d'une désorientation de 14° [24]

Ces zones ont tendance à se former dans les bras de dendrite de l'alliage ou le long de sous-joints de grain de forte désorientation (Figure I- 7) du fait de leur mécanisme de formation (Figure I- 8). En effet, elles sont issues d'un processus de réaction cellulaire, ou précipitation discontinue [26-28]. Ces réactions cellulaires transforment une phase α' sursaturée en une structure biphasée, plus stable, composée d'une nouvelle phase β, enrichie en éléments sursaturants, et d'une seconde, α, structurellement identique à α' mais non sursaturée. Ce type de réaction est guidé par la migration d'une interface de forte désorientation, qui sert de chemin de diffusion préférentiel aux éléments sursaturants. Cette interface joue alors le rôle de site de germination de la réaction, puis de front de réaction de haute mobilité. La Figure I- 8 schématise le mode de formation des cellules.

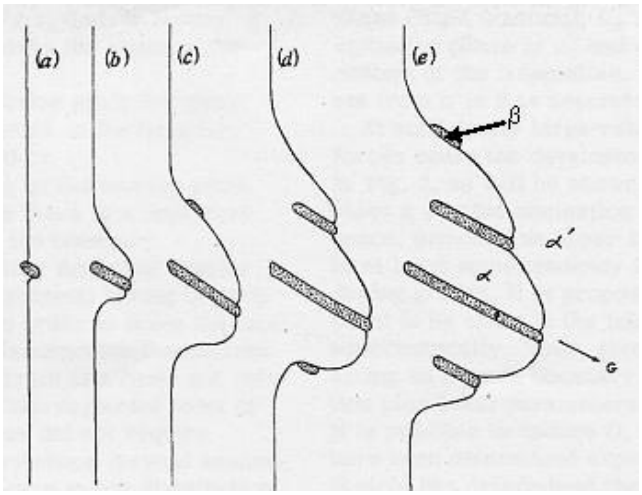


Figure I- 8 – Schéma représentatif du mode de formation des cellules par réaction cellulaire [26].

Selon Sundquist [26], les réactions cellulaires s'initient au niveau d'une interface de forte désorientation par la formation d'une phase β, enrichie en éléments sursaturants de la phase α' (Figure I- 8-a). La sursaturation de la phase α' entraîne le mouvement de l'interface α / α'. Parallèlement à ce déplacement de l'interface, la réorganisation des éléments en sursaturation dans α' a lieu, et entraîne la croissance de la phase β (Figure I- 8-b). En se déplaçant, l'interface α / α' présente une orientation favorable à la germination d'une seconde phase β (Figure I- 8-c). Cette seconde phase peut ensuite se propager dans une direction parallèle à la première, sous l'action de la même force motrice (Figure I- 8-d). Ce mécanisme se répète ainsi pour former de nouvelles phase β (Figure I- 8-e).

Dans le cas des superalliages de 3ième et 4ième génération, la phase γ-Ni est fortement enrichie en éléments réfractaires, comme le rhénium, le ruthénium, le molybdène, le tungstène et le chrome [1-3]. Plusieurs auteurs ont ainsi déclaré [24, 25] que, dans les superalliages, les réactions cellulaires étaient guidées par la sursaturation de la phase γ-Ni. Ainsi, l'enrichissement des corps de dendrite en rhénium et tungstène entraînerait une plus grande force motrice de réaction cellulaire. De plus, la présence d'un joint de forte désorientation faciliterait l'initiation de ces réactions cellulaires.

Des zones de déstabilisation microstructurale de superalliage se forment, suivant le même principe, sous les revêtements de type aluminiure de nickel, dans les superalliages de 3ième et 4ième génération. Elles sont appelées Zones de Réaction Secondaire [23, 25], et seront présentées plus tard dans ce chapitre.

2. Les revêtements protecteurs

Les revêtements protecteurs utilisés dans cette étude sont des aluminiures de nickel. Outre les revêtements binaires β-NiAl, des revêtements ternaires modifiés par un ajout de platine sont aussi utilisés. L'ajout de Pt a une influence bénéfique sur le comportement en oxydation des aluminiures de nickel, en conduisant à la formation préférentielle d'alumine et à l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde formée [29-32].

Dans cette partie bibliographique, les revêtements dopés par l'ajout d'un élément réactif sont également présentés. Le dopage par des éléments réactifs des matériaux massifs ou revêtements β-NiAl permet également d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde formée [33-35].

2.1. Procédés d'élaboration

Plusieurs procédés peuvent être utilisés pour faire un dépôt d'aluminiure de nickel sur un superalliage. Des articles de revue [36-40] présentent ces procédés.

2.1.1. Aluminiure simple

2.1.1.1. Cémentation en phase vapeur

Aujourd'hui, la cémentation en phase vapeur est la plus utilisée industriellement, car elle permet de traiter des pièces de formes complexes avec une reproductibilité satisfaisante. De plus, elle permet de traiter un grand nombre de pièces simultanément, ce qui confère un intérêt économique à ce procédé.

Ces dépôts sont effectués dans un réacteur semi-étanche dans lequel les pièces à revêtir sont suspendues au dessus d'un cément donneur d'aluminium, et d'un activateur (NH_4Cl, NH_4F). Le réacteur est porté à haute température sous atmosphère inerte (H_2, Ar). A haute température, le cément réagit avec l'halogénure d'hydrogène gazeux provenant de la décomposition de l'activateur pour former un halogénure d'aluminium gazeux. Ce dernier se dismute en surface de la pièce à revêtir ce qui entraine un dépôt d'aluminium.

Suivant la durée et la température de dépôt et surtout l'activité de l'aluminium contenu dans le cément, deux modes de formation d'un aluminiure de nickel existent. Le revêtement NiAl peut principalement se former par diffusion de l'aluminium dans le superalliage. Pour décrire les revêtements ainsi formés, on parlera de revêtements « haute activité » ou HA. Le dépôt peut également se former conjointement par diffusion du nickel vers la surface et par diffusion de l'aluminium vers le substrat, dans le cas d'un revêtement « basse activité » ou BA.
En fonction du procédé choisi, la microstructure du dépôt sera différente. Dans le cas des revêtements « haute activité », la température de dépôt est comprise entre 700°C et 900°C. La diffusion de l'aluminium apporté via les réactions avec le cément dans le superalliage provoque la formation de la phase δ-Ni_2Al_3, dans laquelle le coefficient de diffusion de l'Al est largement supérieur à celui du Ni [41]. Il en résulte que la formation de cette phase δ-Ni_2Al_3 progresse dans le superalliage. Après la cémentation, un traitement thermique à une température d'environ 1050°C est effectué pour faire diffuser l'Al de la phase δ-Ni_2Al_3 vers le superalliage et obtenir un revêtement β-NiAl. Du fait de cette croissance interne, des éléments réfractaires (Mo, W, Cr) à faible coefficient de diffusion et faible solubilité dans la phase δ-Ni_2Al_3 précipitent dans la partie externe du revêtement. Lors du traitement de

diffusion, certains de ces éléments (Cr) peuvent se mettre en solution solide dans la phase β-NiAl. Dans le cas d'un revêtement « basse activité », l'aluminium se dépose en surface de la pièce et par interdiffusion avec le nickel contenu dans l'alliage à revêtir, un revêtement monophasé β-NiAl croit. Il croît préférentiellement vers l'extérieur, car le coefficient de diffusion de l'aluminium est inférieur à celui du nickel dans la phase β-NiAl riche en nickel [42]. Cependant, le revêtement croît également vers l'intérieur de l'alliage. Ainsi, tout comme dans le cas des revêtements haute activité, certains éléments réfractaires (Mo, W) précipitent dans cette phase β-NiAl à croissance interne.

2.1.1.2. CVD

Dans le procédé CVD, la réaction entre le cément et l'activateur pour former l'halogénure d'aluminium s'effectue en dehors de la chambre de réaction. Ceci permet un meilleur contrôle de la réaction et permet ainsi d'élaborer des revêtements contenant moins d'impuretés et ayant une plus longue durée de vie [43]. Ce procédé permet aussi de revêtir des pièces de formes complexes.

2.1.2. Aluminiure modifié Pt

Les revêtements d'aluminiure de nickel modifié au platine sont effectués avec les mêmes procédés que les aluminiures simples mais sur un superalliage revêtu au préalable d'un dépôt de platine. Il s'agit d'un dépôt électrolytique ou physique d'une fine couche de platine (environ 5µm) qui subit ensuite un traitement thermique de diffusion, typiquement d'une heure à 1100°C. Après l'étape d'aluminisation, le revêtement peut présenter des phases $PtAl_2$ en surface. Dans ce cas, un second traitement thermique de diffusion peut être effectué pour homogénéiser la concentration en Al dans le revêtement et obtenir un revêtement monophasé β-(Ni,Pt)Al. Récemment, l'influence des différents traitements thermiques de diffusion sur la microstructure finale du revêtement a été étudiée dans le but d'alléger les gammes de production de ce type de revêtement [44, 45].

2.1.3. Aluminiure dopée aux éléments réactifs

Toujours dans l'optique d'alléger les gammes de production des revêtements utilisés industriellement, un procédé original a été développé par l'ONERA pour déposer conjointement de l'aluminium et un élément réactif à savoir le zirconium [46]. Ce procédé permet d'obtenir en une étape un revêtement présentant une résistance accrue à l'oxydation, en substituant au platine un élément réactif moins coûteux et présent en plus faible quantité dans le revêtement.

Après avoir évoqué les procédés d'élaboration des revêtements protecteurs à base d'aluminiures de nickel et avant d'étudier leur comportement en oxydation, il est important de connaître les caractéristiques intrinsèques des aluminiures de nickel, ainsi que leur comportement en oxydation. La majorité des données d'oxydation concernent le matériau massif.

2.2. Diagramme de phase des systèmes Ni-Al et Ni-Pt-Al

Le diagramme de phase binaire Ni-Al a été décrit par Massalski [47]. La phase initiale du revêtement β-NiAl (B2, a=2,886 Å) est stable pour des concentrations en Al comprises entre 42% et 64% atomiques, suivant la température. Par départ d'aluminium et/ou arrivée de nickel, un revêtement β-NiAl se transformera progressivement en γ'-Ni_3Al ($L1_2$, a=3,572 Å), stable pour des concentrations en Al variant de 22% à 27% atomiques. Enfin ce revêtement se transformera partiellement en phase γ-Ni ($L1_2$, a=3,524 Å) dans laquelle l'aluminium est en solution solide.

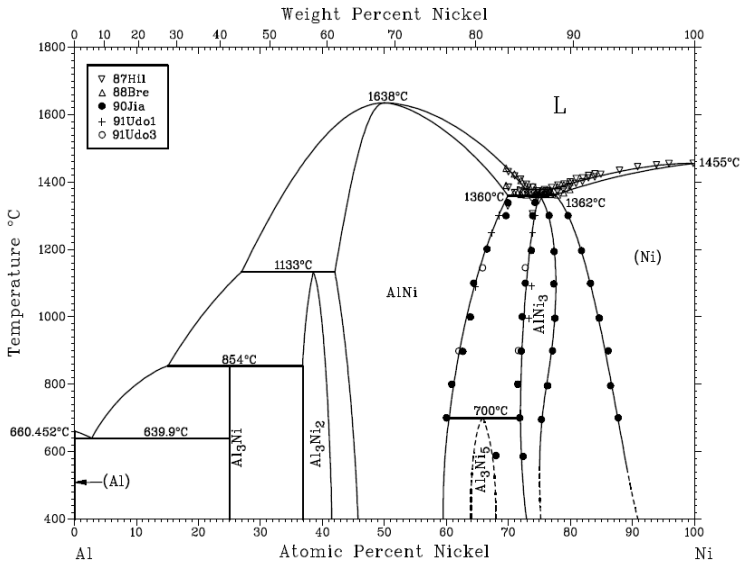


Figure I- 9 - Diagramme de phase binaire Ni-Al [47]

Suite à l'utilisation de revêtements protecteurs modifiés par l'ajout de platine, de nombreux auteurs ont étudié le système ternaire Ni-Al-Pt. Des sections isothermes à 1100°C [48] et 1150°C [49] ont été récemment proposées. De plus, un travail récent [50] a permis de modéliser le système Ni-Pt-Al par la méthode Calphad [51], en se basant sur les résultats expérimentaux de Hayashi *et al.* [49].

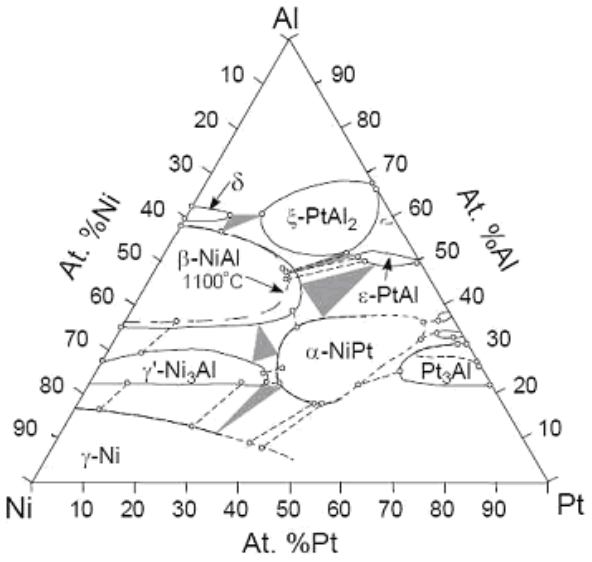


Figure I- 10 – Section isotherme à 1150°C (et 1100°C en pointillés) du diagramme de phase ternaire Ni-Al-Pt selon [48]

Selon la Figure I- 10, les solubilités en platine dans les phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al sont importantes, et respectivement, de 31% et 34% atomiques à 1100°C. L'augmentation de la concentration en platine dans la phase β-(Ni,Pt)Al n'a pas d'influence sur la concentration minimale d'aluminium à partir de laquelle la transformation β➔γ' a lieu.

2.3. Défauts et diffusion dans le système Ni-Al

La phase β-NiAl est stable sur un large intervalle de composition. Les défauts du réseau cristallins sont donc en quantité importante. La nature de ces défauts varie en fonction de la composition chimique. Dans les aluminiures de nickel sous-stoechiométriques en aluminium, des atomes de nickel sont placés en antisite dans le sous-réseau de l'aluminium. Tandis que dans les aluminiures de nickel, sur-stoechiométriques en aluminium, les défauts majoritaires sont des lacunes dans le sous-réseau du nickel [52].

La variation des types de défauts existant dans les aluminiures de nickel en fonction de la composition chimique implique également une variation de cinétique de diffusion dans la phase β-NiAl, en fonction de la composition. Ainsi, le coefficient d'interdiffusion dans la phase β-NiAl varie en fonction de la composition et présente un minimum pour une concentration en Al de 50% atomiques [42]. De plus, le rapport D_{Ni}/D_{Al} entre les coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium dans la phase β-NiAl varie également, le nickel diffusant plus de 3 fois plus vite que l'aluminium dans les aluminiures de nickel sous-stoechiométriques et moins vite que l'aluminium dans NiAl sur-stoechiométrique [42] (Figure I- 11).

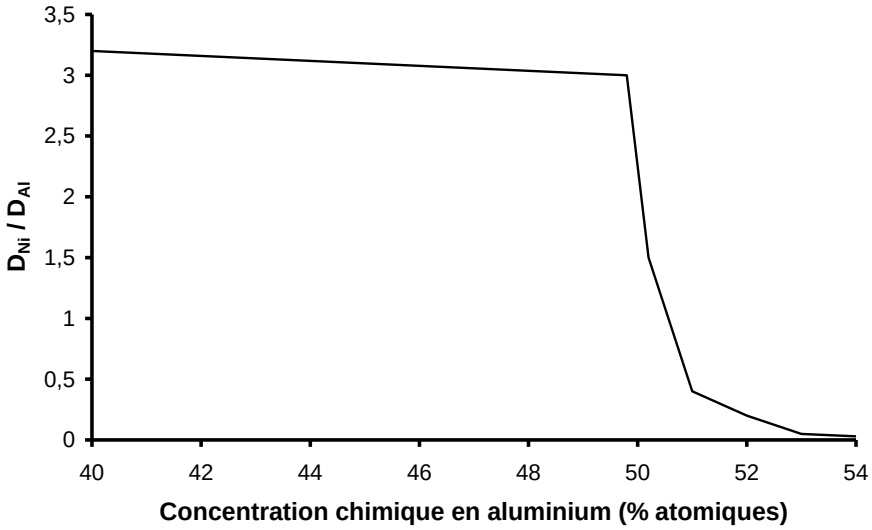


Figure I- 11 – Variation du coefficient de diffusion du nickel dans la phase β-NiAl par rapport à celui de l'aluminium dans la même phase en fonction de la composition de l'aluminiure de nickel selon [42]

Les cinétiques de diffusion de l'aluminium, du nickel et du platine dans les phases β-NiAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni ont fait l'objet de nombreuses études [53-64]. Les figures I-12, I-13 et I-14 regroupent ces données.

Les coefficients de diffusion du nickel, de l'aluminium et du platine dans la phase β dépendent de la composition chimique. A 1100°C, les coefficients de diffusion du nickel et du platine dans les trois phases β, γ' et γ sont du même ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion de l'aluminium dans la phase γ' est par contre inférieur d'environ deux ordres de grandeur à ceux de l'aluminium dans les phases β et γ.

Une étude [65] a de plus montré que le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}^{Ni}_{Al,Al}$ augmente lorsque la concentration en platine augmente.

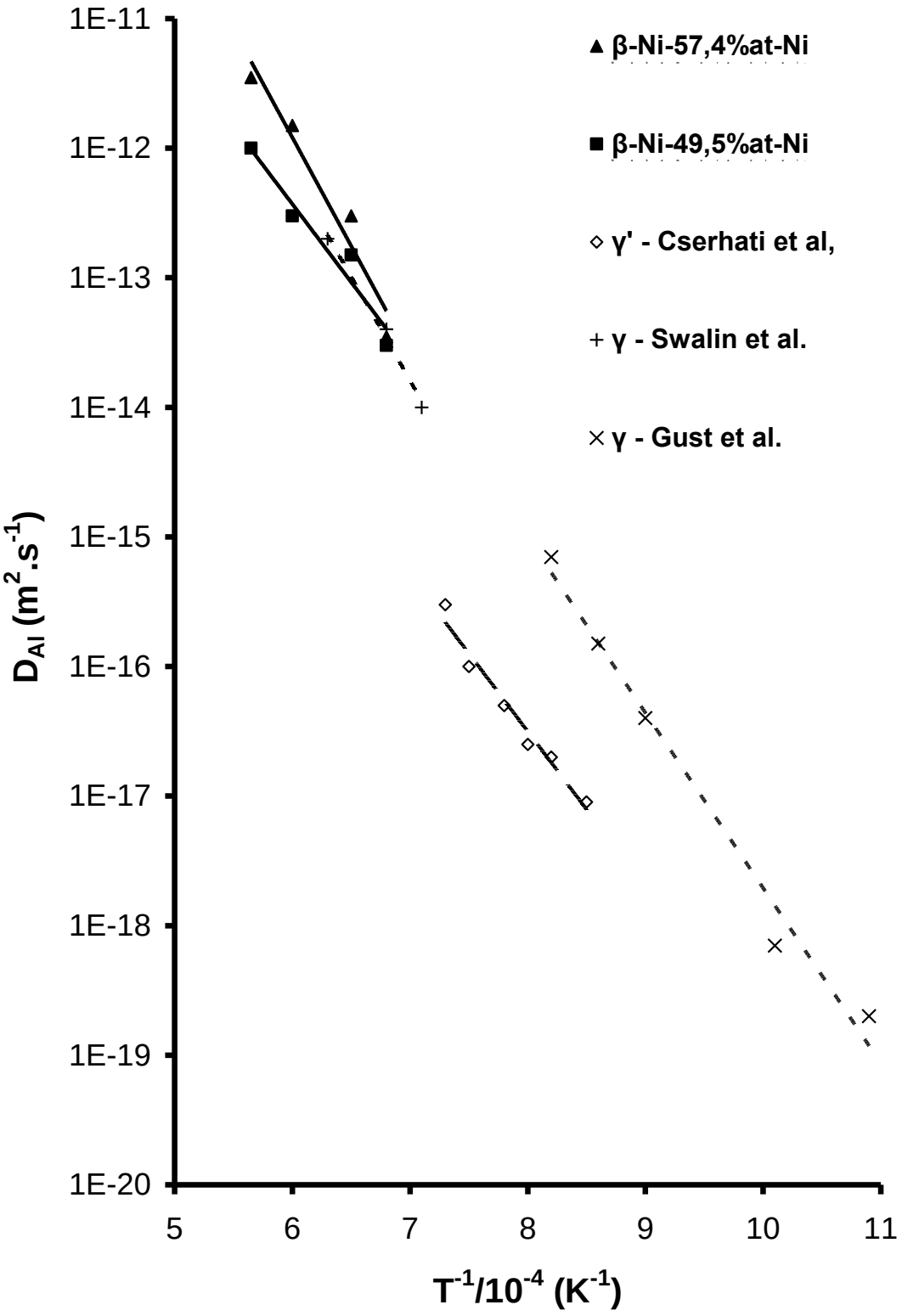


Figure I- 12 – Coefficients de diffusion de l'aluminium dans les phases β-NiAl [53], γ'-Ni_3Al [54] et γ-Ni [55, 56]

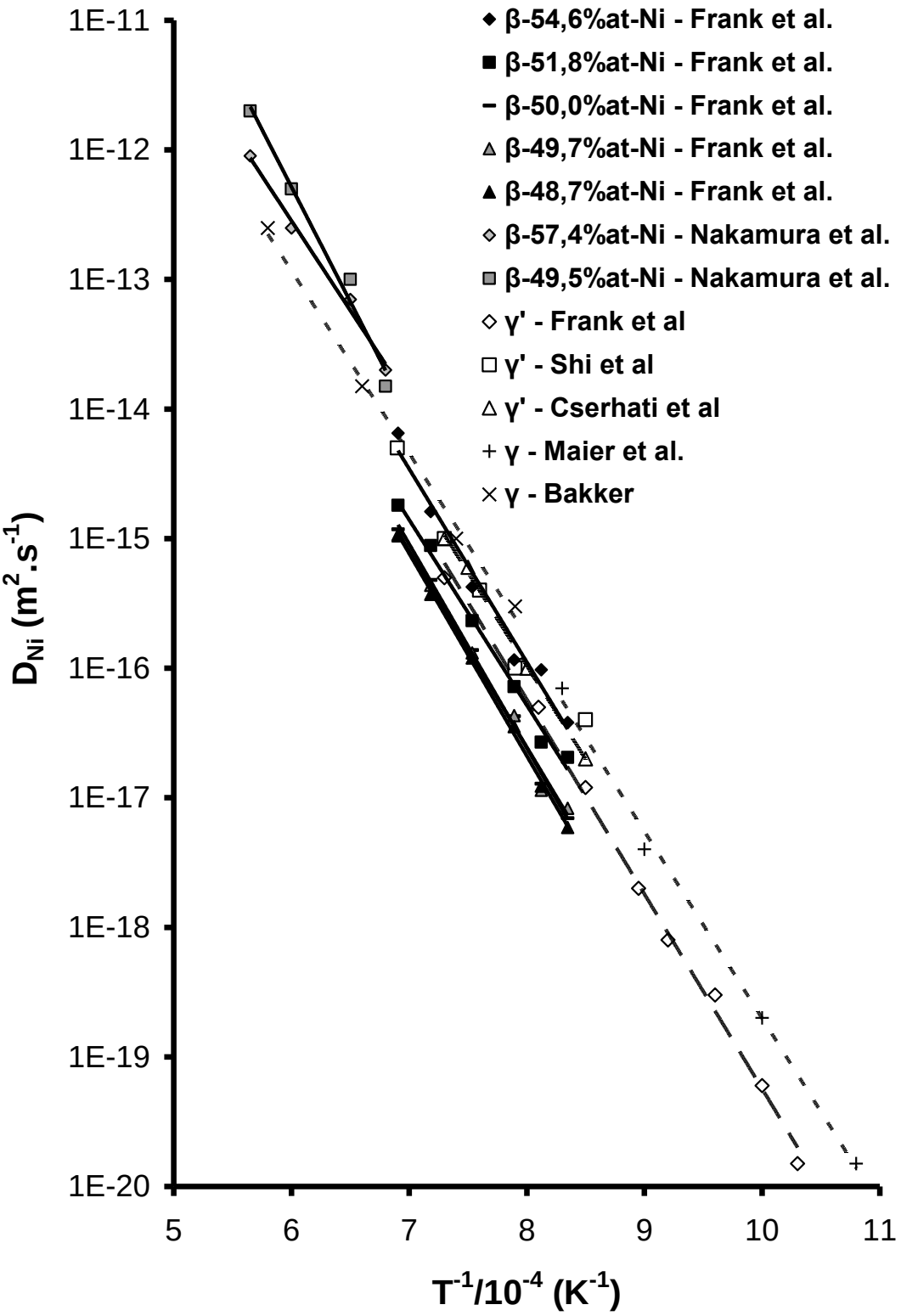


Figure I- 13 – Coefficients de diffusion du nickel dans les phases β-NiAl [53, 57], γ'-Ni_3Al [54, 58, 59] et γ-Ni [60, 61]

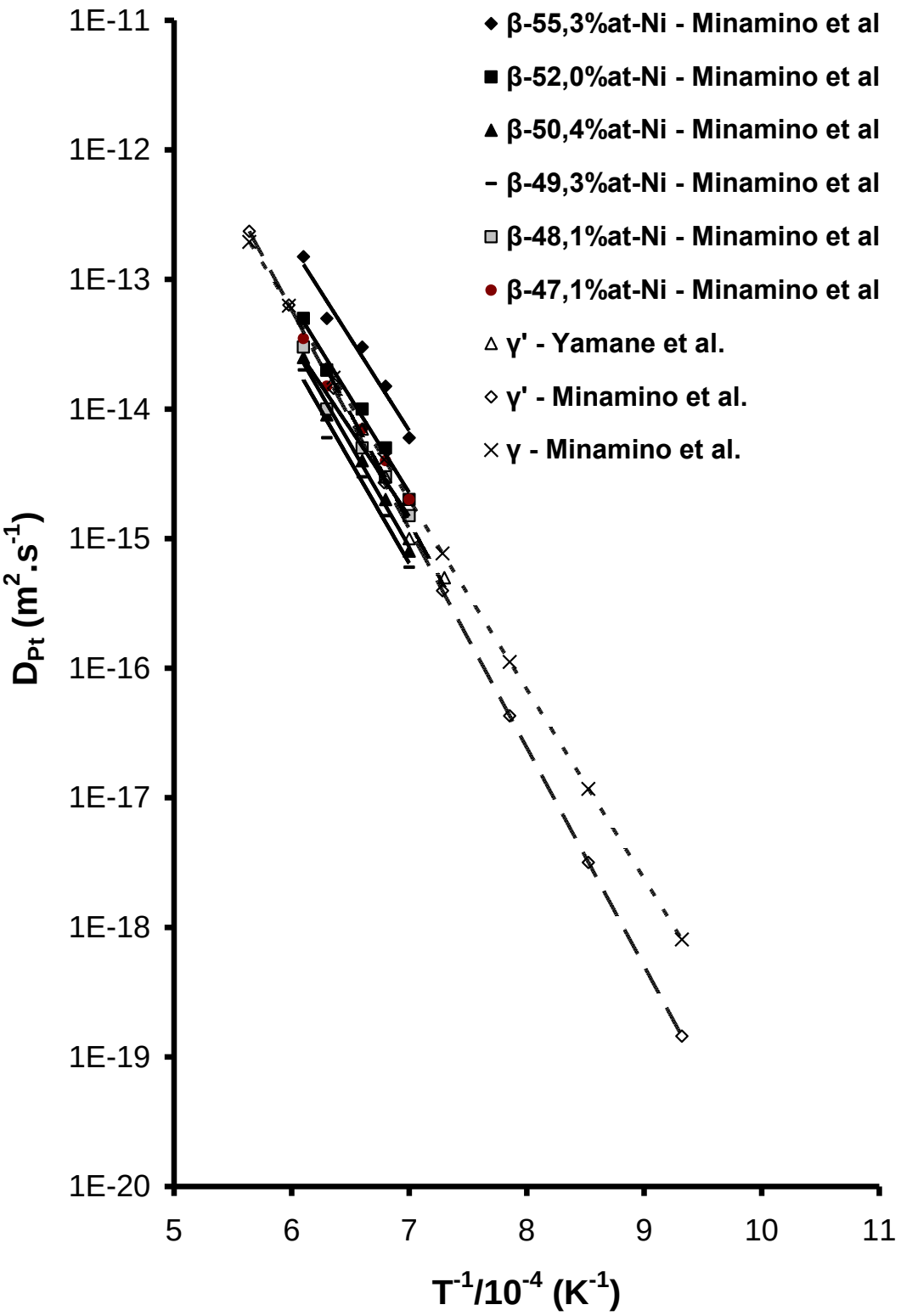


Figure I- 14 – Coefficients de diffusion du platine dans les phases β-NiAl [62], γ'-Ni_3Al [63, 64] et γ-Ni [63]

2.4. Oxydation des aluminiures de nickel

Le maintien à haute température sous atmosphère oxydante d'un aluminiure de nickel provoque la formation d'une couche d'alumine. La nature de la couche, sa microstructure et les mécanismes de croissances associés dépendent de la durée et de la température d'exposition, de l'état de surface de l'aluminiure ainsi que la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère.

2.4.1. Variétés allotropiques

Différentes variétés d'alumines peuvent se former durant l'exposition à haute température des aluminiures de nickel. Tout d'abord, l'alumine amorphe se cristallise dans une structure cubique, l'alumine de transition γ est ainsi formée. Ensuite il y a progressivement transformation de l'alumine γ en alumine θ (structure monoclinique), puis en alumine α (structure hexagonale). Cette dernière forme est la variété la plus stable de l'alumine (Figure I- 15).

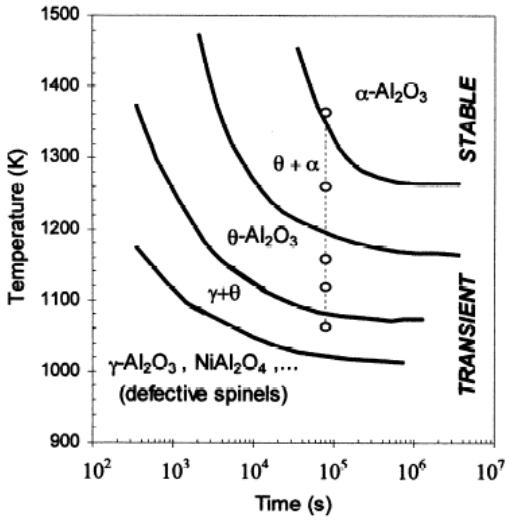


Figure I- 15 - Diagramme schématique température-temps-transformation pour l'oxydation haute température d'alliage β-NiAl selon [66]

2.4.2. Cinétiques et mécanismes de croissance

A 1100°C, l'alumine θ peut être observée en début d'oxydation (régime transitoire d'oxydation). Certains auteurs [67, 68] avancent que cette formation initiale de l'alumine θ est due à des relations d'épitaxie avec les aluminiures de nickel.

Les cinétiques de croissances des alumines θ et α ont été mesurées, à diverses températures, sur des aluminiures de nickel massifs [69] (Figure I- 16). L'alumine θ présente une cinétique de croissance plus élevée d'environ deux ordres de grandeur que celle de l'alumine α. La faible cinétique de croissance de l'alumine α la rend efficace pour protéger les aluminiures contre l'oxydation haute température.

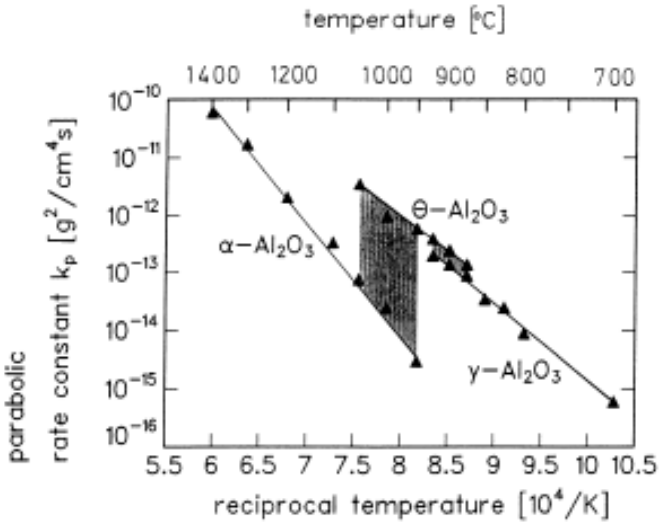


Figure I- 16 – Diagramme d'Arrhenius représentant les cinétiques d'oxydation des alumines selon [69]

La germination de l'alumine α s'effectue à l'interface entre l'aluminiure de nickel et l'alumine de transition θ [70]. Sa croissance s'effectue ensuite, à la fois, latéralement et dans l'épaisseur de la couche d'oxyde [70-73]. Il y a donc parallèlement croissance de la couche d'alumine α et transformation de l'alumine θ résiduelle. Le régime stationnaire d'oxydation est atteint lorsque la croissance de la couche d'alumine α contrôle la cinétique globale d'oxydation de NiAl.

La croissance de l'alumine transitoire θ est gouvernée par une diffusion cationique (Al^{3+}) à travers la couche d'oxyde [69, 70, 73-75]. Ce mécanisme de diffusion provoque la croissance de l'oxyde à son interface avec l'atmosphère extérieure.
Par contre, les mécanismes de formation de l'alumine α ne sont pas clairement définis. Les coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et l'aluminium dans l'alumine [76] ne permettent pas d'expliquer la cinétique d'oxydation de l'alumine α. Il y a donc, pendant le régime stationnaire, diffusion de ces éléments aux joints de grains [75, 77-80]. Cette diffusion aux joints de grain explique la lente diminution de la cinétique d'oxydation en régime stationnaire (grossissement des grains de l'alumine).
Pour Hindam et al. [81], le transport anionique de l'oxygène aux joints de grain prédomine sur celui de l'aluminium. Ce constat explique qu'en général une couche externe d'alumine α equiaxe est observée au dessus d'une couche colonnaire, signe d'une croissance globalement anionique. La couche externe equiaxe serait composée de l'alumine α ayant germée initialement.

La transformation progressive θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3 provoque une réduction de volume d'environ 10% [82]. Ainsi, cette transforme provoque la fissuration de la couche d'oxyde (Figure I- 17-b, c, d). La formation d'alumine de transition (θ) sur les zones métalliques, mises à nues par cette fissuration provoque l'apparition de boursouflures (Figure I- 17-e, f).

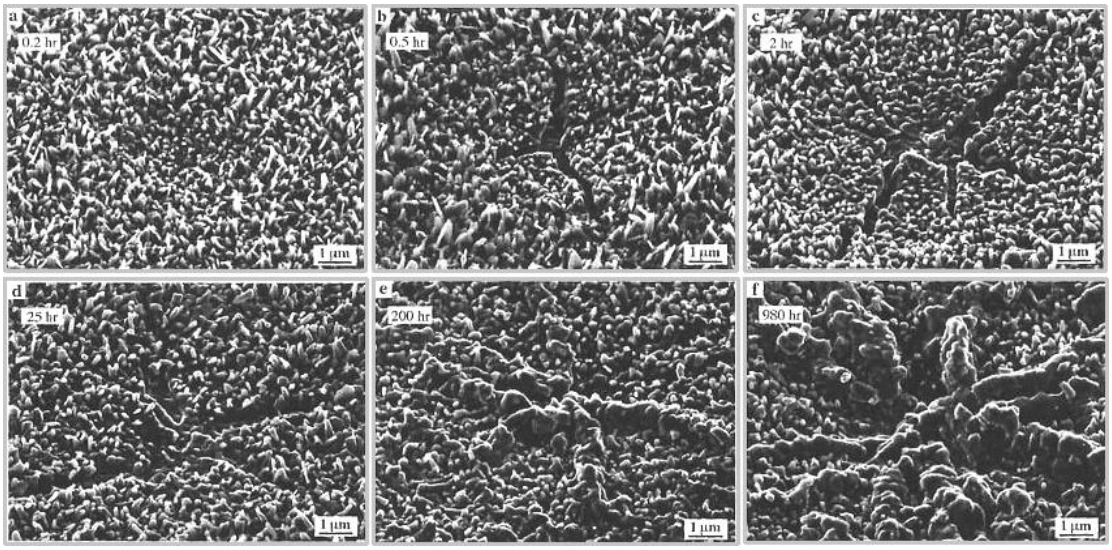


Figure I- 17 – Evolution à 1100°C de la morphologie d'une couche d'oxyde sur un matériau (Ni,Pt)Al massif poli (1µm) avant oxydation : (a) formation de l'îlot d'α-Al_2O_3 dans une couche de θ-Al_2O_3, (b-d) développement des fissures radiales dans la couche d'oxyde, (e-f) réoxydation du revêtement mis à nu par la fissuration de la couche d'oxyde [72]. La transformation en α-Al_2O_3 est totale après 2h d'oxydation (c).

Enfin, sur des revêtements (Ni,Pt)Al et (Ni,Pd)Al, il a été montré que l'état de surface, la température, la vitesse de montée en température et la pression partielle d'oxygène étaient quatre facteurs qui modifiaient la quantité d'alumine de transition formée et sa cinétique de transformation en alumine α [83, 84]. Par exemple, en combinant une faible pression partielle d'oxygène avec un état de surface sablé au corindon, il est possible de former de l'alumine alpha dès la première heure d'oxydation à 900°C.

2.4.3. Formation de cavités à l'interface métal / oxyde

La diffusion trois fois plus rapide du nickel par rapport à l'aluminium dans les aluminiures de nickel sous-stoechiométriques [42] (Figure I- 11) provoquerait la formation de cavité à l'interface métal / oxyde [85] (Figure I- 18). En effet, après oxydation sélective de l'aluminium, des flux de diffusion croisés de nickel (vers l'intérieur de l'aluminiure de nickel) et d'aluminium (vers l'extérieur de l'aluminiure de nickel) se mettent en place pour compenser le départ d'aluminium nécessaire à la formation de la couche d'alumine. Un flux de lacune compenserait la diffusion plus importante du nickel vers l'intérieur du matériau, et la coalescence de ces lacunes à l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde provoquerait la formation des cavités. D'ailleurs, il a été observé expérimentalement [85] que la formation de ces cavités était beaucoup plus faible dans le cas de l'oxydation d'un aluminiure de nickel riche en aluminium (Figure I- 19).

Un tel mécanisme de formation de cavité fut proposé plus tôt par Kuenzly et Douglas [86] pour l'oxydation de matériaux massifs Ni_3Al.

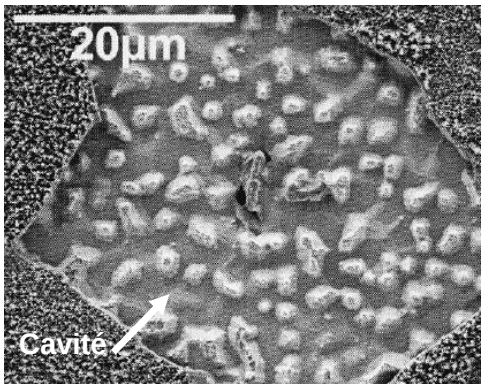


Figure I- 18 – Observation MEB en mode électrons secondaires de cavités formées après l'oxydation d'un matériau NiAl monocristallin orienté (100) contenant 0,7ppm massique de soufre après 10h d'oxydation à 900°C [87]

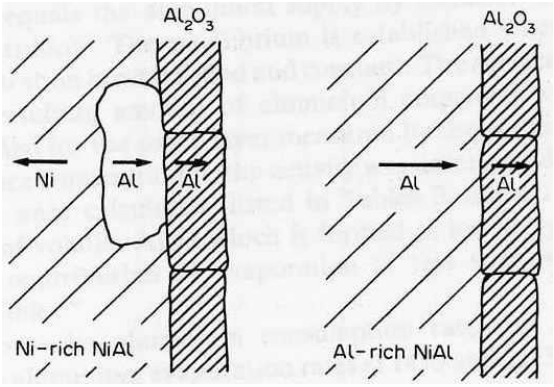


Figure I- 19 – Schéma du principe avancé par Brumm et Grabke [85] concernant la formation de cavités à l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde.

Pour certains auteurs [87, 88], la croissance cationique de l'alumine θ pourrait aussi provoquer ces cavités. Cette croissance d'oxyde induit un flux d'aluminium provenant du revêtement, diffusant au travers de la couche d'oxyde et réagissant avec l'atmosphère extérieure pour former l'alumine θ. Un flux de lacunes cationiques serait ainsi créé en sens opposé, provenant de la surface de la couche d'oxyde. Ces lacunes sont généralement annihilées par le déplacement de l'interface métal/oxyde, mais si le déplacement de l'interface métal / oxyde est limité, une partie des lacunes peut être injectée dans le métal et peut provoquer la germination de cavités.

En réduisant la surface de contact entre le revêtement et la couche d'oxyde, la formation de ces cavités diminue également l'adhérence de la couche d'oxyde. Elles jouent aussi le rôle de site préférentiel d'initiation de fissures lors de sollicitations mécaniques induites par la différence de coefficient de dilatation entre le revêtement et la couche d'oxyde.

Bien que la couche d'oxyde ne soit plus en contact avec le revêtement au niveau de ces cavités, la couche d'oxyde peut continuer à croître si la température est suffisamment élevée. Brumm et Grabke [85] ont expliqué ce phénomène pour une oxydation à 1100°C. En effet à cette température, la quantité d'aluminium évaporé depuis la surface des cavités est supérieure à la quantité d'aluminium nécessaire à l'oxydation. Pour des oxydations à plus basse température, la quantité d'aluminium n'est pas suffisante et des phénomènes de diffusion de surface peuvent entrer en jeu.

Pour de plus longues durées d'oxydation à 1100°C, d'autres auteurs [89] ont observé la formation d'un autre type de cavité, par décohésion de la couche d'oxyde. En cyclage thermique, une ondulation de l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde se met en place progressivement. Les contraintes d'origine thermique, appliquées dans la couche d'oxyde, entraînent donc l'apparition de contraintes de décohésion dans les parties convexes de cette ondulation. Dans ces parties convexes, la couche d'oxyde peut se séparer du métal sous-jacent et former des cavités interfaciales (Figure I- 20).

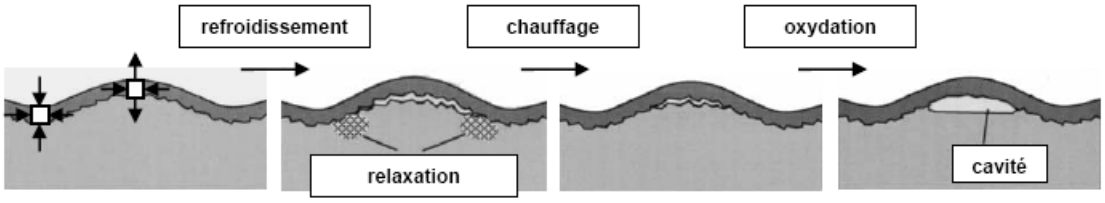


Figure I- 20 – Schéma illustrant la formation de cavités sous la couche d'oxyde par l'action de contraintes d'origine thermique [89].

2.4.4. Effet néfaste de la ségrégation du soufre à l'interface métal / oxyde

Le soufre peut être présent en tant qu'impureté dans le superalliage, mais aussi peut être ajouté lors de plusieurs étapes du procédé d'élaboration d'un revêtement protecteur. En effet, les étapes d'aluminisation, de dépôt électrolytique de platine et de sablage préalable à ce dépôt [90] peuvent apporter du soufre. Il a été montré dans de nombreuses études [91-95] que le soufre réduit l'adhérence de la couche d'oxyde.

Deux hypothèses ont été avancées concernant la localisation du soufre à l'interface métal / oxyde. La première hypothèse [93-95] consiste à dire que le soufre, sous forme S^{2+}, ne peut pas ségréger à une interface métal / oxyde intacte, de part sa taille et sa charge. Pour ces auteurs, le soufre ségrège à des défauts de l'interface, comme les cavités évoquées précédemment. Le soufre stabilise ces défauts en abaissant l'énergie de surface. Ainsi, l'impact négatif du soufre sur l'adhérence de la couche d'oxyde serait dû à la stabilisation et la croissance de ces cavités, qui limite la surface de contact entre le revêtement et la couche d'oxyde, et au fait qu'il empêcherait le comblement total des cavités lors de la croissance de l'alumine α.
Cependant, d'autres auteurs avancent que le soufre ne ségrège pas uniquement au niveau des cavités. Hou *et al.* [91, 92] suggèrent que le soufre peut ségréger à une interface métal / oxyde intacte. Le soufre ségrègerait ainsi au niveau de sites interfaciaux, le long de l'interface non cohérente entre le revêtement β-NiAl et la couche d'α-Al_2O_3. La présence de soufre à l'interface β-NiAl / α-Al_2O_3 réduirait localement l'adhérence de la couche d'oxyde.
Ces hypothèses ne sont pas contradictoires, car des mesures expérimentales obtenues par spectrométrie Auger [91] ont montré que le soufre ségrège majoritairement dans les cavités, mais aussi au niveau de l'interface intacte. De plus le modèle proposé par Rivoaland *et al.* [87, 95] indique que le soufre ségrège, dans les premiers instants d'oxydation, au niveau des cavités interfaciales, qui sont créées par l'injection de lacunes accompagnant la croissance cationique de l'alumine θ. Ensuite la croissance majoritairement anionique de l'alumine α permettrait de combler ces cavités. Ainsi, après le remplissage complet des cavités interfaciales, le soufre pourrait être détecté à l'interface métal / oxyde, aux niveaux des anciennes cavités.

Enfin, des travaux récents [96, 97] effectués sur des systèmes superalliage / revêtement (Ni,Pt)Al dopés en S (2 ppm mass. dans le superalliage) oxydés à 1100°C ont permis de localiser les endroits où le soufre ségrége dans le revêtement. Des analyses STEM-EDS ont ainsi permis de montrer une localisation du soufre aux joints de grains dans le revêtement, aux interfaces entre les phases β et γ', les phases β et TCP et entre les phases β et α-Cr. Au niveau de l'interface métal / oxyde, une ségrégation plus importante a été mesurée aux niveaux des interfaces γ'/Al_2O_3 qu'aux niveaux des interfaces β/Al_2O_3. La transformation de phase β ➔ γ' aurait ainsi une conséquence néfaste sur l'adhérence de la couche d'oxyde. Enfin une forte affinité a pu être remarquée entre la ségrégation du soufre et celle du chrome dans les revêtements (Ni,Pt)Al.

Pour réduire la quantité de soufre comprise dans un superalliage, Smialek [98] a montré l'utilité d'un traitement thermique à 1200°C sous H_2. Par ce traitement thermique, le soufre contenu dans l'alliage diffuse vers la surface, puis se volatilise sous forme H_2S.
Ce type de traitement permet d'atteindre une teneur en soufre dans le superalliage inférieure à 1 ppm massique.

2.4.5. Influence de l'ajout de platine et d'éléments réactifs sur l'oxydation des aluminiures de nickel

L'ajout de platine [30, 99-110] ou d'un élément réactif [32-35, 109-111] dans un aluminiure de nickel en tant que matériau massif ou revêtement est connu pour avoir une influence positive sur l'adhérence de la couche d'oxyde. Les influences de ces ajouts sur les cinétiques d'oxydation du matériau, sur la transition θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3, ou encore sur la formation des cavités interfaciales ont donc été largement étudiées.

Les cinétiques d'oxydation des aluminiures de nickel (massifs et en tant que revêtement) sont ralenties par l'ajout d'un élément réactif [70, 110, 112, 113] (Figure I- 21). L'ajout de zirconium (Zr) dans un revêtement β-NiAl (environ 0,1% at sur 10µm) permet de réduire de moitié le coefficient parabolique d'oxydation en régime permanent à 1100°C [113]. L'ajout d'hafnium (Hf) permet de réduire d'un ordre de grandeur ce coefficient parabolique d'oxydation d'un matériau β-NiAl massif à 1200°C [110]. Cependant les coefficients calculés dans cette étude sont élevés par rapport à ceux de Brumm et Grabke [69]
L'ajout de platine permet également de diminuer les cinétiques d'oxydation en régime stationnaire des β-NiAl massifs [104].

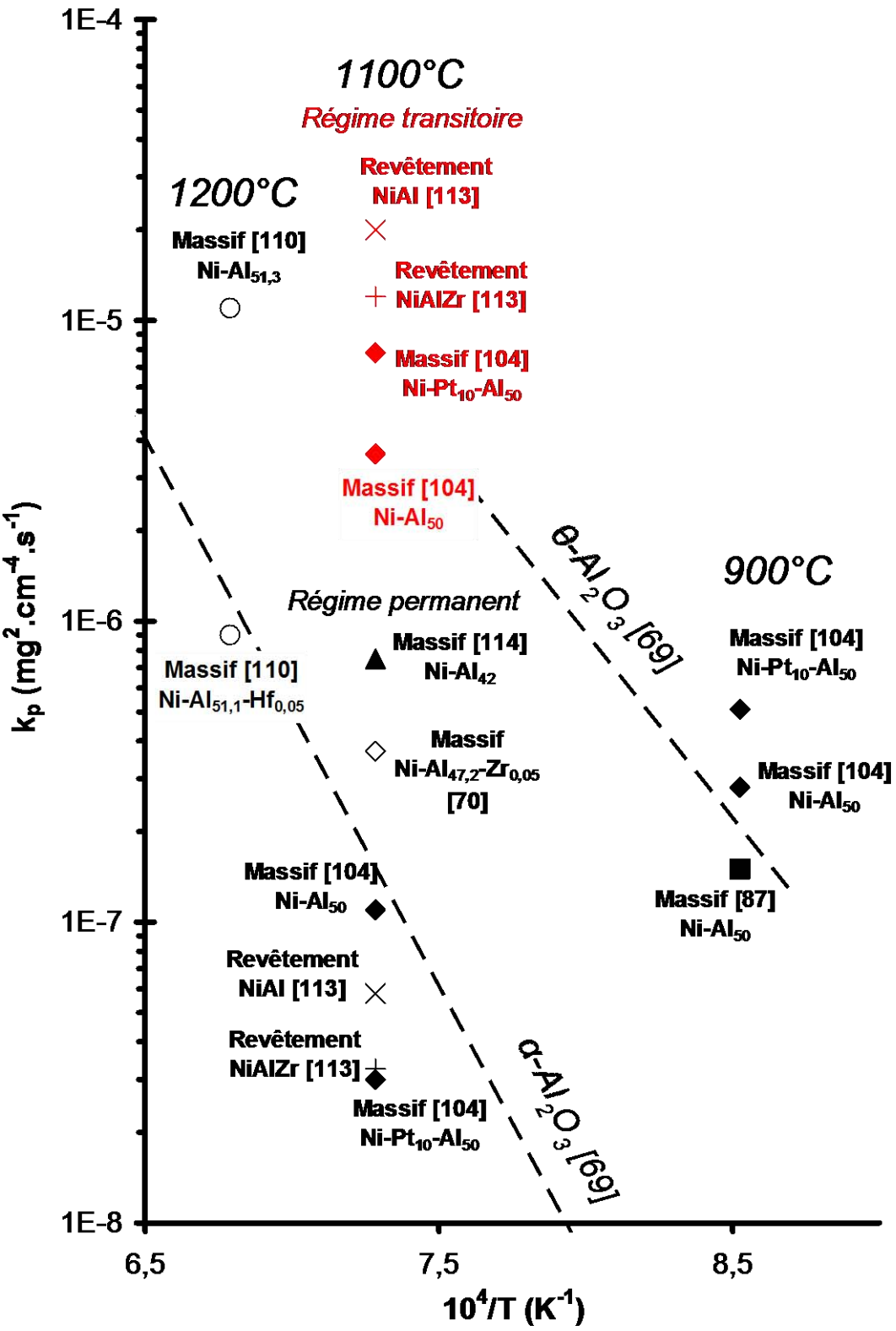


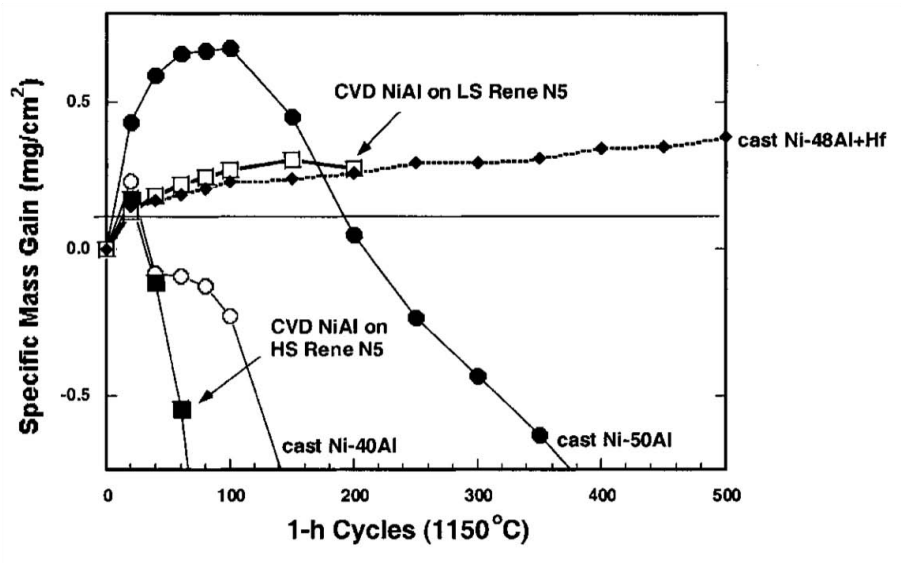
Figure I- 21 – Coefficients paraboliques d'oxydation de différents aluminiures de nickel massifs ou utilisés en tant que revêtement, modifiés au platine [104] ou dopés par l'ajout d'un élément réactif [70, 110, 113]

Cet effet de l'ajout d'éléments réactif provient essentiellement de la ségrégation de ces éléments à l'interface métal / oxyde, puis à leur diffusion au joints de grain de l'alumine [33]. Présents aux joints de grain de l'alumine sous forme de cations, comme Zr^{4+} pour le zirconium, les éléments réactifs sont supposés bloquer la diffusion des cations d'aluminium (Al^{3+}), qui participe à la composante cationique de la croissance de l'alumine α [74]. La limitation de la composante cationique permet ainsi de réduire la cinétique globale de formation de l'alumine α.

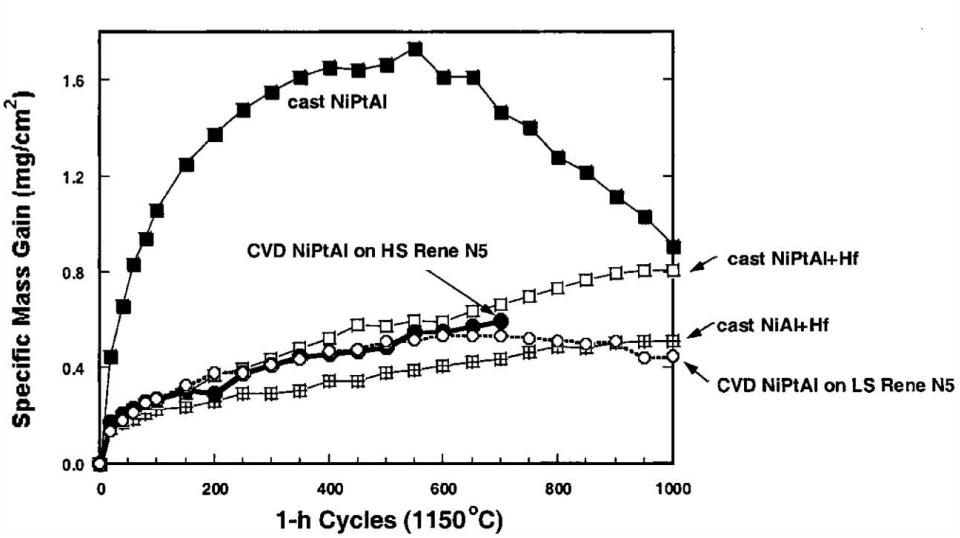
L'ajout de platine [104, 115] ou d'éléments réactifs [70, 116, 117] retarde la transformation allotropique θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3. Une transition θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3 retardée et progressive permet de relaxer les contraintes induites par le changement de volume accompagnant cette transformation. Moins de fissures sont initiées lors de cette transformation, et l'adhérence de la couche d'oxyde s'en trouve améliorée.

Concernant la formation des cavités interfaciales, si l'ajout de platine accélére la diffusion de l'aluminium dans la phase β-NiAl [65] ou diminue l'activité de l'aluminium en surface [48], le flux d'aluminium vers l'interface métal / oxyde augmente et le flux de lacunes vers l'interface diminue. Ainsi, la formation de cavités interfaciales est fortement réduite par l'ajout de platine [118].
L'ajout d'éléments réactifs permet également de réduire la formation de ces cavités [46, 78, 110, 116, 119]. Cependant, dans ce cas, cet effet est attribué à la limitation de la composante cationique de la formation de l'alumine α. [74]. L'injection de lacunes, en réponse au flux d'aluminium au travers de la couche d'oxyde, est donc diminuée.

L'ajout de platine à un revêtement protecteur permet aussi de réduire l'influence néfaste du soufre [105, 108, 120]. Des essais d'oxydation cyclique à 1150°C sur des superalliages revêtus ont permis de montrer que l'adhérence de la couche d'oxyde se développant sur un revêtement (Ni,Pt)Al était moins sensible à la teneur en soufre du substrat, que dans le cas d'un revêtement NiAl simple [105] (Figure I- 22).
Il a été observé que le soufre ségrége moins à l'interface métal / oxyde en présence de platine [121]. Cette réduction de la ségrégation du soufre serait due à la réduction du nombre et de la profondeur des cavités interfaciales en présence de soufre [118], ou au fait que l'ajout de Pt forme des microségrégations en S dans le revêtement [90].



(a)



(b)

Figure I- 22 – Cinétique d'oxydation de superalliages René N5 à haute teneur en soufre (HS, 3.6ppm massiques) et basse teneur en soufre (LS, 0.8ppm massiques) revêtus par des aluminiures de nickel simple (a) ou modifié au platine (b) [105]

La forte affinité entre les éléments réactifs et le soufre pourrait permettre la formation de sulfures au cœur du revêtement et diminuerait donc la quantité de soufre ségrégant à l'interface métal / oxyde [122]. L'influence néfaste du soufre sur l'adhérence de la couche d'oxyde serait ainsi réduite par le dopage de l'aluminiure de nickel par un élément réactif.

3. Vieillissement à haute température des superalliages revêtus : influence de l'interdiffusion

Les aluminiures de nickel utilisés comme revêtements pour superalliages ont un rôle de réservoir d'aluminium permettant la formation d'une couche protectrice et adhérente d'alumine. Cependant, à haute température, la concentration en aluminium des revêtements protecteurs diminue par deux mécanismes simultanés : l'oxydation et l'interdiffusion du revêtement avec le superalliage [123-128].

L'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur est due aux différences d'activités chimiques entre ces deux couches. Des flux nets de diffusion d'aluminium et de platine du revêtement vers le superalliage résultent de ces gradients d'activités. Le nickel et les éléments contenus uniquement dans le superalliage diffusent quant à eux dans le sens inverse, vers le revêtement. Ces flux réduisent la durée des superalliages revêtus, en modifiant les compositions chimiques et les microstructures des différentes couches et en modifiant le comportement en oxydation du système complet.

3.1. Transformation de phase dans le revêtement

3.1.1. Transformation de phase : β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al ➔ γ-Ni

Premièrement, l'appauvrissement du revêtement en aluminium et l'enrichissement en nickel entrainent la transformation de la phase initiale β-NiAl en phase γ'-Ni_3Al (Figure I- 23), puis en γ-Ni.

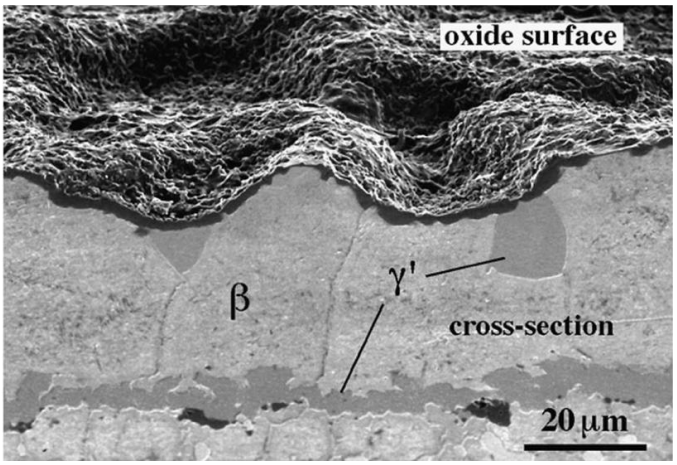


Figure I- 23 – Micrographie MEB - électrons secondaires en coupe transverse d'un revêtement protecteur (Ni,Pt)Al déposé par CVD sur un superalliage René N5 présentant la formation de phases γ'-Ni_3Al après 50 cycles de 1h d'oxydation à 1200°C [129]

La transformation β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al peut s'accompagner d'un changement de volume si l'on considère qu'elle n'est uniquement due qu'à un appauvrissement en aluminium [129]. Dans ce cas, la réduction de volume induite par cette transformation de phase ($V_{\gamma'}$ = 0.62 V_{β}) provoque des contraintes de traction au sein du revêtement. Dans l'étude de Tolpygo et Clarke [129], la transformation β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al est supposée contribuer à l'augmentation de la rugosité de l'interface métal / oxyde. Cependant, l'influence de cette transformation sur

l'augmentation de la rugosité de l'interface métal / oxyde n'a jamais pu être clairement prouvée.

Enfin ces transformations de phase β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al ➔ γ-Ni ont surtout une influence néfaste sur le comportement du système en oxydation. En effet, les concentrations en aluminium des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni(Al) ne permettent pas la formation d'une couche protectrice uniquement composée d'α-Al_2O_3 [86, 130, 131]. Lors de l'oxydation à 1100°C de la phase γ'-Ni_3Al, des oxydes riches en nickel, comme l'oxyde NiO ou la spinelle $NiAl_2O_4$, coexistent avec l'alumine.
L'ajout de platine contribue cependant à favoriser la formation d'une couche adhérente d'Al_2O_3 sur γ'-Ni_3Al et γ-Ni(Al) [109, 132, 133]. Récemment, l'ajout d'hafnium, a permis d'augmenter l'adhérence de couche d'oxyde sur des alliages γ-γ' massifs enrichis en platine [133].
Enfin, la formation d'une couche de phase γ-Ni sous une couche d'oxyde mixte, contenant de l'alumine, augmente l'écaillage de la couche d'oxyde, compte tenu de la différence de coefficient d'expansion thermique entre les deux couches. En effet, le coefficient d'expansion thermique de la phase γ-Ni est 13% supérieur à celui de la phase β-NiAl, lui-même largement supérieur à celui de l'alumine [134].

Lors de sollicitations thermiques cycliques, la proportion de phases γ'-Ni_3Al évolue en fonction de la température, i.e. durant les montées et descentes en température (Figure I-24). Des contraintes supplémentaires cycliques sont donc induites lors des montées et descente en température.

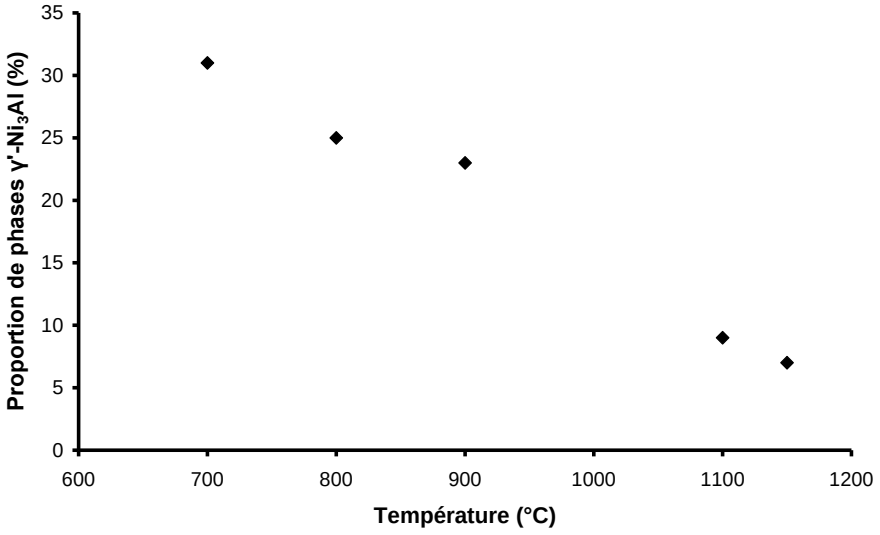


Figure I- 24 – Evolution de la fraction de phase γ'-Ni_3Al dans un revêtement (Ni,Pt)Al en fonction de la température durant les chauffes et les refroidissements d'un traitement d'oxydation cyclique [135]. Données obtenues à partir des mesures des intensités relatives des pics de diffraction de rayon X.

Les éléments provenant du superalliage ont une influence sur les transformations de phase β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al ➔ γ-Ni [136-138]. Ainsi, le Cr, le Ru ou le Pt stabilisent la phase β au détriment de la phase γ', tandis que le Ti, le Ta, le Mo ou le W stabilisent la phase γ'. De plus, les éléments Re, Ru, Mo, Cr stabilisent la phase γ par rapport à la phase γ', tandis que le Ti et le Ta ont l'effet inverse.

3.1.2. Transformation martensitique

L'appauvrissement en aluminium du revêtement conduit également à un autre type de transformation, la transformation martensitique [135, 139-141]. La phase de structure $L1_0$ obtenue après transformation est aisément reconnaissable en observation sur coupe transverse par sa structure lamellaire (Figure I- 25).

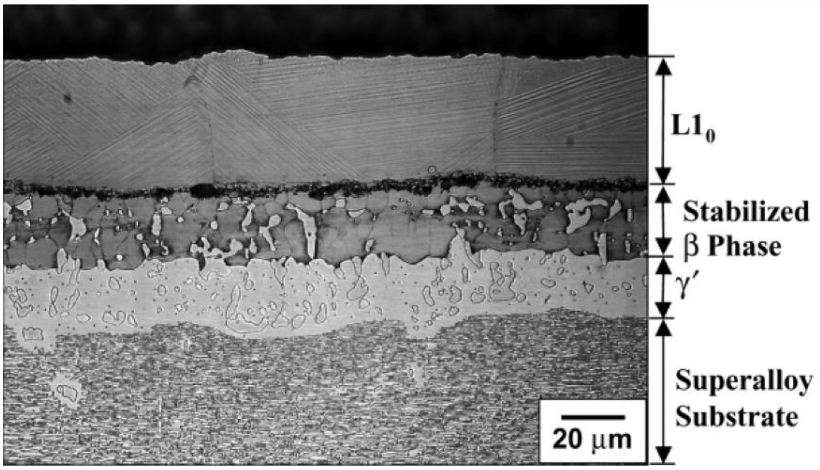


Figure I- 25 – Micrographie en coupe transverse d'un revêtement (Ni,Pt)Al déposé par CVD après 100h d'oxydation isotherme à 1150°C [140]

Cette transformation displacive modifie la phase β-NiAl de système B2 en une phase de système $L1_0$. Elle se produit lors des refroidissements des revêtements après vieillissement à haute température. Ce type de réaction displacive s'effectue habituellement lors de refroidissement rapide (trempe). Cependant pour un matériau massif Ni-Al_{37}-Pt_{10}, des vitesses de refroidissement extrêmement basses de l'ordre de 5°C/min suffisent à provoquer cette transformation [141]. La transformation martensitique dépend fortement de la composition des revêtements β-NiAl ou β-(Ni,Pt)Al, de leur teneur en aluminium [139, 140, 142] (Figure I- 26).

La diffraction des rayons X est très efficace pour observer la formation de la phase de structure $L1_0$. En effet, le volume molaire de la phase β-NiAl est plus grand d'environ 2% [135, 140] que celui de la phase martensitique (2,05% pour NiAl et 2,25% pour NiPtAl [140]). La transformation martensitique induit donc 0,7% de déformation à chaque cycle thermique. Cette déformation est comparable à celle induite par la différence de coefficient d'expansion thermique en oxydation cyclique, ce qui fait de la transformation martensitique un cause possible de l'augmentation de la rugosité de l'interface métal / oxyde [141, 143].

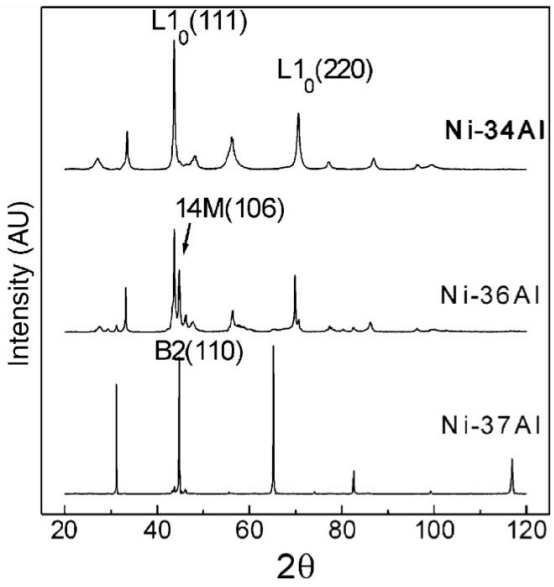


Figure I- 26 – Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus à température ambiante sur des matériaux massifs binaires Ni-Al de différentes compositions [142]

Les éléments du superalliage ont une influence sur la stabilité de la phase B2-NiAl. Le Cr, le Mo, le Ti, le Ta et le W stabilisent la phase B2 en abaissant la température de début de transformation martensitique, le Pt a par contre l'effet inverse [135, 141, 144]. Il est essentiel de bien contrôler la quantité de Pt introduite lors de l'élaboration du revêtement.
La mise en commun des influences des différents éléments sur la température de début de transformation martensitique [141, 144] a permis à Villemiane [145] de déterminer la formule suivante dans sa thèse :

$$Ms(°C) = 7145 - 194.Al + 83.Pt - 15.Ag - 14.Co - 161.Cr - 50.Cu - 152.Fe - 173.Mn - 175.Mo - 260.Nb - 244.Si - 378.Ta - 216.Ti - 170.V - 323.W$$

avec :
- Ms, la température de début de transformation martensitique, en °C
- Les concentrations des différents éléments sont exprimées en pourcent atomiques

Dans sa thèse, Villemiane [145] a aussi observé que l'ajout de ruthénium à hauteur de 2,5 %at. stabilise la phase B2 et permet d'éviter la transformation martensitique dans les alliages Ni-Al à faible teneur d'aluminium.

3.2. Ondulation de l'interface métal /oxyde

Durant l'oxydation à haute température des aluminiures de nickel β-NiAl et β-(Ni,Pt)Al, la rugosité de l'interface métal / oxyde augmente de façon progressive [129, 143, 146-149]. Ce phénomène réduit l'adhérence de la couche d'oxyde, en entraînant l'application de contraintes hors du plan de l'interface. Ces contraintes provoquent la décohésion de la couche d'oxyde par rapport au métal sous-jacent (Figure I- 27).

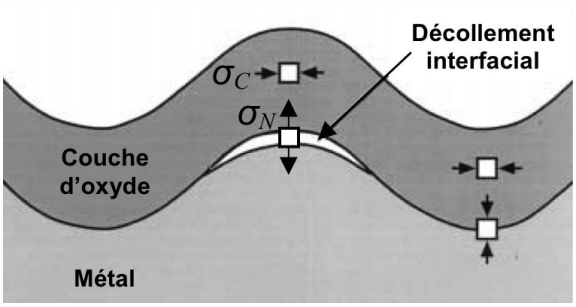


Figure I- 27 – Schéma représentatif des contraintes des contraintes de décohésion pouvant s'appliquer au niveau d'une interface non plane [89]

Ce phénomène d'ondulation progressive de l'interface métal / oxyde est plus important dans le cas d'un revêtement protecteur de superalliage, que dans le cas d'aluminiures de nickel massifs [129], et dans le cas d'une oxydation cyclique, par rapport à une oxydation isotherme [148] (Figure I- 28). L'expérience montre également [150] que cette augmentation de l'ondulation de l'interface métal / oxyde est dépendante de la température et de la durée des cycles d'oxydation.

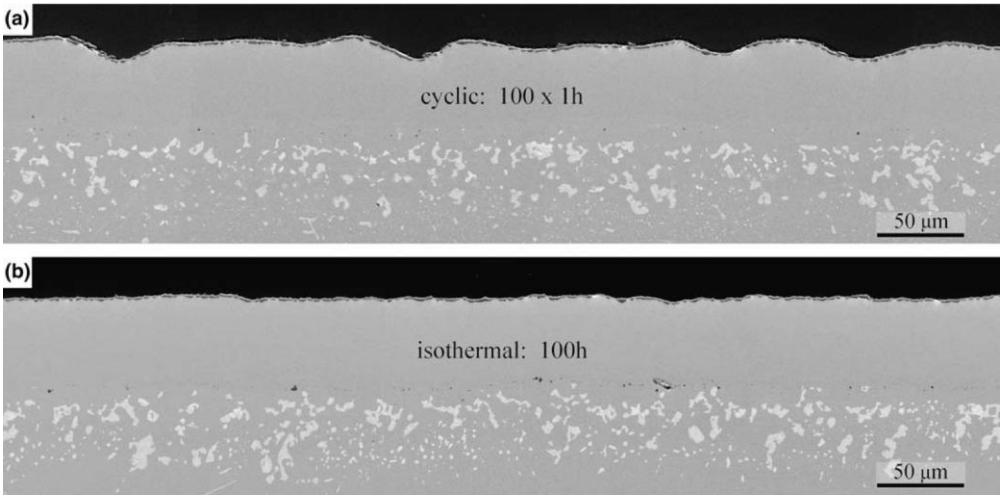


Figure I- 28 – Comparaison de l'ondulation de l'interface supérieure d'un revêtement (Ni,Pt)Al obtenue après un temps d'oxydation équivalent à 1150°C, en oxydation cyclique (a) et isotherme (b) [148]

De nombreux modèles ont été développés pour comprendre les mécanismes physiques de ce phénomène et déterminer les paramètres influents [151-155]. Il en ressort que la résistance du revêtement en fluage ainsi que les contraintes appliquées au revêtement sont les paramètres influant l'évolution de l'ondulation de l'interface métal / oxyde. Les contraintes appliquées au revêtement sont essentiellement d'origine thermique et proviennent des différences de coefficients d'expansion thermique entre le superalliage, le revêtement et la couche d'oxyde. Cependant, les contraintes de croissance de la couche d'oxyde

(compression) et les transformations de phase évoquées précédemment provoquent également des contraintes non négligeables dans le revêtement. Un modèle développé par Balint *et al.* [155] a permis d'affirmer que, dans le cas d'un revêtement (Ni,Pt)Al, la différence de coefficient d'expansion thermique entre le superalliage et le revêtement protecteur (Figure I- 29) ainsi que la transformation martensitique provoquent les contraintes prépondérantes gouvernant l'évolution de l'ondulation de l'interface métal / oxyde.

La modification du revêtement protecteur par l'ajout de platine ne permet pas de diminuer l'ondulation de l'interface [143]. En effet, il est même important de rappeler que le changement de volume cyclique induit par la transformation martensitique est plus important dans le cas d'un revêtement (Ni,Pt)Al que dans un revêtement NiAl simple [140]. De plus, l'ajout de platine, dans un aluminiure de nickel riche en nickel n'influence pas le coefficient d'expansion thermique du matériau (Figure I- 29) [156]

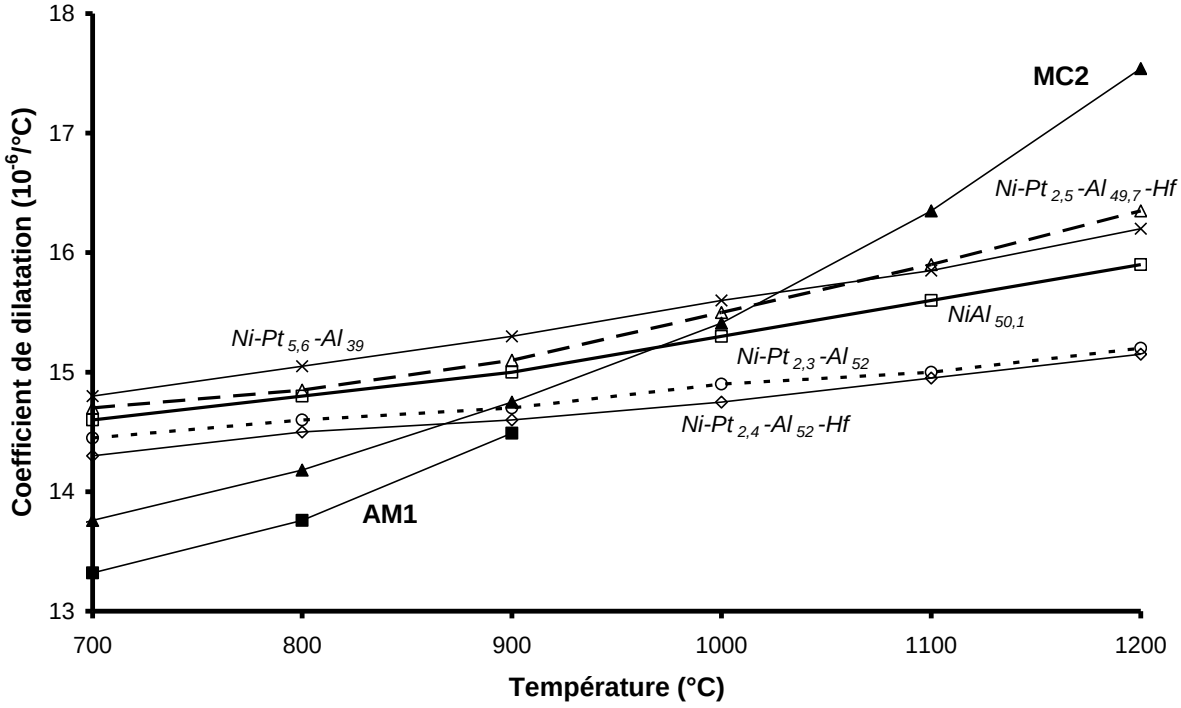


Figure I- 29 – Coefficients d'expansion de divers aluminiures de nickel massifs [156] comparés aux coefficients d'expansion thermique des superalliages à base de nickel AM1 et MC2 [157]

En augmentant la résistance en fluage des revêtements, le platine pourrait retarder l'augmentation de la rugosité d'interface. Cependant, très peu de données sont disponibles dans la littérature sur l'influence du platine sur les propriétés de fluage des aluminiures de nickel en tant que revêtement protecteur de superalliage [158,159].

L'ajout d'un élément réactif à un aluminiure de nickel permet quant à lui de modifier la résistance en fluage de la couche d'oxyde, ce qui permet de réduire l'ondulation de l'interface métal / oxyde. Des études ont montré que des alumines massives dopées par l'addition d'un élément réactif (principalement Zr ou Hf) [160-162] ou des alumines provenant de l'oxydation d'un aluminiure de nickel contenant un élément réactif [163, 164] étaient plus résistantes au fluage. Ainsi, la vitesse de déformation en fluage à 1100°C et sous 100MPa d'une couche d'oxyde obtenue par l'oxydation d'un alliage Ni-25Al-20Pt-0.2-Hf est environ un ordre de grandeur plus faible que celle d'une couche d'oxyde obtenue par l'oxydation d'un

alliage Ni-25Al-20Pt [163]. Une étude récente [165] présente des arguments semblables. Dans cette étude, il est montré que plus les superalliages sur lesquels des revêtements (Ni,Pt)Al sont déposés sont riches en hafnium et moins l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde ondule. L'hafnium du superalliage diffuse à travers le revêtement jusqu'à la couche d'oxyde et permet d'augmenter la résistance en fluage de cette dernière.

3.3. Influence de la diffusion des éléments et impuretés du superalliage sur le comportement en oxydation

L'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur conduit à l'enrichissement du revêtement en éléments contenus dans le superalliage. Ces éléments peuvent se localiser à l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde, ou même dans la couche d'oxyde. Ces éléments peuvent être bénéfiques ou néfastes pour l'adhérence de la couche d'oxyde [166, 167].

Le chrome, en diffusant à travers la phase β-NiAl, se retrouve en surface de revêtement en fin d'élaboration, grâce aux différents traitements thermiques de diffusion effectués après aluminisation. Le chrome peut ainsi affecter la croissance de la couche d'oxyde dès le début de l'oxydation, si toutefois la surface du revêtement est suffisamment enrichie en chrome. Dans ce cas, le chrome peut promouvoir la formation d'alumine stable α [75], car l'oxyde Cr_2O_3 a la même structure cristallographique que l'alumine α. Ainsi l'oxyde Cr_2O_3 sert de site de germination à l'α-Al_2O_3. En raison de cette formation préférentielle d'α-Al_2O_3, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sera réduite, et les contraintes d'origine thermique en oxydation cyclique seront moins fortes.
Cependant, d'autres éléments contenus dans les superalliages peuvent également diffuser jusqu'à la couche d'oxyde et réduire son adhérence. C'est le cas du titane [124, 131, 167], dont la diffusion en surface de revêtement peut conduire à la formation de TiO_2. La formation de cet oxyde non protecteur et non adhérent peut ensuite conduire à l'écaillage de la couche d'oxyde environnante.

3.4. Formation et propagation de la zone d'interdiffusion

L'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement protecteur modifie également la microstructure du superalliage [102, 103, 106, 107, 123-128, 168, 169]. Par départ de nickel vers le revêtement et arrivée d'aluminium depuis le revêtement, la microstructure γ/γ' du superalliage se transforme en phase γ', et même partiellement en phase β.
Ces transformations de phase dans le superalliage s'effectuent dès l'étape d'aluminisation. En effet, l'observation en coupe transverse du superalliage revêtu, après élaboration (Figure I- 30), révèle la croissance d'une zone d'interdiffusion dans le superalliage. Cette zone est composée de plusieurs couches. Tout d'abord, la couche externe, la plus proche du revêtement, est composée de phases riches en éléments γ-gènes (Cr, Mo, Re, W) ou γ'-gènes (Ti, Ta), dans une matrice β-NiAl. La formation de ces phases est due à la sursaturation des éléments γ-gènes et γ'-gènes, lors de la transformation du superalliage en phase β-NiAl [136].

On observe ensuite une couche contenant des phases riches en éléments γ-gènes et des phases β-NiAl dans une matrice γ'-Ni_3Al. De même, la formation de ces phases est due à la sursaturation des éléments γ-gènes, lors de la transformation du superalliage en phase γ'-Ni_3Al [136].

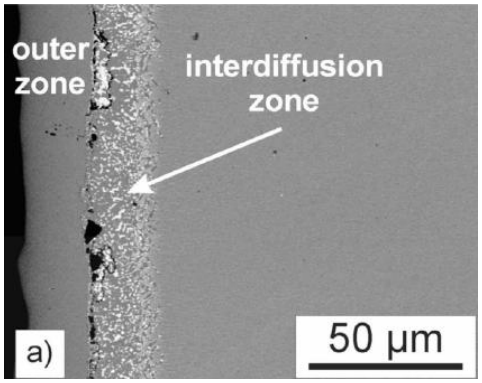


Figure I- 30 – Micrographie d'un superalliage revêtu d'un alliage (Ni,Pt)Al (MDC150L) immédiatement après élaboration du revêtement [106]

Lors de l'oxydation à haute température, l'interdiffusion entraîne la croissance de cette zone d'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur. La phase γ se transforme en phase γ' de plus en plus profondément au cœur de l'alliage. La structure γ/γ' du superalliage est donc déstabilisée et transformée en une structure monophasée γ'. Les éléments γ-gènes, comme le Cr, le Mo, le Re ou le Ru, ont donc tendance à précipiter. Ainsi, lors de l'oxydation d'un superalliage revêtu, une zone biphasée contenant des phases TCP riches en éléments γ-gènes dans une matrice γ', se propagent vers l'intérieur du superalliage (Figure I- 31).

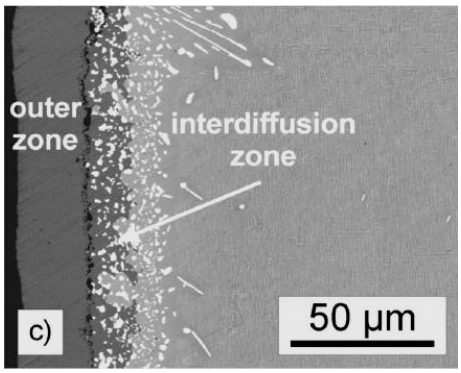


Figure I- 31 - Micrographie d'un superalliage revêtu d'un alliage (Ni,Pt)Al (MDC150L) après 500h d'oxydation à 1050°C, sous air de laboratoire [106]

Cette déstabilisation progressive du superalliage dégrade ses propriétés mécaniques. En effet, la formation de TCP dans la zone d'interdiffusion diminue l'effet durcisseur en solution solide des éléments γ-gènes compris dans le superalliage, de plus, ces TCP sont des lieux de concentrations de contraintes où peuvent s'initier des fissures.
Cependant la propagation de la zone d'interdiffusion est fortement dépendante des différences d'activités chimiques des éléments entre le superalliage et le revêtement protecteur. Cette force motrice diminue progressivement et la propagation de la zone d'interdiffusion ralentit. Pour de très longues durées [167], l'interdiffusion est très limitée, et la cinétique d'oxydation cyclique est linéaire du fait de la formation d'oxydes moins protecteurs que l'alumine. Il en découle un appauvrissement important du revêtement en Al, qui provoque l'inversement des flux de diffusion dans la zone d'interdiffusion. Le superalliage fournit alors de l'Al au revêtement. Pour ces durées d'oxydation, la présence d'une forte proportion de phase γ dans le revêtement et la zone d'interdiffusion provoque la re-dissolution des phases TCP riches en éléments γ-gènes.

3.5. Formation et propagation des Zones de Réaction Secondaires

Lors de l'aluminisation des superalliages de 3ième et 4ième génération, une seconde zone de déstabilisation du superalliage se forme, la Zone de Réaction Secondaire, ou SRZ[2] (Figure I-32) [23, 25, 168-173].

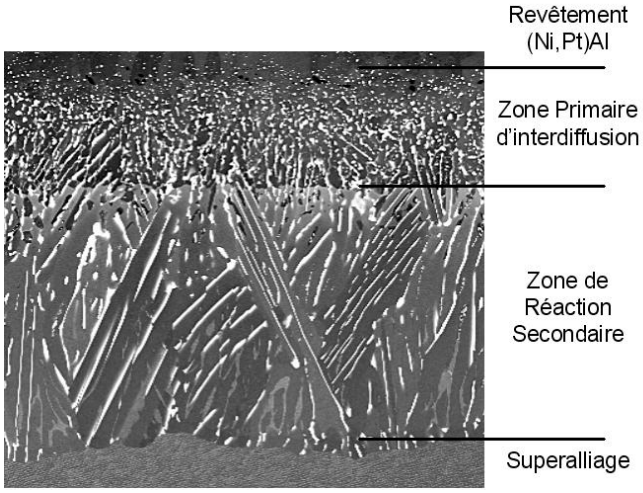


Figure I- 32 – Micrographie des zones crées entre un superalliage de 4ième génération et son revêtement protecteur, après aluminisation [25]

3.5.1. Déstabilisation du superalliage par recristallisation cellulaire

Les zones de réaction secondaire s'initient, puis se propagent, par un processus simultané de recristallisation et de réaction cellulaire [23, 25, 170-173]. Les réactions cellulaires transforment une solution solide sursaturée, α', en une « cellule » biphasée α / β. La phase α est structurellement identique à α' mais non sursaturée, et β est une nouvelle phase riche en éléments sursaturant de α '. Une interface de forte désorientation sert de front de réaction, et est caractérisé par une forte mobilité. La force motrice des réactions cellulaires est la sursaturation de la phase α' [24, 26-28].

En ce qui concerne la formation des SRZ, la réaction cellulaire transforme la microstructure monocristalline γ / γ' du superalliage en une structure polycristalline, contenant des phases γ et TCP dans une matrice γ' [23]. Cette transformation n'a lieu que dans les alliages riches en éléments γ-gène comme le rhénium et le ruthénium. Ainsi, la réaction cellulaire semble gouvernée par la sursaturation de la phase γ-Ni de l'alliage [171].

La zone de réaction secondaire se forme, le plus souvent, lors de l'étape d'aluminisation sous une zone primaire d'interdiffusion. En effet, l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage contribue à diminuer la fraction de phase γ-Ni dans le superalliage proche du revêtement. Ainsi, dans cette zone, la sursaturation en éléments d'alliage de la phase γ-Ni augmente, et la formation de la SRZ est facilitée.

[2] Secondary Reaction Zone

Un autre phénomène est aussi influant sur la formation des SRZ : l'apport d'énergie en surface du superalliage avant aluminisation. L'influence de la préparation de surface (sablage, polissage, polissage électrolytique, …) avant le dépôt d'aluminiure de nickel a ainsi été étudiée [23, 172]. Pour Walston *et al* [23], un polissage électrolytique du superalliage avant aluminisation empêcherait la formation de SRZ entre un superalliage de 3ième génération (alliage expérimental nommé 5A[3]) et un revêtement β-(Ni,Pt)Al. Cependant, Suzuki *et al* [172] ont observé une croissance de la SRZ plus rapide après un polissage électrolytique d'un superalliage de 4ième génération revêtu par β-(Ni,Pt)Al.

Enfin, l'ajout de platine au revêtement protecteur augmente la profondeur de la zone de réaction secondaire [23].

3.5.2. Influence de la composition chimique du superalliage

3.5.2.1. Effet de la structure dendritique du superalliage sur l'initiation des SRZ

L'initiation d'une zone de réaction secondaire dépend beaucoup de la composition locale de la phase γ-Ni. Or cette concentration diffère suivant l'emplacement dans la structure dendritique du superalliage. En effet, des éléments comme le rhénium, le ruthénium et le tungstène ont fortement tendance à ségréger dans les corps de dendrite de l'alliage [20-22, 24, 171]. Ainsi la sursaturation en élément d'alliage de la phase γ-Ni augmente dans les corps de dendrite de l'alliage, et les corps de dendrite sont des sites privilégiés pour l'initiation des SRZ [23, 171] (Figure I- 33).

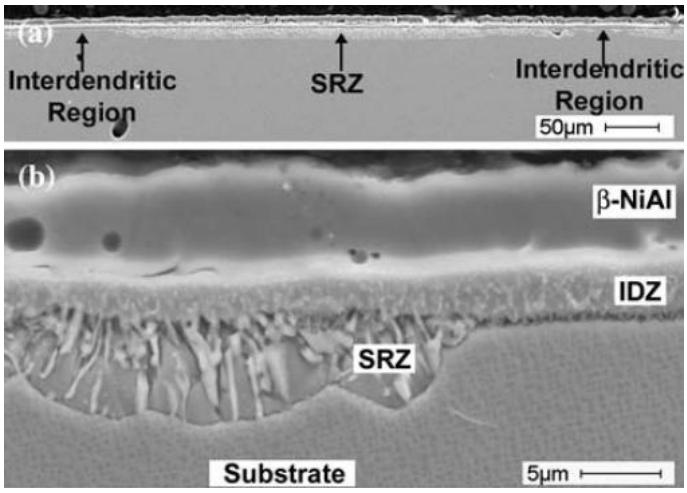


Figure I- 33 - Influence de la structure dendritique d'un superalliage de 4ième génération sur l'initiation de la SRZ après une aluminisation interrompue après 15 minutes à 1080°C [171]

Dans leur étude, Das *et al* [171] présentent un mécanisme d'initiation de la zone de réaction secondaire (Figure I- 34). Cette zone s'initierait dans les corps de dendrite de l'alliage, où la force motrice est la plus importante. Ensuite, des « cellules » s'initieraient dans les espaces interdendritiques et coalesceraient avec celles des corps de dendrite par croissance latérale. Le front de transformation serait ainsi toujours plus profond dans les corps de dendrite.

[3] *Composition chimique (en pourcents massiques) de l'alliage 5A*
Ni : Bal ; **Co** : 12,5 ; **Cr** : 4,5 ; **Al** : 6,3 ; **Ta** : 7,0 ; **Re** : 6,3 ; **W** : 5,8

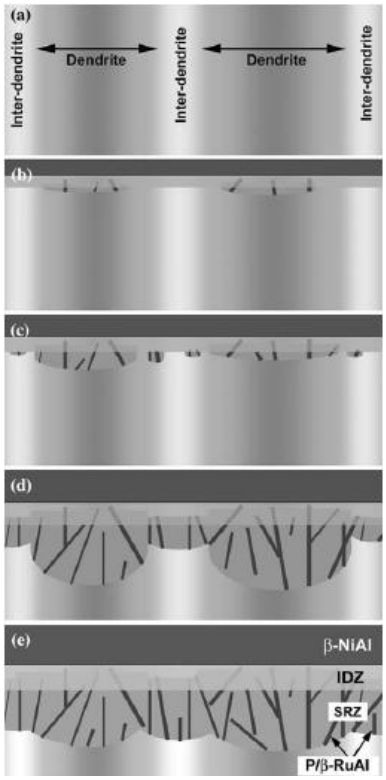


Figure I- 34 – Scénario de formation d'une zone de réaction secondaire dans les superalliages de 4ième génération selon [171]

3.5.2.2. Effet des éléments d'alliage sur l'initiation des SRZ

En plus de la structure dendritique, l'ajout de certains éléments au superalliage peut avoir des conséquences importantes sur la formation des SRZ. L'influence de l'ajout de ruthénium a beaucoup été étudiée [10, 170-174]. Pour rappel, l'ajout de cet élément marque la transition entre les superalliages de 3ième et 4ième génération. Pour plusieurs auteurs [10, 170], l'ajout de ruthénium à un alliage permet de réduire la formation de SRZ sous un revêtement (Ni,Pt)Al. L'explication de cet effet bénéfique du ruthénium est la réduction du coefficient de partage du rhénium entre la phase γ et la phase γ' de l'alliage [10].
Cependant, d'autres auteurs ont observé que l'ajout de ruthénium accélérait la propagation des SRZ [172-174]. Pour l'un de ces auteurs [172, 173], l'ajout de ruthénium permet de stopper la formation de phases TCP sous la SRZ. Or ces phases TCP, qui sont présentes dans les alliages de plus faible concentration en ruthénium, agissent comme une barrière limitant la propagation de la SRZ. Ainsi, la SRZ se propage plus lentement dans un alliage peu enrichi en Ru.

Selon plusieurs auteurs [10, 171, 175], l'ajout de cobalt permet également de réduire la formation de la SRZ. L'effet du cobalt sur la formation des SRZ serait, comme pour le ruthénium, dû à la réduction du coefficient de partage du rhénium entre la phase γ et la phase γ' de l'alliage [10].

Enfin il a également été remarqué que l'initiation des SRZ était favorisée dans les alliages sans chrome [171].

3.5.2.3. Influence sur les cinétiques de propagation des SRZ

Les cinétiques de propagation des SRZ ont été mesurées dans différents superalliages sous des revêtements d'aluminiure de nickel simple [170, 171] ou modifié au platine [23, 175]. Les cinétiques mesurées sont toutes ajustables par une loi parabolique simple ($d^2 - d_0^2 = k.t$). Les coefficients paraboliques de propagation, *k*, des SRZ sont regroupés dans le Tableau I-1.

Tableau I- 1 – Cinétiques de propagation des SRZ mesurées dans différentes études [23, 170, 171, 175]

Superalliage	*Revêtement*	*Traitement*	*Coefficient parabolique ($m^2.s^{-1}$)*	*Référence*
Alliage expérimental 5A (sans Ru)	β-(Ni,Pt)Al	Traitement de diffusion / 1093°C	$6,7.10^{-15}$	[23]
MCNG MCNG(Co)	β-(Ni,Pt)Al	Traitement de diffusion / 1100°C	$6,4.10^{-15}$ $\sim 0,5.10^{-15}$	[175]
TMS-138	β-NiAl	Oxydation à 1000°C	$1,9.10^{-15}$	[170]
Alliages d'étude 6% mass. Ru 14% mass. Ru	β-NiAl	Oxydation à 1100°C	12.10^{-15} 8.10^{-15}	[171]

En comparant ces différentes études, il est difficile déterminer des tendances reliant les cinétiques de propagation des SRZ aux compositions des alliages.
Cependant, l'étude de Lavigne *et al* [175] permet de comparer les cinétiques mesurées sur un alliage MCNG et un alliage « MCNG modifié au cobalt ». Le remplacement de 10% massiques de nickel par du cobalt a permis de réduire la cinétique de propagation des SRZ d'environ un ordre de grandeur.

3.5.3. Nocivité des SRZ

La zone de réaction secondaire présente des phases TCP fragiles, et est polycristalline. Ainsi, les excellentes propriétés mécaniques du superalliage à haute température sont grandement réduites.

Selon Walston et al [23], la formation d'une SRZ conduit à :

- la réduction de la section efficace du superalliage, et donc à une augmentation des contraintes dans la partie saine de l'alliage
- l'initiation de fissures aux niveaux des joints de grains (γ' / γ') ou des interfaces (TCP / γ').

Dans une étude plus récente, Lavigne *et al* [25] ont effectué des essais de fluage (950°C / 300 MPa, 1050°C / 150 MPa, 1150°C / 100 MPa) sur des superalliages MCNG et des systèmes MCNG / β-(Ni,Pt)Al. Les durées de vie en fluage des superalliages revêtus sont réduites par rapport à celles des alliages nus. Si on reprend ces résultats en calculant une contrainte mécanique effective, c'est à dire rapportée à la section saine de l'alliage en fin d'essais, les durées de vie en fluage des superalliages revêtus sont équivalentes à celles des superalliages nus. Ce résultat signifie que la réduction de la durée de vie en fluage des superalliages revêtus est principalement due à la réduction de la section saine du superalliage.

Des fractographies ont été effectuées en fin de test de fluage sur les systèmes MCNG / (Ni,Pt)Al (Figure I- 35). On observe que des fissures se sont initiées aux niveaux des joints de grains et des interfaces de la SRZ. Ces fissures se sont propagées le long de ces joints de grains et interfaces, et ensuite le long de l'interface entre la SRZ et le superalliage sain. Ces fissures ne se propagent dans le superalliage sain qu'en fin de vie du système. Cela est cohérent avec le fait que la section « SRZ » n'est pas porteuse de charge mais ne dégrade pas la résistance au fluage de la zone γ/γ' saine.

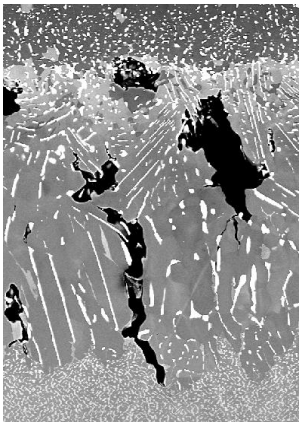


Figure I- 35 – Fissures initiées aux joints de grains et interfaces d'une zone de réaction secondaire dans un alliage MC544 (équivalent laboratoire du MCNG) après 199 h de fluage à 1050°C sous 150 MPa (MEB-BSE) [25]

Dans l'étude de Lavigne et al [25], des essais de fatigue oligocyclique ont été effectués à 950°C. Là encore, les systèmes revêtus présentent des durées plus faibles que les superalliages nus. Mais cette fois, l'abattement de durée de vie demeure après correction de la contrainte appliquée.
Durant ces tests, des fissures normales à la direction de sollicitation (fissures verticales sur la Figure I- 36) se forment à travers le revêtement à partir de défauts préexistants. Ces fissures se rejoignent ensuite pour se propager le long de l'interface entre la SRZ et le superalliage sain. Cette fissure principale se propage jusqu'au délaminage de l'ensemble « revêtement / ZPI / SRZ ».

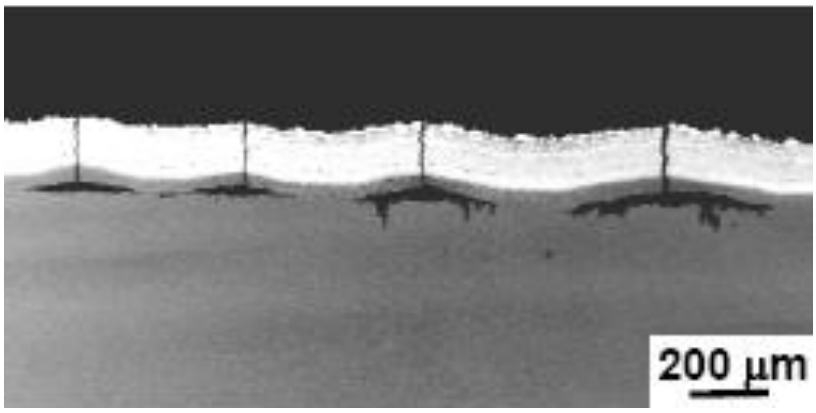


Figure I- 36 – Systèmes MCNG / (Ni,Pt)Al après 7010 cycles de fatigue oligocyclique à 950°C (en déformations imposées) [25]

Ces essais de fatigue ont clairement montré que la faible résistance mécanique de la SRZ entraîne une ruine prématurée du système complet. Cette ruine précoce en fatigue n'est pas uniquement due à la réduction de la section saine du superalliage.

La cinétique de croissance parabolique de la SRZ transforme rapidement le superalliage. Après 300h de traitement de diffusion à 1100°C, la SRZ présente une profondeur de 150µm (superalliage MCNG) [10]. Ainsi, la détérioration des propriétés mécaniques du système, due à la formation de la SRZ, doit être pris en compte lors d'un éventuel dimensionnement d'aube à paroi mince (~1mm).

3.5.4. Moyens pour la réduction de la formation des SRZ

Afin de réduire l'influence négative de la SRZ au niveau mécanique, des moyens ont été envisagés pour réduire ou stopper leur formation.

Premièrement, la solution la plus évidente consiste à changer la composition de l'alliage. Cependant, une diminution de la concentration en éléments γ-gènes réfractaires diminuerait les propriétés mécaniques à haute température de l'alliage. Ainsi, un compromis est à trouver pour que le superalliage présente de hautes propriétés mécaniques et une bonne stabilité chimique.

La préparation de surface avant aluminisation doit aussi être optimisée, compte tenu de son influence déjà abordée dans cette revue bibliographique.

Pour Walston *et al* [23], la formation de la SRZ peut également être réduite par la diminution de la différence de compositions chimiques entre les corps de dendrite et les espaces interdendritiques. Cependant, cette réduction n'est rendue possible que par de long traitements thermiques de mise en solution [19, 21], coûteux industriellement. Murphy et Walston [176] ont étudié l'influence de la durée de traitement thermique de mise en solution sur la formation des SRZ. Ils revendiquent ainsi que la formation de SRZ est stoppée, dans le système « René N6 / β-(Ni,Pt)Al », pour une différence de concentration en rhénium entre les corps de dendrite et les espaces interdendritiques inférieure à 40%. Cette diminution de différence de concentration est permise par un traitement thermique de 6 heures à 1321°C. Das *et al* [171] ont par contre observé la formation d'une SRZ dans un de leur alliage d'étude (14% mass. de ruthénium) après aluminisation simple. Cet alliage avait préalablement subi un traitement de mise en solution de 142h à 1360°C.

De nombreux brevets proposent également des solutions contre la formation de ces SRZ [176-182]. Beaucoup d'entre eux préconisent une étape de carburation [177-179] ou de nitruration [180] avant aluminisation. Les carburations s'effectuent le plus souvent par dépôt CVD sous une atmosphère CH_4 / H_2, à une température comprise entre 900°C et 1100°C. La nitruration s'effectue quant à elle sous une atmosphère NH_3 / H_2, ou N_2 / H_2 / He, à des températures de 700°C à 1050°C. Ces traitements permettent de former des carbures ou nitrures avec les éléments γ-gènes. La formation de ces carbures ou nitrures permet de réduire la sursaturation de la phase γ-Ni du superalliage et ainsi réduire la formation des SRZ après aluminisation. Schaeffer *et al* [177] revendiquent qu'une carburation de 1 h à 1070°C sous une atmosphère CH_4 / H_2 d'un superalliage R 162 permet de stopper la formation de SRZ après la formation d'un revêtement (Ni,Pt)Al.

D'autres brevets [181, 182] préconisent l'ajout d'une couche intermédiaire entre le superalliage et le revêtement. Wing [181] préconise de déposer une couche de chrome ou de cobalt sur le superalliage, tandis que Zhao *et al* [182] préconisent le dépôt d'une couche mixte de ruthénium, chrome, aluminium, platine, cobalt et nickel.
Wing [181] revendique que le dépôt de chrome ou de cobalt permet de stopper la formation des SRZ après 100h d'oxydation à 1100°C.

La formation des SRZ se fait donc par un processus commun de réaction cellulaire et de recristallisation. Ces zones sont polycristallines et présentent des phases γ-Ni et TCP dans une matrice γ'-Ni_3Al. L'initiation et la croissance d'une SRZ est fortement dépendante de la composition du superalliage, ainsi que de sa préparation de surface avant la formation du revêtement protecteur.
La présence d'une SRZ dégrade les propriétés mécaniques du superalliage, en réduisant la section effective du superalliage et en facilitant l'initiation de fissures aux joints de grains et interfaces. Ainsi, des solutions ont été développées pour limiter leur formation comme l'étape de carburation ou nitruration du superalliage avant aluminisation.

4. Barrière de Diffusion

Dans le paragraphe précédent, il a été montré que l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur pouvait avoir des conséquences néfastes sur la durée de vie des revêtements protecteurs. La principale conséquence est l'appauvrissement du revêtement en aluminium. Dans sa thèse, Vialas [183] a quantifié la quantité d'aluminium perdu par interdiffusion dans divers systèmes « superalliage / (Ni,Pt)Al » sans barrières thermiques, et a comparé cette valeur avec la quantité d'aluminium consommé par oxydation pendant la même durée. Ainsi, les revêtements perdaient entre 2 et 8%, en fonction du superalliage, de leur aluminium par oxydation pendant 100h à 1050°C, tandis que, pendant la même durée 20 à 35% de leur aluminium était perdu par diffusion vers le superalliage. La perte d'Al plus importante par interdiffusion que par oxydation était confirmée après 6 cycles de 300 h à 1050°C, puis, pour des très longues durées (plus de 15000 heures) la tendance s'inversait et l'oxydation consomme plus d'Al du revêtement que l'interdiffusion.

L'augmentation des performances des revêtements protecteurs de superalliages pourrait passer par le développement d'une couche intermédiaire de barrière de diffusion [184-193]. Placée entre le superalliage et son revêtement protecteur, cette couche permettrait de limiter le départ d'aluminium du revêtement par diffusion vers le substrat. Ainsi, la composition en aluminium du revêtement resterait assez importante pour former une couche protectrice d'alumine, en cas d'écaillage.

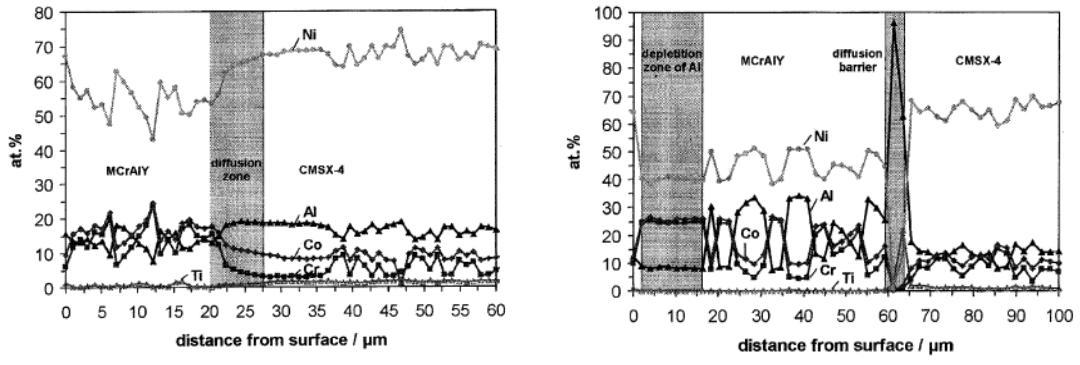
Avant de commencer à décrire les principaux développements de barrière de diffusion pour notre application, il est intéressant de préciser qu'initialement l'ajout de platine fut motivé par la perspective de créer une barrière de diffusion pour limiter la perte d'aluminium du revêtement par diffusion vers le substrat [194]. Ensuite, dans les années 1980, Meier et Pettit [100] ont avancé le fait que l'ajout de platine pouvait limiter la quantité d'aluminium du revêtement perdu par diffusion vers le substrat. Cette idée de Meier et Pettit fut d'ailleurs confirmée par Gleeson *et al.* [48]. Dans cette étude, il a été prouvé que le platine réduit fortement l'activité de l'aluminium. Ainsi la présence de platine en surface du revêtement permet d'abaisser localement l'activité de l'aluminium et provoque un flux d'aluminium vers la surface du revêtement, et non vers le substrat.

Certains auteurs [124, 195] pensent que les phases TCP formées dans la zone d'interdiffusion peuvent jouer le rôle de barrière de diffusion. Poquillon *et al.* [195] suggèrent qu'une forte précipitation de phases TCP, entre le superalliage et son revêtement, peut ralentir l'interdiffusion en allongeant les chemins de diffusion des éléments diffusant. Pour qu'une telle hypothèse soit valide, il faut que la diffusion des éléments diffusant soit négligeable dans les phases TCP. Cette idée est déjà avancée par Göbel *et al.* [124] qui considèrent que la formation de phases TCP de formes allongées et perpendiculaires aux directions des flux de diffusion, peut réduire l'interdiffusion. Luthra [196] propose également qu'une dispersion de fines particules d'oxydes entre le superalliage et le revêtement protecteur pourrait limiter l'interdiffusion. Il propose également un modèle pour simuler la diffusion d'un élément à travers cette dispersion d'oxyde.

4.1. Barrière de diffusion basée sur une couche d'oxyde

Pour des températures d'utilisation variant de 1050°C à 1100°C, certains auteurs [197-200] ont développé des barrières de diffusion à base d'oxyde d'aluminium, comme γ-Al_2O_3, ou de composés Ti-Al-O-N ou Al-O-N. Parmi ces matériaux, le composé Al-O-N est le plus efficace. En plus de limiter les flux de diffusion entre le superalliage et le MCrAlY, une couche composée d'Al-O-N est très stable à haute température, car l'ajout d'azote permet de stabiliser la structure amorphe du dépôt initial. Dans les travaux de Cremer *et al.* [199], l'efficacité du dépôt de γ-Al_2O_3 en tant que barrière de diffusion a été réduite par sa transformation en α-Al_2O_3. La transformation γ ➔ α a pu induire, par un changement de volume, l'initiation de fissures favorisant l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement MCrAlY.

L'alumine α possède une structure hexagonale compacte, avec peu de défauts ponctuels, et elle ne subit pas de transformation de phase entre la température ambiante et sa température de fusion. Ainsi, α-Al_2O_3 est un matériau qui possède des propriétés intéressantes pour une application de barrière de diffusion. Plusieurs travaux [184, 185] ont donc consisté à vérifier la possibilité de déposer une couche d'alumine α-Al_2O_3 sur un superalliage et ensuite de quantifier son efficacité en tant que barrière de diffusion entre un superalliage CMSX-4 et un revêtement de type NiCoCrAlY. Tout d'abord, Müller *et al.* [184] ont montré que la méthode de dépôt CVD permettait de déposer une couche dense et adhérente de α-Al_2O_3 d'environ 3µm d'épaisseur. Cependant, un dépôt préalable de TiN d'1µm d'épaisseur était nécessaire pour obtenir un dépôt d'une couche d'alumine compacte. Ensuite, Müller *et al.* [185] ont testé l'efficacité de cette barrière TiN / Al_2O_3, entre un superalliage CMSX-4 et un revêtement NiCoCrAlY. Après 10 heures de traitement thermique sous atmosphère inerte à 1100°C, les échantillons sans barrière de diffusion (CMSX-4 / NiCoCrAlY) présentent une zone d'interdiffusion de 6µm d'épaisseur, tandis que les échantillons avec barrière de diffusion ne présentaient aucun signe d'interdiffusion. Après 100h à 1100°C, la couche de barrière de diffusion reste également intacte, et chimiquement stable (Figure I- 37).



(a) *(b)*

Figure I- 37 – Profils de concentration chimique obtenus par spectrométrie par dispersion de longueurs d'onde sur un système CMSX4 / NiCoCrAlY recuit 10h à 1100°C sur atmosphère inerte (a) et sur un système CMSX4 / TiN-Al_2O_3 / NiCoCrAlY recuit 100h à 1100°C (b)

Malgré l'aspect prometteur de l'alumine pour limiter l'interdiffusion, des réserves peuvent être émises quant à la résistance en oxydation cyclique d'un système avec une barrière de diffusion à base d'alumine. Les différences de coefficients d'expansion thermique entre l'alumine, le superalliage et le revêtement pourraient causer des contraintes d'origine thermique extrêmement fortes.

Une autre équipe a aussi tenté de développer récemment une barrière de diffusion à base d'α-Al_2O_3 [201, 202]. La couche d'oxyde a été développée par l'oxydation du superalliage, sous faible pression d'oxygène, dans un équipement de dépôt EB-PVD. En chauffant le substrat grâce au balayage du faisceau d'électron, une couche mixte d'α-Al_2O_3, NiO et Cr_2O_3, d'épaisseur variant de 200nm à 500nm, a pu être ainsi créée. Cette barrière de diffusion permet de ralentir l'appauvrissement du revêtement en aluminium et chrome. Enfin, en augmentant la puissance du faisceau d'électron et/ou en modifiant la pression partielle d'oxygène, une barrière de diffusion entièrement composée d'α-Al_2O_3 pourrait être obtenue.

Après avoir déposé ou fait croître une BD dense à base d'alumine, il est impossible de revêtir le système « superalliage / BD » par un aluminiure de diffusion. Un revêtement « overlay » de type MCrAlY doit alors être mis en place.

4.2. Dépôt dense d'une couche enrichie en éléments réfractaires

Narita *et al.* [186-192] ont récemment développé plusieurs barrières de diffusion basées sur des alliages contenant des éléments réfractaires, et plus spécialement du rhénium. Ces barrières de diffusion ont été déposées sur plusieurs substrats, comme le TMS-82+ [186-188], l'Hastelloy-X [186, 187, 189], l'IC6 [190] et le TMS-138 [191, 192], avec des revêtements protecteurs en aluminiure de nickel. De tous ces travaux, un procédé de fabrication de barrière de diffusion général peut être déduit. Il est composé :

(1) d'un co-dépôt électrolytique de Ni-Re, contenant 70% atomiques de rhénium, sur le superalliage à revêtir

(2) d'un co-dépôt électrolytique de Ni-W, contenant 20% atomiques de tungstène

(3) d'un dépôt électrolytique de nickel (5µm)

(4) d'une étape de chromisation en phase vapeur

(5) d'un dépôt électrolytique de nickel (de 30 à 70µm), avec l'addition éventuelle de particules de zirconium de 1 à 3µm de diamètre

(6) d'une étape d'aluminisation en phase vapeur

L'enjeu de ce procédé est de former entre le superalliage et le revêtement, formé lors de la dernière étape du procédé, une couche dense, composée d'un intermétallique riche en Re, W et Cr. La phase visée par ce procédé est la phase σ(Re(W)-Cr-Ni), visible sur la section isotherme à 1150° du diagramme de phase ternaire Ni-Cr-Re [203] (Figure I- 38). Cette phase a une température de fusion très élevée (2284°C) ce qui laisse penser que la diffusion y est très limitée aux températures d'applications visées.

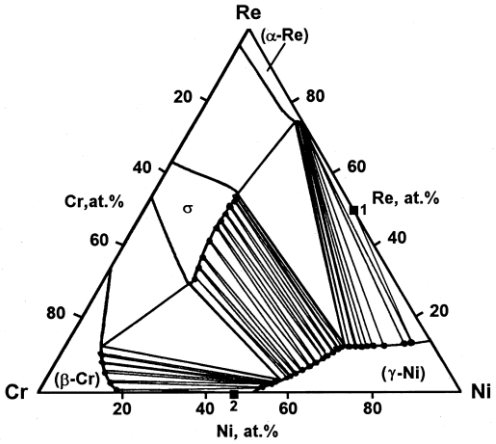


Figure I- 38 – Section isotherme à 1150°C du diagramme de phase ternaire Ni-Cr-Re [203]

Une étude [186] sur des couples de diffusion Re / Ni et Re / (1-x)Ni-xAl, avec x=0.12, 0.25 et 0.5 a été menée à 1100°C pour quantifier la stabilité d'une barrière de diffusion à base de Re entre un superalliage et un revêtement protecteur β-NiAl. La cinétique de diffusion du rhénium dans γ-Ni est très faible, ce qui est en en accord avec le coefficient d'interdiffusion entre le nickel et le rhénium calculé par Karunaratne *et al.* [204]. Cependant, la Figure I- 39 montre que la limite de solubilité du rhénium dans γ-Ni est importante, ce qui peut détériorer la stabilité de la barrière de diffusion vis-à-vis du superalliage pour de longue durée d'oxydation. Les couples de diffusion Re / 75%at.Ni - 25%at.Al et Re / 50%at.Ni - 50%at.Al sont très stables, et montrent très peu d'interdiffusion après 100h à 1100°C. Ce constat est en accord avec les très faibles limites de solubilités du Re dans les phases γ'-Ni_3Al et β-NiAl, observables sur la Figure I- 39.

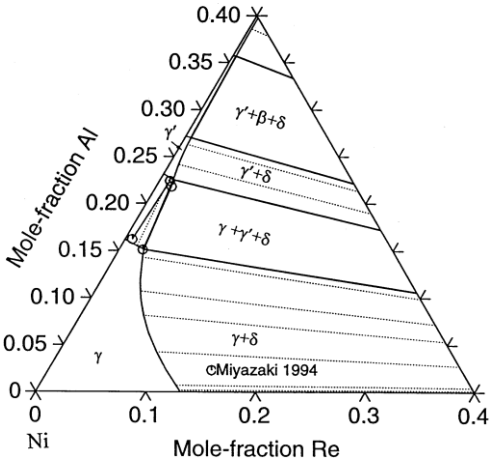


Figure I- 39 - Section isotherme à 1040°C du diagramme de phase ternaire Ni-Al-Re [205]

Les procédés de fabrication de ces barrières enrichies en éléments réfractaires sont très complexes et nécessitent une grande quantité d'opérations. Cependant, ils peuvent être modifiés en fonction de la composition chimique du superalliage. Par exemple, dans le cas d'un dépôt de barrière de diffusion sur les alliages IC6 [190] et Hastelloy-X [189], le second co-dépôt de Ni-W n'est pas effectué, car les alliages ont une concentration chimique en molybdène importante. Le Mo contenu dans l'alliage intervient ainsi dans la formation de la barrière de diffusion, en formant un composé intermétallique Re / Cr / Mo. Dans l'étude de Katsumata *et al.* [189], on peut considérer, d'après la section isotherme à 1150°C du

diagramme de phase ternaire Ni-Re-Mo [203], que la phase constitutive de la barrière de diffusion, dès la fin de l'élaboration du système, est la phase σ(Re-Mo-Ni).

Dans toutes les études de l'équipe Narita, les barrières de diffusion développées sont efficaces pour limiter l'interdiffusion, et prolonger la durée de vie du revêtement protecteur (Figure I- 40).

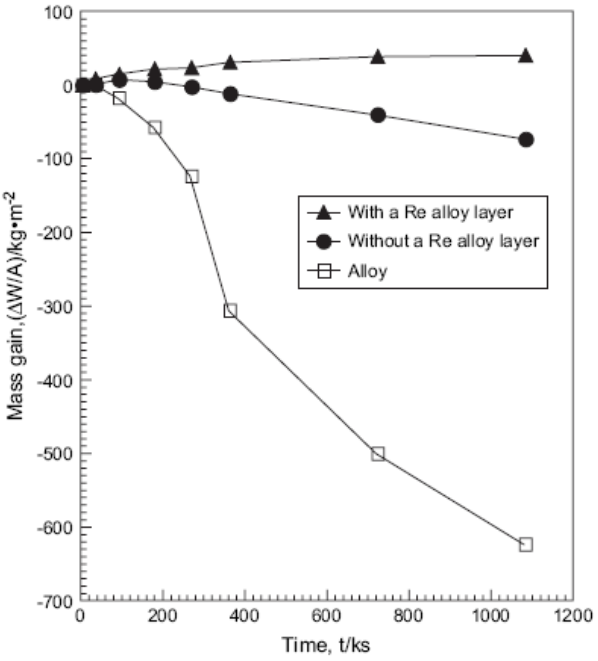


Figure I- 40 – Cinétiques d'oxydation cyclique à 1150°C de l'alliage IC6 nu (□), de l'alliage IC6 revêtu d'un alliage de type aluminiure de nickel (●) et de l'alliage IC6 revêtu d'une barrière de diffusion à base de rhénium et d'un alliage de type aluminiure de nickel (▲) [190]

Dans cette étude [190], après 300h d'oxydation à 1150°C, la couche d'oxyde du système avec BD est exclusivement composée d'α-Al_2O_3, contrairement au système sans BD qui présente une couche d'oxyde mixte, composée de NiO, de $NiAl_2O_4$ et d'α-Al_2O_3. De plus, la quantité d'aluminium du revêtement ayant diffusé vers le superalliage est grandement réduite après 300h d'oxydation à 1150°C grâce à l'ajout de la BD (Figure I- 41).

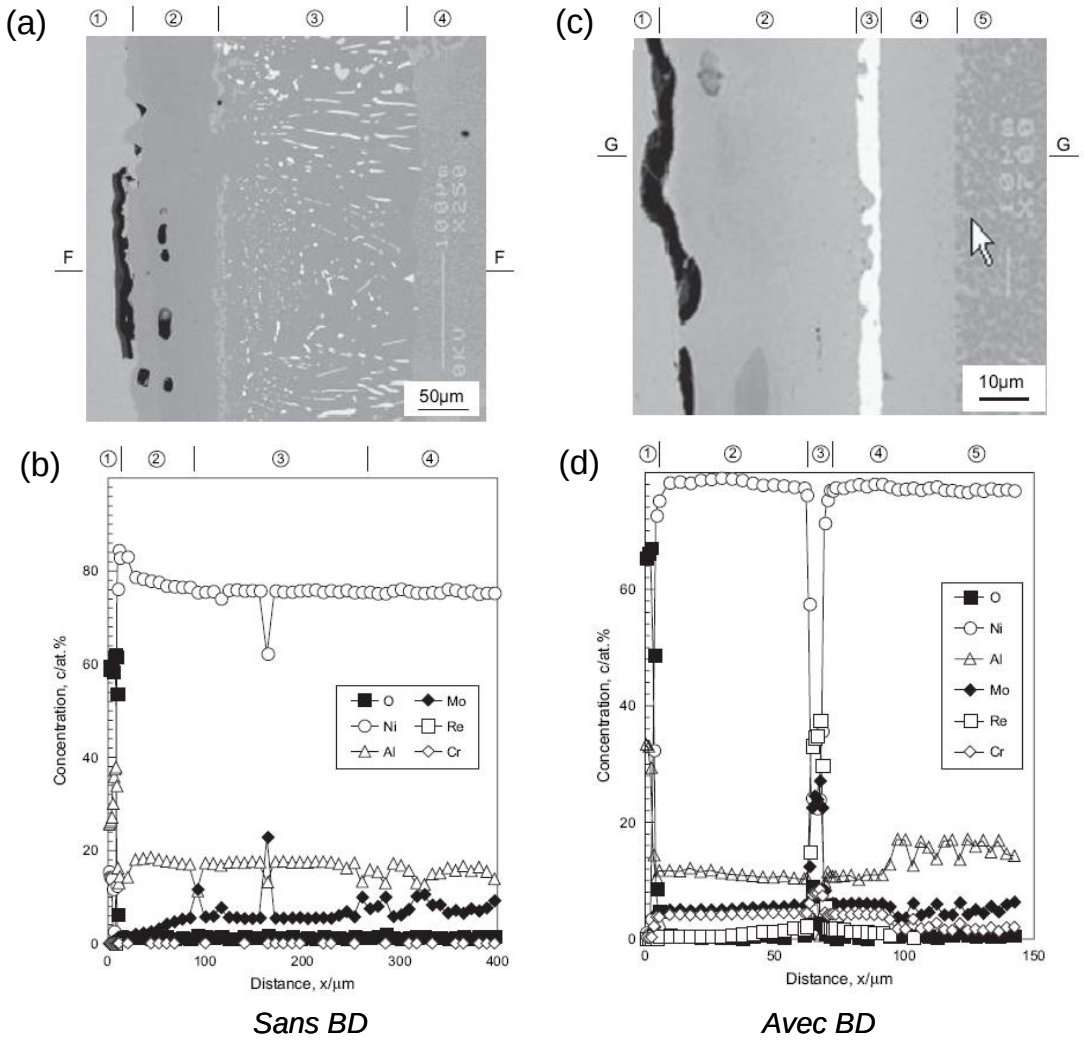


Figure I- 41 – Microstructures et profils de concentration chimique après 300h d'oxydation à 1150°C des systèmes sans (a, b) et avec BD à base de rhénium (c, d) [190]

Dans le système sans BD, on observe la formation de SRZ d'environ 200µm de profondeur, après 300h d'oxydation à 1150°C (Figure I- 41). Après la même durée d'oxydation, le système avec BD présente une zone déstabilisée de seulement 25µm de profondeur. De plus, cette zone déstabilisée, monophasée γ-Ni, n'est pas issue d'un processus de recristallisation cellulaire et serait moins pénalisante d'un point de vue mécanique (Figure I-41).

Cependant l'efficacité de ces barrières de diffusion dépend fortement des paramètres expérimentaux utilisés lors de l'élaboration. Dans l'étude de Sumoyama *et al.* [191], deux étapes de chromisation, « Haute activité » ou « Basse Activité », ont été testées dans deux procédés différents. Après 100h d'oxydation à 1150°C, le système ayant subi la chromisation « Basse Activité » présente une zone d'interdiffusion de seulement 10µm de profondeur (Figure I- 42-b). Par contre, le système ayant subi la chromisation « Haute Activité » présente une zone de dense précipitation de phases TCP en forme de plaquettes d'une profondeur d'environ 100µm.

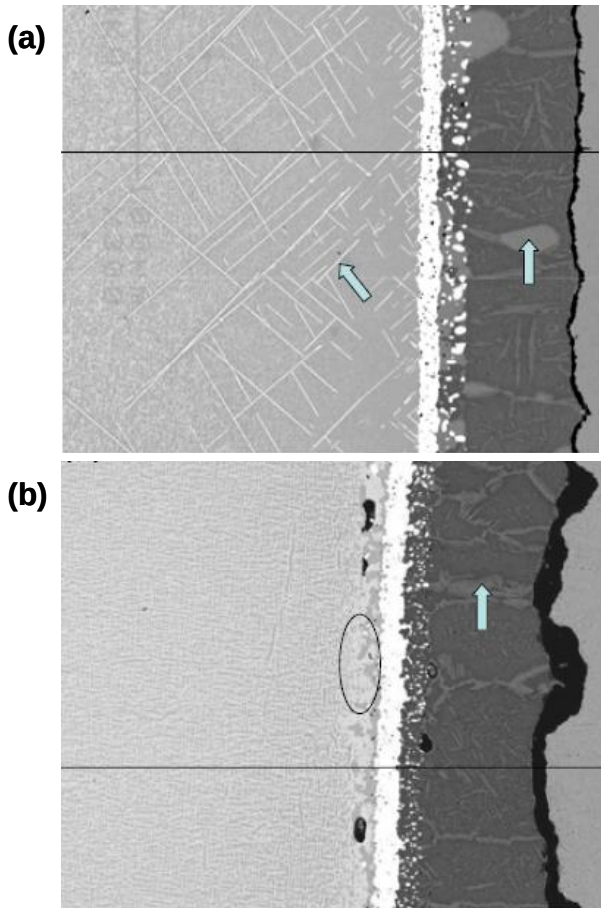


Figure I- 42 – Microstructures de systèmes avec BD oxydés 100h à 1150°C et ayant subi une étape de chromisation « Haute Activité » (a) ou « Basse Activité » (b) durant leur fabrication [191]

La résistance mécanique d'un système avec une telle BD en oxydation cyclique de longue durée pourrait être réduite compte tenu des différences de coefficient d'expansion thermique entre la barrière de diffusion à base de rhénium, le superalliage et le revêtement protecteur. Aucune donnée concernant le coefficient d'expansion thermique de la phase σ n'a été trouvée pour confirmer cette hypothèse.

De plus, la température de transition « fragile / ductile » de la phase σ devra être déterminée, pour mieux connaître les propriétés mécaniques de cette couche aux températures d'usage. Des essais de fatigue devront également être effectués pour vérifier si ce type de BD n'initie pas précocement des fissures. Enfin le comportement en oxydation de la phase σ devra être connu, dans le cas d'une fissuration profonde à travers la totalité du revêtement.

5. Système Barrière Thermique

Les revêtements en aluminiures de nickel sont une solution très performante pour protéger les superalliages qui constituent les aubes de turbines aéronautiques. Cependant pour augmenter la durée de vie de ces revêtements, ou pour les utiliser à des températures supérieures, des systèmes de refroidissement interne ont été mis en place dans les aubes de turbines aéronautiques. La Figure I- 43 montre d'ailleurs les gains obtenus sur les températures en entrée de turbine (représentées par des croix sur la Figure I- 43) grâce à ces techniques de refroidissement internes. Les superalliages ont donc pu être utilisés à des températures dépassant leurs températures limites d'utilisation intrinsèques (représentées par les zones grisées sur la Figure I- 43).

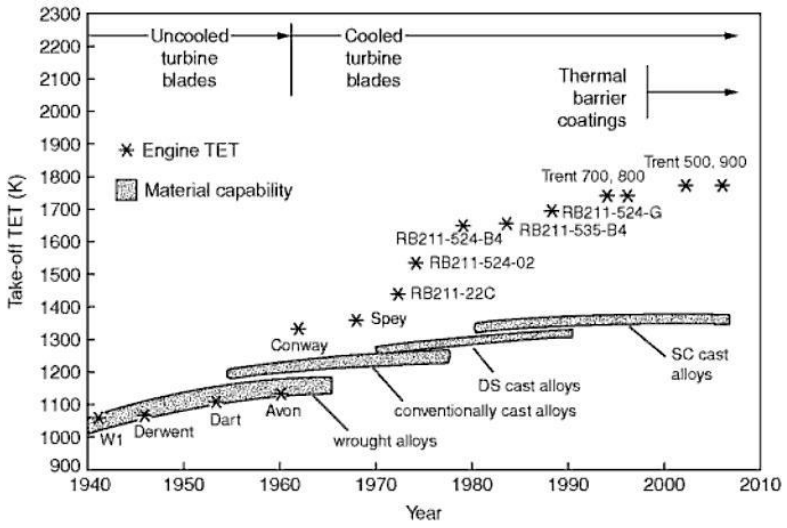


Figure I- 43 - Evolution des températures d'usage des superalliages à base de nickel et de leur température limite d'utilisation [2].

Cette volonté d'augmenter les températures d'usage des aubes en superalliages à base de nickel au delà de la température limite d'utilisation du superalliage est à l'origine du développement des systèmes « Barrières Thermiques ».

5.1. Description

La Figure I- 44 représente schématiquement un système « Barrière Thermique » en coupe transverse. Ainsi, de l'intérieur de l'aube vers l'extérieur, ces systèmes sont composés :

- d'un superalliage à base de nickel
- d'un revêtement protecteur, appelé couche de liaison
- d'une couche de céramique

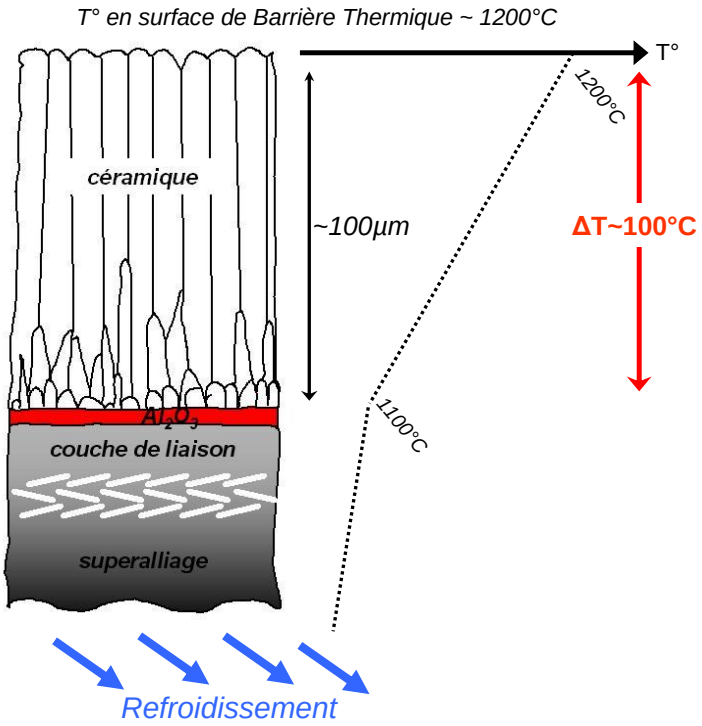


Figure I- 44 - Schéma représentatif d'un système « Barrière Thermique »

5.1.1. La couche de céramique

La couche de céramique est, le plus couramment, composée de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (Y_2O_3-ZrO_2, avec de 6 à 8% massiques d'Y_2O_3), qui présente une conductivité thermique d'environ 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ au-dessus de 800°C sous une forme dense [206, 207]. Cependant, de part les méthodes de dépôt de la couche de céramique, celle-ci est poreuse et sa conductivité thermique s'en trouve abaissée vers 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Cette faible conductivité thermique permet d'isoler thermiquement le système sous-jacent. Comme le montre la Figure I- 44, un gain d'environ 100°C peut être obtenu par une couche de céramique de 100µm.

La zircone yttriée possède également un coefficient d'expansion thermique élevé pour une céramique ($11.10^{-6}K^{-1}$ [208]), ce qui permet de limiter l'écart avec un coefficient typique de superalliage ($14\text{-}15.10^{-6}.K^{-1}$). Enfin, la ténacité élevée de la phase métastable t' [209] liée à sa structure quadratique permet de ralentir une éventuelle propagation de fissure.

Cette céramique est déposée principalement par EB-PVD (Electron Beam-Physical Vapour Deposition) ou par APS (Air Plasma Sprayed) [208, 210-212]. Ces différents procédés confèrent à la couche de céramique, soit de meilleures propriétés mécaniques, soit une meilleure isolation thermique, en fonction de la structure obtenue. Typiquement, le procédé EB-PVD permet de déposer une couche de céramique de plus haute conductivité thermique que les céramiques déposées par APS (~1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ par EB-PVD contre ~0,75 $W.m^{-1}.K^{-1}$ par APS [212]) mais présentant une microstructure colonnaire ayant une tolérance supérieure aux déformations et chocs thermiques [211, 212].

5.1.2. La couche de liaison

Du fait de la porosité de la barrière thermique, et de toutes façons parce que la zircone yttriée est un très bon conducteur ionique par les ions oxygène, la couche de liaison sous-jacente n'est pas protégée de l'oxydation. Elle doit donc former une couche d'oxyde à croissance lente, protectrice et adhérente. L'adhérence de la couche d'oxyde est primordiale, dans les systèmes barrière thermique. En effet, un écaillage de couche d'oxyde peut provoquer la perte de la barrière thermique et donc une élévation locale importante de la température.

Les couches de liaison les plus couramment utilisées sont donc des revêtements aluminoformeurs, de type β-(Ni,Pt)Al ou MCrAlY [36-40]. Des revêtements dits « γ/γ' » [213-217], dont les plus simples sont utilisés en production, consistent en un simple dépôt électrolytique de platine suivis d'un traitement thermique de diffusion [213, 215-216]. Un nouveau type de revêtement « γ/γ' » a été récemment développé par Gleeson et al. [214, 217]. Dans ce cas, le dépôt électrolytique de platine est suivi d'une aluminisation afin d'obtenir un revêtement riche en Al (typiquement 21 at%) sans formation de phase béta. Une cémentation conjointe d'Al et d'Hf peut également être effectuée afin d'ajouter un élément réactif. Remarquons que les deux types de procédés (Pt seul ou Pt plus aluminisation) conduisent à un enrichissement de la surface des superalliages en Pt et Al, grâce à l'effet du platine sur l'activité de l'aluminium [48]. Ceci apporte au système une bonne résistance à l'oxydation et la corrosion haute température

5.2. Dégradation des systèmes « Barrière Thermique »

La nature des différentes couches utilisées dans les systèmes « Barrières Thermiques » dépend fortement de l'application envisagée. Ainsi, une grande diversité de systèmes peut être développée, et autant de modes de dégradation différents peuvent être envisagés. Ces modes de dégradation dépendent à la fois des matériaux utilisés dans les différentes couches du système, mais aussi des conditions d'utilisation de celui-ci [208, 212, 218-230].
De manière générale, la durée de vie des systèmes « Barrière Thermique » est gouvernée par l'adhérence ou l'intégrité de la couche de zircone yttriée. Une dégradation de ce revêtement exposerait les parties métalliques du système à des températures plus élevées et à une dégradation prématurée du système.

Evans *et al.* [230] ont proposé deux principaux types de dégradations pour les barrières thermiques déposées par EB-PVD sur un aluminiure de nickel (Figure I- 45).

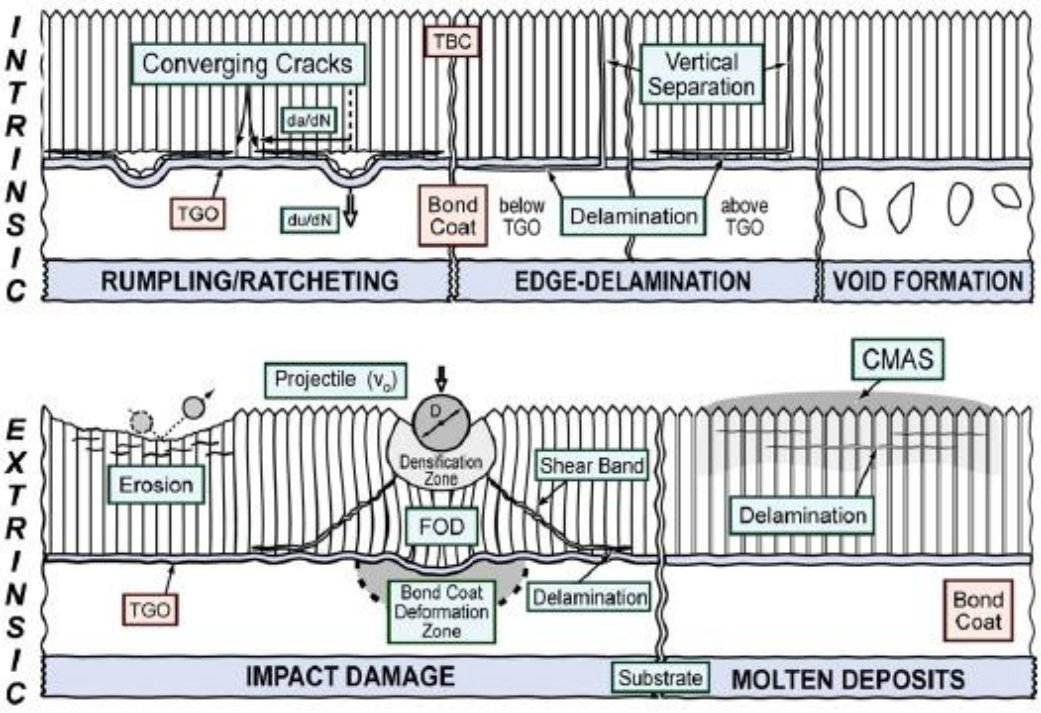


Figure I- 45 - Différents types de dégradation de systèmes « Barrière Thermique » [230]

Les dégradations intrinsèques dépendent fortement de l'état de surface initial de la couche de liaison [220, 225], et par conséquent de celui de la couche d'oxyde sur laquelle est déposée la couche de zircone yttriée.

Lorsque la couche de liaison présente initialement des aspérités de surface (joint de grain de l'aluminiure de nickel, effet d'une étape de sablage), la durée de vie du système global est contrôlée par la propagation de défauts, initiés au niveau de ces aspérités. Cette propagation est due à plusieurs types de contraintes s'exerçant dans la couche d'oxyde, qui sont générées lors de la croissance de celle-ci [231] ou lors des refroidissements en fonctionnement cyclique. Les différences de coefficients d'expansion thermique entre la couche d'oxyde et la couche de liaison sont à l'origine de ce second type de contrainte [218, 223]. L'initiation et la propagation de défauts peuvent également être dues à l'augmentation progressive de la rugosité de l'interface entre le revêtement et la couche d'oxyde (Figure I-46).

Dans ces deux cas, la propagation de fissure peut s'effectuer soit à travers la couche d'oxyde, soit aux interfaces entre la couche d'oxyde et les couches environnantes, selon l'adhérence des différentes couches. Cette propagation de défauts contribue à diminuer l'énergie d'adhésion du système [233].

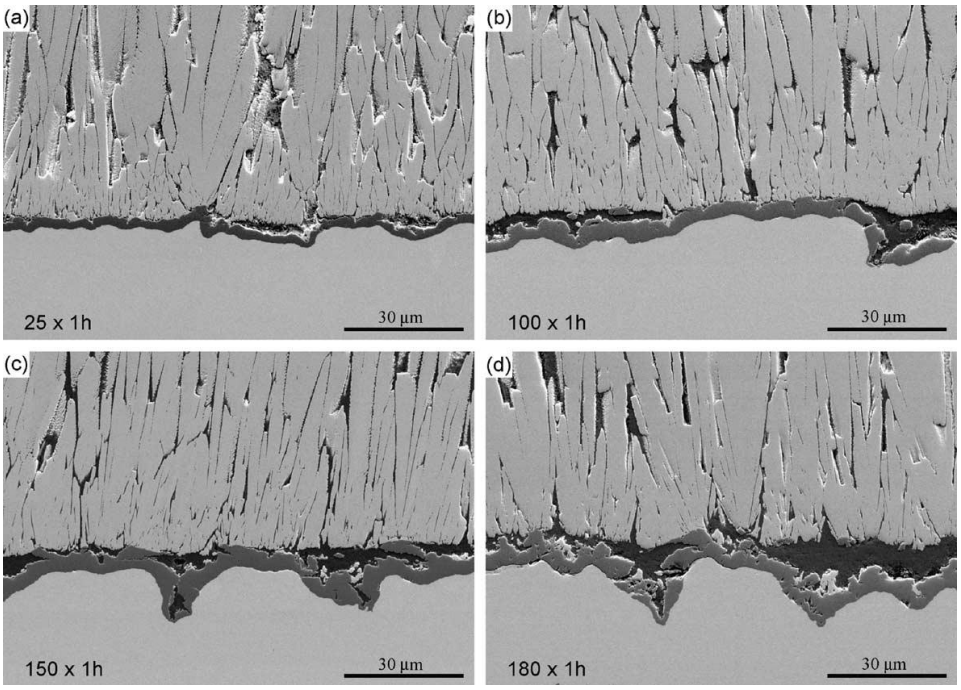


Figure I- 46 – Endommagement progressif en oxydation cyclique à l'interface entre la couche d'oxyde et la barrière thermique du à l'augmentation de la rugosité de l'interface entre le revêtement protecteur et la couche d'oxyde [232]

Dans le cas d'une interface plane et sans défaut, l'écaillage de la couche de céramique peut s'effectuer par délaminage à l'interface entre la couche d'oxyde et la couche de liaison. Ce délaminage est principalement causé par les contraintes de compression s'appliquant dans la couche d'oxyde (contraintes de croissance à haute température qui s'ajoutent aux contraintes d'origine thermique lors du refroidissement). Dans ce cas, la durée de vie du système « Barrière Thermique » dépend énormément de l'adhérence de la couche d'oxyde sur la couche de liaison, qui peut être détériorée par la ségrégation d'impuretés comme le souffre [90, 96, 97] ou par des imperfections [234] à l'interface métal / oxyde.

La deuxième type de dégradation des systèmes « Barrière Thermique » décrit par Evans *et al.* [230] regroupe les dégradations extrinsèques, c'est-à-dire provenant des éléments extérieurs.
L'impact de la couche externe par des particules étrangères provoque soit un phénomène d'érosion [235], soit un délaminage complet de la couche de céramique [236] en fonction de la taille de l'objet.
Une seconde dégradation extrinsèque qui peut limiter l'intégrité des dépôts de barrières thermiques est l'infiltration de CMAS[4] [237, 238]. En fonctionnement, les moteurs peuvent ingérer divers éléments extérieurs, comme de la poussière, du sable ou des débris de piste. Ainsi, il a pu être constaté que certains dépôts, constitués d'oxydes contenant les éléments Ca, Mg, Al et Si, pouvaient se former en surface des dépôts de zircone yttriée, puis s'infiltrer dans les espaces inter-colonnaires des barrières thermiques déposées par EB-PVD. Cette infiltration provoque des fissurations [238] perpendiculaires aux colonnes EBPVD, ainsi que la déstabilisation de la phase t' [239] de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine.

[4] Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate

Il est donc primordial de connaître les différents mécanismes d'endommagement des systèmes « Barrière Thermique » afin de prévoir précisément leur durée de vie. De nombreux travaux de modélisation ont été effectués, en parallèle aux travaux expérimentaux déjà évoqués, afin de déterminer les facteurs influençant les dégradations intrinsèques des systèmes barrières thermiques [155, 240-245]. A partir de ces travaux, il semble que l'ajout d'une sous-couche de barrière de diffusion pourrait également avoir un effet bénéfique sur la durée des systèmes « Barrière Thermique », en plus d'avoir un effet bénéfique sur la durée de vie des superalliages revêtus.

En effet, une limitation de l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur, permettrait de limiter les transformations de phase (β-NiAl ➔ γ'-Ni_3Al, transformation martensitique) dans le revêtement. Ainsi, l'ondulation progressive de l'interface entre le revêtement protecteur et la couche d'oxyde serait limitée, grâce à la diminution des contraintes appliquées au revêtement dues à ces transformations [155]. De plus avec une transformation β ➔ γ' retardée, la dégradation de la résistance en fluage de la couche de liaison sera réduite, ce qui aura également pour effet de réduire l'ondulation progressive de l'interface « métal / oxyde » [155].

La formation d'oxyde riche en Ni (NiO, $NiAl_2O_4$) serait aussi retardée, grâce à l'ajout d'une barrière de diffusion. La formation de ces oxydes, à fortes cinétiques de croissance accélèrerait l'écaillage du revêtement Barrière Thermique [223].

Enfin, si l'ajout de la BD permet de réduire la déstabilisation du superalliage, de meilleures résistances au fluage et à la fatigue seront également attendues.

Références bibliographiques du chapitre 1:

[1] M. Durand-Charre
The Microstructure of Superalloys
Gordon and Breach Science Publisher, 1997

[2] R C Reed
The Superalloys: Fundamentals and Applications
Cambridge University Press, 2006

[3] P. Caron, T. Khan
Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications
Aerospace Science and Technology, 3 (1999) 513-523

[4] P. Caron, J.L. Raffestin, S. Naveos
Superalliage monocristallin à base de nickel à haut solvus
Brevet FR2780982, 2000

[5] F. Diologent, P. Caron, T. d'Almeida, S. Chambreland, A. Jacques, P. Bastie
Temperature dependence of lattice mismatch and γ' volume fraction of a fourth-generation monocrystalline nickel-based superalloy
International Journal of Materials Research, 97 (2006) 8-14

[6] G. L. Erickson
The development of CMSX-10, a third generation SX casting superalloy,
Second Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Kyongju, Korea (1995)

[7] A. .F. Giamei, D. L. Anton
Rhenium Additions to a Ni-base Superalloy: Effects on Microstructure
Metallurgical Transactions A, 16 (1985) 1997-2005

[8] D. Blavette, P. Caron, and T. Khan
An atom-probe investigation of the role of rhenium additions in improving creep resistance of nickel-base superalloys.
Scripta Metallurgica 20 (1986) 1395–1400

[9] P. Caron
High γ' solvus New Generation Nickel-Based Superalloys for Single Crystal Turbine Blade Applications
Superalloys 2000, édité par T.M. Pollock *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA (2000) pp. 737-746

[10] S. Walston, A. Cetel, R. MacKay, K. O'Hara, D. Duhl, R. Dreshfield
Joint Development of a Fourth Generation Single Crystal Superalloy
Superalloys 2004, édité par K.A. Green *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA (2004) pp. 15-24

[11] K.S. O'Hara, W.S. Walston, E.W. Ross, R. Darolia
Nickel base superalloy and article
Brevet US5482789, 1996

[12] L.J. Carroll, Q. Feng, J.F. Mansfield, T.M. Pollock
Elemental partitioning in Ru-containing nickel-base single crystal superalloys
Materials Science and Engineering A, 457 (2007) 292–299

[13] W.S. Walston, K.S. O'Hara, E.W. Ross, T.M. Pollock, W.H. Murphy
René N6: third generation single crystal superalloy
Superalloys 1996, édité par R.D. Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA (1996) pp. 27-34

[14] R.C. Reed, A.C. Yeh, S. Tin, S.S. Babu, M.K. Miller
Identification of the Partitioning Characteristics of Ruthenium in Single Crystal Superalloys Using Atom Probe Tomography
Scripta Materialia 51 (2004) 327–331

[15] J.X. Zhang, T. Murakumo, Y. Koizumi, T. Kobayashi, H. Harada, S. Masaki
Interfacial Dislocation Networks Strengthening a Fourth-Generation Single-Crystal TMS-138 Superalloy
Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (2002) 3741-3746

[16] R. Darolia, D.F. Lahrman, R. D. Field
Formation of Topologically Closed Packed Phases in Nickel Base Single Crystal Superalloys
Superalloys 1988, édité par: S. Reichman *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1988, 255-264

[17] M. Pessah, P. Caron, T. Khan
Effect of μ phase on the mechanical properties of a nickel-base single crystal superalloy
Superalloys 1992, édité par: S.D. Antolovich *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1992, pp. 567-576

[18] C.M.F. Rae, R.C. Reed
The Precipitation of Topologically Close-Packed Phases in Rhenium-Containing Superalloys
Acta Materialia, 49 (2001) 4113–4125

[19] B.C. Wilson, J.A. Hickman, G.E. Fuchs
The Effect of Solution Heat Treatment on a Single-Crystal Ni-Based Superalloy
JOM, 55(3) (2003) 35-40

[20] U. Brückner, A. Epishin, T. Link, K. Dressel
The Influence of the Dendritic Structure on the γ/γ'-Lattice Misfit in the Single-Crystal Nickel-Base Superalloy CMSX-4
Materials Science and Engineering A, 247 (1998) 23–31

[21] G.E. Fuchs
Solution heat treatment response of a third generation single crystal Ni-base superalloy
Materials Science and Engineering A, 300 (2001) 52–60

[22] G.E. Fuchs , B.A. Boutwell
Modeling of the partitioning and phase transformation temperatures of an as-cast third generation single crystal Ni-base superalloy
Materials Science and Engineering A, 333 (2002) 72–79

[23] W.S. Walston, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy
A New Type of Microstructural Instability in Superalloys – SRZ
Superalloys 1996, édité par: R. D. Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1996, 9-18

[24] J.D. Nystrom, T.M. Pollock, W.H. Murphy, A. Garg
Discontinuous Cellular Precipitation in a High-Refractory Nickel-Base Superalloy
Metallurgical and Materials Transactions A, 28 (1997) 2443-2452

[25] O. Lavigne, C. Ramusat, S. Drawin, P. Caron, D. Boivin, J.-L. Pouchou
Relationships Between Microstructural Instabilities and Mechanical Behaviour in New Generation Nickel-Based Single Crystal Superalloys
Superalloys 2004, édité par: K.A. Green *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 2004, 667-675

[26] B.E. Sundquist
Cellular Precipitation
Metallurgical Transactions, 4 (1973) 1919-1934

[27] G. Meyrick
On the Initiation of Discontinuous Precipitation
Scripta Metallurgica, 10 (1976) 649-653

[28] H.I. Aaronson, C.S. pande
A Synthesis of Mechanisms for Initiation of the Cellular (or Discontinuous Precipitation) Reaction
Acta Materialia, 47(1) (1999) 175-181

[29] K. Bungardt, G. Lehnert, H. W.Meinhardt
Protective Diffusion Layer On Ni
Brevet US 3819338, 1974

[30] A.L. Purvis, B.M. Warnes,
The Effects of Platinum Concentration on the Oxidation Resistance of Superalloys Coated with Single-Phase Platinum Aluminide
Surface and Coating Technology, 146 –147 (2001) 1-6

[31] B.A. Pint, J.A. Haynes, K.L. More, I.G. Wright, C. Leyens
Composition Effects on Aluminide Oxidation Performance: Objectives for Improved Bond Coats
Superalloys 2000, édité par T.M. Pollock *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 2000, 629-639

[32] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw
Synthesis and Cyclic Oxidation Behavior of a (Ni, Pt) Al Coating on a Desulfurized Ni-base Superalloy
Metallurgical Transactions A, 30 (1999) 2679-2687

[33] B. A. Pint
Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect
Oxidation of Metals, 45(1/2) (1996) 1-37.

[34] P.Y. Hou
Impurity Effects on Alumina Scale Growth
Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 660-668.

[35] B. A. Pint
Optimization of Reactive-Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys
Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 686-695

[36] G.W. Goward, D.H. Boone
Mechanisms of Formation of Diffusion Aluminide Coatings on Nickel-Base Superalloys
Oxidation of Metals, 3(5) (1971) 475-495

[37] T. N. Rhys-Jones
Protective Oxide Scales on Superalloys and Coatings Used in Gas Turbine Blade and Vane Applications
Materials Science and Technology, 4 (1988) 421-430

[38] J. T. DeMasi-Marcin, D.K. Gupta
Protective Coatings in the Gas Turbine Engine
Surface and Coatings Technology, 68-69 (1994) 1-9

[39] J.R. Nicholls
Designing Oxidation-Resistant Coatings
JOM, 52(1) (2000) 28-35

[40] M. J. Pomeroy
Coatings for Gas Turbine Materials and Long Term Stability Issues
Materials and Design 26 (2005) 223-231

[41] M. M. P. Janssen, G. D. Rieck
Reaction Diffusion and Kirkendall-Effect in the Nickel-Aluminium System
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239(9) (1967) 1372-1385

[42] S. Shankar, L. L. Seigle
Interdiffusion and Intrinsic Diffusion in the NiAl (δ) Phase of the Al-Ni System
Metallurgical Transactions A, 9 (1978) 1467-1476

[43] B.M. Warnes, D. C. Punola
Clean Diffusion Coatings by Chemical Vapor Deposition
Surface and Coating technology, 94-95 (1997) 1-6

[44] J. Benoist, K. F. Badawi, A. Malié, C. Ramade
Microstructure of Pt modified aluminide coatings on Ni-based superalloys without prior Pt diffusion
Surface and Coatings Technology, 194(1) (2005) 48-57

[45] Y.Q. Wang, G. Sayre
Factors affecting the microstructure of platinum-modified aluminide coatings during a vapor phase aluminizing process
Surface and Coatings Technology, 203(9) (2009) 1264-1272

[46] S. Navéos, G. Oberlaender, Y. Cadoret, P. Josso, M.-P. Bacos
Zirconium Modified Aluminide by a Vapour Pack Cementation Process for Thermal Barrier Applications: Formation Mechanisms and Properties
Materials Science Forum, 461-464 (2004) 375-382

[47] Massalski
Al-Ni (aluminum-nickel)
Journal of Phase Equilibria, 14 (2), (1993) 257-259

[48] *B. Gleeson, W. Wang, S.Hayashi, D. Sordelet*
Effects of Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys
Materials Science Forum 461-464 (2004) 213-222

[49] S. Hayashi, S.I. Ford, D.J. Young, D.J. Sordelet, M.F. Besser, B. Gleeson
α-NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni–Al–Pt system at 1150°C
Acta Materialia, 53 (2005) 3319–3328

[50] X.Lu, B. Sundman, J. Agren
Thermodynamic assessments of the Ni–Pt and Al–Ni–Pt systems
Calphad, 33(3) (2009) 450-456

[51] P.J. Spencer
A brief history of CALPHAD
Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 32 (2008) 1–8

[52] A.J. Bradley, A. Taylor
An X-Ray Analysis of the Nickel-Aluminium System
Proceeding of the Royal Society, A159 (1937) 56-72

[53] R. Nakamura, K. Fujita, Y. Iijima, M. Okada
Diffusion mechanisms in B2 NiAl phase studied by experiments on Kirkendall effect and interdiffusion under high pressures
Acta Materialia, 51 (2003) 3861–3870

[54] C. Cserhati, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. Van Dal, F.J.J. Van Loo
Intrinsic diiffusion in Ni_3Al system
Intermetallics, 11 (2003) 291-297

[55] R.A. Swalin, A. Martin,
Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions
Journal of Metals, 8 (1956) 567–572.

[56] W. Gust, M.B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius, B. Predel
Impurity Diffusion of Aluminum in Nickel Single Crystals Studied by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)
Physica Status Solidi A, 64(1) (1981) 187-194

[57] S. Frank, S.V. Divinski, U. Södervall, C. Herzig
Ni Tracer Diffusion in the B2-Compound NiAl: Influence of Temperature and Composition
Acta Materialia, 49 (2001) 1399-1411

[58] S. Frank, U. Södervall, C. Herzig
Self-Diffusion of Ni in Single and Polycrystals of Ni_3Al. A Study of SIMS and Radiotracer Analysis
Physica status solidi B, 191(1) (1995) 45-55

[59] Y. Shi, G. Frohberg, H. Wever
Diffusion of ^{63}Ni and ^{114m}In in the γ'-phase Ni_3Al
Physica status solidi A, 152(2) (1995) 361-375

[60] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, W. Schüle
Self-diffusion in nickel at low temperatures
Physica status solidi B, 78(2) (1976) 689-698

[61] H. Bakker
A Curvature in the In D versus 1/T Plot for Self-Diffusion in Nickel at Temperatures from 980 to 1400°C
Physica status solidi B, 28(2) (1968) 569-576

[62] Y. Minamino, Y. Koizumi, N. Tsuji, M. Morioka, K. Hirao, Y. Shirai
Pt Diffusion in B2-type Ordered NiAl Intermetallic compound ans its Diffusion Mechanisms
Science and Technology of Advanced Materials 1 (2000)) 237-249

[63] Y.Minamino, H. Yoshida, S.B. Jung, K. Hirao, T. Yamane
Diffusion of Platinum and Molybdenum in Ni and Ni_3Al
Defect and Diffusion Forum, 143-147 (1997) 257-262

[64] T. Yamane, K. Hisayuki, H. Yoshida, Y. Minamino, H. Araki, K. Hirao
Diffusion of Platinum, Vanadium and Manganese in Ni_3Al phase Under High Temperature
Journal of Materials Science, 34 (1999) 1835-1838

[65] R. Bouchet
Etude de l'Interdiffusion dans les Revêtements Protecteurs à Haute Température
Thèse de Doctorat de l'Université Paris XI, soutenue le 1er Juillet 2004

[66] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker
Novel Strategies for Evaluating the Degradation of Protective Coatings on Superalloys
International Journal of Inorganic Materials, 1 (1999) 325-336.

[67] R.M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach
Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110)
Surface Science, 259(3) (1991) 235-252

[68] P. Gassmann, R. Franchy, H. Ibach
Investigations on phase transitions within thin Al_2O_3 layers on NiAl(001) - HREELS on aluminum oxide films
Surface Science, 319(1-2) (1994) 95-109

[69] M.W. Brumm, H.J. Grabke
The Oxidation Behaviour of NiAl – I. Phase Transformations in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys
Corrosion Science, 33(11) (1992) 1677-1690

[70] G.C. Rybicki, J.L. Smialek
Effect of the θ-α-Al_2O_3 Transformation on the Oxidation Behavior of β-NiAl + Zr
Oxidation of Metals, 3(3/4) (1989) 275-304

[71] E. Schumann, J.C. Yang, M.J. Graham, M. Ruehle
The effect of Y and Zr on the oxidation of NiAl
Materials and Corrosion, 47(11) **(**1996) 631-632

[72] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Microstructural Study of the θ-α transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides
Materials at High Temperatures, 17(1) (2000) 59-70

[73] J. Yang, E. Schumann, I. Levin, M. Ruhle
Transient oxidation of NiAl
Acta Materialia, 46(6) (1998) 2195-2201

[74] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs
The Oxidation Mechanism of θ-Al_2O_3 Scales
Solid State Ionics, 78 (1995) 99-107

[75] H.J. Grabke
Oxidation of NiAl and FeAl
Intermetallics, 7 (1999) 1153-1158

[76] M. Le Gall, A.M. Huntz, B. Lesage, C. Monty, J. Bernardini
Self diffusion in α-Al_2O_3 and growth rate of alumina scales formed by oxidation: effect of Y2O3 Doping
Journal of Materials Science, 30(1) (1995) 201-211

[77] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs
^{18}O/SIMS characterization of the growth mechanism of doped and undoped α-Al_2O_3
Oxidation of Metals, 39(3/4) (1993) 167-174

[78] J. Jedlinski, S. Mrowec
The Influence of Implanted Yttrium on the Oxidation Behaviour of β-NiAl
Materials Science and Engineering, 87 (1987) 281-287

[79] J. Jedlinski, G. Borchardt, S. Mrowec
Transport properties of alumina scales on the β-NiAl intermetallic
Solid state ionics, 50(1/2) (1992) 67-74

[80] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Microstructural Evidence for Counter-diffusion of Aluminum and Oxygen During The Growth of Alumina Scales
Materials at high temperatures, 20, N°3 (2003) 261-271

[81] H.M. Hindam, W.W. Smeltzer
Growth and Microstructure of α-Al_2O_3 on β-NiAl
Journal of Electrochemical Society, 127(7) (1980) 1630-1635

[82] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe
Stress Development in Alumina Scales Formed upon Oxidation of (111) NiAl Single Crystals
Corrosion Science, 39, N°2 (1997) 231-242

[83] D. Monceau, F. Crabos, A. Malié, B. Pieraggi
Effect of Bond-Coat Preoxidation and Surface Finish on Isothermal and Cyclic Oxidation, High Temperature Corrosion and Thermal Shock Resistance of TBC Systems
Materials Science Forum, 369-372 (2001) 607-614

[84] D. Monceau, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malié, B. Pieraggi
Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate, and surface treatment
Journal of Materials Research, 15(3) (2000) 665-675

[85] M.W. Brumm, H.J. Grabke
Oxidation Behaviour of NiAl – II. Cavity Formation Beneath The Oxide Scale on NiAl of Different Stoechiometries
Corrosion Science, 34(4) (1993) 547-561

[86] J. D. Kuenzly, D. L. Douglass
The oxidation mechanism of Ni_3Al containing yttrium
Oxidation of Metals, 8(3) (1974) 139-178

[87] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus
The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl
II: The Oxidation Behavior at 900°C of Standard, Desulfurized or Sulfur-Doped NiAl(001) Single-Crystals
Oxidation of Metals, 60(1/2) (2003) 159-178

[88] H. Svensson, K. Stiller, J. Angenete
Investigation of Oxide Formation During Short-Term Oxidation of Model NiAl Alloys
Materials Science Forum 461-464 (2004) 231-238

[89] V. K. Tolpygo, D.R. Clarke
Wrinkling of α-Alumina Films Grown by Thermal Oxidation-II. Oxide Separation and Failure
Acta Materialia, 46(14) (1998) 5167-5174.

[90] T. Gheno, D. Monceau, D. Oquab, Y. Cadoret
Characterization of sulfur distribution in Ni-based superalloy and Thermal Barrier Coatings after high temperature oxidation: a SIMS analysis
Oxidation of Metals (2009), *doi : 10.1007/s11085-009-9164-z*

[91] P.Y. Hou, J. Stringer
Oxide Scale Adhesion and Impurity Segregation at the Scale-Metal Interface
Oxidation of Metals 38 (1992) 323-345

[92] P.Y. Hou, K. Prüssner, D.H. Fairbrother, J.G. Roberys, K.B. Alexander
Sulfur Segregation to Deposided Al_2O_3 Film/Alloy Interface at 1000°C
Scripta Materialia 40 (1999) 241-247

[93] H.J. Grabke, D. Wiemer, H. V. Viefhaus
Segregation of Sulfur during Growth of Oxide Scales
Applied Surface Science, 47 (1991) 243-250

[94] H.J. Grabke, G. Kurbatov, H.J. Schmutzler
Segregation beneath Oxide Scales
Oxidation of Metals, 43 (1995) 97-114

[95] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus
The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl
I: Sulfur Segregation on the Metallic Surface of NiAl(001) Single-Crystals and at NiAl(001)/Al_2O_3 Interfaces
Oxidation of Metals, 60(1/2) (2003) 137-157

[96] R. Molins, P. Y. Hou
Characterization of chemical and microstructural evolutions of a NiPtAl bondcoat during high temperature oxidation
Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3841 – 3845

[97] R. Molins, I. Rouzou, P. Hou
Chemical and Morphological Evolution of a (NiPt)Al Bondcoat
Oxidation of Metals, 65 (3-4) (2006) 263-283

[98] J.L. Smialek
Effect of sulfur removal on Al_2O_3 scale adhesion
Metallurgical and Materials Transactions A, 22(3) (1991) 739-752

[99] J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood
Influence of Pt on the Maintenance of α-Al_2O_3 as a Protective Scale
Oxidation of Metals 10 (1976) 341-345

[100] G.H. Meier, F.S. Pettit
High-Temperature Corrosion of Alumina-Forming Coatings for Superalloys
Surface and Coatings Technology 39/40 (1989) 1-17

[101] D.K. Das, V. Singh, S.V. Joshi
Effect of Al Content on Microstructure and Cyclic Oxidation Performance of Pt-Aluminide Coatings
Oxidation of Metals 57 (2002) 245-266

[102] J. Angenete, K. Stiller, V. Langer
Oxidation of Simple and Pt-Modified Aluminide Diffusion Coatings on Ni-Base Superalloys. I. Oxide Scale Microstructure
Oxidation of Metals 60 (2003) 47-82

[103] J. Angenete, K. Stiller, V. Langer
Oxidation of Simple and Pt-Modified Aluminide Diffusion Coatings on Ni-Base Superalloys. II. Oxide Scale Failure
Oxidation of Metals 60 (2003) 83-101

[104] Y. Cadoret, D. Monceau, M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus
Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys
Oxidation of Metals, 64(3/4) (2005) 185-205

[105] J.A. Haynes, B.A. Pint, K.L. More, Y. Zhang, I.G. Wright
Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings
Oxidation of Metals 58 (2002) 513-544

[106] J. Angenete, K. Stiller
Comparaison of Inward and Outward Grown Pt Modified Aluminide Diffusion Coatings on a Ni Based Single Crystal Superalloy
Surface and Coatings Technology 150 (2002) 107-118

[107] J. Angenete, K. Stiller
A Comparative Study of Two Inward Grown Pt Modified Al Diffusion Coatings on a Single Crystal Ni Base Superalloy
Materials Science and Engineering A316 (2001) 182-194

[108] Y. Zhang, J.A. Haynes, W.Y. Lee, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw
Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of CVD Aluminide Coatings
Metallurgical and Materials Transactions 32A (2001) 1727-1741

[109] C. Leyens, B.A. Pint, I.G. Wright
Effect of Composition on the Oxidation and Hot Corrosion Resistance of NiAl Doped with Precious Metals
Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 15-22

[110] B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüssner, K.B. Alexander
Substrate and Bond Coat Compositions: Factors Affecting Alumina Scale Adhesion
Materials Science and Engineering A245 (1998) 201-211

[111] R. J. Christensen, V. K. Tolpygo, D. R. Clarke
The Influence of the Reactive Element Yttrium on the Stress in Alumina Scales Formed by Oxidation
Acta Materialia, 45(4) (1997) 1761-1766

[112] B.A. Pint, K.L. More, I.G. Wright
Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl
Oxidation of Metals, 59(3/4) (2003) 257-283

[113] S. Hamadi
Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminiure de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques.
Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, soutenue le 16 Octobre 2009

[114] J.L. Smialek
Oxide morphology and spalling model for NiAl
Metallurgical and Materials Transactions A, 9(3) (1978) 309-320

[115] N. Vialas, D. Monceau, *Effect of Pt and Al Content on the Long-Term, High Temperature Oxidation Behavior and Interdiffusion of a Pt-Modified Aluminide Coating Deposited on Ni-Base Superalloys*,
Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3846-3851.

[116] B.A. Pint, L.W. Hobbs
Limitations on the Use of Ion Implantation for the Study of the Reactive Element Effect in β-NiAl
Journal of the Electrochemical Society, 141, N°9 (1994) 2443-2453.

[117] P.A. Manen, E.W.A. Young, D. Schalkoord, C.J. van der Wekken, J.H.W. de Wit
The Influence of Y on the Structure and Growth Mechanism of Alumina Scales
Surface and Interface Analysis, 12 (1988) 391-396.

[118] Y. Cadoret, M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, S. Zanna
Effect of Pt Additions on the Sulfur Segregation, Void Formation and Oxide Scale Growth of Cast Nickel Aluminides
Materials Science Forum, 461–464 (2004) 247-254

[119] C. Mennicke, E. Schumann, M. Rühle, R.J. Hussey, G.I. Sproule, M.J. Graham
The Effect of Yttrium on the Growth Process and Microstructure of α-Al_2O_3 on FeCrAl
Oxidation of Metals, 49(5/6) (1998) 455-466

[120] P.Y. Hou, V.K. Tolpygo
Examination of the platinum effect on the oxidation behavior of nickel-aluminide coatings
Surface and Coatings Technology, 202 (2007) 623–627

[121] P.Y. Hou, K.F. McCarty
Surface and interface segregation in β-NiAl with and without Pt addition
Scripta Materialia 54 (2006) 937–941

[122] A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil, N.S. Bornstein
Reactive element-sulfur interaction and oxide scale adherence
Metallurgical Transactions A, 16 (1985) 1164-1166

[123] T.K. Redden
Ni-Al Coating-Base Metal Interactions in Several Nickel-Base Alloys
Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242 (1968) 1695-1702

[124] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schütze, M. Schorr, W.T. Wu
Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating RT22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000°C and 1200°C
Materials at High Temperature, 12(4) (1994) 301-309

[125] M. Larnicol, C. Rio, Y. Renollet, Y. Pioche, R. Mevrel
Etude des Phénomènes d'Interdiffusion dans le Système AM1/NiAl(Pt)/ZrO_2-Y_2O_3
Journal de la Physique IV, 10(PR4) (2000) 155-161

[126] E. Basuki, A. Crosky, B. Gleeson
Interdiffusion behaviour in aluminide-coated Ren6 80H at 1150°C
Materials Science and Engineering A224 (I997) 27- 32

[127] J.H. Chen, J.A. Little
Degradation of platinum aluminide coating on CMSX-4 at 1100°C
Surface and Coating Technology 92 (1997) 69-77

[128] I.M. Edmonds, H.E. Evans, C.N. Jones
Oxidation & Coating Evolution in Aluminized Fourth Generation Blade Alloys
Superalloys 2008, édité par R. C. Reed *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA (2008)

[129] K. Tolpygo, D.R. Clarke
Surface Rumpling of a (Ni, Pt)Al Bond Coat Induced by Cyclic Oxidation
Acta Materialia 48 (2000) 3283-3293

[130] E. Schumann, M. Ruhle
Microstructural observations on the oxidation of γ'-Ni_3Al at high oxygen partial pressure
Acta Metallurgica, 42 (1994) 1481

[131] S.H. Kim, M.H. Oh, K. Kishida, T. Hirano, D.M. Wee
Deposition of NiAl coating for improvement of oxidation resistance of cold-rolled Ni_3Al foils
Intermetallics, 13 (2005) 129–136

[132] N. Mu, T. Izumi, L. Zhang, B. Gleeson
Compositional Factors Affecting the Oxidation Behavior of Pt-Modified γ-Ni+γ'-Ni3Al-Based Alloys and Coatings
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 239-247

[133] V. Deodeshmukh, N. Mu, B. Li, B. Gleeson
Hot corrosion and oxidation behavior of a novel Pt+Hf-modified γ'-Ni3Al+γ-Ni-based coating
Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 3836–3840

[134] M.A. Phillips, B. Gleeson
Beneficial Effects of Rhenium Additions on the Cyclic-Oxidation Resistance of β-NiAl + α-Cr Alloys
Oxidation of Metals, 50(5/6) (1998) 399-429

[135] M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, K.J. Hemker
Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings
Acta Materialia, 51 (2003) 4279–4294

[136] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa
Partition of Alloying Elements between γ(A1), γ'(L12) and β(B2) Phases in Ni-Al Base Systems
Metallurgical Transactions, 25A (1994) 473-485

[137] Y. Niu, W.T. Wu, D.H. Boone, J.S. Smith, J.Q. Zhang
Oxidation Behavior of Simple and Pt-Modified Aluminde Coatings on IN378 at 1100°C
Journal de Physique IV, 3(C9) (1993) 511-519

[138] J.A. Haynes, Y. Zhang, W.Y. Lee, B.A. Pint, I.G. Wright, K.M. Cooley
Effects of Platinum Additions and Sulfur Impurities on the Microstructure and Scale Adhesion Behavior of Single-Phase CVD Aluminide Bond Coatings
Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III, édité par J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, TMS (1999) 185-196

[139] J.L. Smialek, R.F. Hehemann
Transformation Temperatures of Martensite in β-Phase Nickel Aluminide
Metallurgical Transactions, 4 (1973) 1571-1575

[140] Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee
Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings
Surface and Coatings Technology, 163 – 164 (2003) 19–24

[141] D.J. Sordelet, M.F. Besser, R.T. Ott, B.J. Zimmerman, W.D. Porter, B. Gleeson
Isothermal Nature of Martensite Formation in Pt-modified β-NiAl Alloys
Acta Materialia, 55(7) (2007) 2433-2441

[142] H. Y. Kim, S. Miyazaki
Martensitic transformation behavior in Ni–Al and Ni–Al–Re melt-spun ribbons
Scripta Materialia, 50 (2004) 237–241

[143] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part I: an experimental assessment
Acta Materialia 52 (2004) 5115–5127

[144] R. Kainuma, H. Ohtani, K. Ishida
Effect of Alloying Elements on Martensitic Transformation in the Binary NiAl(β) Phase Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 27 (1996) 2445-2453

[145] A. Villemiane
Analyse du comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par microindentation instrumentée à haute température
Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, soutenue le 15 Décembre 2008

[146] R.C. Pennefather, D.H. Boone
Mechanical Degradation of Coating Systems in High Temperature Cyclic Oxidation
Surface and Coating Technology, 76-77 (1995) 47-52

[147] R.C. Pennefather, D.H. Boone
Mechanical Degradation of Coating Systems in High Temperature Cyclic Oxidation
International Journal of Pressure Vessels and Piping, 66 (1996) 351-358

[148] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling
Acta Materialia 52 (2004) 5129–5141

[149] S. Dryepondt , J. R. Porter , D. R. Clarke
On the initiation of cyclic oxidation-induced of platinum-modified nickel aluminide coatings
Acta Materialia 57(6) (2009) 1717-1723

[150] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Temperature and cycle-time dependence of rumpling in platinum-modified diffusion aluminide coatings
Scripta Materialia, 57 (2007) 563–566

[151] A. G. Evans, M. Y. He, J. W. Hutchinson
Effect of Interface Undulations on the Thermal Fatigue of Thin Films and Scales on Metal Substrates
Acta Materialia, 45 (9) (1997) 3543-3554

[152] M. Y. He, A. G. Evans, J. W. Hutchinson
The Ratcheting of Compressed Thermally Grown Thin Films on Ductile Substrates
Acta Materialia, 48 (2000) 2593-2601

[153] A.M. Karlsson, C.G. Levi, A.G. Evans
A model study of displacement instabilities during cyclic Oxidation
Acta Materialia 50 (2002) 1263–1273

[154] D.S. Balint, T. Xu, J.W. Hutchinson, A.G. Evans
Influence of bond coat thickness on the cyclic rumpling of thermally grown oxides
Acta Materialia 54 (2006) 1815–1820

[155] D.S. Balint, J.W. Hutchinson
An Analytical Model of Rumpling in Thermal Barrier Coatings
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 53 (2005) 949-973.

[156] J.A. Haynes, B.A. Pint, W.D. Porter, I.G. Wright
Comparaison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys
Materials at High Temperature 21 (2004) 87-94

[157] P. Caron, Données internes ONERA

[158] M.P. Taylor, H.E. Evans, E.P. Busso, Z.Q. Quian
Creep Properties of a Pt-Aluminide Coating
Acta Materialia, 54 (2006) 3241-3252

[159] D. Pan, M.W. Chen, P.K. Wright, K.J. Hemker
Evolution of a Diffusion Aluminide Bond Coat for Thermal Barrier Coatings During Thermal Cycling
Acta Materialia, 51 (2003) 2205-2217.

[160] J. Cho, C. M. Wang, H. M. Chan, J. M. Rickman, M. P. Harmer
Role of segregating dopants on the improved creep resistance of aluminum oxide
Acta Materialia, 47(15) (1999) 4197-4207

[161] H. Yoshida, Y. Ikuhara, T. Sakuma
High-temperature creep resistance in rare-earth-doped, fine-grained Al_2O_3
Journal of Materials Researchs, 13(9) (1998) 2597-2601

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

[163] B.W. Veal, A.P. Paulikas, B. Gleeson, P.Y. Hou
Creep in α-Al_2O_3 thermally grown on β-NiAl and NiAlPt alloys
Surface & Coatings Technology 202 (2007) 608–612

[164] K.J. Kang, C. Mercer
Creep properties of a thermally grown alumina
Materials Science and Engineering A 478 (2008) 154–162

[165] V.K. Tolpygo, K.S. Murphy, D.R. Clarke
Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings
Acta Materialia, 56 (2008) 489–499

[166] N. Vialas, D. Monceau
Substrate Effect on the High-Temperature Oxidation Behavior of a Pt-Modified Aluminide Coating. Part I: Influence of the Initial Chemical Composition of the Coating Surface
Oxidation of Metals, 66(3/4) (2006) 155-189

[167] N. Vialas, D. Monceau
Substrate Effect on the High Temperature Oxidation Behavior of a Pt-modified Aluminide Coating. Part II: Long-term Cyclic-oxidation Tests at 1,050°C
Oxidation of Metals, 68 (2007) 223-242

[168] M. Reid, M.J. Pomeroy, J.S. Robinson
Microstructural instability in coated single crystal superalloys
Journal of Materials Processing Technology 153–154 (2004) 660–665

[169] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed
The effect of TCP morphology on the development of aluminide coated superalloys
Materials Science and Engineering A 396 (2005) 231–239

[170] Y. Matsuoka, Y. Aoki, K. Matsumoto, T. Suzuki, K. Chikugo, K. Murakami
The formation of SRZ on a fourth generation single crystal superalloy applied on with aluminide coating
Superalloys 2004, édité par K.A. Green *et al.*, TMS, Warrendale, PA (2004), 637-642

[171] D. K. Das, K. H S. Murphy, S. Ma, T. M. Pollock
Formation of Secondary Reaction Zones in Diffusion Aluminide-Coated Ni-Base Single-Crystal Superalloys Containing Ruthenium
Metallurgical and Materials Transactions A, 39 (2008) 1647-1657

[172] A. Suzuki, C.M.F. Rae, M. Yoshida, Y. Matsubara, H. Murakami
Secondary Reaction Zones in Coated 4th Generation Ni-based Blade Alloys
Superalloys 2008, édité par: R.C. Reed *et al*, TMS, Warrendale, PA (2008) 777-786

[173] A. Suzuki, C.M.F. Rae
Secondary Reaction Zone Formations in coated Ni-based Single Crystal Superalloys
Journal of Physics: Conference Series 165 (2009)

[174] I.M. Edmonds, H.E. Evans, C.N. Jones
Oxidation and Coating Evolution in Aluminized Fourth Generation Blade Alloys
Superalloys 2008, édité par R.C. Reed *et al*, TMS, Warrendale, PA (2008)

[175] O. Lavigne, J. Benoist, P. Caron, C. Ramusat
Interactions between 4th Generation Single Crystal Superalloys and an Aluminide Bond Coat
Proceeding de la conférence *Turbine Forum,* 2006

[176] W.E. Murphy, W.S. Walston
Method of Making a coated Ni-base superalloy article of improved microstructural stability
U.S. Patent 5,935,353 (1999)

[177] J. C. Schaeffer
Substrate stabilization of diffusion aluminide coated nickel-based superalloys
U.S. Patent 5,334,263 (1994)

[178] J.C. Schaeffer, A.K. Bartz, P.J. Fink
Method for Preventing Recrystallization after Cold Working a Superalloy Article
U.S. Patent 5,598,968

[179] J. Corrigan, R.G. Vogt, J.R. Mihalisin, D.L. Schmiedeknecht
Single Crystal Superalloy Articles with Reduced Grain Recrystallization
E.P. Patent 1,038,982 (2000)

[180] K.S. O'Hara, W.S. Walston, J.C. Schaeffer
Sustrate Sabilization of Superalloys Protected by an Aluminium-rich Coating
U.S. Patent 6,447,932 (2002)

[181] R. Wing
Methods of aluminising a Superalloy
U.S. patent 6,080,246 (2000)

[182] J.C. Zhao, J.A. Pfaendtner, C. Govern, M.R. Jackson
Ni-base Superalloy Having a Coating System Containing a Diffusion Barrier Layer
U.S. Patent 2004/0142204 (2004)

[183] N. Vialas
Etude de la Détérioration par Oxydation Haute Température et interdiffusion de Systèmes Revêtement / Superalliage à Base de Nickel. Prévision de Durée de Vie
Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, soutenue le 15 Novembre 2004

[184] J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann, D. Neuschütz
Chemical vapor deposition of smooth α-Al_2O_3 films on nickel base superalloys as diffusion barriers
Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 16–21

[185] J. Müller, D. Neuschütz
Efficiency of α-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades
Vacuum 71 (2003) 247–251

[186] T. Narita, K.Z. Thosin, L. Fengqun, S. Hayashi, H. Murakami, B. Gleeson, D. Young
Development of Re-Based Diffusion Barrier Coating on Nickel Based Superalloys
Materials and Corrosion, 56(12) (2005) 923-929

[187] T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K.Z. Thosin, S. Hayashi
Advanced Coatings on High Temperature Applications
Materials Science Forum, 522-523 (2006) 1-14

[188] T. Narita, F. Lang, K.Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa, S. Hayashi
Oxidation Behavior of Nickel-Base Single-Crystal Superalloy with Rhenium-Base Diffusion Barrier Coating System at 1,423K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 346-363

[189] Y. Katsumata, T. Yoshioka, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation and Oxidation Behavior of a Diffusion-Barrier-Coating System on a Ni-Mo Base Alloy at 1,373K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 331-342

[190] F. Lang, T. Narita
Improvement in oxidation resistance of a Ni_3Al-based superalloy IC6 by rhenium-based diffusion barrier coatings
Intermetallics 15 (2007) 599-606

[191] D. Sumoyama, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Yoshioka, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation of a Rhenium-Base Diffusion-Barrier-Coating System on Ni-Base Single Crystal Superalloy and its Stability at 1,423K
Oxidation of Metals, 68 (2007) 313-329

[192] T. Narita, S. Ford, T. Yoshioka, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi
Formation of Pt-Modified γ'-Ni3Al and Re-Based σ-Alloy Coating System and Cyclic Oxidation Behavior of Coated Superalloy
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 135-141

[193] J.A. Haynes, Y. Zhang, K.M. Cooley, L. Walker, K.S. Reeves, B.A. Pint
High-temperature diffusion barriers for protective coatings
Surface and Coatings Technology 188–189 (2004) 153– 157

[194] K. Bungardt, G. Lehnert, H. W. Meinhardt
Protecive Diffusion Layer on Nickel and/or Cobalt-Based Alloys
Brevet US 3677789, 1972

[195] D. Poquillon, N. Vialas, D. Monceau,
Numerical Modelling of Diffusion Coupled with Cyclic Oxidation. Application to Alumina-Forming Coatings Used for Industrial Gas Turbine Blades
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 159-168

[196] K.L. Luthra
Role of Dispersed Oxides in Reducing Substrate / Coating Interdiffusion
Journal of Vacuum Science and Technology A, 3(6) (1985) 2574-2577

[197] O. Knotek, F. Löffler, W. Beele
Diffusion Barrier Design Against Rapid Interdiffusion of McrAlY and Ni-base Material
Surface and Coating Technology, 61 (1993) 6-13

[198] O. Knotek, E. Lugscheider, F. Löffler, W. Beele
Diffusion Barrier Coatings with Active Bonding, Designed for Gas Turbine Blades
Surface and Coatings Technology, 68-69 (1994) 22-26

[199] R. Cremer, M. Witthaut, K. Reichert, M. Schierling, D.Neuschütz
Thermal stability of Al–O–N PVD diffusion barriers
Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998) 48–58

[200] Q.M. Wang, Y.N. Wu, M.H. Guo, P.L. Ke, J. Gong, C. Sun, L.S. Wen
Ion-plated Al–O–N and Cr–O–N films on Ni-base superalloys as diffusion barriers
Surface and Coatings Technology 197 (2005) 68– 76

[201] Z. Xu, L. He, R. Mu, X. Zhong, X. Cao
Formation of diffusion barrier on the Ni-based superalloy by low-pressure pre-oxidation
Vacuum 82 (2008) 1251–1258

[202] Z. Xu, R. Mu, L. He, X. Cao
Effect of diffusion barrier on the high-temperature oxidation behavior of thermal barrier coatings
Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 471–478

[203] E.M. Slyusarenko, A.V. Peristyi, E.Yu. Kerimov, M.V. Sofin, D.Yu. Skorbov
Ternary systems of nickel and rhenium with transition metals
Journal of Alloys and Compounds 264 (1998) 180–189

[204] M.S.A. Karunaratne, P. Carter, R.C. Reed
Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300°C
Materials Science and Engineering A, 281 (2000) 229–233

[205] W. Huang , Y.A. Chang
A thermodynamic description of the Ni–Al–Cr–Re system
Materials Science and Engineering A259 (1999) 110–119

[206] D. P. H. Hasselman
Thermal Diffusivity and Conductivity of Dense Polycrystalline ZrO_2 Ceramics : A Survey
The Bulletin of the American Ceramic Society, 66(5) (1987) 799

[207] R. Mévrel, J.C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange
Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ (x=0, 0.084 and 0.179) single crystals
Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 3081–3089

[208] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan
Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications
Science, 296 (2002) 280-284

[209] C. Mercer, J.R. Williams, D.R. Clarke, A.G. Evans
On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia
Proceedings of the Royal Society, A 463 (2007) 1393

[210] T.E. Strangman
Thermal Barrier Coatings For Turbine Airfoils
Thin Solid Films, 127(1/2) (1985) 93-105

[211] R.A. Miller
Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions
Journal of Thermal Spray Technology, 6(1) (1997) 35-42

[212] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz, W. A. Kaysser
EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines
Advanced Engineering Materials, 3(4) (2001) 193-204

[213] D.S. Rickerby, S.R. Bell, R.G. Wing
Article IncludingThermal Barrier Coated Superalloy Substrate
Brevet US 5981091, 1999

[214] B. Gleeson, D. Sordelet, W. Wang
High Temperature Coatings with Pt Metal Modified γ-Ni+γ'-Ni_3Al Alloy Compositions
Brevet US 7273662, 2007

[215] Y. Zhang, B.A. Pint, J.A. Haynes, I.G. Wright
A platinum-enriched γ+γ' two-phase bond coat on Ni-based superalloys
Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 1259 – 1263

[216] J.A. Haynes, B.A. Pint, Y. Zhang, I.G. Wright
Comparison of the cyclic oxidation behavior of β-NiAl, β-NiPtAl and γ–γ' NiPtAl coatings on various superalloys
Surface & Coatings Technology, 202 (2007) 730–734

[217] T. Izumi, N. Mu, L. Zhang, B. Gleeson
Effects of targeted γ-Ni+γ'-Ni3Al-based coating compositions on oxidation behavior
Surface & Coatings Technology 202 (2007) 628–631

[218] P.K. Wright, A.G. Evans
Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings
Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4 (1999) 255–265

[219] M.J. Stieger, N.M. Yanar, M.G. Topping, F.S. Pettit, G.H. Meier
Thermal Barrier Coatings for the 21st Century
Zeitschrift für Metallkunde, 90(12) (1999) 1069-1078

[220] M. Gell, E. Jordan, K. Vaidyanathan, K. McCarron, B. Barber, Y. H. Sohn, V. K. Tolpygo
Bond Strength, Bond Stress and Spallation Mechanisms of Thermal Barrier Coatings
Surface and Coatings Technology, 120-121 (1999) 53-60

[221] M. Gell, K. Vaidyanathan, B. Barber, J. Cheng, E. Jordan
Mechanism of Spallation in Platinum Aluminide/Electron Beam Physical Vapor–Deposited Thermal Barrier Coatings
Metallurgical and Materials Transactions A, 30 (1999) 427-435

[222] K. Vaidyanathan, M. Gell, E. Jordan
Mechanisms of spallation of electron beam physical vapour deposited thermal barrier coatings with and without platinum aluminide bond coat ridges
Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 28-34

[223] A.G. Evans, D. R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Petit
Mechanisms Controlling the Durability of Thermal Barrier Coatings
Progress in Materials Science, 46 (2001) 505-553

[224] Y.H. Sohn, J.H. Kim, E.H. Jordan, M. Gell
Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms
Surface and Coatings Technology, 146 –147 (2001) 70–78

[225] J.A. Haynes, M.J. Lance, B.A. Pint, I.G. Wright
Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni,Pt)Al bond coatings
Surface and Coatings Technology 146 –147 (2001) 140–146

[226] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation
Surface and Coatings Technology, 163 –164 (2003) 81–86

[227] S. Sridharan, L. Xie, E. H. Jordan, M. Gell, K. S. Murphy
Damage evolution in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating as a function of cycle temperature and time
Materials Science and Engineering A, 393 (2005) 51–62

[228] I.T. Spitsberg, D.R. Mumm, A.G. Evans
On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings
Materials Science and Engineering A, 394 (2005) 176–191

[229] B. Gleeson
Thermal Barrier Coatings for Aeroengine Applications
Journal of Propulsion and Power, 22(2) (2006) 375-383

[230] A.G. Evans, D.R. Clarke, C.G. Levi
The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines
Journal of the European Ceramic Society, 28 (2008) 1405–1419

[231] E. Schumann, C. Sarioglu, J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier
High-Temperature Stress Measurements During the Oxidation of NiAl
Oxidation of Metals, 53(3-4) (2000) 259-272

[232] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy
Evaluation of interface degradation during cyclic oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings and correlation with TGO luminescence
Surface and Coatings Technology, 188–189 (2004) 62–70

[233] P.-Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini
Adhesion energy of a YPSZ EB-PVD layer in two thermal barrier coating systems
Surface & Coatings Technology, 202 (2007) 648–652

[234] J.W. Hutchinson, M.Y. He, A.G. Evans
The influence of imperfections on the nucleation and propagation of buckling driven delaminations
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 48 (2000) 709-734

[235] J. R. Nicholls, M. J. Deakin, D. S. Rickerby
A comparison between the erosion behavior of thermal spray and electron-beam physical vapour deposition thermal barrier coatings
Wear, 233–235 (1999) 352–361

[236] X. Chen, R. Wang, N. Yao, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, R. W. Bruce
Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations
Material Science and Engineering A, 352 (2003) 221–231

[237] M. P. Borom, C. A. Johnson, L. A. Peluso
Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings
Surface and Coatings Technology, 86–87 (1996) 116–126

[238] C. Mercer, S. Faulhaber, A. G. Evans, R. Darolia
A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration
Acta Materialia, 53 (2005) 1029–1039.

[239] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi
Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 (CMAS) Deposits
Journal of the American Ceramic Society, 89(10) (2006) 3167 - 3175

[240] A. G. Evans, M. Y. He, J. W. Hutchinson
Mechanics-based Scaling Laws for the Durability of Thermal Barrier Coating
Progress in Materials Science, 46 (2001) 249-271

[241] M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M.M. Gola, C. Badini
Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch
Engineering Failure Analysis, 13 (2006) 409–426

[242] M. Caliez, F. Feyel, S. Kruch, J.-L. Chaboche
Oxidation induced stress fields in an EB-PVD thermal barrier coating
Surface and Coatings Technology, 157 (2002) 103–110

[243] E. P. Busso, J. Lin, S. Sakurai, M. Nakayama
A Mechanistic Study of Oxidation Induced Degradation in a Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating System. Part I: Model Formulation
Acta Materialia, 49 (2001) 1515–1528

[244] E. P. Busso, J. Lin, S. Sakurai
A Mechanistic Study of Oxidation Induced Degradation in a Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating System. Part II: Life Prediction Model
Acta Materialia, 49 (2001) 1529–1536

[245] J. P. Singh, B. G. Nair, D. P. Renusch, M. P. Sutaria, M. H. Grimsditch
Damage Evolution and Stress Analysis in Zirconia Thermal Barrier Coatings during Cyclic and Isothermal Oxidation
Journal of American Ceramic Society, 84(10) (2001) 2385–93

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales

Dans cette partie, le superalliage MCNG [1], qui est le matériau de base utilisé dans cette étude, sera présenté, tout comme les procédés utilisés pour l'élaboration des revêtements d'aluminiure de nickel simple et modifié au Pt.
Ensuite, les procédures de vieillissement par oxydation à haute température des superalliages revêtus seront abordées. Et enfin, les techniques utilisées pour les caractérisations microstructurale et chimique des systèmes oxydés seront détaillées.

1. Matériaux utilisés

Cette étude est basée sur l'ajout d'une barrière de diffusion intermédiaire entre un superalliage et son revêtement protecteur. Pour ce type d'étude, il est ainsi primordial de bien connaître son matériau de base, ainsi que le procédé utilisé pour l'élaboration du revêtement.

1.1. Superalliage MCNG

Après coulée, l'alliage MCNG, utilisé dans cette thèse a subi un traitement de solidification monocristalline. Ensuite le superalliage a subi un compactage isostatique à chaud de 2 heures à 1310°C sous 1000 bars, suivi d'un traitement thermique de mise en solution de la phase γ' de 3 heures à 1340°C. Ces deux traitements ont été effectués sous une atmosphère d'argon.

L'alliage MCNG est un superalliage base-nickel de « 4ième génération ». Il est ainsi caractérisé par une concentration chimique importante en Re et Ru. Le Tableau II- 1 présente les concentrations nominales atomiques et massiques du MCNG, ainsi que les concentrations atomiques des phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al à 850°C et 1050°C mesurées par sonde tomographique dans les travaux de Diologent [2].

		Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
MCNG	*%mas.*	4	5	1	4	4	6	0,5	5
	%at.	4,7	1,6	0,6	1,3	2,4	13,6	0,6	1,7
MCNG phase γ (%at.)	*850°C*	11,3	1,6	1	4,6	5,6	2,9	0,1	0,2
	1050°C	8,2	2	1,1	3,2	4	7,6	0,3	0,7
MCNG phase γ' (%at.)	*850°C*	1,8	1,8	0,4	0,4	1,4	15,5	0,6	1,7
	1050°C	2	1,7	0,6	0,4	1,8	17	0,8	3
k_i ($C_\gamma/C_{\gamma'}$)	*850°C*	6,1	0,9	2,8	12,6	4,1	0,2	0,2	0,1
	1050°C	4,1	1,2	2	8	2,2	0,5	0,5	0,2

Tableau II- 1 – Composition chimique nominale du MCNG et compositions des phases γ et γ' de l'alliage, mesurées par sonde atomique [2] à 850°C et 1150°C

Le Tableau II- 1 permet de voir, grâce au coefficient de partage k_i, que les éléments Cr, Mo, Re et Ru ont tendance à se partitionner dans la phase γ-Ni, tandis que les éléments Al, Ti et Ta ont tendance à se partitionner dans la phase γ'-Ni_3Al. Le W semble lui avoir un comportement intermédiaire se partitionnant de manière équitable entre les deux phases. De plus, on peut voir, à 1050°C, que les éléments γ'-gènes ont été partiellement mis en solution, et que les éléments γ-gènes sont moins concentrés dans la matrice. Ces évolutions sont en accord avec la baisse de la fraction volumique de la phase γ'-Ni_3Al due à l'augmentation de la température.

Il est également important d'ajouter que le MCNG contient du silicium (Si) ainsi que de l'hafnium (Hf) à hauteur de 0,1% massiques. Ces teneurs ont été confirmées par analyses GDMS (description de la technique en partie II-3.4). Ces analyses ont aussi permis de mesurer une teneur en soufre de l'ordre de 0,15ppm massiques (±0,01ppm).

1.2. Elaboration des revêtements protecteurs

Pour cette étude, des revêtements protecteurs, en aluminiure de nickel simple et modifié au Pt, ont été élaborés. Les procédés permettant la formation de ces revêtements sont exposés dans la prochaine partie, et ont dû être appliqués à des superalliages nus ou des systèmes « superalliage / dépôt de barrière de diffusion » afin de former, ou non, une couche intermédiaire de barrière de diffusion.

1.2.1. β-NiAl

Le procédé de fabrication des revêtements d'aluminiure de nickel simple est composé de deux étapes, une préparation de surface puis une aluminisation en phase vapeur basse activité.

La préparation de surface est effectuée par une immersion d'une heure de l'échantillon à revêtir dans un bain dégraissant / désoxydant, à 120°C. Ce bain est composé d'hydroxyde de potassium et éthanolamine, cependant la composition précise est protégée par la société TURCO. Cette étape de préparation de surface diffère du sablage humide habituellement pratiqué. Cependant, cette solution a été choisie pour éviter l'emmagasinage d'énergie en surface de superalliage lors du sablage. En effet, cet apport d'énergie est une des causes habituellement admises de formation des Zones de Réaction Secondaire sous les revêtements protecteurs.

Pour l'étape d'aluminisation, le cément utilisé est un alliage Cr-Al (30%mas.). Des sels de NH_4F-HF sont ajoutés au cément dans le réacteur, en tant qu'activateur. L'étape d'aluminisation se fait sous atmosphère réductrice (H_2) à 1100°C, et dure 5 heures. Les gains de masse généralement obtenus, grâce à cette technique, sont de l'ordre de 5mg.cm^{-2}, sur un superalliage MCNG nu.

1.2.2. β-(Ni,Pt)Al

L'élaboration des revêtements β-(Ni,Pt)Al est plus complexe que celle des revêtements β-NiAl simple.

Tout d'abord, elle consiste en un dépôt de platine par voie électrolytique d'un épaisseur variant de 4 à 6µm. Ce dépôt est précédé d'une préparation de surface, qui consiste également en une immersion d'une heure à 120°C dans le bain de dégraissage de la société TURCO.

Un traitement thermique de 1h à 1100°C, sous vide secondaire, suit cette étape de dépôt de Pt. Puis l'étape d'aluminisation est effectuée pendant 4 heures, sous argon, à 1100°C. Le cément donneur d'aluminium est, cette fois-ci, un alliage Cr-Al (23%mas.), et l'activateur NH_4F-HF.
L'étape d'aluminisation est suivie d'un dernier traitement thermique d'une heure à 1100°C sous vide secondaire, permettant d'homogénéiser la composition chimique du revêtement et d'éliminer d'éventuelles formations de phase $PtAl_2$ lors de l'aluminisation.

Finalement, un sablage sec est effectué à une pression d'environ 1bar sur le revêtement avec des poudres de corindon de granulométries comprises entre 50 et 80µm. La Figure II- 1 montre une micrographie de la surface extérieure du revêtement après sablage. Le sablage est uniforme et aucune orientation préférentielle de la rugosité ne se distingue.

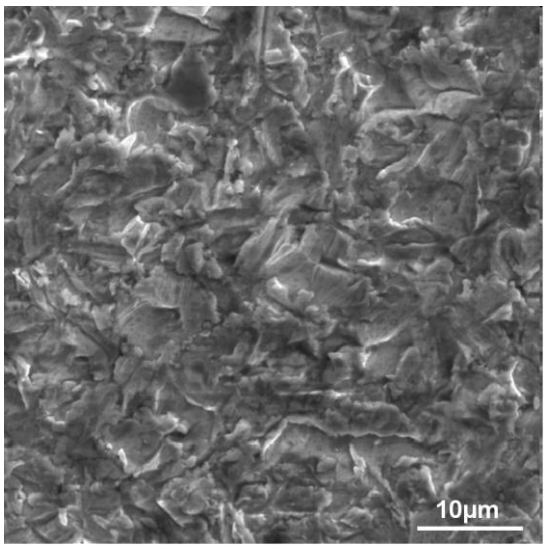


Figure II- 1 - Micrographies MEB-SEM de la surface externe du revêtement β-(Ni,Pt)Al après sablage

2. Méthodes d'oxydation haute température

Après l'élaboration des revêtements d'aluminiure de nickel sur les superalliages MCNG, il a fallu définir des conditions de vieillissement par oxydation à haute température.

2.1. Analyse thermogravimétrique

Tout d'abord, il fut primordial de connaître le comportement en oxydation isotherme de nos systèmes. Pour cela, des analyses thermogravimétriques ont été conduites à 1100°C pour des durées de 50 h ou 100 h, sous air reconstitué. Ces analyses permettent de déterminer les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde, par une pesée continue pendant un maintien à haute température. Le matériel utilisé pour ces analyses est une thermobalance SETARAM TAG24 (Figure II- 2).

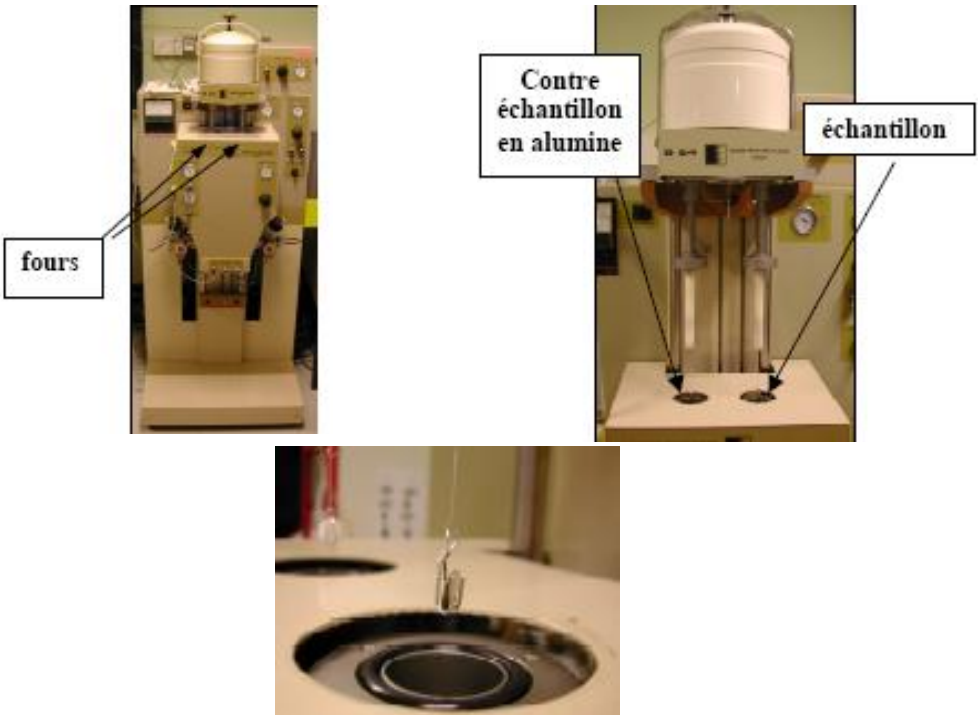


Figure II- 2 – Thermobalance SETARAM TAG24 à fours parallèles

Ce type de thermobalance possède deux enceintes identiques, en parallèle, qui permettent la chauffe simultanée de l'échantillon à analyser et d'un échantillon inerte, en alumine, de géométrie identique. La géométrie des fours permet d'obtenir une précision de pesée de l'ordre de 1 µg, en compensant toutes les perturbations de pesées provenant du flux d'air reconstituée et de la variation de poussée d'Archimède en fonction de la température.

Avant d'être oxydés, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans des bains successifs d'acétone, d'alcool et d'eau.

Enfin, la vitesse de montée en température utilisée pour ces analyses est de 60°C/min.

Afin d'exploiter les cinétiques paraboliques d'oxydation obtenus durant le maintien à haute température, les coefficients paraboliques d'oxydation, k_p, ont été obtenus par ajustement local de la cinétique expérimentale à une loi parabolique complète [3].

$$t = A + B.\Delta m + C.\Delta m^2 \text{ avec } C = \frac{1}{k_p}$$

avec :

- t , le temps durant le palier à 1100°C, en s ;
- Δm , le gain de masse mesuré durant le palier à haute température, en mg ;
- k_p , le coefficient parabolique d'oxydation, en $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

2.2. Oxydation cyclique 1h

Un travail important de cette étude fut également de connaître les comportements en oxydation long terme des systèmes élaborés. Dans le but de connaître également la résistance de ces systèmes à l'écaillage de la couche d'oxyde, des essais d'oxydation cyclique ont été effectués.

Comme montre la Figure II- 3, ces essais consistent à oxyder périodiquement à haute température les échantillons à tester. Dans notre cas, les échantillons sont maintenus une heure à 1100°C, chaque cycle d'une heure étant suivi d'un refroidissement à température ambiante pendant un quart d'heure.

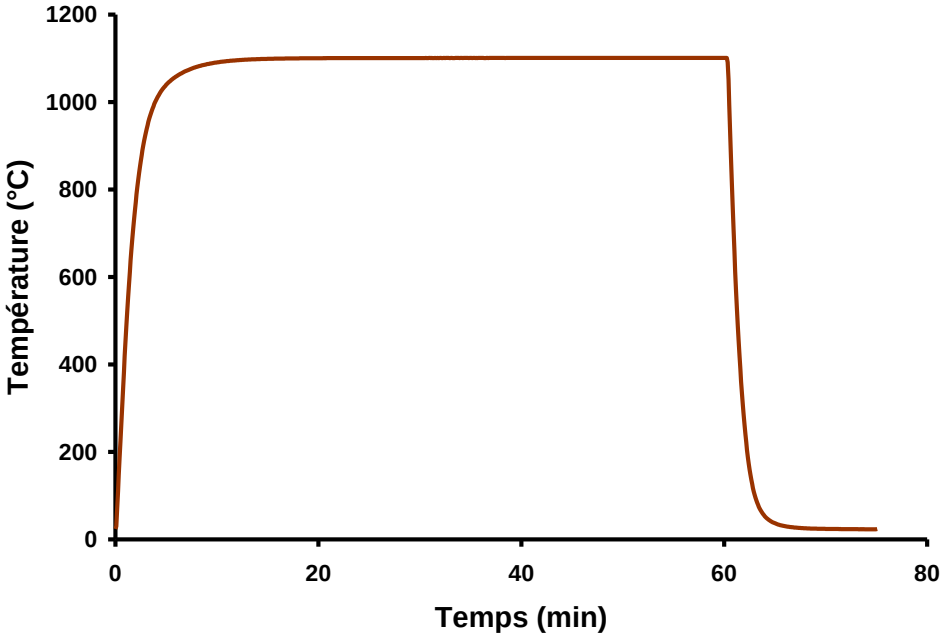


Figure II- 3 - Température mesurée lors d'un cycle de 1h d'oxydation à 1100°C

Le matériel utilisé pour ces essais est un four vertical fixe, dans lequel l'insertion et le retrait des échantillons sont gérés automatiquement. L'atmosphère dans le four, lors du maintien à haute température, est l'air du laboratoire. Le refroidissement des échantillons est forcé par des ventilateurs, et est parfaitement reproductible.

2.3. Oxydation isotherme et cyclique de 300h

Parallèlement à ces essais d'oxydation cyclique par cycle d'une heure, des essais d'oxydation cyclique par cycle de 300h, à 1100°C, ont également été effectués. Ces essais ont été conduits dans des fours tubulaires horizontaux. Compte tenu de la durée des cycles, la mise en place et la sortie des échantillons se fait manuellement. Tout comme pour le cyclage par cycle d'une heure, les refroidissements à température ambiante ont été forcés par une ventilation des échantillons.

Des essais d'oxydation isotherme furent également effectués dans cette étude. Ces tests furent effectués dans les mêmes fours horizontaux que précédemment, et ont subi les mêmes refroidissements forcés.

3. Techniques d'analyse

Les résultats d'analyses thermogravimétriques et le suivi du comportement en oxydation cyclique des systèmes élaborés ne suffisent évidemment pas pour déterminer des modes de dégradation d'un système, et pour juger de l'efficacité de l'ajout d'une barrière de diffusion.
Les techniques de caractérisation microstructurale et d'analyse chimique utilisées dans cette étude seront décrites dans les prochains paragraphes.

3.1. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse EDS

3.1.1. Observation en surface de couches d'oxyde

L'observation en surface de couche d'oxyde a été permise par l'utilisation d'un microscope Zeiss DSM 982 GEMINI avec un canon à émission de champ. Ces observations se sont faites essentiellement en mode « électrons secondaire » (SE pour Secondary Electrons). Elle a permis de distinguer les morphologies des différentes natures d'oxyde produites, mais aussi de quantifier l'écaillage de ces couches d'oxyde.

3.1.2. Observation et micro-analyse EDS

L'observation en coupe transverse a été permise par l'utilisation d'un microscope Zeiss DSM 962. Ces observations, qui avaient pour but de caractériser les microstructures des systèmes élaborés à différents stades de vieillissements, ont été effectuées en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE pour BackScattered Electrons).

Parallèlement à ces observations en coupe transverse, un système de spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a permis d'effectuer des analyses chimiques d'une précision latérale de l'ordre du micromètre. Ces analyses semi-quantitatives ont toujours été effectuées sous les mêmes conditions afin de comparer efficacement les mesures effectuées à différents stades de vieillissement.

3.1.3. Profils de concentrations chimiques moyennes obtenus par couplage avec cartographies élémentaires

Le couplage des logiciels *MaxView* (imagerie MEB) et *IDFix* (analyse EDS), de la société *SAMx*, nous a permis d'obtenir des cartographies élémentaires. Après l'acquisition d'une micrographie numérique, une analyse EDS est effectuée sur chaque pixel de l'image.

Cet outil est généralement utilisé pour connaître la distribution spatiale de la concentration chimique d'un ou plusieurs éléments. Dans notre étude, il sera essentiellement utilisé afin de déterminer des profils de concentrations chimiques moyennes à travers l'intégralité des systèmes élaborés, du revêtement jusqu'au superalliage. De chaque colonne de pixels parallèle à la surface sera extrait un spectre de dispersion d'énergie moyen, qui permettra de déterminer une composition chimique moyenne à une profondeur donnée dans le système, c'est-à-dire un point du profil de concentration chimique (Figure II- 4).

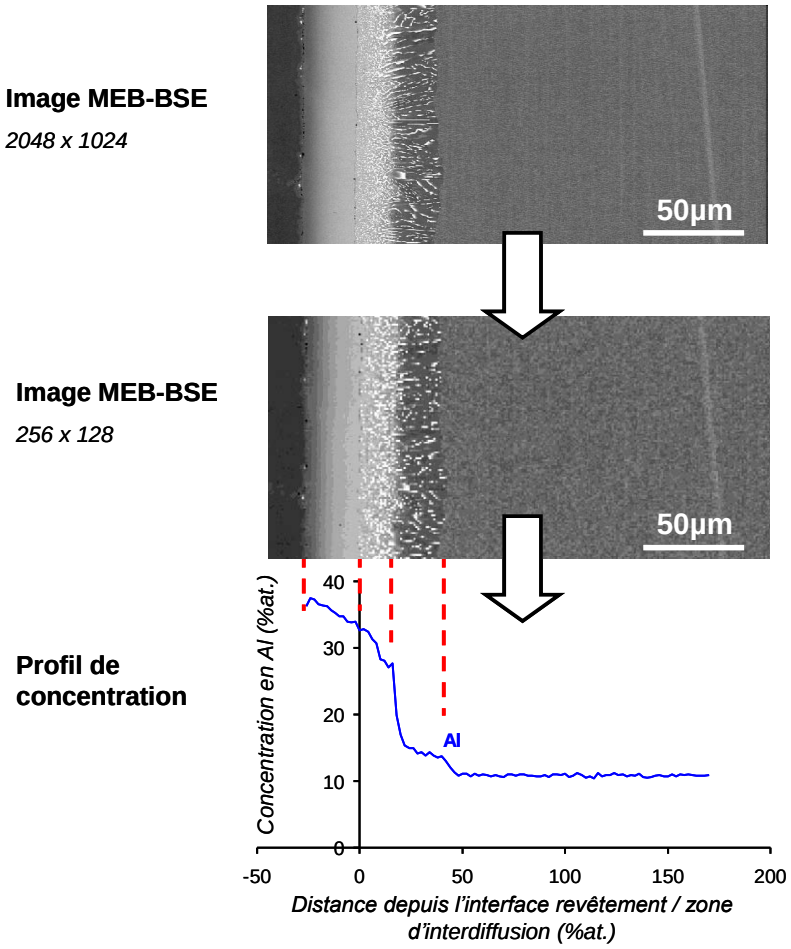


Figure II- 4 – Principe de l'acquisition de profils de concentrations chimiques moyennes

Le nombre de pixels des images, sur lesquelles les cartographies élémentaires sont acquises, dépend essentiellement du grandissement de l'image, et donc du système à étudier. Le nombre de pixels est déterminé afin que leurs tailles soient supérieures à 1µm^2. Cette règle permet à chaque analyse d'être indépendante, c'est-à-dire que la surface réellement analysée est strictement comprise dans le pixel correspondant.

3.2. Microscopie électronique à transmission

Pour caractériser des microstructures plus fines, la microscopie électronique à transmission (MET) est utilisée. Cette technique permet de caractériser la microstructure d'un système superalliage revêtu, jusqu'à l'échelle atomique.

Le microscope utilisé est un Jeol 2010, équipé d'un détecteur EDS de marque *Voyager*, permettant de faire des analyses chimiques semi-quantitatives. Les observations MET et les analyses MET-EDS ont été effectuées au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT).

Observations et analyses chimiques s'effectuent au MET sur des lames minces, dont la préparation est complexe. Le protocole de préparation utilisé dans cette étude est le suivant :

(i) collage de deux morceaux d'échantillon, revêtement contre revêtement ;

(ii) les deux morceaux d'échantillons sont placés tête-bêche dans un tube en cuivre de 3mm de diamètre, rempli de colle G1™ de Gatan ;

(iii) après séchage de la colle, des tranches de ce tubes sont découpés à la scie à fil, puis polies mécaniquement à plat jusqu'à une épaisseur de 100 à 150µm ;

(iv) le centre des tranches est ensuite aminci par cuvetage jusqu'à une épaisseur en fond de cuvette de l'ordre de 40µm ;

(v) le polissage final est réalisé par bombardement ionique sur un appareil PIPS™ de Gatan.

Durant cette dernière étape, le fond de cuvette est érodé à l'aide de canons à Argon fonctionnant sous une tension de 5kV et sous une incidence de 8 à 9° jusqu'à obtenir une zone transparente aux électrons. La difficulté de la préparation des lames minces en section transverse vient du fait qu'il faille obtenir une zone transparente aux électrons sur une portion importante du bord du « trou » obtenu lors de l'érosion par PIPS™.

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

3.3. Diffraction des rayons-X

La diffraction de rayons X a permis d'identifier les natures des couches d'oxyde créées après oxydation isotherme ou cyclique des systèmes élaborés dans cette étude.

Ces analyses ont été effectuées au sein du laboratoire de radiocristallographie de l'ONERA. Le diffractomètre utilisé est un PW 1710 de la marque *Philips*, en montage Bragg-Brentano « θ-2θ ». Le rayonnement X est produit par un générateur de rayons X PW 3830 de la marque *Philips Analytical*, à anticathode de cuivre excitée à 30 mA et 40 kV. Le monochromateur arrière sélectionne les raies Kα1 et Kα2 du cuivre (λ = 0,154056 nm et λ = 0,154439 nm respectivement) et supprime le rayonnement de fluorescence.

Les diagrammes expérimentaux obtenus ont été comparés aux fiches de la base de données JCPDS pour indexer les pics de diffraction (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.4. Spectrométrie de masse par décharge luminescente

La spectrométrie de masse à décharge luminescente (GDMS pour Glow Discharge Mass Spectrometry) est une technique permettant une mesure de la concentration de toutes les impuretés présentes dans un échantillon. En effet, tous les éléments atomiques sont quantifiables, même pour des concentrations très faibles. L'incertitude sur la mesure est de ± 20%, et ne varie pas suivant l'élément atomique ou sa concentration.

Un échantillon, porté à un potentiel négatif (-1kV) dans une cellule fermée, est bombardé par des ions argon (Ar^+), dans une cellule d'analyse. Les atomes arrachés de l'échantillon sont ensuite ionisés par échange de charge dans un plasma. Certains cations obtenus sont extraits de la cellule par une ouverture, puis sont accélérés, et enfin séparés par spectromètre de masse. Les spectres obtenus sont ensuite analysés et la quantification des éléments permise.

Dans cette étude, l'analyse GDMS a permis l'acquisition de profils de concentration, par abrasion depuis la surface du revêtement. Comme la vitesse d'abrasion est fortement dépendante du matériau analysé, il est difficile de connaître exactement la profondeur réelle de la zone analysée. Les concentrations chimiques des éléments présents sous forme de traces sont donc représentées sur les mêmes graphiques que celles d'éléments dont le profil de concentration est déjà connu (mesuré par EDS par exemple).
Ainsi, dans cette étude, les profils de concentrations chimiques en hafnium et en soufre sont représentés sur le même graphique que le profil de concentration chimique de tungstène mesuré lors de la même analyse.

Les analyses GDMS, en mode profil, de cette thèse ont été effectuées par la société *Shiva Technologies*, à Toulouse.

3.5. Diffraction des électrons rétrodiffusés

L'analyse EBSD (*Electron Back-Scattered Diffraction*) permet d'obtenir des informations sur la nature cristallographique d'un matériau, et notamment de déterminer l'orientation des grains observables en coupe transverse polie. Cette méthode est basée sur l'acquisition de la diffraction d'électrons rétrodiffusés dans certaines directions caractéristiques de la cristallographie et de l'orientation du matériau analysé.
Il est possible par cette technique de réaliser des cartographies d'orientations cristallographiques, et de déterminer la désorientation entre plusieurs grains.

A l'ONERA, un microscope électronique à balayage, Zeiss DSM 960, équipé d'un système TSL (*TexSEM Lab*) permet d'effectuer ces analyses.

Références bibliographique du chapitre 2 :

[1] P. Caron, J.L. Raffestin, S. Naveos
Superalliage monocristallin à base de nickel à haut solvus
Brevet FR2780982, 2000

[2] F. Diologent, P. Caron, T. d'Almeida, S. Chambreland, A. Jacques, P. Bastie
Temperature dependence of lattice mismatch and γ' volume fraction of a fourth-generation monocrystalline nickel-based superalloy
International Journal of Materials Research, 97 (2006) 1136-1142

[3] D. Monceau, B. Pieraggi
Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves
Oxidation of Metals 50(5/6) (1998) 477-493

Chapitre 3 : Développement d'une barrière de diffusion

Dans le premier chapitre de ce travail, nous avons abordé les conséquences néfastes de l'interdiffusion sur le comportement en oxydation et sur la stabilité microstructurale des superalliages revêtus par un aluminiure de nickel. Ainsi, l'utilité d'une barrière de diffusion (BD) entre le superalliage et son revêtement protecteur, a été justifiée. Les travaux relatés dans la littérature et qui concernent l'ajout d'une telle sous-couche ont été décrits. Cependant, aucun de ces travaux n'a permis la mise en place de sous-couches suffisamment stables et efficaces pour limiter notablement les flux de diffusion.

Ainsi dans ce chapitre, le choix d'un co-dépôt de nickel - tungstène pour former notre barrière de diffusion sera tout d'abord argumenté. Ensuite, une revue bibliographique associée à de nouveaux travaux expérimentaux, permettra de déterminer une composition de bain électrolytique et des paramètres expérimentaux nécessaires pour former un dépôt de Ni-W avec les caractéristiques souhaitées. Enfin, l'influence d'une étape de traitement thermique à 1100°C sur le système « superalliage MCNG / dépôt de Ni-W » avant formation du revêtement protecteur sera étudiée dans le but de former une BD efficace contre l'interdiffusion à haute température. Cette efficacité sera confirmée par des traitements d'oxydation isotherme à 1100°C.

1. Principe de la barrière de diffusion à base de Ni-W

1.1. Cahier des charges d'une barrière de diffusion

Tout d'abord, il est primordial de déterminer les caractéristiques nécessaires à une sous-couche placée entre le superalliage et le revêtement protecteur pour agir comme barrière de diffusion.

Une barrière de diffusion doit :

- Par définition, être efficace pour limiter l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur, donc :
    - *les coefficients de diffusion de l'Al, du Ni, du Pt et des autres éléments d'alliage dans la phase constitutive de la barrière de diffusion doivent être faibles par rapport à ceux obtenus dans le β-NiAl ou β-(Ni,Pt)Al.*

- être chimiquement stable à haute température, donc :
    - *les éléments constitutifs de la barrière de diffusion doivent présenter une faible solubilité et de faibles coefficients de diffusion dans les phases β-NiAl(Pt), γ'-Ni_3Al et γ-Ni*

    - *la phase constitutive de la barrière de diffusion doit être stable au contact des phases phases β-NiAl(Pt), γ'-Ni_3Al et γ-Ni, à la température d'utilisation,*

- ne pas réduire la résistance mécanique du système complet en cyclage thermique, donc :
    - *la phase constitutive de la barrière de diffusion doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui du β-NiAl(Pt)*
    - *sinon la structure de la barrière de diffusion doit permettre de ne pas générer des contraintes d'origine thermique excessives*
    - *idéalement, cette phase doit avoir une température de transition ductile/fragile la plus basse possible*
- *idéalement, sa résistance à l'oxydation haute température doit être correcte en cas de fissuration du système*

Bien sur, toutes ces caractéristiques ne doivent pas obligatoirement être présentées simultanément.
D'autres contraintes doivent être prises en compte dans le but d'une éventuelle industrialisation. Le matériau choisi ne doit pas être toxique ou dangereux pour les opérateurs. Son coût doit être réduit. Enfin il doit être disponible en quantité importante et via plusieurs fournisseurs.

1.2. Choix du matériau constitutif de la barrière de diffusion

Dans ce contexte, un ensemble d'éléments réfractaires, tels que le tungstène (W), le rhénium (Re), le chrome (Cr), le tantale (Ta) ou le molybdène (Mo), ont été envisagés. Ces éléments présentent généralement des diffusivités faibles dans les phases β-NiAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni, et sont déjà couramment utilisés dans les superalliages à base de nickel. Une barrière de diffusion basée sur un de ces éléments a donc plus de chance d'être chimiquement stable et n'apporterait pas d'éléments supplémentaires pouvant dégrader les propriétés mécaniques du superalliage.

1.2.1. Données de diffusion

Peu de données ont été trouvées sur la diffusion de ces éléments réfractaires dans les phases β-NiAl(Pt), γ'-Ni_3Al et γ-Ni. Ainsi, notre comparaison n'a pu être effectuée qu'avec les coefficients d'interdiffusion entre le Ni et ces éléments dans la phase γ-Ni [1-3]. Les coefficients d'interdiffusion mesurés dans ces études sont récapitulés dans le Tableau III- 1.

Tableau III- 1 – Tableau récapitulatif des cœfficients d'interdiffusion du Ni avec l'Al, le Cr, le Mo, le Ta, le W et le Re dans la phase γ-Ni à 1100°C.

Coefficient d'interdiffusion dans la phase γ-Ni ($x10^{-16}\ m^2.s^{-1}$)	*Valeur mesurée*	*Référence*
Ni-Al	200	[4]
Ni-Cr	90	[2]
Ni-Mo	50	[2]
Ni-Ta	40	[3]
Ni-W	4	[3]
Ni-Re	2	[3]

Le coefficient d'interdiffusion entre le Ni et l'Al dans la phase γ-Ni(Al) [4] a été ajouté dans le Tableau III- 1, à titre de comparaison. Tous les éléments réfractaires cités précédemment diffusent plus lentement que l'Al dans cette phase. Les deux éléments les plus intéressants vis-à-vis de ces coefficients d'interdiffusion sont les W et le Re. Leurs coefficients d'interdiffusion sont inférieurs d'environ deux ordres de grandeur à celui de l'Al.

Des barrières de diffusion basées sur l'un de ces deux éléments seront donc plus stable chimiquement vis-à-vis du superalliage que des barrières de diffusion contenant uniquement du Cr, du Mo ou du Ta.

1.2.2. Industrialisation du procédé

Les contraintes majeures liées à l'industrialisation d'un procédé pour aube de turbine sont le traitement de formes complexes et le coût. Des procédés par voie humide, c'est-à-dire non directionnels, de type dépôt électrolytique, ont donc été envisagés. Sur ce critère, les deux matériaux peuvent être déposés par voie électrolytique, via un co-dépôt avec le Ni [5].

A cause du second critère de coût, nous avons choisi le tungstène. Cependant, un groupe de travail japonais [6-12] a développé plusieurs types de barrière de diffusion à base de rhénium.

1.3. Autres caractéristiques d'une barrière de diffusion à base de W

En plus de son faible coefficient d'interdiffusion avec le Ni dans la phase γ-Ni, le W possède d'autres avantages pour assurer une bonne stabilité chimique de la barrière de diffusion.

1.3.1. Solubilité du W dans les phases β-NiAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni

Les solubilités du W dans les phases β-NiAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni, paramètres importants pour la stabilité chimique de la barrière de diffusion à haute température, peuvent être déduites à partir de la coupe (calculée) isotherme à 1100°C d'un diagramme de phase ternaire Ni-Al-W. Ce diagramme a été calculé, par B. Sundman, à partir de données expérimentales [13, 14].

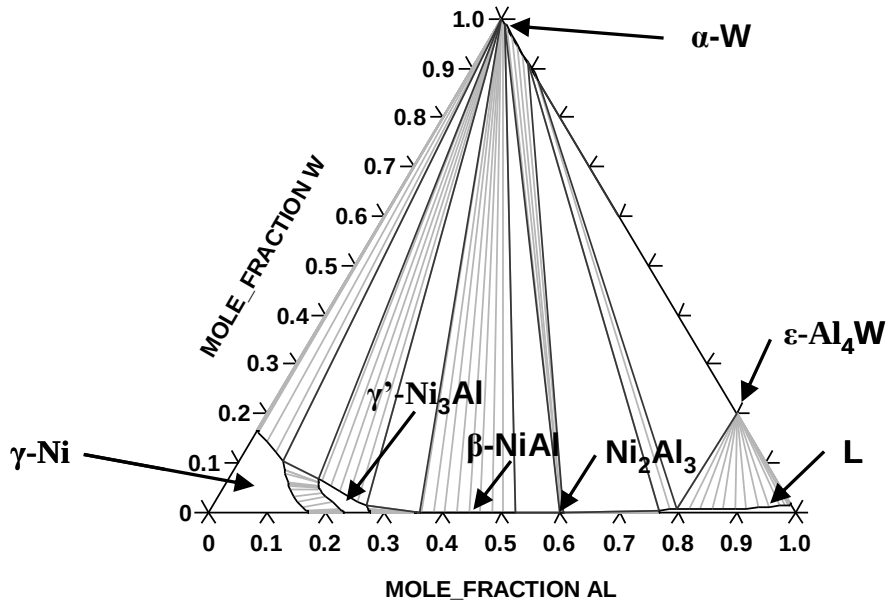


Figure III- 1- Coupe isotherme à 1100°C du diagramme de phase ternaire Ni-Al-W

Comme le montre la Figure III- 1, les solubilités du W dans les phases β-NiAl, γ'-Ni_3Al, et γ-Ni sont très variables selon la phase concernée. La phase β-NiAl dissout moins d'1% at. de W, alors que les phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni dissolvent, respectivement, 8% at. et 17% at. au maximum. Ainsi, une barrière de diffusion à base de W sera probablement stable vis-à-vis d'un revêtement β-NiAl. Cependant, sa stabilité sera moindre vis-à-vis du superalliage, ou du revêtement lorsque celui-ci se transformera en phases γ'-Ni_3Al puis γ-Ni par perte d'aluminium due à l'oxydation et la diffusion vers le substrat.

1.3.2. Coefficient d'expansion thermique du W

Le coefficient d'expansion thermique de la phase α-W est $5{,}3.10^{-6}K^{-1}$ [15]. Ce coefficient est très éloigné de celui des revêtements protecteurs β-(Ni,Pt)Al et des superalliages base-nickel (de 13 à $16.10^{-6}K^{-1}$) [16]. Cette différence va donc générer des contraintes d'origine thermomécanique importantes, surtout dans le cas d'un dépôt de W sous forme d'une couche continue.

De ce fait il est préférable de développer une barrière de diffusion présentant une structure fractionnée capable d'accommoder ces contraintes.

1.4. Procédé d'élaboration

Comme nous venons de le voir, un dépôt continu de W, entre le superalliage et son revêtement, va subir et générer (suivant l'épaisseur du dépôt) des contraintes importantes en cyclage thermique. Une précipitation dense de phase α-W dans une matrice β-NiAl (revêtement protecteur) devrait permettre de réduire globalement ce type de contraintes tout en conservant des propriétés de barrière de diffusion. Une telle structure fragmentée agirait, comme barrière de diffusion, en allongeant les distances de diffusion des éléments diffusant entre le superalliage et son revêtement protecteur. Cet effet d'allongement a été déjà attribué [17] aux phases TCP précipitant dans les zones d'interdiffusion obtenues entre un superalliages et son revêtement protecteur.

Ainsi, afin d'élaborer une barrière de diffusion fractionnée à base de W, le procédé envisagé comprendra les étapes suivantes.

- **1ère étape : co-dépôt électrolytique de Ni-W**

La voie électrochimique est privilégiée dans cette étude, du fait de son caractère industrialisable. De plus, l'étape finale d'aluminisation, destinée à former la phase β-NiAl sur la BD, nécessite un apport de nickel du substrat. Ainsi, le choix s'est porté sur un co-dépôt de Ni-W, qui fera l'objet d'une étude bibliographique plus loin dans ce chapitre (III-2-1). Dans notre procédé d'élaboration de la barrière de diffusion, le dépôt de Ni-W a ainsi une double utilité. Il permet :

- La formation de la barrière de diffusion par la précipitation de phase α-W.
- L'apport en Ni nécessaire à la formation du revêtement protecteur par l'étape d'aluminisation.

- **2ième étape : traitement thermique de précipitation de la phase α-W**

La deuxième étape du procédé d'élaboration de la barrière de diffusion consiste en un traitement thermique du système « superalliage / co-dépôt de Ni-W ». Ce traitement est effectué sous vide secondaire (~10^{-5} Pa) pour limiter l'oxydation. Le but de ce traitement thermique est d'améliorer l'adhérence du dépôt électrolytique, et d'y diminuer la quantité de gaz occlus. De plus, il permet de former en surface du système une microstructure adéquate, afin d'assurer la double fonction du co-dépôt de Ni-W. A la vue du diagramme de phase binaire Ni-W (Figure III- 2), une microstructure adéquate pour la barrière de diffusion serait un mélange biphasé de phases α-W et γ-Ni.

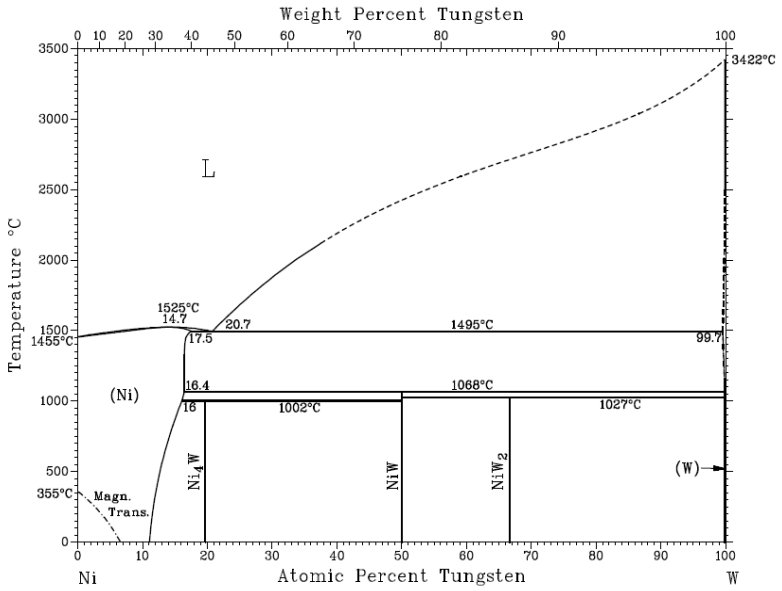


Figure III- 2 - Diagramme de phase binaire Ni-W [18]

Afin d'obtenir une telle microstructure en surface, trois paramètres doivent être contrôlés : la composition chimique du co-dépôt de Ni-W, la durée et la température du traitement thermique. Ainsi la concentration en W du co-dépôt de Ni-W doit être comprise entre 16,4% et 99,7% atomiques et la température du traitement thermique entre 1068°C et 1495°C. Plus la concentration en W du co-dépôt sera élevée, plus la proportion de phase α-W sera importante en surface après traitement thermique. La barrière de diffusion obtenue après aluminisation sera également d'autant plus dense et supposée plus efficace. Ainsi, une étude bibliographique a permis d'évaluer l'influence des conditions expérimentales, lors du co-dépôt de Ni-W, sur la composition finale du co-dépôt (III-2).
De plus, une température de 1100°C a été choisie pour l'étape de traitement thermique. Cette température permet de ne pas dégrader la microstructure du superalliage et d'être en accord avec la future utilisation du système complet.

Finalement, l'influence de la durée de ce traitement thermique à 1100°C sur l'efficacité des barrières de diffusion développées après aluminisation a été étudiée (III-3).

- **3ième étape : aluminisation en phase vapeur**

La dernière étape de ce procédé est la formation du revêtement protecteur par aluminisation phase vapeur (II-1.2.1). Cette aluminisation pourra donc être effectuée par l'apport du nickel contenu dans la phase γ-Ni présente en surface avant l'aluminisation.
Lors de l'aluminisation, la matrice γ-Ni, contenant environ 16% atomiques de W, sera transformée en β-NiAl, par apport d'Al et départ de Ni. Compte tenu de la solubilité du W dans cette phase, inférieure à 1%at. (voir Figure III- 1), la transformation de phase γ-Ni ➔ β-NiAl s'accompagnera d'une précipitation supplémentaire de phase α-W.
Ainsi, d'après nos attentes, le système complet après aluminisation présentera, entre le superalliage et son revêtement protecteur (formé durant l'aluminisation), une barrière de diffusion composée de phases α-W dans une matrice β-NiAl identique à la phase du revêtement protecteur. Par la suite, dans ce travail, on appellera barrière de diffusion la couche de précipités obtenue après co-dépôt électrolytique de Ni-W, traitement thermique sous vide et enfin aluminisation en phase vapeur.

Enfin, une hypothèse importante conditionnant l'efficacité de la barrière de diffusion à long terme, est la capacité des phases α-W initiales de s'enrichir en éléments réfractaires en provenance du substrat, comme le Cr ou le Re. Le but de cet enrichissement est de former des intermétalliques W/Cr/Re, *a priori* plus stables chimiquement dans des matrices β-NiAl ou γ'-Ni_3Al (phase susceptible de se former lors du vieillissement du revêtement protecteur). Cette hypothèse, conditionnant l'efficacité de la BD à long terme, est cependant à nuancer. En effet, Vialas a observé [19] la dissolution complète des phases TCP après 35 cycles de 300 h d'oxydation à 1100°C sur divers superalliages revêtus par un aluminiure de nickel modifié au platine (RT22).

Pour résumer, le principe de l'élaboration de la barrière de diffusion est schématisé en figure III-3.

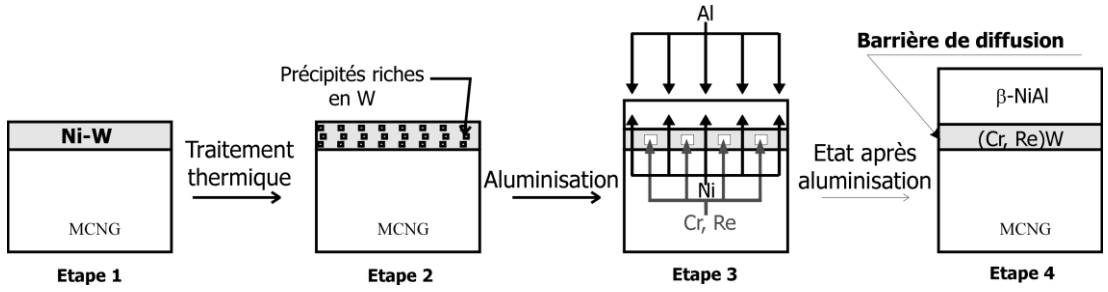


Figure III- 3 - Schéma de principe de l'élaboration d'une barrière de diffusion basée sur un dépôt initial de Ni-W

2. Mise au point du co-dépôt électrolytique de Ni-W

Le co-dépôt de Ni-W évoqué précédemment doit contenir entre 16,4% et 99,7% atomiques de W pour former la microstructure envisagée après traitement thermique à 1100°C. Dans ce vaste intervalle de composition, il sera primordial d'effectuer un co-dépôt le plus riche possible en W afin de former la barrière de diffusion la plus dense possible après aluminisation.

Une étude bibliographique a donc été effectuée pour déterminer l'influence des conditions expérimentales du procédé sur la composition et la qualité (adhérence, fissuration) du co-dépôt. Des essais expérimentaux ont ensuite effectués pour vérifier les données bibliographiques, et, choisir un ensemble de paramètres expérimentaux permettant d'effectuer ces co-dépôts avec les propriétés voulues.

2.1. Etat bibliographique sur les co-dépôts de Ni-W

Le tungstène ne peut pas être déposé seul de façon électrolytique en milieu aqueux [20, 21], comme illustré par la Figure III- 4 où est représenté le diagramme d'équilibre tension – pH du système tungstène – eau à 25°C.

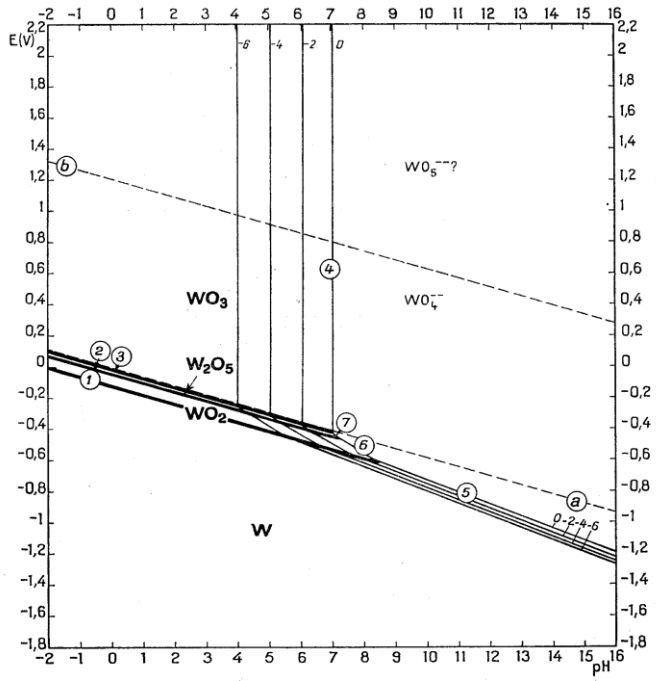


Figure III- 4 : Diagramme d'équilibre tension – pH du système tungstène – eau, à 25°C [22].

Sur ce diagramme on peut voir que, théoriquement, du tungstène métallique pourrait être obtenu électrolytiquement à partir de solutions alcalines de tungstates selon :

$$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \leftrightarrow W + 4H_2O$$

avec $E_0 = 0{,}049 - 0{,}0788\,pH + 0{,}0098\log(WO_4^{2-})$

- E_0, en V
- (WO_4^{2-}), la concentration en ions tungstate en solution, en mol.L^{-1}

Cependant, d'anciennes études n'ont conduit qu'à l'obtention d'oxydes de type W_2O_5 bleu ou WO_2 brun [23, 24]. En 1956, Davis et Gentry [21] revendiquent le dépôt de tungstène pur mais la présence de Fe en impureté dans le bain électrolytique était suspectée et permettait ainsi un co-dépôt de Fe-W.
Après avoir découvert que le tungstène pouvait être déposé en solution aqueuse en présence de Ni, de nombreuses études ont porté sur la description de mécanismes de codépôts électrolytiques de nickel et de tungstène [25-31]. Toutes ces études affirment que ce co-dépôt est rendu possible par l'adsorption, à la cathode, d'espèce mixte à base d'oxyde de W. Youness-Metzler *et al.* [30] supposent, par exemple, que le W est déposé par un complexe mixte $[(Ni)(WO_4)_2(H)_2(Cit)]^{3-}$, avec :

- Cit^{3-}, l'ion citrate issu de l'acide citrique, notée $H_3(Cit)$

Ces études ont aussi permis de connaître l'influence de la composition du bain électrolytique, ainsi que celle des paramètres expérimentaux, comme la température ou le pH du bain, ou encore la densité de courant, sur les caractéristiques du codépôt de Ni et de W.

2.1.1. Composition de bains utilisés

A partir des années 1930, différents travaux [32, 33] ont mis en avant des conditions expérimentales permettant d'atteindre des co-dépôts de composition chimique de l'ordre de 50 % massiques en W. Ces co-dépôts de Ni-W ont été élaborés à partir d'un bain électrolytique contenant de l'ammoniaque et de l'acide citrique, comme agent complexant. La composition de Vaaler et Holt [33] utilise, par exemple, du sulfate de nickel, du tungstate de sodium, un complexant tel que l'acide citrique et un agent de pH, aussi complexant, l'ammoniaque.

Récemment, différentes études [27, 28, 30, 31] ont été menées afin d'augmenter la teneur en W dans ces dépôts. Ainsi, il a été rapidement observé que cette concentration n'était pas strictement dépendante du rapport entre les concentrations en ions WO_4^{2-} et Ni^{2+} [27].
La piste alors envisagée a été de retirer l'ammoniaque des bains électrolytiques. En effet, même si, l'ajout d'ammoniaque contribue à améliorer la qualité et à augmenter le rendement faradique du co-dépôt, il limitait la teneur en tungstène dans l'alliage [30] et rendait instable la valeur du pH du bain [34] du fait de son évaporation aux températures de dépôt (70°C). Ainsi, un groupe de recherche [27, 30, 35, 36] a élaboré des bains électrolytiques uniquement composés de sulfate de nickel, de tungstate de sodium, d'acide citrique, et d'acide sulfurique, pour ajuster le pH entre 7,5 et 8. Des dépôts avec des concentrations en W allant jusqu'à 67% atomiques ont alors été obtenus. Cependant, un tel alliage se dépose avec un faible rendement faradique, et présente des contraintes résiduelles importantes. De ce fait, les épaisseurs de dépôt obtenues sont limitées au micromètre, sous peine d'écaillage du dépôt dû à des tensions internes importantes et une fissuration excessive.

Outre le développement de solutions permettant d'augmenter la teneur en W des dépôts de Ni-W, ces études ont permis de déterminer les structures cristallographiques des dépôts obtenus en fonction de leur composition, et ce jusqu'à des teneurs en W très élevées. Ainsi, pour des concentrations de 7 % at. à 20 % at. en W, les dépôts obtenus sont une solution solide γ-Ni(W) (CFC). Ensuite, pour des concentrations en W allant jusqu'à 37 % at., les dépôts obtenus sont amorphes. Finalement, pour les concentrations jusqu'à 67 % at. en tungstène, la structure des dépôts obtenus est orthorhombique (figure III-5).

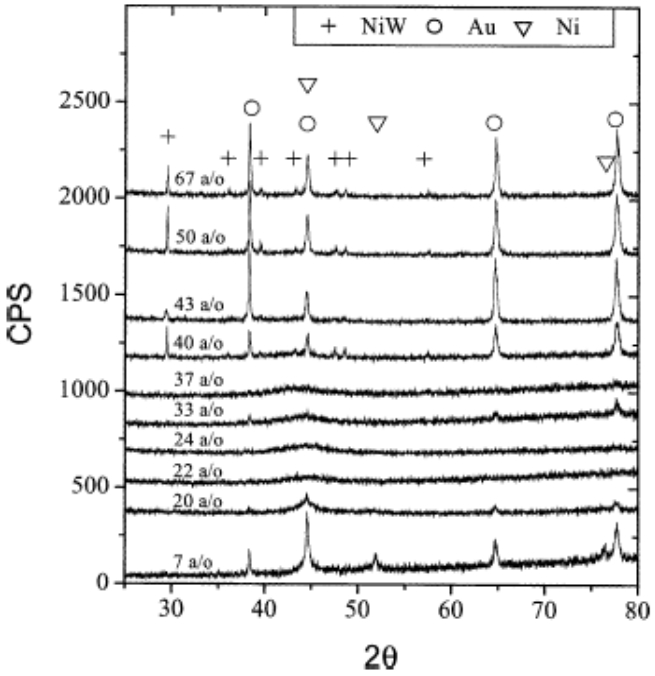


Figure III- 5 - Diagrammes de diffraction de rayons X obtenus sur des dépôts de Ni-W sur substrat d'Au. Evolution en fonction de la composition du dépôt de NiW [36]

2.1.2. Influence des paramètres expérimentaux

L'étude de l'influence des paramètres sur les caractéristiques du co-dépôt de Ni-W a été effectuée expérimentalement.

2.1.2.1. Influence de la densité de courant

De manière générale dans les bains électrolytiques non ammoniaqués [30, 31], la teneur en tungstène du dépôt augmente avec la densité de courant appliquée. Dans certains cas, une réduction de la fissuration du dépôt est observée avec l'augmentation de la densité de courant [31].

2.1.2.2. Influence de la température

Dans les bains sans ammoniaque, la température n'a pas d'influence notable sur la teneur du dépôt en W [26]. Cependant, dans les bains ammoniaqués, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la concentration en W dans le dépôt [37]. Cet effet a été justifié par une évaporation plus importante d'ammoniac [30].

2.1.2.3. Influence du pH

Youness-Metzler *et al.* [30] ont étudié l'influence du pH sur la teneur du dépôt en W. Des essais effectués sur différentes concentrations de bains électrolytiques, sans ajout d'ammoniaque, ont permis d'observer que la concentration en W dans les co-dépôts diminue fortement lorsque le pH est supérieur à 8 (figure III-6). Cet effet est attribué à l'instabilité des complexes $[(WO_4)(Cit)(H)]^{4-}$ pour ces valeurs de pH. Selon l'auteur, ces complexes permettraient la formation d'autres complexes $[(Ni)(WO_4)_2(H)_2(Cit)]^{2-}$, qui sont les précurseurs au dépôt de Ni-W.

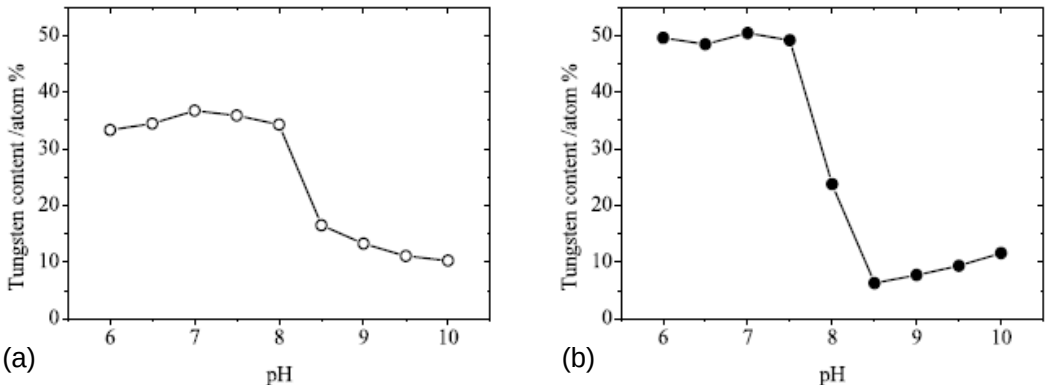


Figure III- 6 - Evolution de la concentration en W dans les dépôts de Ni-W en fonction de la valeur du pH du bain électrolytique, composé de 0.1 M $NiSO_4$, 0.4 M Na_2WO_4, 0.6 M Na_3Cit (a), et 0.05 M $NiSO_4$, 0.4 M Na_2WO_4, 0.6 M Na_3Cit (b) [30]

2.2. Choix des conditions expérimentales

2.2.1. Composition de bain

A partir des informations de la littérature sur les dépôts de Ni-W, nous avons choisi d'utiliser un bain ammoniaqué. Même si l'ajout d'ammoniaque a tendance à diminuer la teneur en W dans le dépôt, il permet de produire des dépôts adhérents, à contraintes internes faibles et sans fissuration excessive.

Ainsi, la composition de bain retenue pour ce travail est :

- Sulfate de nickel heptahydraté: **$NiSO_4$, 7 H_2O** (20 g/L)
- Tungstate de sodium dihydraté: **$NaWO_4$, 2H_2O** (100g/L)
- Acide citrique mono-hydraté: **$C_6H_8O_7$,H_2O** (66g/L)
- Ammoniaque: **NH_4OH** (en quantité suffisante pour ajuster le pH du bain électrolytique à 7,5)

Cette composition est dérivée des travaux de Vaaler et Holt [33].

L'ammoniaque est ajoutée régulièrement dans le bain, en des quantités variables permettant de réguler le pH original du bain. L'efficacité de cet ajout régulier a été démontrée par Boileau [38], lors de travaux antérieurs à l'ONERA visant à stabiliser la vitesse de dépôt de Ni-W avec cette composition de bain (figure III-7).

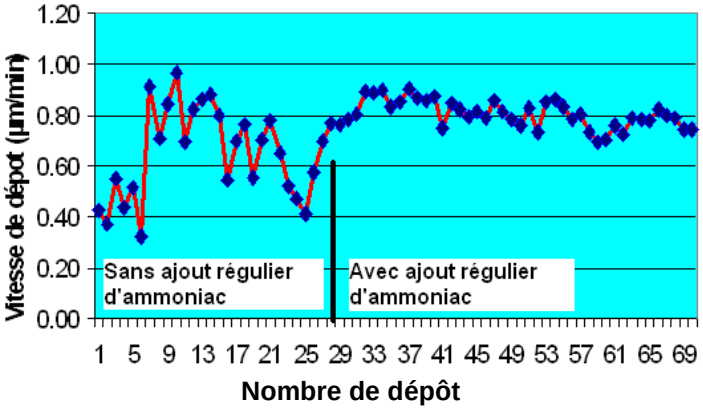


Figure III- 7 - Effet de l'ajout régulier d'ammoniaque sur la vitesse de dépôt d'alliage Ni-W [38]

2.2.2. Densité de courant

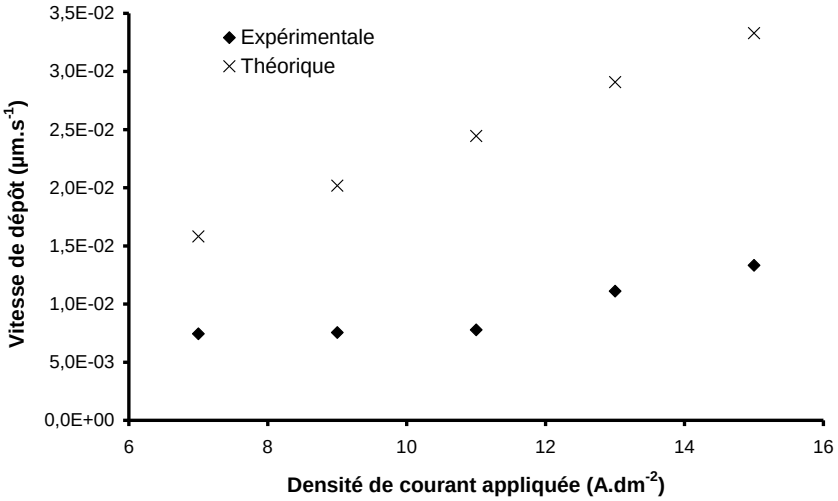
Les travaux antérieurs de Iozzelli [39] effectués à l'ONERA ont permis de connaître l'influence de la densité de courant appliquée sur la composition et sur la vitesse de dépôt.
La figure III-8-a, issue de ces travaux, montre bien l'augmentation de la vitesse de dépôt avec la densité de courant. Cette vitesse mesurée fut ensuite comparée à une vitesse de dépôt théorique calculée à partir de la loi de Faraday :

$$v_{théorique} = \frac{d_c}{F.\left(\frac{2.X_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{6.X_W}{M_W}\right).\left(X_{Ni}.M_{Ni}^{vol} + X_W.M_W^{vol}\right)}$$

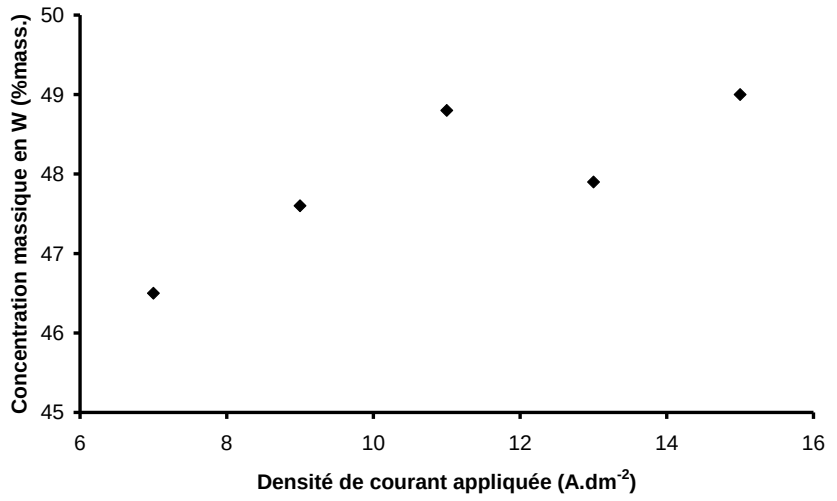
avec :

- d_c , la densité de courant appliquée durant le dépôt électrolytique en A.dm^{-2}.
- F , le nombre de Faraday, égal à 96485 A.s.mol^{-1}.
- X_{Ni} et X_W , respectivement, fractions massiques de Ni et de W.
- M_{Ni} et M_W , respectivement, masses molaires de Ni et de W, en g.mol^{-1}.
- M_{Ni}^{vol} et M_W^{vol} , respectivement, masses volumiques de Ni et de W, en g.dm^{-2}.

Cette comparaison, visible sur la Figure III- 8-a, indique que le rendement de la réaction de dépôt décroît sensiblement sur le domaine exploré et que, par voie de conséquence, la réduction du solvant (l'eau) étant augmentée, les risques de fragilisation du substrat par hydrogénation sont augmentés. Cependant, les matériaux de base utilisés (superalliage base nickel) sont peu sensibles à ce type de fragilisation.
Il est aussi à noter que la concentration en W du dépôt augmente également avec la densité de courant, mais de façon moins accentuée (figure III-8-b).
Dans cette étude, la densité de courant choisie pour effectuer ces dépôts est 15 A.dm^{-2}, car elle permet la formation de dépôt plus riche en W et à croissance plus rapide.



(a)



(b)

Figure III- 8 - Evolution de la vitesse de croissance (a) et de la concentration en W (b) des dépôts de Ni-W obtenus en fonction de la densité de courant appliquée selon [39].

2.2.3. Température

L'étude de la bibliographie a permis de montrer que, dans les bains ammoniaqués, la température n'a pas de réelle influence sur la composition en W du dépôt. Cependant, elle permet d'améliorer le rendement du dépôt.

Ainsi, il a été choisi de réaliser les co-dépôts à une température de 70°C, valeur qui permet d'obtenir des rendements faradiques compris entre 34 et 48% suivant le pH du bain électrolytique. Le rendement faradique est égal à $v_{expérimental} / v_{théorique}$, avec $v_{théorique}$ défini dans la partie IV-2.2.2. De plus, cette température permet de ne pas déstabiliser le bain électrolytique, par une forte évaporation de l'ammoniac.

2.2.4. pH

Une valeur de pH a aussi été déterminée afin d'obtenir des dépôts de Ni-W à la fois adhérents et riches en W.

La valeur du pH est d'autant plus importante à contrôler qu'elle évolue avec l'utilisation du bain. En effet, à 70°C, l'ammoniaque contenue dans le bain a tendance à s'évaporer sous forme de gaz ammoniac, diminuant ainsi la valeur du pH du bain et ce malgré l'effet tampon de cette base. Il est donc nécessaire d'ajuster la valeur du pH, par ajout régulier d'ammoniaque, pour ne pas modifier la stabilité des complexes mis en jeu dans le dépôt de Ni-W, comme le montre la figure III-7.

L'étude de la bibliographie a montré que la concentration en W du dépôt dépend aussi de la valeur du pH, la concentration diminuant fortement à partir d'une valeur de pH supérieure ou égale à 8. Ce comportement a été vérifié expérimentalement au cours de ce travail. Ainsi, la Figure III- 9 indique qu'avec la composition de bain choisie, à 70°C et sous une densité de courant de 15A.dm^{-2}, la teneur en W du dépôt varie suivant la valeur pH. Cette teneur a, comme dans les travaux de Younes-Metzler *et al.* [30] (figure III-6), tendance à diminuer rapidement au-delà d'une valeur de pH=8.

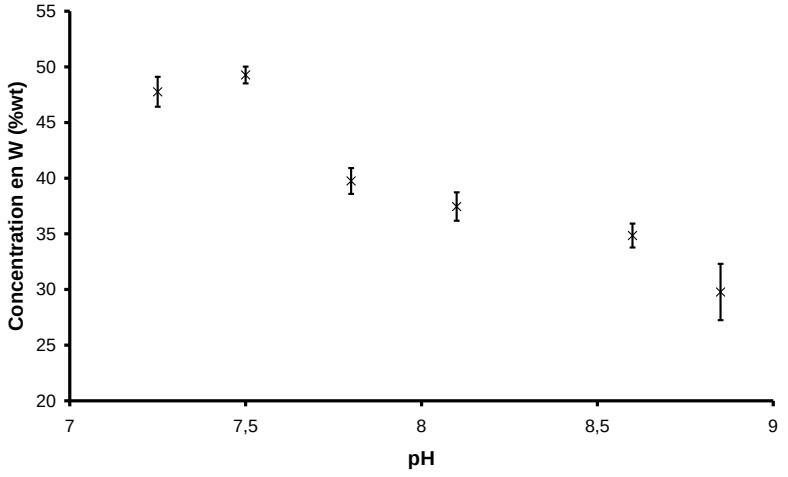


Figure III- 9 - Evolution de la concentration massique en W dans le dépôt en fonction du pH du bain électrolytique. Les autres paramètres sont fixés (T=70°C, $d_{courant}$=15A.dm-2)

2.3. Dépôts de Ni-W obtenus

Une étude bibliographique couplée à des travaux expérimentaux ont permis de déterminer une composition de bain électrolytique, ainsi qu'un ensemble de paramètres permettant d'effectuer des co-dépôts de Ni-W, à la fois adhérents et riches en W.

2.3.1. Récapitulatif : composition du bain et paramètres expérimentaux

Pour récapituler, la composition du bain électrolytique est telle que exposée en III.2.2.1. Les paramètres expérimentaux associés à ce bain sont détaillés dans le tableau III-2.

Tableau III- 2- Paramètres expérimentaux appliqués lors du co-dépôt de Ni-W

Densité de courant	15 A.dm^{-2}
Température	70°C
pH	7,5

Compte tenu de la température du bain, la valeur du pH du bain doit être ajustée par ajouts d'ammoniaque successifs.

2.3.2. Morphologie, microstructure et composition chimique

Avec les paramètres expérimentaux décrits plus haut et la solution électrolytique telle que donnée en III.2.2.1, les dépôts suivants ont été obtenus.

Tout d'abord, la morphologie externe du dépôt a été observée. La figure III-10 présente des micrographies du dépôt du dépôt de nickel tungstène.

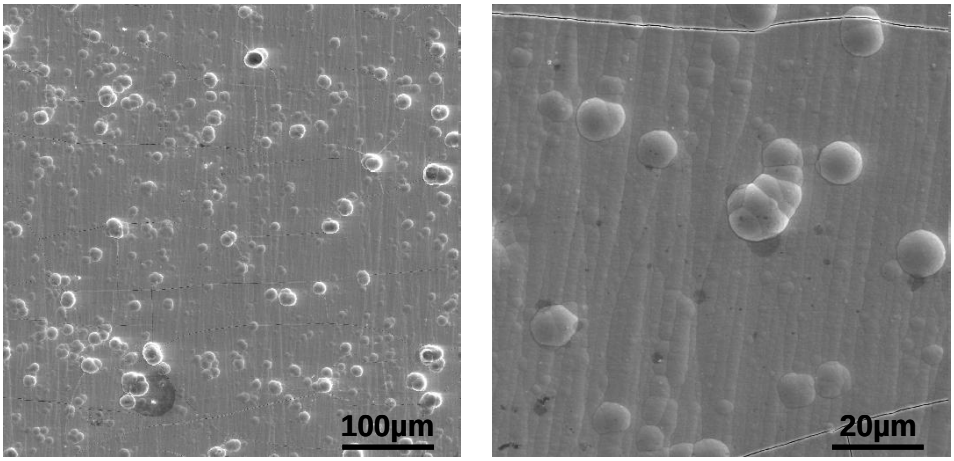


Figure III- 10- Micrographies externes du co-dépôt de Ni-W (MEB SE)

Le dépôt de Ni-W élaboré présente une densité de fissures relativement importante. Ces fissures sont causées par des contraintes de traction, appliquées au revêtement lors de sa croissance. Cependant, ces fissures ne nuisent pas à l'adhérence du dépôt. A plus fort grandissement, on observe également l'aspect globuleux du dépôt lié aux cônes de croissance.

La morphologie du dépôt observée dans ce travail est en accord avec celle obtenue par Zhu *et al.* [36]. La Figure III- 11 en est extraite, et présente une morphologie typique d'un dépôt de Ni-W contenant 22 % at. de W.

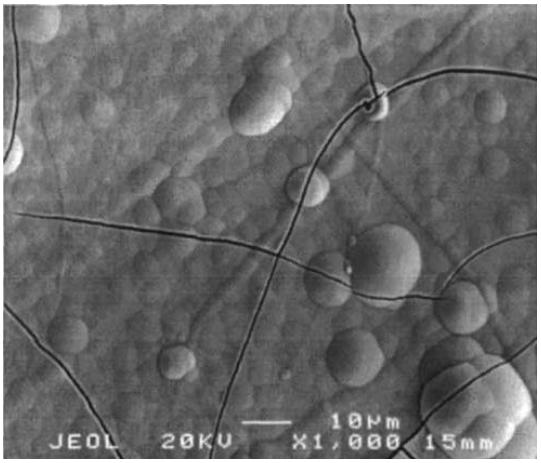


Figure III- 11 - Morphologie d'un dépôt de Ni-W contenant 22%at. de W (mode électrons secondaires) d'après Zhu et al. [36]

Ensuite, la microstructure et la morphologie en coupe du dépôt ont été étudiées. La figure III-12 présente une micrographie d'une coupe polie d'un dépôt de NiW.

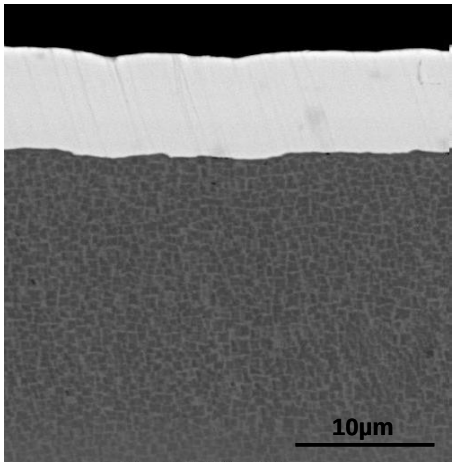


Figure III- 12 - Micrographie en coupe transverse du dépôt de Ni-W (MEB-BSE)

L'épaisseur moyenne du dépôt est de 7µm. Il semble monophasé (pas de contraste chimique apparent en BSE), et homogène. Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur le système « superalliage / dépôt Ni-W » (figure III-13) pour déterminer précisément la cristallographie du dépôt.

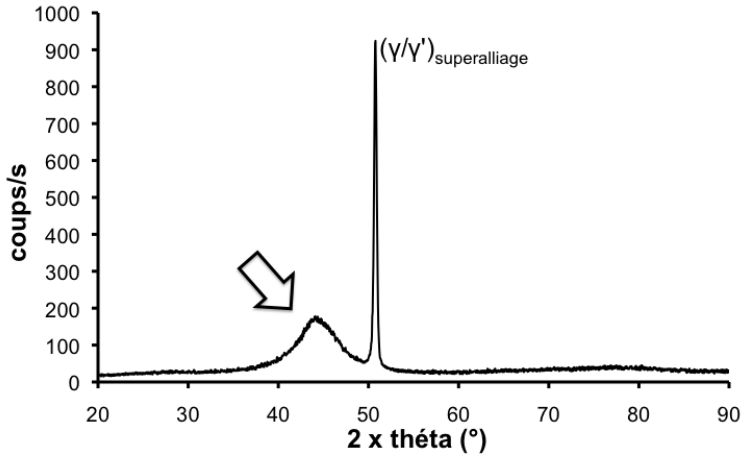


Figure III- 13 - Spectre de diffraction des rayons X sur le système « superalliage / dépôt Ni-W »

La figure III-13 présente un pic net de diffraction caractéristique de la diffraction conjointe des phases γ et γ' du superalliage monocristallin. Elle présente également un pic large, marqué par la flèche blanche, caractéristique d'une structure amorphe ou partiellement cristallisée.

Des analyses EDS effectuées en coupe transverse ont montré que les dépôts de Ni-W élaborés contenaient entre 20 % at. et 25 % at. de W. Nos analyses sont en accord avec les travaux antérieurs de Zhu *et al.* [36], illustrés dans la Figure III- 5, et qui avaient montré qu'à ces compositions, les dépôts de Ni-W sont amorphes.

3. Caractérisation des systèmes avec barrières de diffusion après aluminisation : influence du traitement thermique après co-dépôt de Ni-W

Après avoir développé un procédé de dépôt de Ni-W, l'influence de la deuxième étape du procédé d'élaboration, le traitement thermique à 1100°C, a été étudiée. Ce traitement thermique, effectué sur le système « superalliage / co-dépôt de Ni-W », doit permettre de former, compte tenu de la composition du co-dépôt, une zone externe biphasée contenant des précipités de phase α-W dans une matrice γ-Ni.

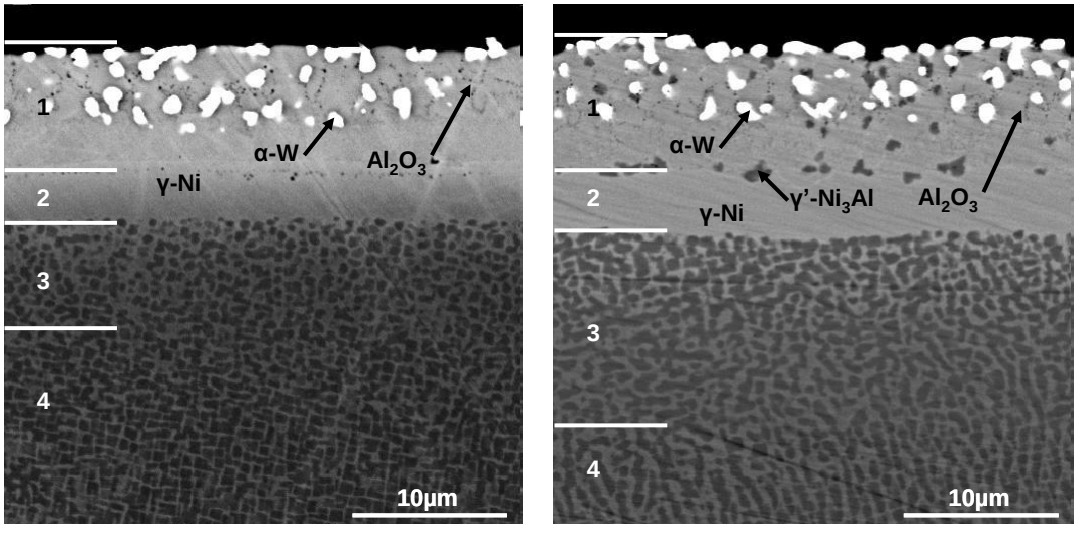
Tout d'abord, les prévisions faites à partir du diagramme de phase binaire Ni-W seront vérifiées expérimentalement. De plus, l'influence de la durée du traitement thermique après co-dépôt sur la microstructure en surface des systèmes « superalliage / co-dépôt de Ni-W » recuits sera étudiée. Ensuite, les microstructures des systèmes après aluminisation seront caractérisées. L'influence de la durée du traitement thermique effectué avant aluminisation sur la microstructure des systèmes obtenus après aluminisation sera aussi étudiée.
Enfin, les microstructures, après aluminisation, des systèmes avec barrière de diffusion ayant subi un traitement thermique intermédiaire seront comparées avec celles de système avec barrière de diffusion sans traitement thermique intermédiaire et de système sans barrière de diffusion.

3.1. Influence de la durée de traitement thermique après co-dépôt de Ni-W

L'influence de la durée du traitement thermique à 1100°C après co-dépôt de Ni-W a été étudiée. Pour cela, des traitements thermiques de 2h et de 16h ont été effectués. Les systèmes « superalliage / co-dépôt de Ni-W » obtenus après traitement thermique ont ainsi été caractérisés.

3.1.1. Systèmes après traitement thermique

La Figure III- 14 présente les microstructures des systèmes « MCNG / Ni-W » traités thermiquement 2h (a) et 16h (b) à 1100°C.



(a) (b)

Figure III- 14 - Micrographies des systèmes « MCNG / Ni-W » traités thermiquement 2h (a) et 16h (b) à 1100°C (MEB-BSE

Les deux systèmes traités 2h et 16h à 1100°C présentent 4 couches distinctes. Premièrement, dans les deux cas, une zone, épaisse d'environ 7µm, peut être distinguée à l'extérieur du système. Cette zone correspond à l'ancien dépôt de Ni-W. Comme on pouvait le prévoir d'après le diagramme de phase binaire Ni-W, des précipités de phase α-W se sont développés. Leur composition est détaillée dans les tableaux III-3 et III-4. Cependant les deux systèmes ne présentent pas la même microstructure dans cette zone externe. Le système traité 2h à 1100°C présente des précipités α-W dans une matrice de γ-Ni, tandis que le système traité 16h à 1100°C présente des précipités γ'-Ni_3Al, en plus des précipités α-W, dans une matrice de γ-Ni. Cette formation de phase γ' est vraisemblablement due à un enrichissement plus important du dépôt de Ni-W en Al provenant du superalliage, causé par l'interdiffusion entre ces deux couches. Dans ce système, des oxydes d'aluminium sont également visibles. Lors du co-dépôt de Ni-W, une faible quantité d'électrolyte aurait pu être emprisonné entre les cônes de croissance du dépôt. L'oxygène dissout dans l'électrolytique formerait l'alumine, par la diffusion de l'aluminium du superalliage vers le co-dépôt.

En dessous de cette première zone se situe une seconde zone monophasée, composée d'une phase γ-Ni, dont la composition est également détaillée dans les tableaux III-3 et III-4. Cette ancienne zone du superalliage est dépourvue de phases γ'-Ni_3Al. La formation de cette zone semble également due à l'interdiffusion entre le superalliage et le dépôt de Ni-W.

L'interdiffusion est aussi à l'origine de la troisième zone, qui est plus épaisse après 16h de traitement thermique. Dans cette couche, le superalliage est déstabilisé et présente des précipités γ'-Ni_3Al de forme sphérique, au lieu de cuboïdes.

Finalement, la dernière zone est le superalliage « sain ».

Tableau III- 3 - Compositions chimiques des différentes phases rencontrées dans les systèmes « MCNG / Ni-W » traités 2h à 1100°C mesurées par EDS

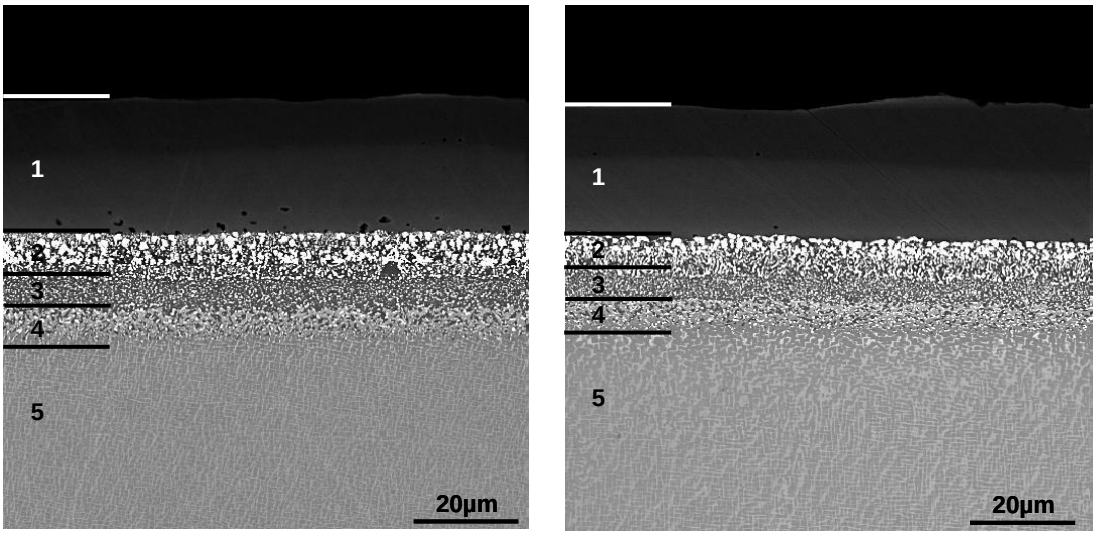
(% at.)		Ni	Al	Cr	W	Mo	Ti	Ta	Re	Ru
Zone 1	*α-W*	13,0	4,7	0,2	74,6	0,3	0	2,9	4,3	0
	γ-Ni	76,5	6,5	1,1	12,3	0,4	0,1	1,1	0,6	0,7
Zone 2	*γ-Ni*	77,0	6,8	2,5	7,8	0,6	0,1	2,5	1,5	1,6

Tableau III- 4 - Compositions chimiques des différentes phases rencontrées dans les systèmes « MCNG / Ni-W » traités 16h à 1100°C mesurées par EDS

(% at.)		Ni	Al	Cr	W	Mo	Ti	Ta	Re	Ru
Zone 1	*α-W*	11,6	6,4	0,4	76,3	0,4	0	2,0	2,9	0
	γ-Ni	74,7	6,6	0,6	13,1	0,6	0,1	2,1	0,9	1,3
	γ'-Ni_3Al	71,0	12,6	0,5	12,5	0,4	0,4	1,5	0	1,1
Zone 2	*γ-Ni*	75,2	6,3	1,1	11,9	0,6	0,1	2,0	1,2	1,5

3.1.2. Systèmes après aluminisation phase vapeur

Après avoir caractérisé les systèmes « MCNG / Ni-W » après 2h et 16h à 1100°C, l'influence de la durée de ce traitement thermique a été étudiée sur les microstructures des systèmes obtenus après aluminisation.



(a) (b)

Figure III- 15 - Microstructures des systèmes avec barrière de diffusion traitée thermiquement 2h (a) ou 16 (b) (MEB-BSE)

Les deux systèmes sont semblables et présentent 5 couches distinctes. Premièrement, la couche externe est un revêtement protecteur en aluminiure de nickel simple. Sa composition en Al varie de 52%at., en surface, à 39%at., à l'interface avec la barrière de diffusion. Les épaisseurs des revêtements obtenus sont semblables et en moyenne de 25µm.

La barrière de diffusion est la seconde couche de ces systèmes. Elle est composée de précipités de phase α-W dans une matrice β-NiAl identique au revêtement supérieur. Des oxydes d'aluminium sont également visibles dans cette zone, comme lors de la caractérisation des systèmes « MCNG / Ni-W » traités thermiquement. Dans ces barrières de diffusion, il est possible de distinguer différentes tailles de précipités. En effet, de fins précipités côtoient d'autres de plus grande taille. Les plus grands précipités ont des tailles en accord avec celle des précipités formés lors du traitement thermique précédant l'aluminisation. Les plus fins ont donc dû être formés lors de l'aluminisation, et lors de la transformation de phases γ-Ni ➔ β-NiAl.

La troisième couche de ces systèmes est située sous la barrière de diffusion. Elle est constituée de précipités fins, inférieurs au micromètre, enrichis en W, Cr, Mo et Re dans une matrice β-NiAl. Cette zone est caractéristique des zones d'interdifusion observées habituellement entre les superalliages et leur revêtement protecteur. La précipitation est provoquée par les différences de solubilité de ces éléments entre les phases γ-Ni, γ'-Ni_3Al et β-NiAl [40]. Cette zone est légèrement plus profonde dans le cas d'un traitement thermique de 2h à 1100°C.

La quatrième couche de ces systèmes est une zone intermédiaire entre les couches supérieures à matrice β-NiAl et le superalliage. Elle est composée de phases β-NiAl, et de précipités enrichis en W, Cr, Mo et Re dans une matrice γ'-Ni_3Al.

Enfin la dernière couche de ces systèmes est le superalliage. Il est à noter que, dans le système traité thermiquement 2h à 1100°C, le superalliage présente une microstructure non modifiée dès l'interface avec la zone d'interdifusion. Dans le système traité thermiquement 16h à 1100°C, le superalliage présente une microstructure déformée sur une profondeur de quelques micromètres. Plus précisément, on y observe la coalescence des précipités de γ'-Ni_3Al.

3.2. Caractérisation du système sans traitement thermique

Afin de connaître l'influence du traitement thermique sur la microstructure des systèmes après aluminisation, un système sans traitement thermique, c'est-à-dire un système obtenu après une aluminisation directe sur un ensemble « MCNG / dépôt amorphe de Ni-W », a été élaboré.

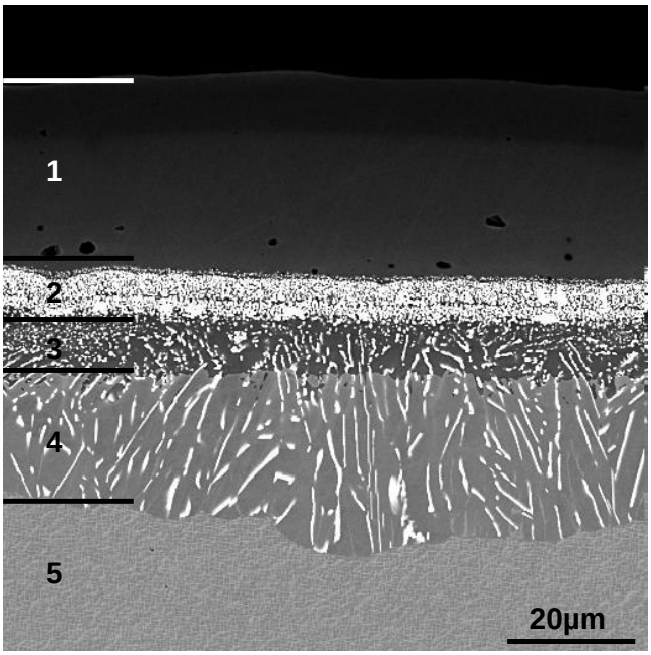


Figure III- 16 - Microstructure du système avec barrière de diffusion sans traitement thermique intermédiaire (MEB-BSE)

Ce système est composé également de 5 couches. Premièrement, le revêtement protecteur (β-NiAl) a une épaisseur d'environ 30µm. La concentration chimique en Al varie de 52%at. en surface à 38%at. à l'interface avec la barrière de diffusion.

La barrière de diffusion est la seconde couche de ce système. Les précipités de cette couche sont globalement plus fins que dans les cas précédents avec traitement thermique intermédiaire. Cependant, on peut également y observer différentes tailles de précipités.

La troisième couche de ce système est biphasée. Elle présente des précipités riches en W, Cr, Mo et Re dans une matrice β-NiAl. Cette zone est équivalente à celles observées dans les systèmes avec traitement thermique intermédiaire, à l'exception de la formation de certains précipités en forme de plaquettes.

Ces précipités se prolongent dans la couche 4. Cette couche est triphasée. Elle présente des précipités en forme d'aiguille, équivalent à ceux observés dans la couche 3, et des précipités γ-Ni dans une matrice γ'-Ni_3Al. Cette couche est une Zone de Réaction

Secondaire, ou SRZ. Ce type de zone se forme habituellement en dessous d'une première zone d'interdiffusion, entre un revêtement d'aluminiure de nickel et un superalliage riche en Re, comme le MCNG. Dans ce système, la profondeur de ces SRZ est de 25µm.

En dessous de ces SRZ, la dernière couche est le superalliage. Celui-ci présente une microstructure intacte dès son interface avec les SRZ.

3.3. Comparaison avec le système sans barrière de diffusion

Afin d'observer les changements microstructuraux dus à l'ajout de la barrière de diffusion, le système « MCNG / β-NiAl », système de référence, a été caractérisé (figure III-17).

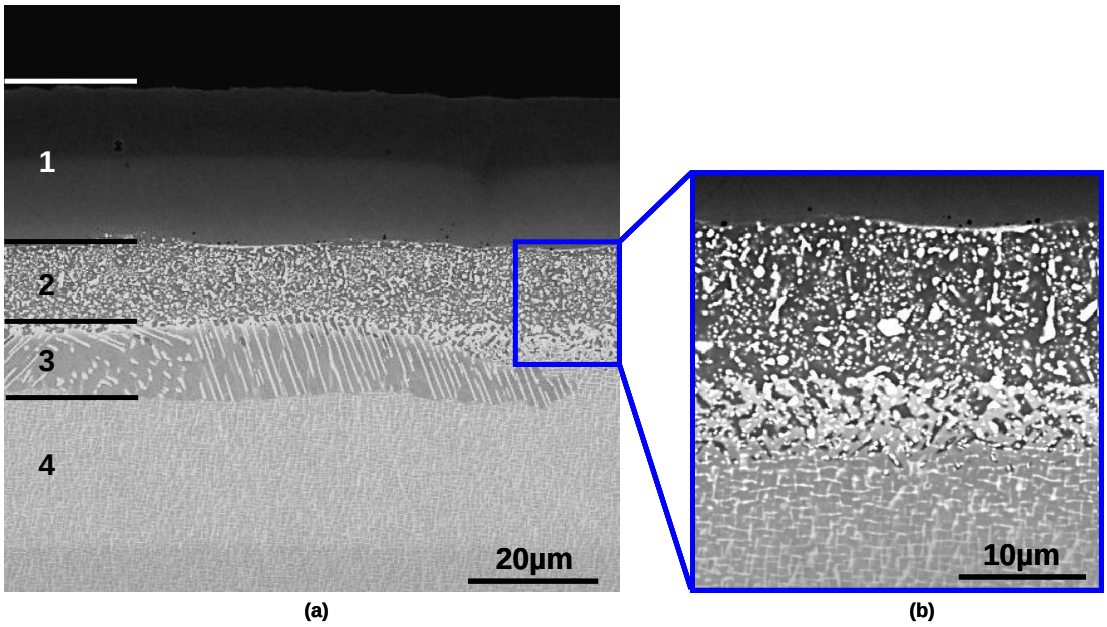


Figure III- 17 - Microstructure du système sans barrière de diffusion (MEB-BSE)

Ce système présente 4 zones distinctes. Premièrement, la zone externe est toujours le revêtement protecteur β-NiAl. Cette zone a une épaisseur moyenne de 24µm. Sa concentration chimique en Al varie de 52%at. en surface à 39%at. à l'interface avec la zone 2.

La seconde zone de ce système est la zone primaire d'interdiffusion. Cette zone présente de fins précipités riches en éléments réfractaires dans une matrice β-NiAl.

Ensuite, une zone de réaction secondaire est formée. Cette couche est structurellement identique à celle rencontrée dans le système avec barrière de diffusion sans traitement thermique intermédiaire. Elle est cependant plus fine (10µm en moyenne). De plus, elle ne se forme pas sur l'intégralité du système. La figure III-17-b montre la microstructure d'une zone sans SRZ. Dans ces zones, on observe une couche triphasée, présentant des précipités d'éléments réfractaires et des phases β-NiAl dans une matrice γ'-Ni_3Al.
Enfin, on peut observer que le superalliage est structurellement modifié sur une profondeur plus importante dans les zones avec formation de SRZ.

3.4. Synthèse de la caractérisation des différents systèmes élaborés, sans et avec barrière de diffusion

La Figure III- 18 permet de confronter les microstructures développées par les différents systèmes élaborés dans cette partie, à différents stades de leurs procédés d'élaboration.

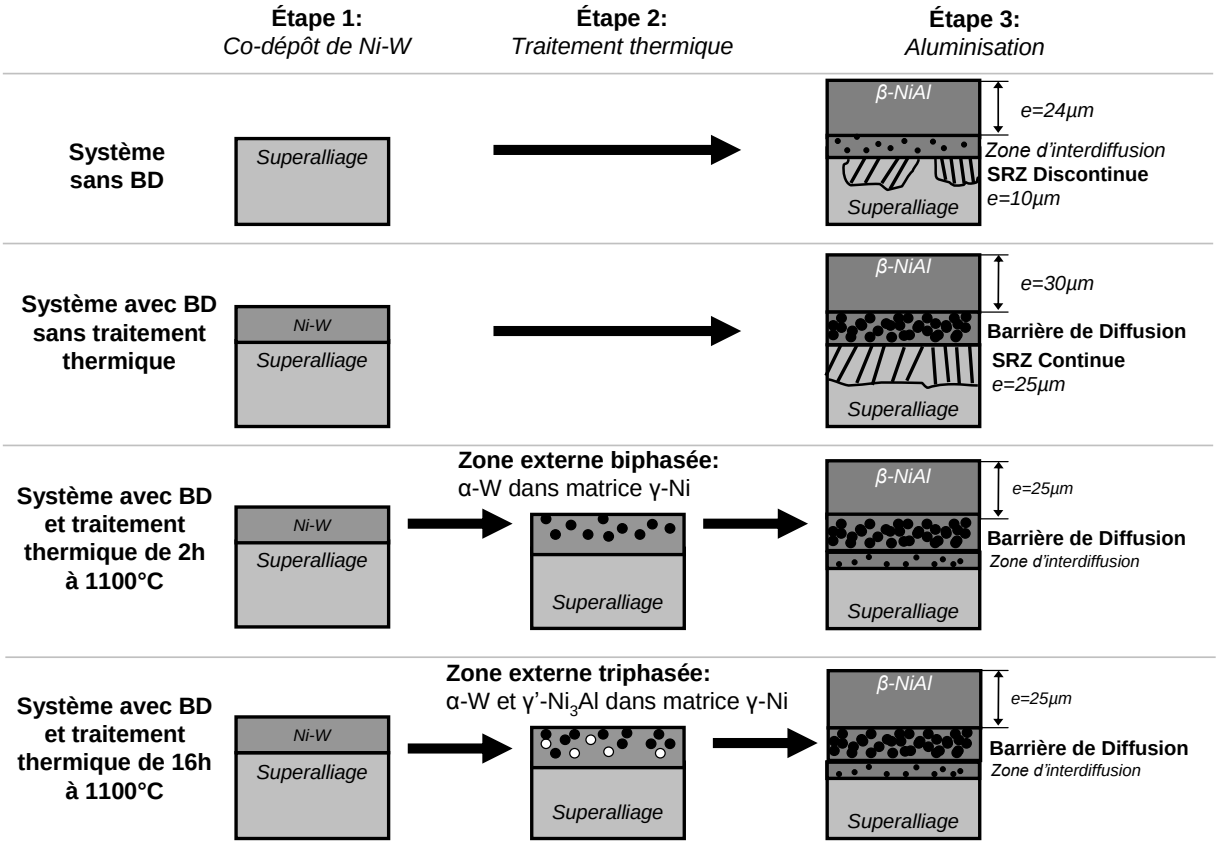


Figure III- 18 – Représentation schématique des microstructures développées par les différents systèmes élaborés, sans et avec BD, à différents stades de leurs procédés d'élaboration.

Pour chaque système avec BD, une couche dense contenant des précipités α-W a bien été formée après l'étape d'aluminisation. Cependant, cette couche n'a pas le même effet sur l'interdiffusion dans ces trois systèmes. Sans traitement thermique intermédiaire, le système complet, formé après aluminisation, présente une formation de SRZ et plus profonde que celle du système sans BD. Avec traitement thermique intermédiaire, aucune SRZ n'est formée.

4. Oxydation isotherme

Dans la partie précédente, la caractérisation des systèmes en fin d'élaboration a permis de mettre en avant le premier indicateur de l'efficacité des barrières de diffusion, la réduction de la formation des SRZ, en fonction du procédé d'élaboration. Des essais d'oxydation isotherme à 1100°C ont été menés afin de connaître l'efficacité de ces BD sur l'interdiffusion et d'évaluer leur influence sur le comportement en oxydation du système complet.

Les essais d'oxydation de cette partie ont principalement pour but de déterminer le système avec barrière de diffusion le plus efficace pour limiter l'interdiffusion. En effet, le comportement en oxydation du revêtement NiAl seul est fortement dégradé par la ségrégation de soufre [41]. Ainsi, la moindre pollution en soufre apportée par le dépôt de Ni-W masquerait une éventuelle influence de la barrière de diffusion. Dans le prochain chapitre, la barrière de diffusion sélectionnée sera utilisée avec un revêtement en aluminiure de nickel modifié au Pt. Ce système subira des traitements d'oxydation cyclique de longues durées.

4.1. Cinétiques d'oxydation à court terme

Tout d'abord, l'influence de l'ajout d'une barrière de diffusion sur le comportement en oxydation à court terme du système complet a été étudiée par des analyses thermogravimétriques.

Ces analyses ont été menées sur les 4 types de systèmes élaborés :

- sans BD
- avec BD sans traitement thermique intermédiaire
- avec BD avec traitement thermique de 2h à 1100°C avant aluminisation
- avec BD avec traitement thermique de 16h à 1100°C avant aluminisation

De plus, l'influence de deux états de surface a été analysée :

- état de surface brut d'aluminisation (légèrement oxydé en fin d'aluminisation)
- état de surface sablé, comme décrit dans la partie II.1.2.2.

Les cinétiques d'oxydation ainsi obtenues sont représentées sur les figures III-19 et III-20, respectivement pour les états de surface brut d'aluminisation et sablés. De ces cinétiques, des coefficients paraboliques d'oxydation ont été déterminés par ajustement à une loi parabolique complète [42]. Ces coefficients sont détaillés dans le tableau III-5.

Les cinétiques d'oxydation des systèmes avec un état de surface brut d'aluminisation présentent deux régimes distincts d'oxydation : un régime transitoire et un régime stationnaire.
Le régime transitoire est marqué par une prise de masse rapide, qui correspond, dans nos conditions, à la formation de θ-Al_2O_3. Les coefficients paraboliques d'oxydation calculés pour ce régime d'oxydation sont du même ordre de grandeur et varient de $9{,}5.10^{-6} mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ pour le système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C à $2{,}3.10^{-5} mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ pour le système sans BD. Ce régime d'oxydation a lieu durant une durée relativement courte. En effet, elle varie d'environ 2h pour le système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C avant aluminisation à environ 8h pour le système avec BD sans traitement thermique. La

durée de ce régime transitoire est de 4h pour les systèmes sans BD et avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C avant aluminisation.
Le régime stationnaire d'oxydation est marqué par une prise de masse lente, qui correspond à la formation d'une couche d'α-Al_2O_3. Les coefficients paraboliques d'oxydation calculés dans ce cas sont plus faibles que les coefficients mesurés par Brumm et Grabke [43] sur NiAl massif, et Cadoret *et al.* [44] sur monocristaux de NiAl orientés (100). Cependant, des coefficients paraboliques d'oxydation mesurés, après une pre-oxydation à 900°C afin de former une couche d'environ 500nm d'θ-Al_2O_3, par Cadoret *et al.* [44] sont en accord avec nos résultats. Ce constat pourrait impliquer l'existence d'une pre-oxydation à la sortie de l'étape d'aluminisation, qui modifierait le comportement en oxydation par rapport à des échantillons préalablement sablés ou polis.
Après 50h d'oxydation à 1100°C, la principale différence observée entre ces cinétiques est la prise de masse environ deux fois plus faible du système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C. Cette différence finale provient essentiellement de la durée de régime transitoire de ce système.

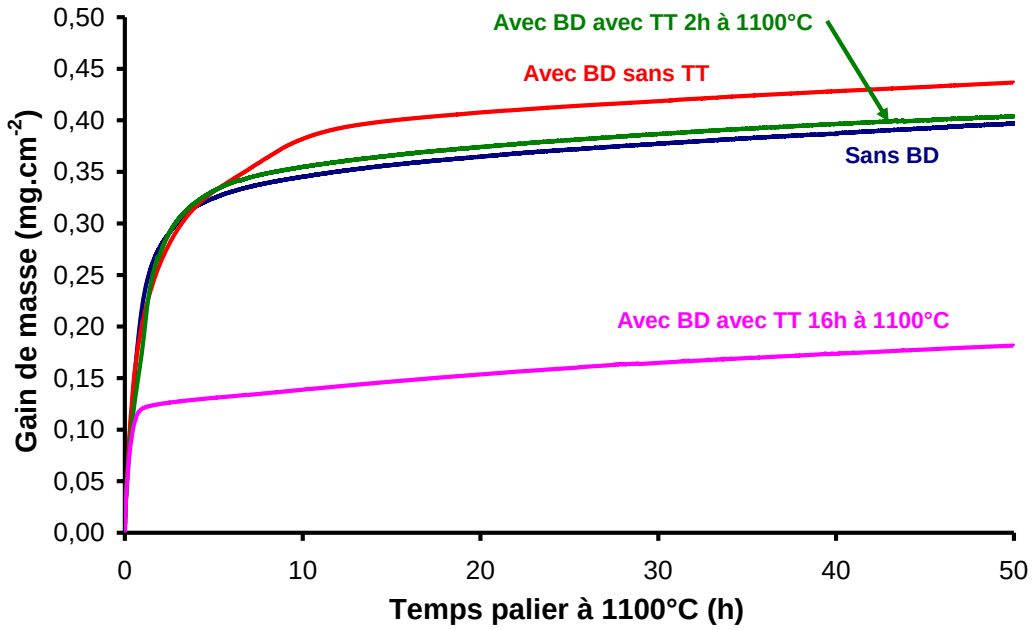


Figure III- 19 - Cinétiques d'oxydation obtenues sur les systèmes avec état de surface brut d'aluminisation

Les cinétiques obtenues sur état de surface sablé sont différentes des précédentes. Elles présentent un régime transitoire d'oxydation moins marqué, ce qui est en accord avec d'autres études qui ont montré qu'un sablage de la couche de liaison avant oxydation conduisait à une formation préférentielle d'α-Al_2O_3 très rapide à 1100°C [45, 46]. La formation rapide d'une couche continue d'alumine α impose une croissante lente de l'ensemble de la couche d'oxyde.

Les coefficients paraboliques d'oxydation calculés sur le régime stationnaire sont, par contre, supérieurs à ceux des systèmes avec un état de surface brut d'aluminisation. Les valeurs obtenues sont très proches de celle obtenue par Brumm et Grabke [43] sur NiAl massif, et Cadoret *et al.* [44] sur monocristaux de NiAl orientés (100).
Finalement, la réduction des prises de masse durant les régimes transitoires d'oxydation due au sablage entraîne la baisse des gains de masse globaux après 50h d'oxydation, à une

exception près. Comme le système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C présentait un régime transitoire de courte durée lors de l'oxydation sur état de surface brut d'aluminisation, et compte tenu de l'effet du sablage sur le coefficient parabolique d'oxydation du régime stationnaire, ce système présente un gain de masse global supérieur dans le cas d'une oxydation sur état de surface sablé. Cette comparaison de gains de masse après 50h d'oxydation est possible, car les gains de masse obtenus durant la montée en température à 1100°C sont négligeables devant ceux mesurés après 50h d'oxydation.

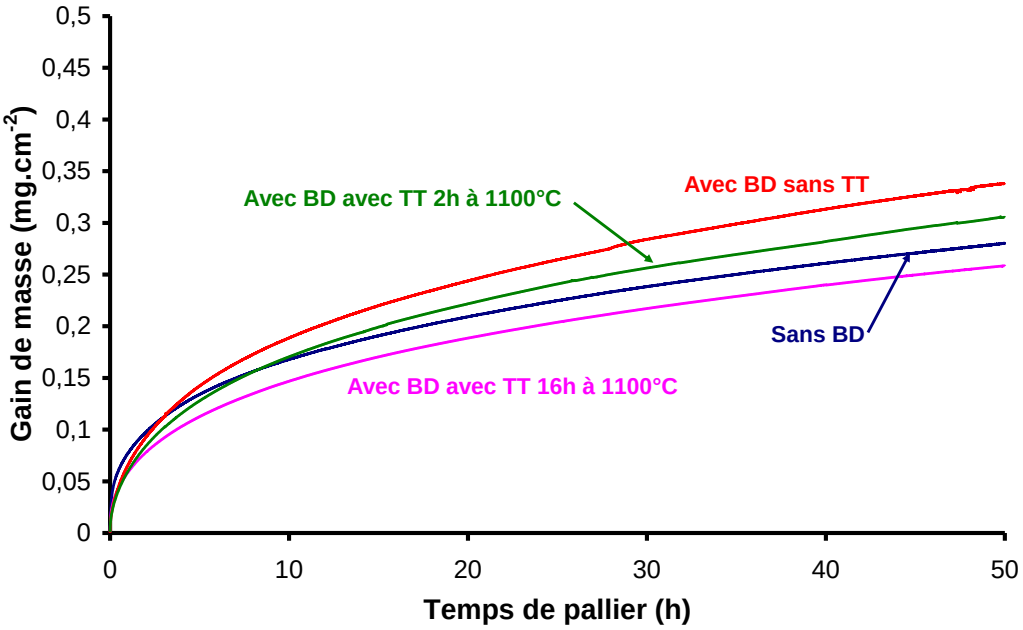


Figure III- 20 - Cinétiques d'oxydation obtenues sur les systèmes avec état de surface brut d'aluminisation

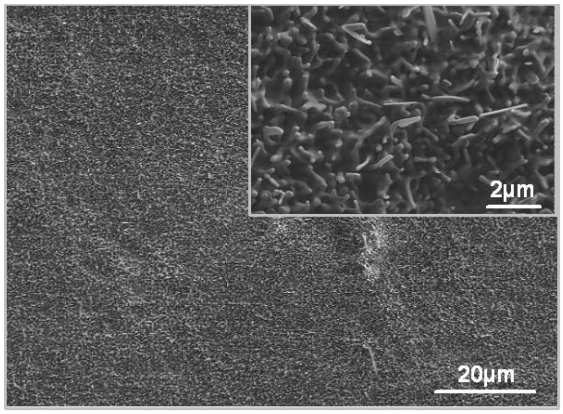
Tableau III- 5 - Récapitulatif des coefficients paraboliques d'oxydation calculés, en fonction de la nature et de l'état de surface du système oxydé

k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Régime transitoire	Régime stationnaire
Etat de surface brut d'aluminisation		
Sans BD	$2,3.10^{-5}$	$3,5.10^{-8}$
Avec BD sans traitement thermique	$1,9.10^{-5}$	$2,6.10^{-8}$
Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C	$1,1.10^{-5}$	$2,5.10^{-8}$
Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C	$0,9.10^{-5}$	$2,9.10^{-8}$
Etat de surface sablé		
Sans BD	$8,9.10^{-7}$	$1,5.10^{-7}$
Avec BD sans traitement thermique	$11,0.10^{-7}$	$2,6.10^{-7}$
Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C	$8,9.10^{-7}$	$2,1.10^{-7}$
Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C	$6,4.10^{-7}$	$1,3.10^{-7}$

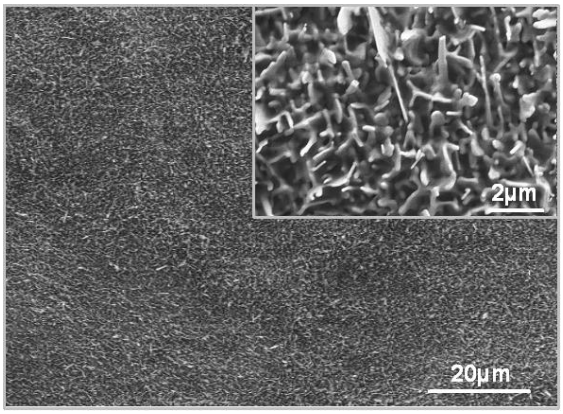
4.2. Morphologies des couches d'oxyde formées

Afin de connaître plus précisément la nature des couches d'oxyde formées pendant les 50h à 1100°C, l'étude a été complétée par l'observation de la couche d'oxyde en microscopie électronique et par des analyses de diffraction des rayons X.

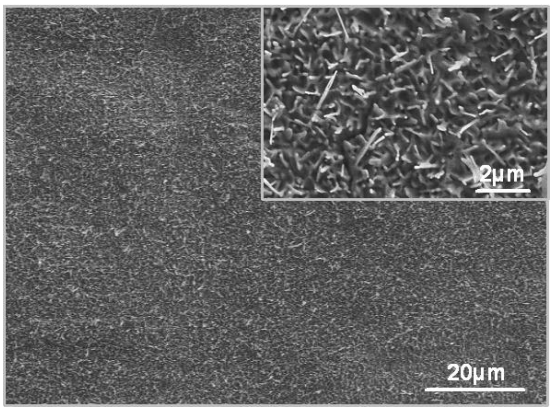
Les figures III-21 et III-22 présentent les couches d'oxydes formées après 50h d'oxydation sur des systèmes avec état de surface brut d'aluminisation et état de surface sablé.



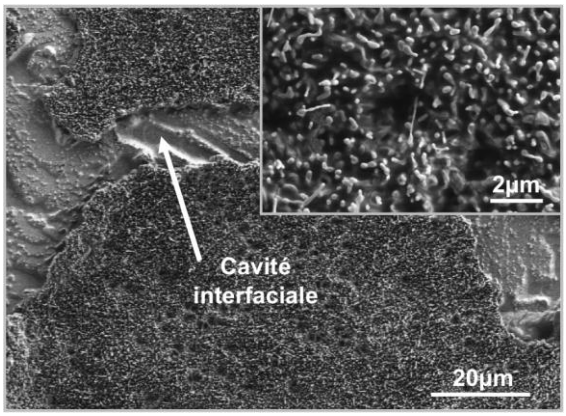
Sans barrière de diffusion



Avec BD sans traitement thermique



Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C



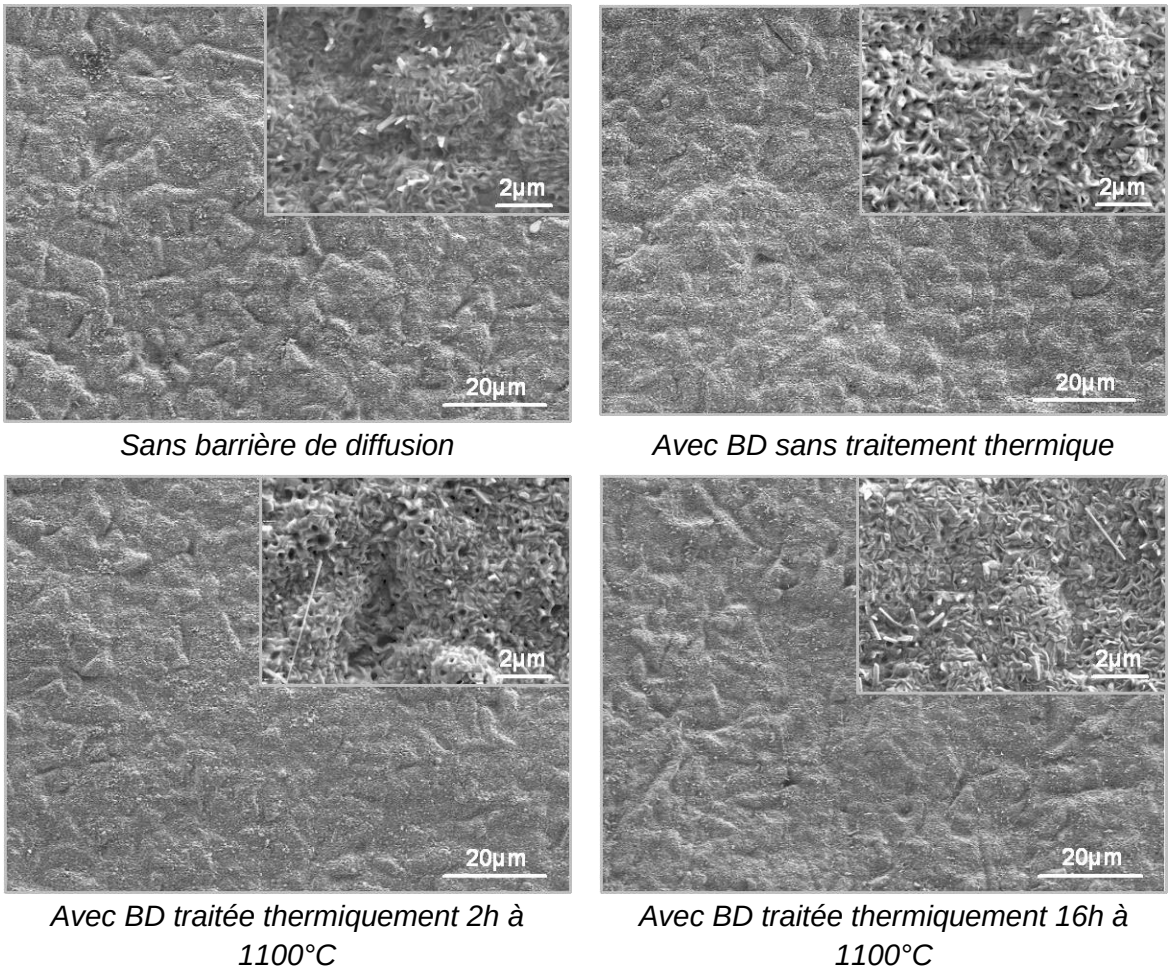
Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C

Figure III- 21 – Morphologies des couches d'oxyde formées après 50h d'oxydation à 1100°C sur les systèmes avec état de surface brut d'aluminisation

Les systèmes sans BD, avec BD sans traitement thermique et avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C, avec état de surface brut d'aluminisation, présentent des morphologies de couches d'oxyde semblables. Sur les images à fort grandissement de la Figure III- 21, ces trois systèmes présentent, en surface, une couche d'oxyde d'une morphologie « en aiguilles », souvent associée à la croissance cationique de l'oxyde de transition θ-Al_2O_3.

Toujours dans le cas d'un état de surface brut d'aluminisation, le système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C présente un écaillage important de la couche d'oxyde. Cet écaillage semble s'être produit lors du refroidissement en fin de palier à haute température, car le métal présent au niveau de ces zones écaillées ne présente aucun signe de re-oxydation. Cet écaillage a donc été causé par les contraintes générées dans la couche d'oxyde lors du refroidissement. Cependant, il a du être favorisé par la présence de

nombreuses cavités sous la couche d'oxyde, qui réduisent les contacts à l'interface métal / oxyde. Ces cavités sont indiquées sur la Figure III- 21. L'écaillage a aussi du être favorisé par une fissuration importante de la couche d'oxyde lors de la transformation θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3. En effet, la cinétique d'oxydation de ce système mesurée par ATG présente un régime transitoire court, et donc une transition vers la formation d'α-Al_2O_3 précoce et brutale. Plusieurs études [44, 47] ont déjà relevé que ce type de transition précoce avait tendance à dégrader l'adhérence de la couche d'oxyde. L'observation à plus fort grandissement de la couche d'oxyde restée adhérente sur le système montre que celle-ci présente moins d'oxyde de morphologie aciculaire et donc certainement moins d'alumine de transition.



Sans barrière de diffusion | *Avec BD sans traitement thermique*

Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C | *Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C*

Figure III- 22 – Morphologies des couches d'oxyde formées après 50h d'oxydation à 1100°C sur les systèmes avec état de surface sablé

Après oxydation sur état de surface sablé, les 4 systèmes présentent des couches d'oxyde de même morphologie, présentant apparemment peu d'oxyde transitoire en surface. Cette morphologie correspond à une couche d'alumine stable α-Al_2O_3. Cette observation est cohérente avec les cinétiques d'oxydation des différents systèmes. Le sablage des échantillons a pour effet de réduire le régime transitoire d'oxydation, ainsi il semble cohérent de retrouver moins d'oxyde de transition en surface après 50h d'oxydation sur les échantillons sablés. Cette quantité plus importante d'oxyde de transition dans les systèmes oxydés avec un état de surface brut d'aluminisation est confirmée par des analyses DRX (Figure III- 23). Sur la figure III-23, de l'oxyde de titane est détecté, mais cet oxyde n'a pas pu être observé en microscopie électronique.

Sur les micrographies de faible grandissement de la Figure III- 22, on peut observer des rugosités de surface supérieures à celles des systèmes avec état de surface brut d'aluminisation. Le sablage préalable des échantillons peut donc avoir pour effet de créer une rugosité initiale. A long terme, cette rugosité pourrait dégrader l'adhérence de la couche d'oxyde, car d'importantes contraintes de décohésion s'appliqueront dans les zones convexes lors du refroidissement. Cependant, après 50h d'oxydation, cette rugosité ne dégrade pas l'adhérence de la couche d'oxyde, l'écaillage de la couche d'oxyde du système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C étant même réduit.

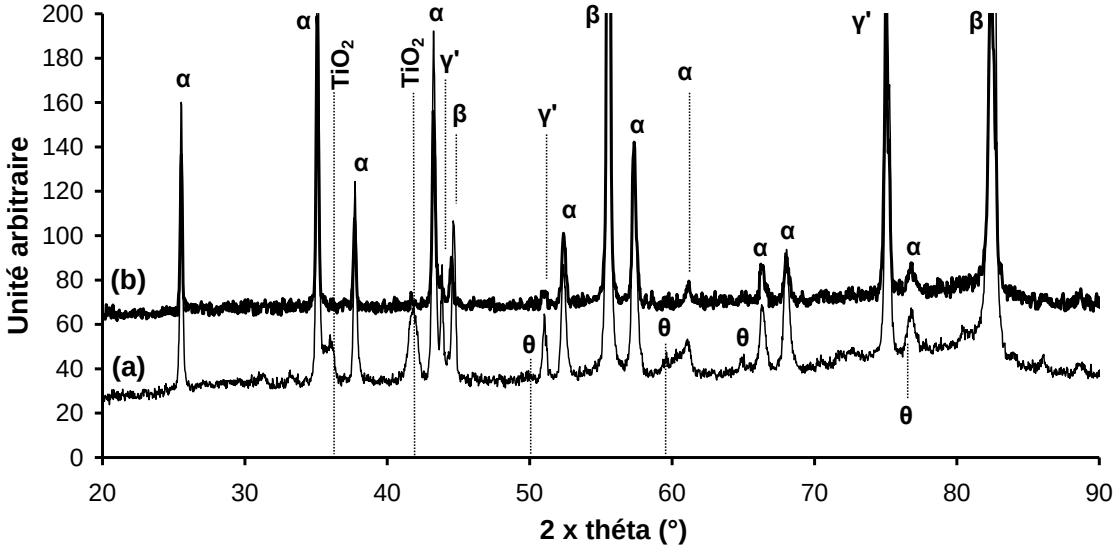


Figure III- 23 – Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur échantillons oxydés 50h à 1100°C sans BD avec états de surface bruts d'aluminisation (a) et sablés (b)

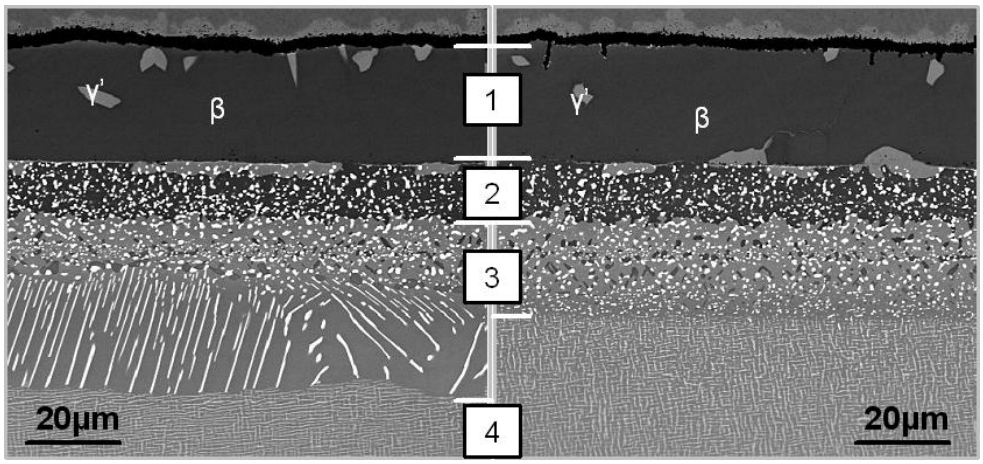
4.3. Evolution chimique et microstructurale à 1100°C

Afin de déterminer l'efficacité de la barrière de diffusion, les microstructures en coupe des systèmes après oxydation à 1100°C ont été caractérisées. Les changements de phase ayant eu lieu dans les revêtements et les superalliages de chaque système ont ainsi été observés.

La composition chimique des phases en présence a été mesurée en EDS. Couplées à des cartographies multi-spectrales, ces analyses ont permis de déterminer des profils moyens de concentration à travers le système.

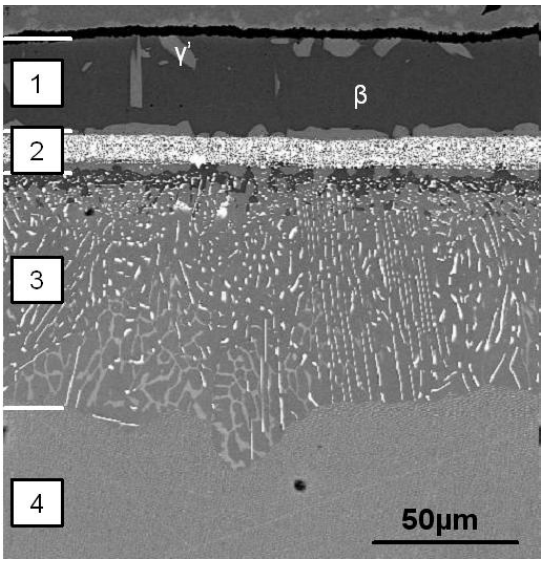
4.3.1. Après 50h

Après 50h d'oxydation à 1100°C, les microstructures des systèmes sans et avec les différents types de barrières de diffusion ont considérablement évolué et sont présentées en Figure III- 24. Les microstructures sont celles obtenues après oxydation des systèmes avec état de surface brut d'aluminisation.



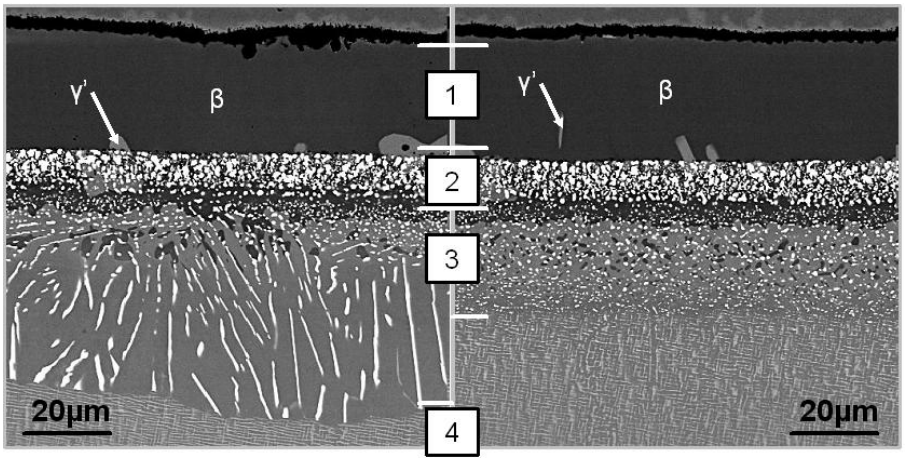
(a) (b)

Sans barrière de diffusion



(c)

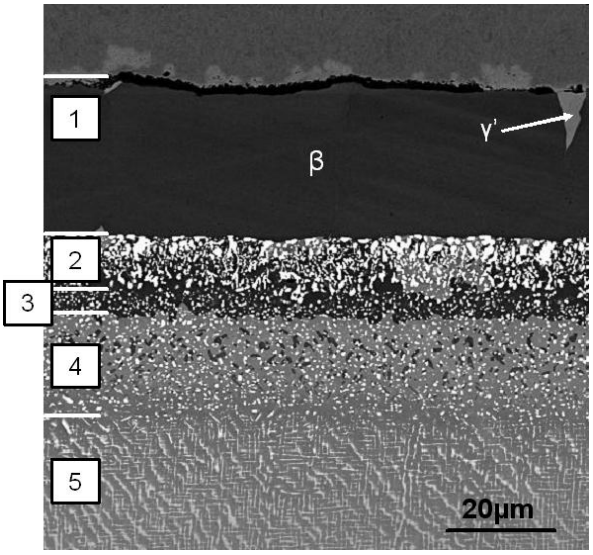
Avec BD sans traitement thermique



(d) (e)

Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C

Suite de la figure à la page suivante.



(f)

Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C

Figure III- 24 – Microstructures après 50h d'oxydation à 1100°C des systèmes sans BD (a, b), avec BD sans traitement thermique (c), avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C (d, e) et avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C (f) (oxydation sur état de surface brut d'aluminisation)

Après 50h d'oxydation, tous les systèmes présentent un revêtement protecteur biphasé contenant des phases γ'-Ni_3Al dans une matrice β-NiAl. Les fractions de phase γ'-Ni_3Al mesurées par analyse d'image sur des coupes transverses des différents systèmes sont détaillées dans le Tableau III- 6.

Tableau III- 6 – Fraction surfacique de phases γ'-Ni_3Al après 50h d'oxydation isotherme mesurée par analyse d'image

	Sans BD	*Avec BD sans traitement thermique*	*Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C*	*Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C*
Fraction surfacique de phases γ'-Ni_3Al	4%	12%	4%	2%

Il existe un écart important entre les différentes fractions surfaciques de phases γ'-Ni_3Al après seulement 50h d'oxydation à 1100°C (Tableau III- 6). La phase β-NiAl du revêtement du système avec BD non traitée thermiquement a été transformée à hauteur de 12% en γ'-Ni_3Al, tandis que les autres systèmes ont été transformés à hauteur de 2% et 4%. Comme cette transformation s'effectue par départ d'aluminium, à la fois, par oxydation et interdiffusion, la fraction de phase β-NiAl résiduelle après oxydation peut être un indicateur de l'efficacité de la barrière de diffusion. Cependant pour l'utiliser en tant que tel, il faudra séparer les consommations d'Al dues à l'oxydation et l'interdiffusion. De plus, il faudra prendre en compte le volume du revêtement, ainsi que les compositions en Al des deux phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al, qui peuvent présenter différentes compositions chimiques d'équilibre. Ainsi les compositions chimiques des phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al sont présentées dans le Tableau III- 7, et les épaisseurs de ces systèmes dans le Tableau III- 8.

Tableau III- 7 – Compositions moyennes des phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al des revêtements des différents systèmes après 50h d'oxydation à 1100°C mesurées par EDS

Sans BD

%at.	Ni	Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
β-NiAl	59,8	2,8	0	0,3	0,3	2,4	33,8	0,1	0,6
γ'-Ni_3Al	73,5	1,2	0,6	0,3	0,2	0,3	19,6	0,3	4,1

Avec BD sans traitement thermique

%at.	Ni	Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
β-NiAl	62,3	2,7	0	0,1	0,2	2,2	31,8	0,1	0,5
γ'-Ni_3Al	74,9	1,3	0,8	0,3	0,2	0,3	19,7	0,2	2,3

Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C

%at.	Ni	Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
β-NiAl	60,7	2,2	0	0,2	0,3	1,9	34,0	0,1	0,6
γ'-Ni_3Al	73,3	0,9	0,9	0,3	0,3	0,3	20,2	0,3	3,5

Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C

%at.	Ni	Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
β-NiAl	61,6	1,7	0	0,2	0,2	1,7	34,0	0,1	0,6
γ'-Ni_3Al	74,7	0,7	0,6	0,3	0,2	0,3	19,8	0,4	3,1

Tableau III- 8 – Epaisseurs moyennes des revêtements des différents systèmes après 50h d'oxydation à 1100°C, issues de mesures effectuées au MEB à divers endroits des revêtements

	Sans BD	*Avec BD sans traitement thermique*	*Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C*	*Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C*
Epaisseur moyenne du revêtement (µm)	22,2	28,1	24,3	24,4

La quantification de la transformation β ➔ γ' est un premier indicateur de la quantité globale d'Al perdu par le revêtement, et elle permet surtout de quantifier les effets de changements de volume dus à cette transformation dans le revêtement. Ainsi, le système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C avant aluminisation présente la plus faible fraction de phase γ'-Ni_3Al, et donc ce système présente, en 1ère approximation, un revêtement plus riche en Al après 50h d'oxydation.

Le système avec BD traité thermiquement 2h à 1100°C avant aluminisation présente une fraction de phase γ'-Ni_3Al semblable à celle du système sans BD. De plus, les comportements en oxydation, épaisseurs de revêtement et compositions chimiques des phases du revêtement sont également très proches dans ces deux systèmes. Ainsi, ce système ne serait pas assez efficace pour limiter l'interdiffusion après 50h à 1100°C.

Enfin concernant le système avec BD sans traitement thermique intermédiaire, celui-ci présente une fraction de phase γ'-Ni_3Al grandement supérieure aux autres systèmes. Même si, à la vue de son comportement en oxydation, ce système présente une consommation en Al légèrement supérieure pour ce phénomène, cette barrière de diffusion ne semble pas

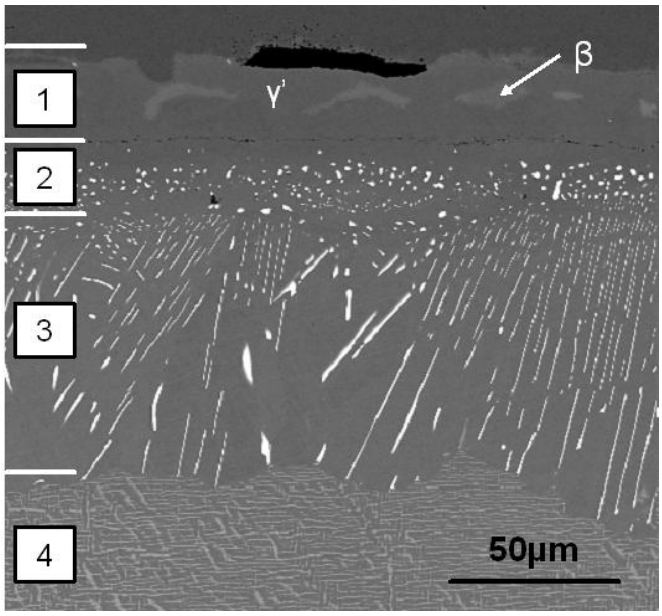
efficace pour limiter l'interdiffusion. Au contraire, l'interdiffusion semble même accélérée par rapport au système sans BD.

Le Tableau III- 7 donne les compositions chimiques de la phase β-NiAl des différents systèmes oxydés 50h à 1100°C. En particulier, les concentrations en Cr et Ru, qui sont deux éléments du superalliage à forte solubilité dans β-NiAl, peuvent être comparées pour juger de l'efficacité des BD développées. La BD traitée thermiquement 16h à 1100°C avant aluminisation présente des concentrations en Cr et Ru inférieures à celles des autres systèmes. Ce constat est en accord avec les précédentes observations, et semble indiquer que cette barrière de diffusion est la plus efficace.

Des constats concernant l'efficacité de la barrière de diffusion peuvent aussi être effectués par l'observation de la dégradation microstructurale du superalliage, et plus particulièrement la formation des SRZ. Les observations effectuées sur ce phénomène sont cohérentes avec les précédentes. Les systèmes sans BD et avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C présentent une formation discontinue de SRZ, comme le montrent les figures III-24 (a,b) et (d,e). La profondeur de ces zones est également semblable, et est de l'ordre de 30µm. Donc le système avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C ne présente pas de signe de limitation de l'interdiffusion après 50h d'oxydation.
Ensuite le système avec BD sans traitement thermique présente une formation continue de SRZ et d'une profondeur moyenne de 70µm. Ce système semble donc accélérer les dégradations microstructurales dues à l'interdiffusion.
Enfin le système avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C ne présente pas de SRZ. Il présente une couche (numérotée 4 sur la Figure III- 24 (f)) triphasée, comprenant des phases β-NiAl et des précipités riches en éléments d'alliage dans une matrice γ'-Ni_3Al. Cette zone a surtout une vitesse de propagation bien moins importante que celle des SRZ, à la vue de la faible profondeur de zone déstabilisée après 50h à 1100°C.

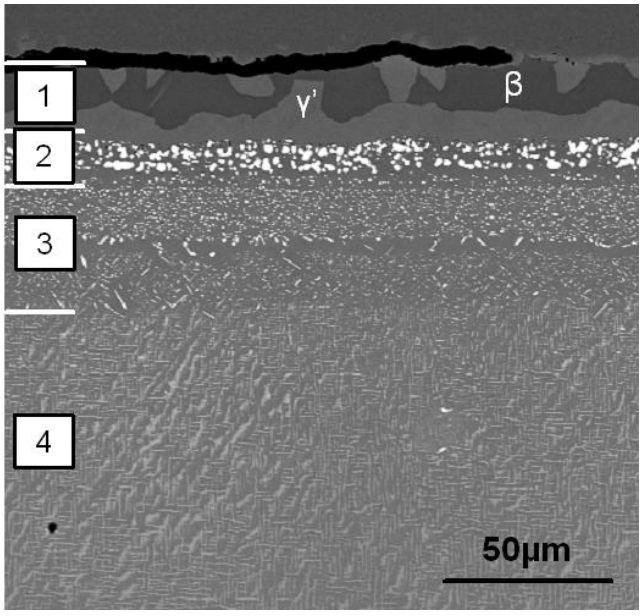
4.3.2. Après 360h

Après 50h d'oxydation isotherme, le système avec BD traitée 16h à 1100°C avant aluminisation semble avoir la meilleure efficacité à partir de critères de transformations de phases dans le revêtement et le superalliage. Ce système a été oxydé pendant une durée de 360h afin de confirmer son efficacité et évaluer sa stabilité chimique. Un système sans BD (système de référence) a été oxydé en parallèle à titre de comparaison. Les microstructures des systèmes après oxydation sont présentées dans la Figure III- 25.



(a)

Sans BD



(b)

Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C

Figure III- 25 – Microstructures après 360h d'oxydation à 1100°C des systèmes sans BD (a), et avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C (b) (MEB-BSE)

Après 360h d'oxydation isotherme à 1100°C, les systèmes sans et avec BD présentent des revêtements biphasés, β-NiAl à matrice γ'-Ni_3Al, avec des proportions de phases complètement différentes. Le système sans BD présente 7% surfaciques de phase β-NiAl, tandis que le système avec BD en présente 45%. Cette différence de proportion de phase est une réelle preuve de l'efficacité de cette barrière de diffusion, compte tenu des concentrations chimiques en Al des phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al présentées dans le Tableau III-9, et du fait que les deux systèmes présentent des épaisseurs moyennes proches (20,4µm sans BD, et 21,8µm avec BD).

Tableau III- 9 – Compositions moyennes des phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al des revêtements des différents systèmes après 360h d'oxydation à 1100°C mesurée par EDS

Sans BD

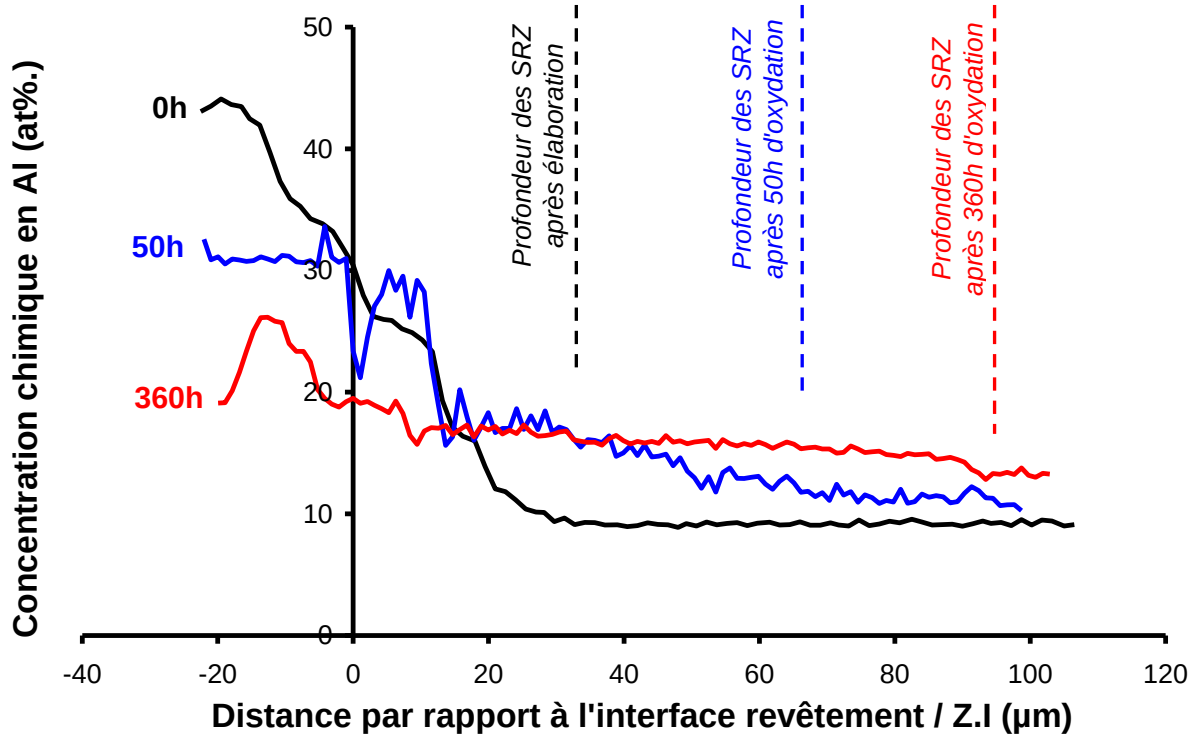
%at.	Ni	Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
β-NiAl	38,1	5,3	0,3	0,7	0,3	20,8	33,5	0,5	0,5
γ'-Ni_3Al	73,4	3,1	0,7	0,4	0,7	2,0	17,9	0,3	1,3

Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C

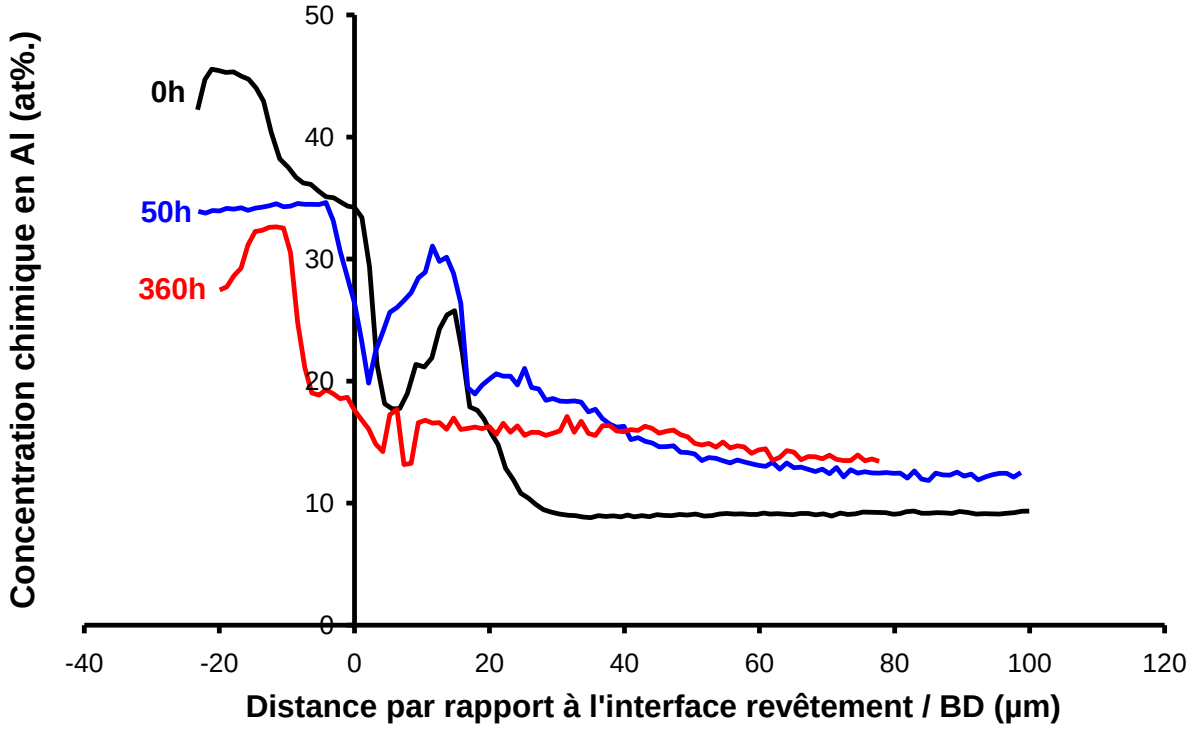
%at.	Ni	Cr	W	Mo	Re	Ru	Al	Ti	Ta
β-NiAl	57,2	3,0	0,1	0,3	0,2	5,8	33,0	0,1	0,3
γ'-Ni_3Al	74,7	1,3	1,7	0,2	0,4	0,6	19,5	0,2	1,2

Le Tableau III- 9 présente également les concentrations en éléments d'alliage à forte solubilité dans la phase β-NiAl à savoir le Cr et le Ru. Les concentrations de ces deux éléments dans la phase β-NiAl des deux systèmes sont également extrêmement différentes. Les concentrations en Cr et Ru sont respectivement environ 2 fois et 4 fois plus importante dans la phase β-NiAl du système sans BD. Ce constat déjà effectué sur les systèmes bruts d'aluminisation et oxydés 50h est ici exacerbé. Ainsi, la concentration en Cr dans ce système a ainsi atteint une valeur de 5,3% at., proche de sa limite de solubilité dans β-NiAl dans le ternaire Ni-Al-Cr [48]. La concentration en Ru a atteint une valeur importante de 20,8%at. Plusieurs études ont montrés [49, 50] qu'une unique phase de structure B2 reliait les binaires NiAl et RuAl dans le ternaire Ni-Al-Ru, les atomes de Ni et Ru se substituant les uns aux autres.
La concentration en Ti dans la phase β du revêtement diminue également grâce à l'ajout de la BD. Celle–ci diminue de 0,5%at à 0,1%at, ce qui réduit l'effet négatif de l'ajout de cet élément sur le comportement en oxydation du système [47].

La Figure III- 26 présente l'évolution de la concentration en Al à travers les systèmes complets sans et avec BD, en fonction du temps d'oxydation. Ces deux graphiques semblent montrer l'efficacité de la BD pour retarder la diffusion de l'Al du revêtement vers le superalliage. A chaque vieillissement, la quantité d'aluminium présente dans le revêtement est supérieure dans le système avec BD. De plus, la quantité d'Al diffusée vers le superalliage est réduite dans ce même système.
Dans le système sans BD, la profondeur de diffusion de l'Al (profondeur à partir de laquelle la concentration est égale à celle à cœur) est équivalente à la profondeur des SRZ. Celle-ci est en moyenne de 106µm après 360h d'oxydation à 1100°C.



(a)



(b)

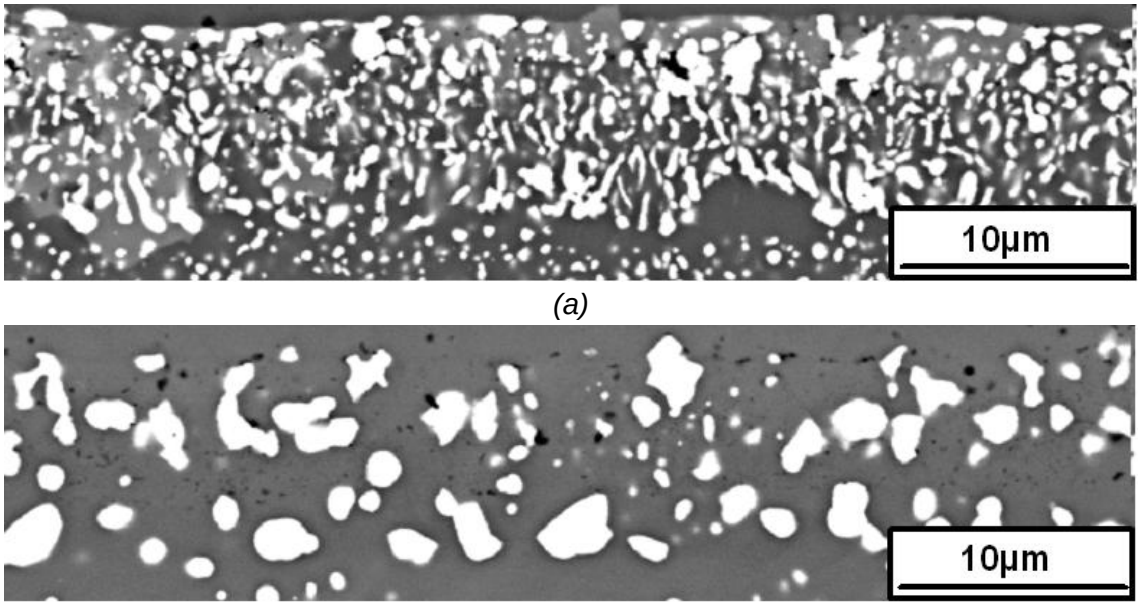
Figure III- 26 – Evolution en oxydation isotherme de la concentration chimique en Al dans les systèmes sans BD (a) et avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C (b)

4.3.3. Stabilité de la sous-couche de barrière de diffusion

La stabilité chimique des précipités de la BD est également un paramètre important. Cette stabilité a été jugée en plusieurs points :

- la morphologie des précipités de la BD
- la composition chimique des précipités de la BD, i.e. leurs enrichissements en éléments réfractaires Re et Cr
- la composition de la phase γ'-Ni_3Al du revêtement après oxydation, dans laquelle le W a une solubilité importante (Figure III- 1)

Tout d'abord concernant la morphologie des précipités de la BD, des micrographies de la BD traitée 16h à 1100°C après 50h et 360h d'oxydation sont présentées en Figure III- 27.



(a)

(b)

Figure III- 27 – Micrographies des BD, traitées 16h à 1100°C avant aluminisation, après 50h (a) et 360h (b) d'oxydation à 1100°C

On peut aisément remarquer que la BD après 360h d'oxydation présente des précipités plus épars et de plus grande taille. La coalescence des précipités à haute température est en toute vraisemblance la cause de cette évolution. Cependant cette évolution ne se fait pas à proportion de précipités constante dans le matrice environnante γ'-Ni_3Al. Entre 50h et 360h à 1100°C, la proportion de précipités baisse de 26% à 19% surfaciques. Cette baisse de proportion est due à la dissolution des précipités de W dans la phase γ'-Ni_3Al. En effet, les tableaux III-7 et III-9 mettent en évidence l'enrichissement en W de la phase γ'-Ni_3Al du système avec BD de 0,6% at. après 50h d'oxydation à 1,7% at. après 360h.
Enfin, l'emplacement des précipités de la BD n'a pas tendance à évoluer à haute température.

Cette possible dissolution des précipités dans la phase γ' étant connue (voir III-1.3), une des hypothèses sur laquelle le choix de la BD base W a été fait repose sur la possibilité d'un enrichissement en Re et Cr des précipités de W en cours du vieillissement afin de former des composés définis, supposés chimiquement plus stable.
A ce stade d'expérimentation, nous avons cherché à vérifier cette hypothèse. Et des analyses EDS ont permis de montrer l'enrichissement des précipités de la BD en Re et Cr. Le Tableau III- 10 regroupe ces analyses.

Tableau III- 10 – Compositions des précipités compris dans la BD durant l'évolution à haute température du système mesurées par analyse EDS-

%at.	**Ni**	**Cr**	**W**	**Mo**	**Re**	**Ru**	**Al**	**Ti**	**Ta**
50h à 1100°C	19,1	1,0	66,5	0,9	2,7	0,1	8,0	0,3	1,5
360h à 1100°C	10,8	2,7	65,3	3,3	11,8	0	4,4	0	1,7

A haute température, les précipités de la BD, originellement basés sur la phase α-W, évoluent en morphologie (moins nombreux et de plus grande taille) et surtout en composition chimique, en évoluant vers des composés définis à base de W, Re, Cr et Mo.

5. Efficacités des barrières de diffusion

Dans cette partie, des calculs simples sont effectués pour quantifier l'action de la BD dès l'aluminisation. Ensuite d'autres calculs permettront de quantifier son efficacité pour limiter l'interdiffusion, et plus particulièrement, l'appauvrissement du revêtement en Al par diffusion vers le superalliage pendant l'oxydation du système à haute température.

5.1. Efficacité des différentes BD durant l'aluminisation

La masse d'aluminium contenue dans le revêtement de chaque système peut être déterminée par la formule suivante :

$$M_{Revêtement}^{Al} = e_{moyenne} \times C_{moyenne}^{Al} \times \frac{M_{Al}}{V_{molaire}^{\beta}}$$

avec :

- $M_{Revêtement}^{Al}$, la masse d'Al contenue dans le revêtement en g.cm^{-2}.
- $e_{moyenne}$, l'épaisseur moyenne du revêtement en cm.
- $C_{moyenne}^{Al}$, la fraction atomique moyenne en Al dans le revêtement (sans unité).
- M_{Al}, la masse molaire de l'Al égale à 27g.mol^{-1}.
- $V_{molaire}^{\beta}$, le volume molaire de la phase β égal à 7,2 cm^3.mol^{-1}.

Tableau III- 11 – Tableau récapitulatif des prises de masse lors de l'étape d'aluminisation, des masses d'aluminium comprises dans le revêtement après aluminisation et des masses d'aluminium ayant diffusées dans les superalliages, en fonction de la nature de la couche sous jacente lors de l'étape d'aluminisation – N.C : non calculé

Nature de la couche sous jacente	*MCNG*	*MCNG / NiW non recuit*	*MCNG / NiW recuit 2h à 1100°C*	*MCNG / NiW recuit 16h à 1100°C*
Prise de masse moyenne mesurée par pesée lors de l'aluminisation (mg.cm^{-2})	4,76	6,11	5,24	4,92
Masse d'aluminium calculée contenue dans le revêtement (mg.cm^{-2})	4,10	5,11	4,28	4,30
Fraction massique d'aluminium apporté lors de l'aluminisation, non compris dans le revêtement	14%	16%	18%	13%
Masse d'aluminium calculée contenue dans la BD après aluminisation (mg.cm^{-2})	0	N.C	N.C	0,34
Fraction massique d'aluminium apporté lors de l'aluminisation, non compris dans le revêtement ni dans la BD	14%	N.C	N.C	6%

Les masses d'aluminium calculées contenues dans le revêtement ont ensuite été comparées aux prises de masse moyennes mesurées après aluminisation, pour chaque type de système. La différence entre ces deux valeurs est la quantité d'Al introduite lors de l'aluminisation et qui n'est pas contenue dans le revêtement, c.à.d. qui a diffusé vers le superalliage et a contribué à former la couche de BD, dans le cas d'un système avec BD. Les systèmes sans BD et avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C présentent les plus basses fractions massiques d'Al introduit lors de l'aluminisation ayant diffusé au-delà du revêtement. Dans le cas du système avec BD, cette différence comprend également la masse d'Al nécessaire pour effectuer la transformation de la structure biphasée γ'-Ni_3Al / γ-Ni en surface du système « MCNG / dépôt de Ni-W » recuit 16h à 1100°C en une phase β-NiAl, matrice de la BD obtenue après aluminisation. Cette masse d'Al n'a, par conséquent, pas diffusé dans le superalliage, et contribué à le dégrader. Cette masse a été calculée grâce à la formule suivante :

$$M_{BD}^{Al} = e_{BD} \times M_{Al} \times \left[\frac{f_{\beta}^{BD} \times C_{BD}^{Al}}{V_{molaire}^{\beta}} - \left(\frac{f_{\gamma}^{CE} \times C_{\gamma}^{Al}}{V_{molaire}^{\gamma}} + \frac{f_{\gamma'}^{CE} \times C_{\gamma'}^{Al}}{V_{molaire}^{\gamma'}} \right) \right]$$

avec :

- M_{BD}^{Al}, la masse d'Al contenue dans la phase β-NiAl de la BD, en g.cm^{-2}.
- f_{β}^{BD}, la fraction surfacique de phase β-NiAl dans la barrière de diffusion du système avec traitement thermique intermédiaire de 16h à 1100°C, sans unité.
- f_{γ}^{CE} et $f_{\gamma'}^{CE}$, les fractions surfacique de phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al dans la zone externe du « MCNG / dépôt de Ni-W » recuit 16h à 1100°C, sans unité.
- e_{BD}, l'épaisseur moyenne de barrière de diffusion, en cm.
- C_{BD}^{Al}, la fraction atomique moyenne en Al dans la matrice β-NiAl de la barrière de diffusion, sans unité.
- C_{γ}^{Al} et $C_{\gamma'}^{Al}$, les fractions atomiques moyennes en Al des phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al dans la zone externe du « MCNG / dépôt de Ni-W » recuit 16h à 1100°C, sans unité.
- $V_{molaire}^{\gamma}$ et $V_{molaire}^{\gamma'}$, les volumes molaires des phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al, égaux à 6,6 cm^3.mol^{-1} et 6,9 cm^3.mol^{-1}.

Cette masse d'aluminium est égale à 0,34mg.cm^{-2}. En prenant en compte ce résultat, la proportion massique d'Al ayant diffusée dans le substrat dès l'aluminisation diminue à 6%. Ainsi sur les 13% d'aluminium apporté lors de l'aluminisation et ayant diffusé au-delà du revêtement, seulement environ la moitié de cette quantité aurait diffusé au-delà de la BD et aurait contribué à déstabiliser le superalliage.

Le système avec BD sans traitement thermique intermédiaire présente lui aussi une masse supérieure d'Al ayant diffusée vers le superalliage. Cette différence de masse peut être aisément associée à une dégradation microstructurale plus importante du superalliage. En effet, ce système présente une formation de SRZ continue sous le revêtement protecteur, et de profondeur plus importante que celles formées dans le système sans BD.

L'ajout d'une BD à base de Ni-W non traitée thermiquement avant aluminisation accélère donc l'interdiffusion dès la formation du revêtement. Ce comportement pourrait être expliqué par la nature amorphe du dépôt. En effet, lors de la montée en température du traitement d'aluminisation, les phénomènes d'ajout d'aluminium et de cristallisation du dépôt s'effectuent en parallèle. La diffusion de l'Al apporté en début d'aluminisation pourrait donc être plus rapide, vers le superalliage, à travers le dépôt de Ni-W partiellement amorphe, présentant une densité de défauts importante.
Cet effet de la BD non traité thermiquement sur l'accélération de l'interdiffusion pourrait également provenir de l'activité chimique en aluminium en surface du système. En effet, avant aluminisation, le système « MCNG / dépôt de Ni-W » présente une concentration en aluminium nulle en surface, i.e. dans le dépôt de Ni-W. Si l'on considère équivalent concentration et activité chimique, la prise de masse en aluminium lors de l'aluminisation sera plus importante. D'ailleurs, le système avec BD non traitée thermiquement présente une prise de masse supérieure à celles des autres systèmes. Cette quantité plus importante d'aluminium introduite entraînerait la formation d'une SRZ plus profonde.

5.2. Efficacité des BD développées durant le vieillissement du système à haute température

Il a été montré que la barrière de diffusion traitée thermiquement 16h à 1100°C est la plus efficace pour limiter la diffusion de l'aluminium dans le superalliage dès l'aluminisation. Des calculs similaires vont être effectués pour déterminer si l'efficacité de ce système se poursuit en oxydation haute température. Après oxydation à 1100°C, les masses d'Al contenues dans les revêtements des différents systèmes sont calculés grâce à la formule suivante :

$$M_{Revêtement}^{Al} = e_{moyenne} \times M_{Al} \times \left(\frac{C_{\beta_{moyenne}}^{Al}}{V_{molaire}^{\beta}} \times f_{\beta} + \frac{C_{\gamma'_{moyenne}}^{Al}}{V_{molaire}^{\gamma'}} \times f_{\gamma'} \right)$$

avec :

- $M_{Revêtement}^{Al}$, la masse d'Al contenue dans le revêtement en g.cm^{-2}.
- $e_{moyenne}$, l'épaisseur moyenne du revêtement en cm.
- $C_{moyenne}^{Al}$, la fraction atomique moyenne en Al dans le revêtement (sans unité).
- M_{Al}, la masse molaire de l'Al égale à 27g.mol^{-1}.
- $V_{molaire}^{\beta}$ et $V_{molaire}^{\gamma'}$, respectivement volumes molaires des phases β et γ', égaux à 7,2cm^3.mol^{-1} et 6,9cm^3.mol^{-1}.
- f_{β} et $f_{\gamma'}$, respectivement fractions volumiques des phases β et γ' dans les revêtements considérés (sans unité).

Tableau III- 12 : Tableau récapitulatif des masses d'Al contenues dans les revêtements des différents systèmes élaborés avant et après 50h et 360h d'oxydation isotherme à 1100°C.

	Sans BD	*Avec BD sans traitement thermique*	*Avec BD traitée thermiquement 2h à 1100°C*	*Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C*
Masse calculée d'Al contenue initialement dans le revêtement (mg.cm^{-2})	4,10	5,11	4,28	4,30
Masse d'Al contenue dans le revêtement après 50h d'oxydation (mg.cm^{-2})	2,77	3,21	3,05	3,08
Masse d'Al contenue dans le revêtement après 360h d'oxydation (mg.cm^{-2})	1,50	/	/	2,12
Fraction massique d'Al perdue dans le revêtement pendant 50h d'oxydation	32%	37%	28%	28%
Fraction massique d'Al perdue dans le revêtement pendant 360h d'oxydation	63%	/	/	51%

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau III- 12. Ils permettent de déterminer, pour chaque système, la proportion de la masse d'Al contenue initialement dans le revêtement, utilisée pendant les traitements d'oxydation de 50h et de 360h à 1100°C. Après 50h d'oxydation à 1100°C, les revêtements des systèmes avec barrière de diffusion traitée thermiquement avant aluminisation présentent les plus faibles pertes d'aluminium. Ce constat est en accord avec les caractérisations microstructurales des systèmes oxydés (transformation de phase $\beta \rightarrow \gamma'$ réduite). Après 360h d'oxydation, le revêtement du système avec BD traitée 16h à 1100°C avant aluminisation présente encore une perte d'aluminium inférieure à celle du revêtement du système sans BD. Le système avec barrière de diffusion traitée 16h à 1100°C avant aluminisation semble donc être le plus efficace pour réduire l'appauvrissement du revêtement en aluminium et réduire la déstabilisation du superalliage, par la formation de SRZ.

Il convient donc de dissocier les effets de l'oxydation et de l'interdiffusion sur les pertes en aluminium des revêtements des systèmes sans BD et avec BD traitée 16h à 1100°C avant aluminisation pour confirmer l'efficacité de cette BD.

Tableau III- 13 : Tableau récapitulatif des masses d'aluminium perdues par les revêtements protecteurs des systèmes sans BD et avec BD traitée 16h à1100°C après 50h et 360h d'oxydation isotherme. Dissociation des masses d'aluminium consommées par oxydation et des masses d'aluminium perdues par interdiffusion.

	Sans BD	*Avec BD traitée thermiquement 16h à 1100°C*
Perte en Al dans le revêtement NiAl après 50h d'oxydation (mg.cm^{-2})	1,33	1,22
Variation de la masse d'Al contenue dans la barrière de diffusion avant et après 50h d'oxydation à 1100°C (mg.cm^{-2})	/	+0,18
Masse d'aluminium consommée par oxydation pendant 50h à 1100°C, déterminée par ATG (mg.cm^{-2})	0,45	0,20
Fraction massique de l'Al initialement contenu dans le revêtement ayant diffusé dans le superalliage pendant 50h à 1100°C	**22%**	**20%**
Perte en Al dans le revêtement NiAl après 360h d'oxydation (mg.cm^{-2})	2,60	2,18
Variation de la masse d'Al contenue dans la barrière de diffusion avant et après 360h d'oxydation à 1100°C (mg.cm^{-2})	/	-0,02
Masse d'aluminium consommée par oxydation pendant 360h à 1100°C, issue de l'extrapolation des résultats d'ATG (mg.cm^{-2})	0,64	0,60
Fraction massique de l'Al initialement contenu dans le revêtement ayant diffusé dans le superalliage pendant 360h à 1100°C	**48%**	**37%**

Le Tableau III- 13 présente les pertes globales calculées d'aluminium dans les revêtements protecteurs des systèmes sans BD et avec BD traitée 16h à 1100°C avant aluminisation pour des durées d'oxydation de 50h et 360h à 1100°C. Les masses d'aluminium consommées par oxydation sont aussi présentées dans ce tableau. Ces masses ont été déterminées grâce aux résultats des ATG de 50h à 1100°C. Comme la masse mesurée par ATG est celle de l'oxygène permettant la formation de la couche d'oxyde, la masse d'aluminium a été déterminée par la formule suivante, en faisant l'hypothèse d'une couche d'oxyde uniquement composée d'alumine :

$$M_{Al}^{Oxydation} = \frac{M_O^{ATG}}{3.M_O} \cdot 2.M_{Al}$$

avec :

- $M_{Al}^{Oxydation}$, la masse d'aluminium consommée par oxydation, en mg.cm^{-2},
- M_O^{ATG}, la masse d'oxygène mesurée par ATG, en mg.cm^{-2},
- M_{Al} et M_O, les masses molaires de l'aluminium et de l'oxygène, en mg.mol^{-1}.

La masse d'Al consommée par oxydation ne prend pas en compte l'oxydation durant la montée en température à 1100°C durant l'ATG, car cette valeur est négligeable devant le gain de masse total.

La comparaison de ces masses d'Al consommées par oxydation avec les pertes globales en Al des revêtements permet de différencier les consommations d'Al dues à l'oxydation et à l'interdiffusion pendant les 50 premières heures d'oxydation à 1100°C. En prenant en compte la variation de la masse d'aluminium contenu dans la sous-couche de barrière de diffusion, il a été possible de déterminer dans les deux systèmes, sans et avec BD, les fractions massiques de l'aluminium initialement contenu dans le revêtement ayant diffusé dans le superalliage. Ces deux valeurs sont très proches (22% sans BD et 20% avec BD), ce qui montre une efficacité limitée de la barrière de diffusion lors des 50 premières heures d'oxydation à 1100°C.

Le Tableau III- 13 présente les masses d'aluminium nécessaires à l'oxydation des systèmes sans BD et avec BD durant 360h d'oxydation. Ces masses sont issues de l'extrapolation (ajustement par une loi parabolique complète après le régime transitoire) pour une durée de 360h du comportement mesuré par ATG durant les 50 premières heures d'oxydation à 1100°C. Ces deux valeurs sont donc issues de plusieurs hypothèses :

- considérer comme constant le coefficient parabolique d'oxydation mesuré à la fin de l'ATG de 50h d'oxydation à 1100°C, jusqu'à 360h d'oxydation ;
- négliger l'influence du grossissement des grains de la couche d'oxyde sur la cinétique de formation de l'alumine α ;
- négliger l'oxydation pendant la montée en température.

Avec de telles hypothèses, la fraction de la masse d'aluminium ayant diffusé dans le superalliage pendant 360h d'oxydation est réduite d'environ 10% grâce à l'ajout de la barrière de diffusion. Ce résultat indique donc précisément l'efficacité de la barrière de diffusion traitée thermiquement 16h à 1100°C avant aluminisation pour une durée d'oxydation à 1100°C de 360h.

6. Conclusion

Les objectifs de cette première étude étaient :

- de mettre en place un procédé d'élaboration d'une barrière de diffusion entre un superalliage et son revêtement protecteur ;
- d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux du procédé sur l'efficacité de la barrière de diffusion développée ;
- de développer une méthode d'évaluation quantitative de l'efficacité d'une barrière de diffusion en oxydation isotherme.

Concernant le premier objectif, nous avons choisi de développer une barrière de diffusion basée sur un dépôt électrolytique de tungstène en raison des propriétés de cet élément relevées dans la littérature (faible solubilité dans β-NiAl et faible coefficient de diffusion dans γ-Ni) et des impératifs industriels de faisabilité et de coût. Plus précisément, notre choix s'est porté vers un co-dépôt électrolytique de Ni-W qui permet, d'une part, l'apport de nickel nécessaire à l'élaboration du revêtement protecteur en aluminiure de nickel et, d'autre part, l'apport de tungstène permettant le développement d'une barrière de diffusion à base de phase α-W. L'enjeu d'un tel co-dépôt de Ni-W est de former, entre le superalliage et son revêtement, une barrière de diffusion fragmentée, composée de précipités de phases α-W dans une matrice β-NiAl. Cette morphologie de barrière de diffusion permettrait de réduire l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur en augmentant la tortuosité des chemins de diffusion entre ces deux couches. Ainsi, une barrière de diffusion avec une forte proportion volumique de phase α-W permettrait d'augmenter l'efficacité de la barrière de diffusion. Ainsi le co-dépôt de Ni-W à développer doit être le plus riche possible en W pour que la barrière de diffusion finale soit la plus efficace possible. Dans cette première étude, la composition du bain électrolytique et les paramètres expérimentaux de l'étape de co-dépôt ont donc été déterminés pour élaborer des co-dépôts de Ni-W à la fois riches en tungstène et adhérents.

Après la mise en place de cette étape de co-dépôt électrolytique, une deuxième étape de traitement thermique a été réalisée, afin de transformer les co-dépôts initialement mal cristallisés en une zone présentant une microstructure favorable à une action de barrière de diffusion. Le deuxième but de ce travail a donc été d'élaborer différents systèmes complets superalliage / BD / revêtement protecteur, en modifiant les paramètres du traitement thermique intermédiaire. Des systèmes complets avec BD ont donc été élaborés sans traitement thermique intermédiaire ou avec des traitements de 2h et 16h à 1100°C sous vide. Ces systèmes ont ensuite été oxydés de façon isotherme pendant 50 et 360 h, en parallèle avec des systèmes de référence (sans BD) afin de connaître l'influence des barrières de diffusion sur les comportements des systèmes en oxydation. Des caractérisations microstructurales, associées à des microanalyses EDS, ont permis de sélectionner la barrière de diffusion la plus efficace, à savoir celle traitée thermiquement 16h à 1100°C. Une telle BD permet de limiter l'appauvrissement du revêtement en Al, et de stopper la formation de la SRZ après 360h d'oxydation à 1100°C.

Références bibliographiques du chapitre 3

[1] R.A. Swalin, A. Martin,
Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions
J. Metals, 8 (1956) 567–572.

[2] A. Davin, V. Leroy, D. Coutsouradis, L. Habraken
Comparaison de la diffusion de quelques éléments de substitution dans le nickel et le cobalt
Cobalt, 19 (1963) 51-56

[3] M.S.A. Karunaratne, P. Carter and R. C. Reed
Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300°C
Materials Science and Engineering, A281 (2000) 229–233

[4] M. S. A. Karunaratne, P. Carter, R. C. Reed
On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-rich Ni–Al–Ti system between 900 and 1200°C
Acta Materialia, 49(5) (2001) 861-875

[5] A. Brenner
Electrodeposition of Alloys, vol. 2
Academic press, New York (1963) 347-388

[6] T. Narita, K.Z. Thosin, L. Fengqun, S. Hayashi, H. Murakami, B. Gleeson, D. Young
Development of Re-Based Diffusion Barrier Coating on Nickel Based Superalloys
Materials and Corrosion, 56(12) (2005) 923-929

[7] T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K.Z. Thosin, S. Hayashi
Advanced Coatings on High Temperature Applications
Materials Science Forum, 522-523 (2006) 1-14

[8] T. Narita, F. Lang, K.Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa, S. Hayashi
Oxidation Behavior of Nickel-Base Single-Crystal Superalloy with Rhenium-Base Diffusion Barrier Coating System at 1,423K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 346-363

[9] Y. Katsumata, T. Yoshioka, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation and Oxidation Behavior of a Diffusion-Barrier-Coating System on a Ni-Mo Base Alloy at 1,373K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 331-342

[10] F. Lang, T. Narita
Improvement in oxidation resistance of a Ni3Al-based superalloy IC6 by rhenium-based diffusion barrier coatings
Intermetallics 15 (2007) 599-606

[11] D. Sumoyama, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Yoshioka, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation of a Rhenium-Base Diffusion-Barrier-Coating System on Ni-Base Single Crystal Superalloy and its Stability at 1,423K
Oxidation of Metals, 68 (2007) 313-329

[12] T. Narita, S. Ford, T. Yoshioka, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi
Formation of Pt-Modified γ'-Ni3Al and Re-Based σ-Alloy Coating System and Cyclic Oxidation Behavior of Coated Superalloy
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 135-141

[13] N. Dupin
Contribution à l'évaluation thermodynamique des alliages polyconstitués à base de nickel
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995

[14] I. Ansara, N. Dupin, H.L. Lukas, B. Sundman
Thermodynamic assessment of the Al---Ni system
J. Alloys and Compounds, 247(1-2) (1997) 20-30

[15] R H Knibbs
The measurement of thermal expansion coefficient of tungsten at elevated temperatures
Journal of Physics E, 2(2) (1969) 515-517

[16] A.G. Evans, M.Y. He, J.W. Hutchinson
Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings
Progress in material science, 46 (2001) 249-271

[17] D. Poquillon, N. Vialas, D. Monceau
Numerical modelling of diffusion coupled with cyclic oxidation. Application to alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 159-168

[18] H. Okamoto
Ni-W
Journal of Phase Equilibria, 12(6) (1991) 706

[19] N. Vialas
Etude de la Détérioration par Oxydation Haute Température et interdiffusion de Systèmes Revêtement / Superalliage à Base de Nickel. Prévision de Durée de Vie
Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, soutenue le 15 Novembre 2004

[20] K.S. Jackson, A. Smith Russell, J.L. Merrill
The electrolytic deposition of tungsten at a mercury cathode
Journal of the Chemical Society (1929) 2394-2398

[21] G.L. Davis, C.H.R. Gentry
The electrodeposition of tungsten
Metallurgia, 53 (1956) 3-17

[22] M. Pourbaix
Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C
Gauthier Villars et Cie Editeurs (1963)

[23] E.F. Smith
Neue elektrolytische Resultate
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 13 (1880) p 751 – 754

[24] W.E. Koerner
The electrolytic behaviour of tungsten
Transactions of the American Electrochemical Society, 31 (1917) p. 221-255

[25] T.A. Alekhina, I.A. Shoshina, B.M. Korbassov
Mechanism for codeposition of nickel with tungsten
Electrokhimiya 30(2) (1994) 269271

[26] M. Obradovic, J. Stevanovic, R. Stevanovic, A. Despic
A contribution to the knowledge of electrochemical deposition of W induced by Ni
Journal of Electroanalytical Chemistry, 491(1-2) (2000) 188-196

[27] O. Younes, E. Gileadi
Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys
Electrochemical and Solid-State Letters, 3(12) (2000) 543-545

[28] O. Younes, E. Gileadi
Electroplating of Ni /W Alloys
J. Electrochemical Society, 149(2) (2002) C100-C111

[29] M. Obradovic, R. Stevanovic, A. Despic
Electrochemical deposition of Ni–W alloys from ammonia–citrate electrolyte
J. Electroanalytical Chemistry, 552 (2003) 185-196

[30] O. Younes-Metzler, L. Zhu, E. Gileadi
The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel
Electrochimica Acta, 48(18) (2003) 2551-2562

[31] N. Eliaz, T.M. Sridhar, E. Gileadi
Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition
Electrochimica Acta, 50(14) (2005) 2893-2904

[32] L. Goltz, V. Kharlamov
Electrolytic Deposition of Alloys of Tungsten, Nickel and Copper from Water Solution
Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russian Journal of Applied Chemistry), 9 (1936) 640-652

[33] L. Vaaler, M. Holt
Codeposition of tungsten and nickel from an aqueous ammoniacal citrate bath
Transactions of the Electrochemical Society, 90 (1946) 43-53

[34] I. Mizushima, T. Tang, N. Hansen, A.J. Somers
Development of a new electroplating process for Ni-W alloy deposits
Electrochimica Acta, 51 (2005) 888-896

[35] O. Younes, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi
in: D. Edelstein, G. Dixit, Y. Yasuda, T. Oohba (Eds.), Proceedings of Advanced Metalization Conference, 2000, MRS, San Diego, p. 337

[36] L. Zhu, O. Younes, N. Ashkenazy, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi
STM / AFM studies of the evolution of morphology of electroplated Ni/W alloys
Applied Surface Science, 200 (2002) 1-14

[37] T.F. Frantsevich-Zabludovskaya, A.I. Zayats
Electrochemical Preparation of alloys of nickel with molybdenum or tungsten in ammonium hydroxide electrolyte
Zhurnal Prikladnoi Khimii (Russian Journal of Applied Chemistry), 31 (1958) 234-240

[38] C. Boileau
Evolution d'une barrière de diffusion dans un système de revêtement protecteur pour application barrières thermiques
Rapport interne ONERA, 2006

[39] F. Iozzelli
Development of an under layer as diffusion barrier for MCrAlY coatings
Rapport interne ONERA, 2005

[40] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa
Partition of Alloying Elements between γ (A1), γ' ($L1_2$), and β (B2) Phases in Ni-Al Base Systems
Metallurgical and Materials Transactions A, 25 (1994) 473-485

[41] Y. Zhang, W. Y. Lee, J. A. Haynes, I. G. Wright, K. M. Cooley, P. K. Liaw
Synthesis and cyclic oxidation behavior of a (Ni, Pt) Al coating on a desulfurized Ni-base superalloy
Metallurgical and Materials Transactions A, 30(10) (1999) 2679-2687

[42] D. Monceau, B. Pieraggi
Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves
Oxidation of Metals 50(5/6) (1998) 477-493

[43] M.W. Brumm, H.J. Grabke
The oxidation behaviour of NiAl. I: Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys
Corrosion Science, 33(11) (1992) 1677-1690

[44] Y. Cadoret, D. Monceau, M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus
Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys
Oxidation of Metals, 64(3-4) (2005) 185-205

[45] D. Monceau, F. Crabos, A. Malié, B. Pieraggi
Effect of Bond-Coat Preoxidation and Surface Finish on Isothermal and Cyclic Oxidation, High Temperature Corrosion and Thermal Shock Resistance of TBC Systems
Materials Science Forum, 369-372 (2001) 607-614

[46] D. Monceau, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malié, B. Pieraggi
Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate, and surface treatment
Journal of Materials Research, 15(3) (2000) 665-675

[47] N. Vialas, D. Monceau
Substrate Effect on the High-Temperature Oxidation Behavior of a Pt-Modified Aluminide Coating. Part I: Influence of the Initial Chemical Composition of the Coating Surface
Oxidation of Metals, 66(3-4) (2006), 155-189

[48] N. Dupin, I. Ansara, B. Sundman
Thermodynamic Re-Assessment of the Ternary System Al-Cr-Ni
Calphad, 25(2) (2001) 279-298

[49] I.J. Horner, N. Hall, L.A. Cornish, M.J. Witcomb, M.B. Cortie, T.D. Boniface
An investigation of the B2 phase between AlRu and AlNi in the Al–Ni–Ru ternary system
Journal of Alloys and Compounds, 264 (1998) 173–179

[50] B. Tryon, T.M. Pollock
Experimental assessment of the Ru–Al–Ni ternary phase diagram at 1000 and 1100°C
Materials Science and Engineering A, 430 (2006) 266–276

Lire
la seconde partie
de la thèse

Lire
la première partie
de la thèse

Chapitre 4 : Etude de l'influence de la BD sur le vieillissement à 1100°C du système MCNG/(Ni, Pt)Al

Dans le chapitre précédent, une barrière de diffusion efficace pour limiter l'interdiffusion entre un superalliage MCNG et un revêtement en aluminiure de nickel a été développée. Cette barrière de diffusion permet de ralentir l'appauvrissement du revêtement en aluminium et de stopper la formation des Zones de Réaction Secondaires. Dans ce chapitre, l'efficacité et la stabilité chimique de cette BD sont étudiées sous un revêtement d'aluminiure de nickel modifié au platine. Ce type de revêtement est couramment utilisé industriellement et présente une résistance accrue à l'oxydation par rapport aux aluminiures de nickel simples [1-3].

Tout d'abord, les systèmes bruts d'élaboration, sans et avec BD, seront caractérisés. Ensuite, leurs comportements en oxydation isotherme et en oxydation cyclique par cycle d'1h et 300h seront comparés. Ces comportements en oxydation seront ensuite corrélés avec les évolutions chimique et microstructurale des deux types de systèmes. Enfin, l'efficacité de la BD sera clairement prouvée via l'utilisation du modèle « p-k_p » [4], et le développement d'une extension de ce modèle, appelée « p-k_p-β ». Ce nouveau modèle permet de calculer et d'extrapoler la masse d'aluminium contenue dans le revêtement des systèmes durant un traitement d'oxydation cyclique, en prenant en compte les phénomènes d'oxydation et d'interdiffusion.

1. Caractérisation des systèmes après élaboration

1.1. Rappel des procédés d'élaboration

Dans le chapitre précédent, un procédé d'élaboration contenant deux étapes a été développé pour ajouter une sous-couche de barrière de diffusion entre un superalliage à base de nickel et un revêtement protecteur en aluminiure de nickel. Ces deux étapes étaient un dépôt électrolytique de Ni-W suivi d'un traitement thermique de 16h à 1100°C sous vide secondaire. Dans ce chapitre, ces étapes ont été réalisées avant le procédé d'élaboration des revêtements d'aluminiure de nickel modifié au platine.

Ainsi, le procédé d'élaboration du système avec barrière de diffusion étudié dans cette partie est composé d'un :

(1) Co-dépôt électrolytique de nickel et tungstène (voir partie III-2.3.1)

(2) Traitement thermique de 16h à 1100°C sous vide secondaire

(3) Dépôt électrolytique de platine (épaisseur : 5µm ± 1µm)

(4) Traitement thermique d'1h à 1100°C sous vide secondaire

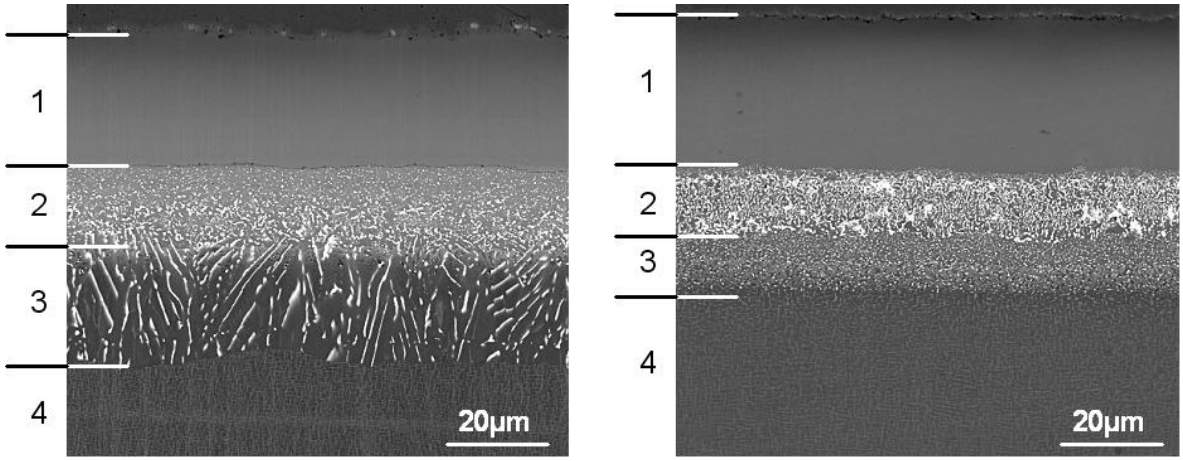
(5) Aluminisation en phase vapeur durant 4h à 1100°C

(6) Traitement thermique d'1h à 1100°C sous vide secondaire

Le procédé d'élaboration du système sans barrière de diffusion comprend les étapes (3) à (6).

1.2. Microstructure des systèmes après élaboration

Les systèmes sans et avec BD (Figure IV- 1), développés grâce aux procédés décrits précédemment, présentent 4 zones distinctes.



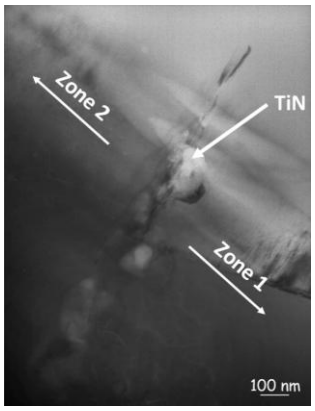
(a) *(b)*

Figure IV- 1 – Micrographies en coupe transverse des systèmes sans BD (a) et avec BD (b) après élaboration (mode électrons rétrodiffusés)

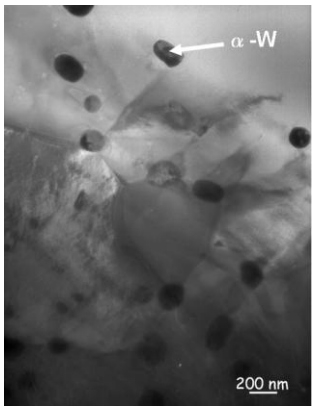
1.2.1. Système sans BD

La zone externe (Zone 1) du système sans BD est le revêtement protecteur, composé d'une phase β-(Ni,Pt)Al. Son épaisseur moyenne est de 26µm (±1µm). A l'interface entre le revêtement et la zone sous-jacente, le système sans BD présente une fine couche de nitrure de titane (Figure IV- 2-a). Ensuite, il présente une zone primaire d'interdiffusion (Zone 2). Cette zone peut être séparée en deux parties de morphologies distinctes. Premièrement, la partie externe de la zone 2 (Figure IV- 2-b) est composée d'une précipitation fine de phases α-W dans une matrice β-(Ni,Pt)Al. La partie interne de la zone 2 est quant à elle composée d'une précipitation dense de phases TCP (P et σ) dans une matrice β-(Ni,Pt)Al.
La zone 3 du système sans BD est une Zone de Réaction Secondaire (Figure IV- 2-d). Cette zone, qui a déjà été présentée dans la bibliographie (chapitre I), est issue d'un processus de recristallisation cellulaire et est composée de phases σ et γ-Ni dans une matrice γ'-Ni_3Al.
Au niveau de l'interface avec la zone 2, la zone 3 présente des phases β-NiAl, TCP et α-W dans une matrice γ'-Ni_3Al (Figure IV- 2-c). Dans ce système, et plus généralement en présence de SRZ, on appellera « zone d'interdiffusion » l'ensemble de la zone primaire d'interdiffusion et de la zone de réaction secondaire.

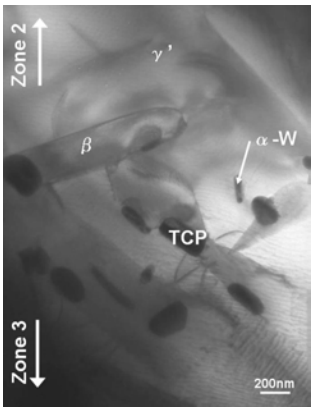
Enfin, la dernière zone du système sans BD est le superalliage à base de nickel. Les figures IV-1-a et IV-2-d permettent de voir que la structure du superalliage n'est pas modifiée à l'interface avec la zone de réaction secondaire, ce qui concorde avec les mécanismes de transformation cellulaire [5] à l'origine de la formation de la zone de réaction secondaire.
Les compositions chimiques, mesurées par MET-EDS, des phases observées dans ce système sont détaillées dans le Tableau IV- 1.



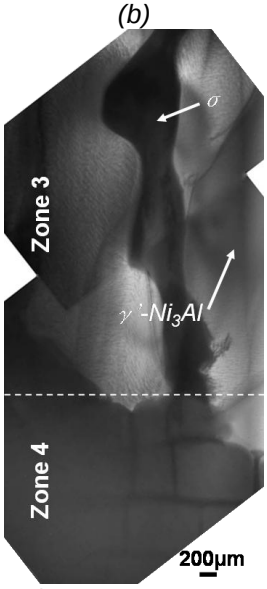
Interface zone 1 – zone 2
(a)



Zone 2
(b)



Interface zone 2 – zone 3
(c)



Interface zone 3 – zone 4
(d)

Figure IV- 2 – Micrographies MET de différentes zones du système sans barrière de diffusion après élaboration (les zones 1 à 4 font référence à la figure IV-1-a).

Tableau IV- 1 - Compositions chimiques, mesurées par MET-EDS, des différentes phases rencontrées dans le système sans BD après élaboration

Composition (% at.)		Ni	Al	Cr	W	Mo	Ti	Ta	Re	Ru	Pt
Zone 2	*β-NiAl*	41,2	31,5	3,0	0,4	0	4,8	1,7	0,1	5,2	12,2
	α-W	24,4	14,0	5,5	24,6	5,2	7,7	3,5	8,7	1,0	5,4
	P	11,4	0,6	13,8	26,0	10,6	10	3,9	23,5	0,2	0
	σ	10,8	1,6	10,8	27,9	10,8	10,7	2,6	25,6	0,4	0
Interface zone 2 – zone 3	*γ'-Ni_3Al*	68,0	11,8	1,6	1,6	0	5,5	5,8	0	0,6	5,1
	β-NiAl	48,9	26,5	4,9	0,4	0,1	4,6	0,3	0	7,1	7,5
	α-W	23,6	5,4	4,5	37,1	9,5	12	2,2	5,3	0,4	0
	TCP	35,5	9,4	15,0	13,4	5,3	9,4	0	8,9	3,1	0
Zone 3	*γ'-Ni_3Al*	76,5	8,8	3,8	2,1	0,8	4,1	2,7	0,2	1,2	0
	σ	18,0	1,5	21,7	12,8	7,8	8,8	0,7	23,7	5,0	0

Dans la zone primaire d'interdiffusion (zone 2), les phases P et σ dissolvent très peu d'Al, de Ru et de Pt, tandis que les phases α-W dissolvent peu de Ru et de Pt, mais 14%at d'Al. Les phases TCP (P, σ) seraient ainsi plus efficaces en tant que BD.

1.2.2. Système avec BD

Le système avec BD présente également une zone externe composée d'une phase β-(Ni,Pt)Al, le revêtement protecteur. Son épaisseur moyenne est de 30µm (±1µm). Comme le système sans BD, des nitrures de titane sont présents à l'interface entre le revêtement et la zone sous-jacente.

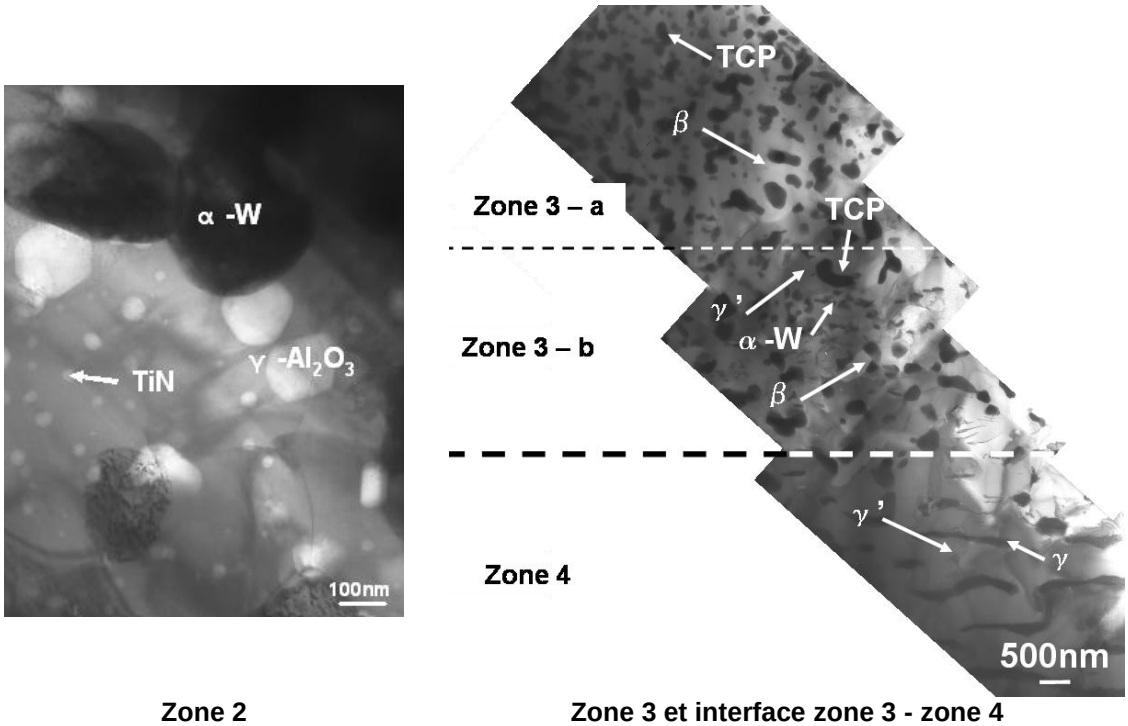
Cette zone sous-jacente (Zone 2) est la barrière de diffusion, composée essentiellement de phase α-W dans une matrice β-(Ni,Pt)Al. Cette zone contient également des oxydes d'aluminium (γ-Al_2O_3) et, par endroit, une fine précipitation de TiN (Figure IV- 3-a). Comme présenté dans la partie III-3.1.1, la présence d'oxyde d'aluminium dans la BD proviendrait d'une rétention d'électrolyte durant le dépôt de Ni-W. La présence d'oxygène dissoute dans cet électrolyte provoquerait cette oxydation.

Ensuite la zone 3 du système avec BD est une zone d'interdiffusion. Cette zone peut se séparer en deux parties distinctes (Figure IV- 3-b). La première d'entre elles (Zone 3-a) est composée de phases TCP (P et σ) dans une matrice β-(Ni,Pt)Al. La seconde (Zone 3-b) est composée de phases β-(Ni,Pt)Al, TCP et α-W dans une matrice γ'-Ni_3Al.

Sous cette zone d'interdiffusion, la dernière zone (Zone 4) est le superalliage. Le superalliage est modifié au niveau de son interface avec la zone 3. En effet, sous l'effet de l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement protecteur, les précipités γ'-Ni_3Al du superalliage ont coalescé, et forment une matrice dans laquelle se situent des phases γ-Ni sous forme de « lamelles » horizontales.

Les compositions chimiques des phases rencontrées dans ce système sont détaillées dans le Tableau IV- 2.

Les phases α-W de la BD ne contiennent que très peu de Ru et de Cr. De plus leurs concentrations en Pt et Al sont réduites. Ainsi l'efficacité de ces phases en tant que BD serait élevée.



Zone 2 *(a)*

Zone 3 et interface zone 3 - zone 4 *(b)*

Figure IV- 3 – Micrographies MET de différentes zones du système avec barrière de diffusion après élaboration

Tableau IV- 2 - Compositions chimiques, mesurées par MET-EDS, des différentes phases rencontrées dans le système avec BD après élaboration

Composition (% at.)		Ni	Al	Cr	W	Mo	Ti	Ta	Re	Ru	Pt
Zone 2	*β-NiAl*	45,6	32,3	1,9	0,8	0,1	3,7	1,7	0,1	2,1	11,8
	α-W	11,0	2,7	0,8	61,1	2,1	10,7	4,1	5,8	0,3	1,5
Zone 3-a	*β-NiAl*	53,1	24,5	2,9	0,6	0	3,9	3,0	0,2	4,4	7,3
	TCP	12,5	1,8	12,5	25,7	7,1	8,1	5,8	24,3	1,7	0,8
Zone 3-b	*γ'-Ni_3Al*	68,0	14,3	1,2	1,6	0,5	3,8	6,7	0,3	0,8	3,0
	β-NiAl	48,9	30,2	3,8	0,6	0,1	2,9	1,8	0,3	6,7	4,6
	α-W	6,8	0,7	4,7	46,9	10,0	9,5	6,3	14,4	0	0,7
	TCP	15,6	1,0	18,5	22,2	7,5	7,1	3,3	20,1	3,8	1,1

Le système avec BD présente également des zones de réaction secondaires (Figure IV- 4). Dans ce système, la formation de ces zones est discontinue contrairement au système sans BD. Ces zones s'initient préférentiellement aux niveaux des bras de dendrite du superalliage. Les bras de dendrite sont enrichis en Re et Ru, deux éléments γ-gènes. Ainsi dans les bras de dendrite, la phase γ-Ni aurait tendance à être saturée en éléments d'alliage et donc à augmenter la force motrice du processus de transformation cellulaire.

La réduction de ces zones de réaction secondaires est une première information concernant l'efficacité de la barrière de diffusion. En réduisant l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement, la barrière de diffusion réduirait la force motrice du processus de transformation cellulaire. Ce processus ne pourrait ainsi se produire qu'à des endroits favorables, tels que les bras de dendrite.

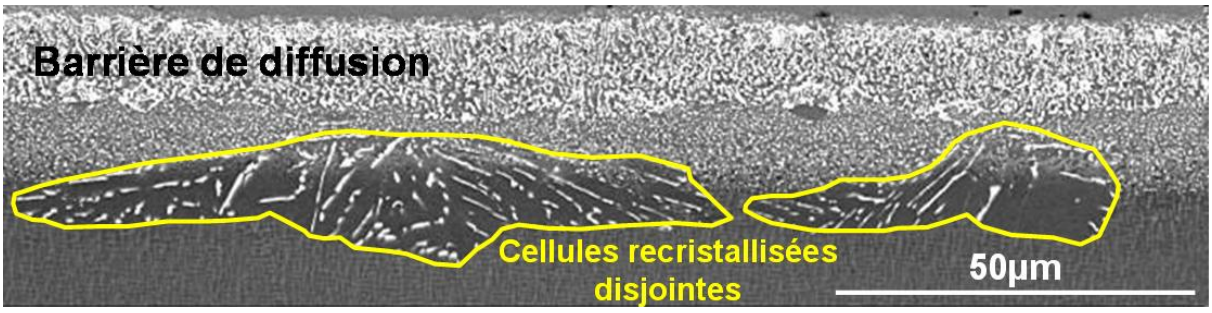


Figure IV- 4 – Micrographie représentant des sites d'initiation de SRZ dans le système avec BD après élaboration (mode électrons rétrodiffusés)

1.3. Comparaison des compositions chimiques des systèmes sans et avec barrière de diffusion

Des analyses EDS effectuées à partir de cartographies élémentaires (II-3.1.3) ont permis de déterminer les profils de concentrations des éléments majeurs dans les systèmes sans et avec BD. Les profils de concentrations en aluminium, platine, chrome et ruthénium ont ainsi été mesurés sur les systèmes bruts d'élaboration (Figure IV- 5).

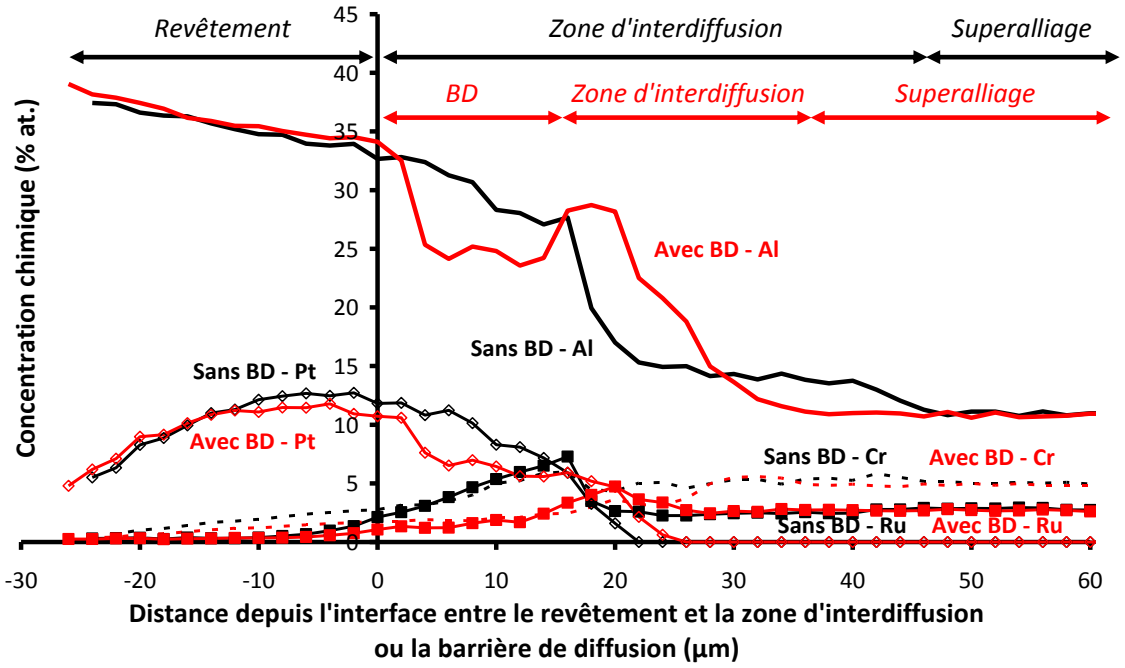


Figure IV- 5 - Profils de concentrations chimiques en aluminium, platine, chrome et ruthénium obtenus par analyse EDS (compositions moyennes à partir de cartographies spectrales) sur les systèmes sans et avec BD, après élaboration.

Dès l'élaboration, des différences de composition dues à l'ajout d'une barrière de diffusion peuvent être observées (Figure IV- 5). En effet, la profondeur de diffusion de l'aluminium vers l'alliage est plus importante dans le système sans BD que dans le système avec BD. Ceci provoque une zone d'interdiffusion plus profonde (Figure IV- 1). L'ajout de la BD permet de limiter la diffusion de l'aluminium vers le substrat dès l'aluminisation.
Cependant, l'ajout de la BD ne limite pas la masse d'Al ajoutée lors de l'aluminisation. Au contraire, la masse prise durant l'aluminisation est, en moyenne, de 5,15 $mg.cm^{-2}$ pour le système sans BD et de 6,46 $mg.cm^{-2}$ pour le système avec BD. Cette prise de masse plus élevée s'explique par l'action de la BD avant aluminisation. Lors du traitement thermique de diffusion du dépôt de platine, la BD limite la diffusion du platine vers le superalliage. Ainsi, il y a plus de platine en surface du système avant aluminisation, ce qui abaisse l'activité chimique de l'aluminium [6], et peut entraîner la prise de masse plus élevée d'aluminium durant l'aluminisation.

Les concentrations chimiques en chrome et ruthénium dans les revêtements sont également différentes (Figure IV- 6). Elles sont inférieures dans le revêtement du système avec BD. L'ajout de la BD limite la diffusion des éléments du superalliage qui ont une forte solubilité dans la phase β-NiAl.

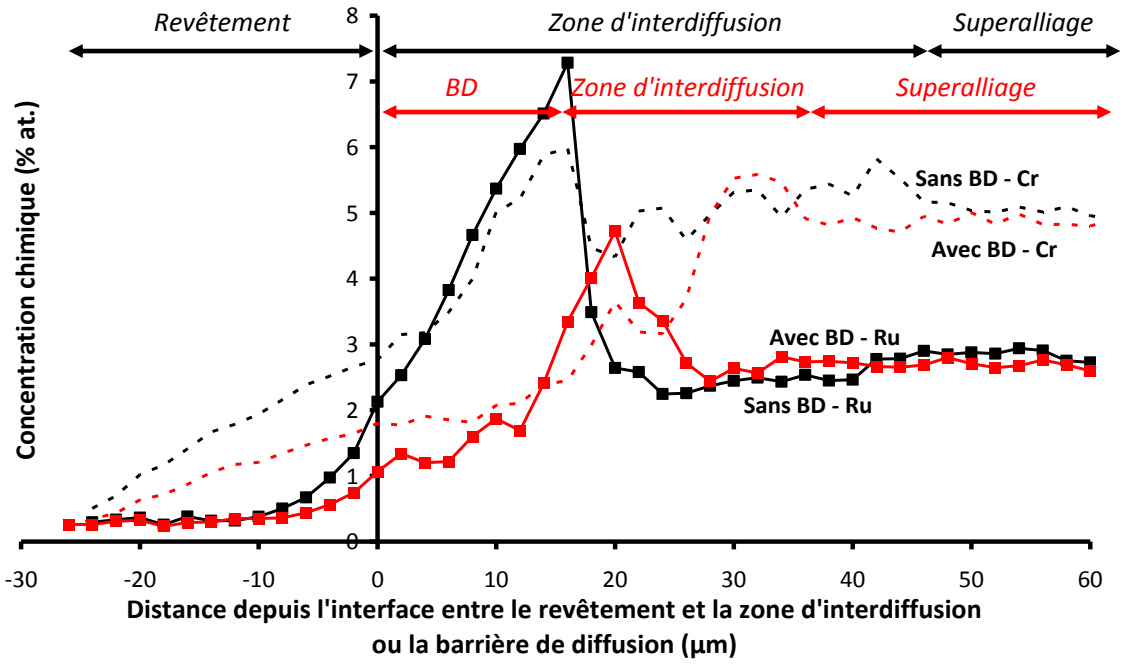


Figure IV- 6 - Profils de concentrations chimiques en chrome et ruthénium obtenus par analyse EDS (compositions moyennes à partir de cartographies spectrales) sur les systèmes sans et avec BD, après élaboration.

L'ajout de la barrière de diffusion permet donc de réduire l'interdiffusion entre le superalliage MCNG et son revêtement protecteur β-(Ni,Pt)Al dès l'élaboration du système. Ce résultat est en accord avec les observations effectuées dans le chapitre III sur les systèmes revêtus par un aluminiure de nickel simple.

Les profils de concentrations chimiques des éléments mineurs contenus dans les systèmes sans et avec BD ont également été mesurés par analyse GDMS. Tout particulièrement, les concentrations chimiques de deux éléments ont été étudiées, l'hafnium et le soufre (Figure IV- 7 et Figure IV- 8). Le profil de concentration chimique du tungstène, acquis lors de la même analyse, permet de déterminer précisément l'interface entre le revêtement protecteur et la zone d'interdiffusion ou la sous-couche de barrière de diffusion. En effet à cette interface, la concentration chimique en tungstène augmente brusquement. Sans cette référence, la localisation de l'interface est difficile, car la vitesse d'érosion de l'analyse GDMS est fortement dépendante du matériau analysé.

L'hafnium est connu pour améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde par divers mécanismes [7-11]. Dans nos systèmes, l'hafnium est contenu dans le superalliage, et sa diffusion à travers le revêtement protecteur permet également améliorer l'adhérence dela couche d'oxyde [12, 13]. Il est donc primordial de mesurer la quantité d'hafnium ayant diffusé dans le revêtement après élaboration du système, mais aussi de déterminer l'influence de la barrière de diffusion sur la diffusion de cet élément. Les profils de concentration obtenus par analyses GDMS sur les deux types de systèmes sont équivalents, compte tenu des incertitudes expérimentales liées à cette méthode. La BD n'a donc pas une influence importante sur la diffusion de l'Hf du superalliage vers le revêtement. L'enrichissement en Hf du revêtement est important et est, en moyenne, de 125ppm massiques dans la partie externe du revêtement du système sans BD et de 104ppm massiques dans la partie interne du revêtement.

Les profils de diffusion en soufre ont également été mesurés en raison de l'influence néfaste de cet élément sur l'adhérence de la couche d'oxyde [12-18]. Le superalliage étudié étant à bas taux de soufre (environ 0,5ppm massiques) et contenant du Hf qui peut piéger ce S dans des sulfures [14], l'influence de l'interdiffusion sur la teneur en soufre du revêtement est réduite. De ce fait la présence de soufre ne pourrait provenir que des différentes étapes des procédés d'élaboration (dépôts électrolytiques, aluminisation, sablage). Le système avec BD présente un enrichissement local en soufre plus important (environ 20ppm massiques sur une profondeur de 10µm) que dans le système sans BD (environ 2ppm massiques sur une profondeur de 10µm). Dans le système avec BD, la correspondance entre les augmentations brusques de concentrations chimiques en soufre et en tungstène indique que cet enrichissement en soufre est dû au co-dépôt électrolytique de nickel et de tungstène. Le soufre provient donc probablement de l'anion soufré du sulfate de nickel, composant du bain permettant le dépôt de NiW. Dans le système sans BD, l'enrichissement en soufre est très faible. Il est probablement lié à un phénomène de ségrégation du soufre ou à une pollution en provenance du four lors des recuits « post-dépôt ».

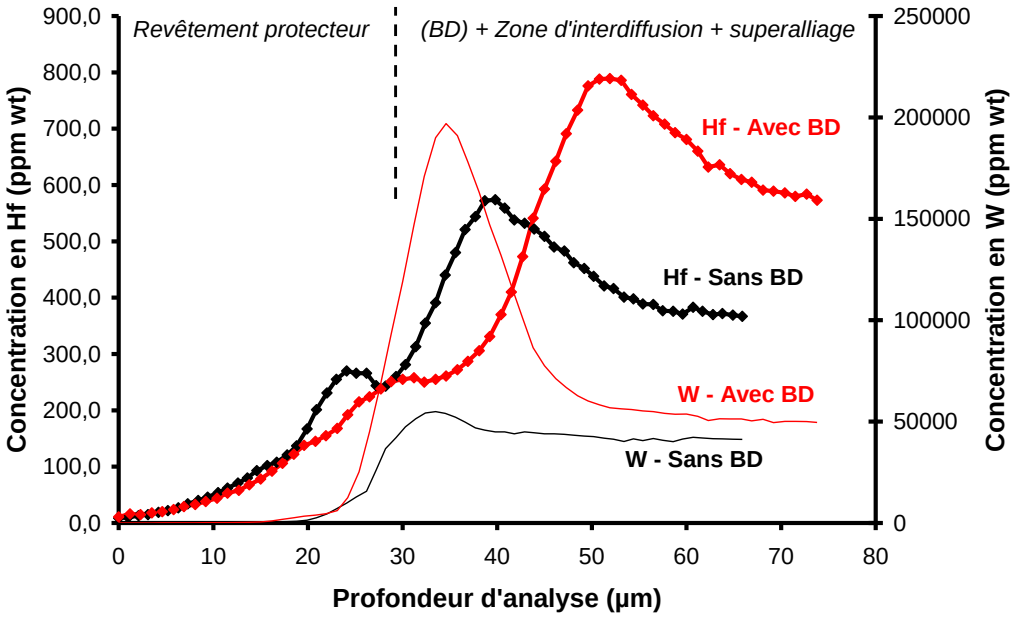


Figure IV- 7 – Profils de concentrations chimiques en hafnium obtenus par analyse GDMS sur les systèmes sans et avec BD bruts d'élaboration. Le profil de tungstène obtenu par GDMS lors de la même analyse est tracé pour situer l'interface entre le revêtement et la zone d'interdiffusion ou la barrière de diffusion.

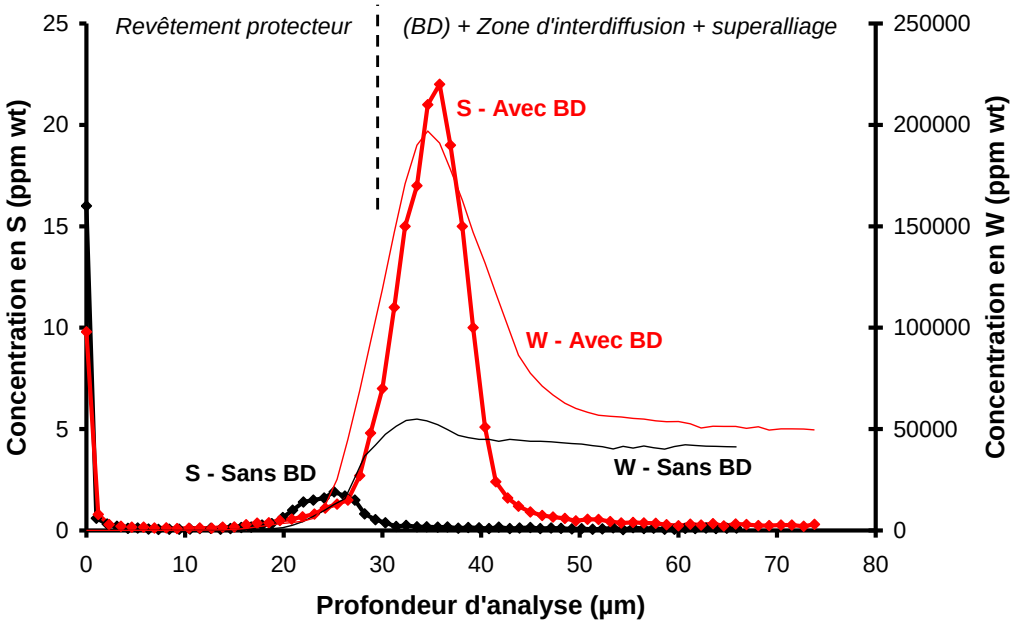


Figure IV- 8 - Profils de concentrations chimiques en soufre obtenus par analyse GDMS sur les systèmes sans et avec BD bruts d'élaboration. Le profil de tungstène obtenu par GDMS lors de la même analyse est tracé pour situer l'interface entre le revêtement et la zone d'interdiffusion ou la barrière de diffusion.

La caractérisation des systèmes sans et avec BD a permis de montrer que l'ajout d'une BD entraîne, dans le revêtement (Ni,Pt)Al, des concentrations plus élevées en aluminium et en platine mais plus faibles en chrome et de ruthénium. De plus, le système avec BD présente un taux élevé de soufre à l'interface revêtement/superalliage.

2. Comportement en oxydation à 1100°C

Après avoir caractérisé les systèmes après élaboration, les comportements en oxydation de ces deux systèmes sont étudiés dans ce chapitre. Les cinétiques d'oxydation isotherme et cycliques (cycles d'une heure et de 300 heures) des deux systèmes ont été déterminées. Les évolutions chimique et microstructurale de la couche d'oxyde sont étudiées dans ce chapitre afin de déterminer l'influence de la barrière de diffusion sur le comportement en oxydation du système « MCNG / (Ni,Pt)Al ».

2.1. Oxydation isotherme

2.1.1. Cinétique d'oxydation

Les systèmes sans et avec BD, préalablement sablés, ont été oxydés 100h à 1100°C sous un flux d'air synthétique. Les gains de masse obtenus durant cette période ont été mesurés par ATG (Figure IV- 9).

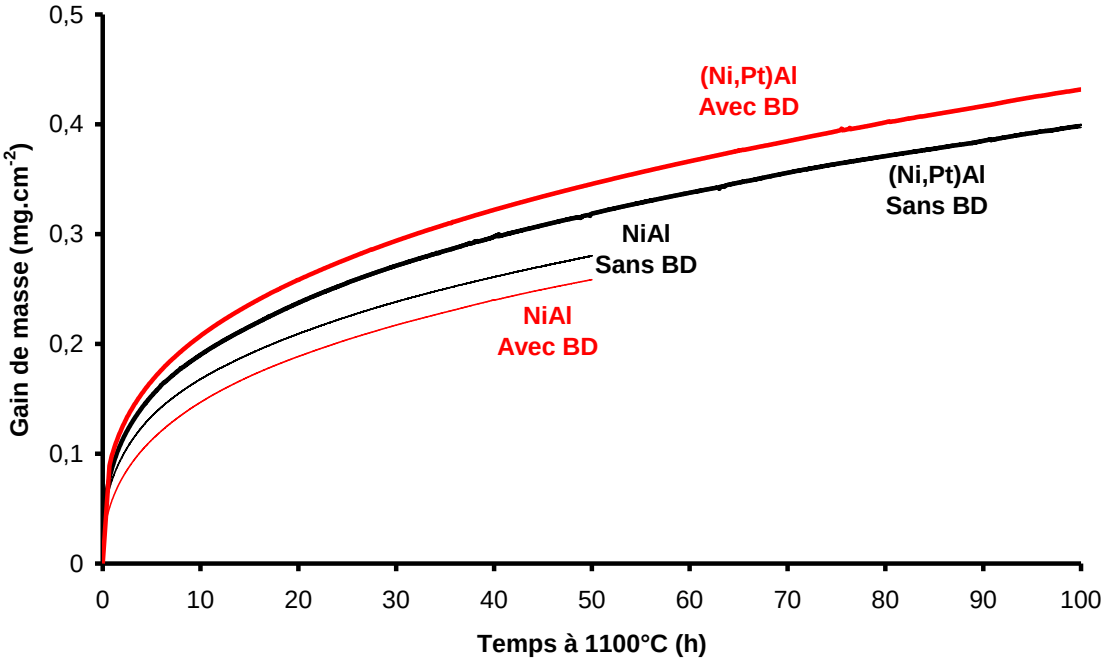


Figure IV- 9 – Gains de masse surfaciques mesurés par ATG des systèmes avec revêtements (Ni,Pt)Al, sans et avec BD durant 100h d'oxydation à 1100°C sous flux d'air synthétique. Comparaison avec les cinétiques d'oxydation isotherme des mêmes systèmes revêtus par un aluminiure de nickel simple.

Les cinétiques d'oxydation des systèmes avec revêtements en aluminiure de nickel modifié au platine, sans et avec BD sont très proches. Le gain de masse après 100h d'oxydation du système avec BD est légèrement supérieur à celui du système sans BD.

Les systèmes avec revêtements en aluminiure de nickel modifié au platine présentent des gains de masses en oxydation globalement supérieurs à ceux présentés par les systèmes revêtus par un aluminiure simple. L'ajout de platine aux revêtements entraîne donc une légère augmentation des cinétiques d'oxydation, ce qui est cohérent avec les mesures déjà effectuées sur des monocristaux [19].

L'ajout de platine modifie également l'influence de la barrière de diffusion sur les cinétiques d'oxydation isotherme. Avec l'ajout de platine, le système avec BD présente un gain de masse supérieur à celui du système sans BD.

Le calcul des coefficients paraboliques d'oxydation confirme l'influence de l'ajout de platine. Ces coefficients ont été calculés pour les deux systèmes par l'ajustement d'une loi parabolique complète [20] aux cinétiques d'oxydation mesurées par ATG pendant 100h d'oxydation à 1100°C.

Tableau IV- 3 – Coefficients paraboliques d'oxydation calculés par l'ajustement d'une loi parabolique [20] aux cinétiques d'oxydation des systèmes β-(Ni,Pt)Al / MCNG sans et avec BD mesurées par ATG pendant 100h d'oxydation à 1100°C sous flux d'air synthétique.

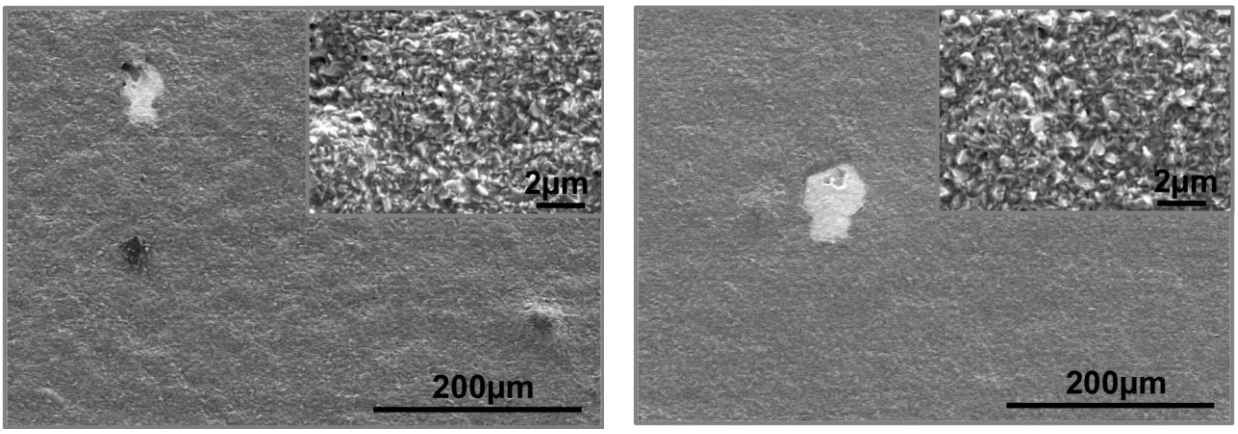
k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	*Régime transitoire*	*Régime permanent*
Sans BD	$7{,}0.10^{-7}$	$1{,}3.10^{-7}$
Avec BD	$8{,}3.10^{-7}$	$2{,}1.10^{-7}$

Les coefficients paraboliques d'oxydation calculés pour le système avec BD sont légèrement supérieurs à ceux du système sans BD. Cependant, les coefficients des deux systèmes sont proches et en accord avec ceux mesurés par Brumm et Grabke [21] sur des matériaux massifs, et par Cadoret *et al.* [19] sur monocristaux de NiAl orientés (100).

Il n'est pas étonnant de ne pas observer de différences significatives entre les cinétiques d'oxydation des systèmes sans et avec BD après seulement 100h d'oxydation à 1100°C. En effet, la barrière de diffusion a été conçue pour influencer le comportement en oxydation des superalliages revêtus pour de longues durées d'oxydation.
Cependant, l'effet du substrat sur l'oxydation de revetements β-(Ni,Pt)Al a déjà été observé pour des durées relativement courtes [22] du fait de l'interdiffusion pendant les recuits de l'élaboration. Il est intéressant de vérifier également si la présence des éléments ajoutés dans la BD ne dégrade pas la résistance initiale à l'oxydation isotherme du système.

2.1.2. Nature de la couche d'oxyde

Après 100h d'oxydation à 1100°C, les couches d'oxyde formées sur les systèmes sans et avec BD sont relativement planes et présentent peu d'écaillage (Figure IV- 10). Les morphologies des deux couches d'oxyde, observées à plus fort grandissement, sont également semblables.



(a) (b)

Figure IV- **10** *– Micrographies des couches d'oxyde formées sur les systèmes revêtus (Ni,Pt)Al sans BD (a) et avec BD (b) oxydés sous flux d'air synthétique pendant 100h à 1100°C*

La morphologie commune de ces deux couches d'oxyde est caractéristique de l'oxyde stable α-Al_2O_3. Cet oxyde est généralement composé de grains équiaxes. Des analyses de diffractions des rayons X (Figure IV- 11), effectuées sur les deux systèmes, ont permis de confirmer que ces couches d'oxyde étaient composées essentiellement d'α-Al_2O_3. Après 100h d'oxydation à 1100°C, les deux systèmes sans et avec BD ne semblent donc pas présenter d'oxyde de transition (γ-Al_2O_3 ou θ-Al_2O_3).

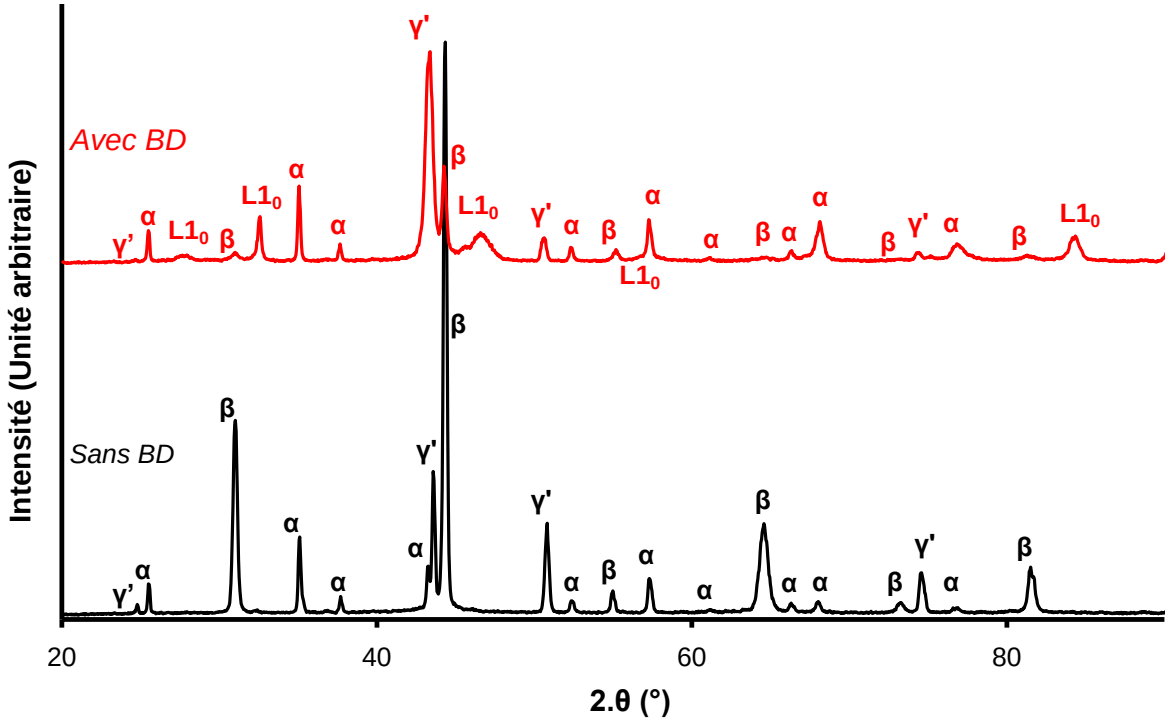


Figure IV- **11** *– Diagrammes de diffraction des rayons X des systèmes sans et avec BD oxydés sous flux d'air synthétique pendant 100h à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni3Al, L10 : L10-(Ni,Pt)Al (phase martensitique)*

Les analyses DRX, effectuées sur ces deux systèmes ont également permis de montrer que le système avec BD présentait la formation de la phase $L1_0$-(Ni,Pt)Al, issue de la transformation martensitique de la phase B2-(Ni,Pt)Al. Cette transformation réversible pendant le cyclage thermique est considérée comme nocive pour l'adhérence de la couche d'oxyde [23, 24]. Elle entraînerait en effet l'augmentation de la rugosité de l'interface revêtement / couche d'oxyde, à cause du changement de volume l'accompagnant.

2.2. Oxydation cyclique des systèmes sans et avec barrière de diffusion

Après avoir mesuré les cinétiques d'oxydation isotherme des systèmes sans et avec BD durant les 100 premières heures à 1100°C, les comportements en oxydation cyclique « long terme » des deux systèmes ont été mesurés.
Ainsi, les cinétiques d'oxydation cyclique des deux systèmes ont été déterminées pour des durées de maintien à haute température d'1h et de 300h. Les couches d'oxyde formées pendant ces traitements d'oxydation cyclique ont été étudiées par MEB et DRX.
Ces analyses permettront de connaître l'influence de la BD sur l'adhérence de la couche d'oxyde et sur la capacité du système avec BD à reformer une couche d'alumine protectrice après des écaillages répétés de la couche d'oxyde.

2.2.1. Oxydation cyclique par cycle d'1h à 1100°C

Les systèmes sans et avec BD ont tout d'abord été oxydés par des cycles successifs d'1h à 1100°C. Le banc d'essai utilisé est décrit dans le paragraphe II-2.2. Les cycles d'oxydation (monté en température / palier à 1100°C / refroidissement) effectués sont parfaitement reproductibles (figure II-3).

2.2.1.1. Cinétique

Les cinétiques d'oxydation cyclique par cycle d'1h à 1100°C sous air du laboratoire mesurées sur les systèmes sans et avec BD sont représentées en Figure IV- 12.

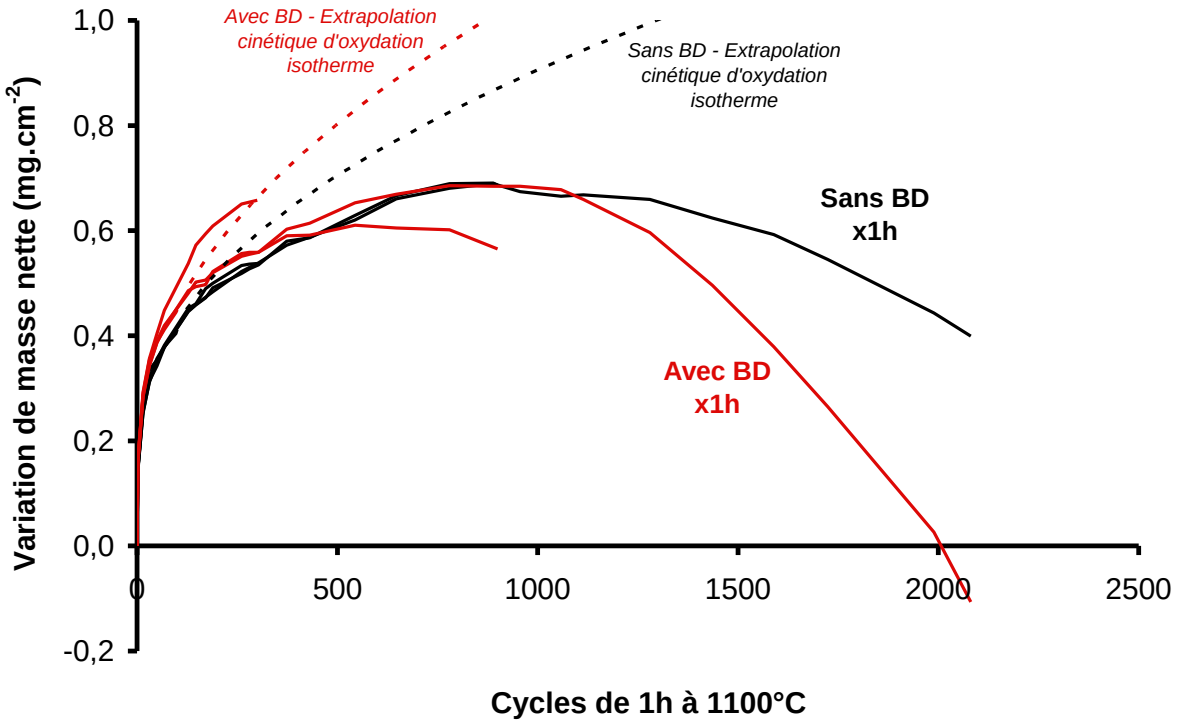


Figure IV- 12 – Cinétiques d'oxydation cyclique par cycle d'1h à 1100°C des systèmes « MCNG / (Ni,Pt)Al » sans et avec BD – Comparaison avec les extrapolations des cinétiques d'oxydation isotherme à 1100°C.

Durant les 150 premiers cycles, les cinétiques d'oxydation cyclique des deux systèmes sont en accord avec leurs comportements en oxydation isotherme. Après cela, l'augmentation de la masse est plus lente en oxydation cyclique qu'en oxydation isotherme, pour les deux types de systèmes. Cette différence est évidemment due aux écaillages de la couche d'oxyde se produisant pendant les refroidissements successifs des systèmes à température ambiante.

Ensuite les masses des deux systèmes se stabilisent, puis diminuent, à cause d'un écaillage relativement constant des couches d'oxyde, qui par contre croît en épaisseur. Les régimes linéaires décroissants obtenus en fin de test représentent les écaillages constants de couches d'oxyde d'épaisseur constante.

La différence la plus importante entre les comportements des deux systèmes est la diminution accélérée de la masse du système avec BD, après environ 1200 cycles de 1 h d'oxydation. Cette diminution serait causée par l'augmentation de la surface d'oxyde écaillée. Ces écaillages plus importants de la couche d'oxyde peuvent être causés par la réduction de l'adhérence de la couche d'oxyde (formation d'oxyde non protecteur, ségrégation du soufre) et/ou par l'augmentation des contraintes appliquées dans la couche d'oxyde.
Cependant, la cinétique d'oxydation isotherme du système avec BD est plus élevée que celle du système sans BD. Ainsi, à écaillage identique, la masse du système avec BD diminuerait de façon plus précoce et plus importante. On peut donc supposer que le moins bon comportement en oxydation cyclique du système avec BD est, en partie, dû à sa cinétique d'oxydation isotherme plus importante.

2.2.1.2. Evolution de la couche d'oxyde (nature, écaillage)

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur les systèmes revêtus NiAlPt sans et avec BD à différents stades d'oxydation cyclique (Figure IV- 13 et Figure IV- 14). Selon ces analyses, les couches d'oxydes formées sur les deux types de systèmes sont principalement composées d'α-Al_2O_3, après 100, 300 et 900 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C. Ainsi, malgré sa perte de masse précoce, le système avec BD continue à former une couche protectrice d'α-Al_2O_3.

Le système avec BD présente la formation de phases $L1_0$, issues de la transformation martensitique de la phase B2, après 100 cycles d'oxydation (Figure IV- 14). Ce résultat est en accord avec les analyses DRX effectuées sur les mêmes systèmes après 100h d'oxydation isotherme à 1100°C (Figure IV- 11). Après un traitement d'oxydation de 100h à 1100°C (isotherme ou cyclique), le revêtement protecteur du système avec BD présente donc une transformation martensitique importante pouvant être observée par analyse DRX. Des analyses chimiques de la phase β-NiAl de ce revêtement seront effectuées pour connaître les causes de cette transformation (voir IV-3.2.1).

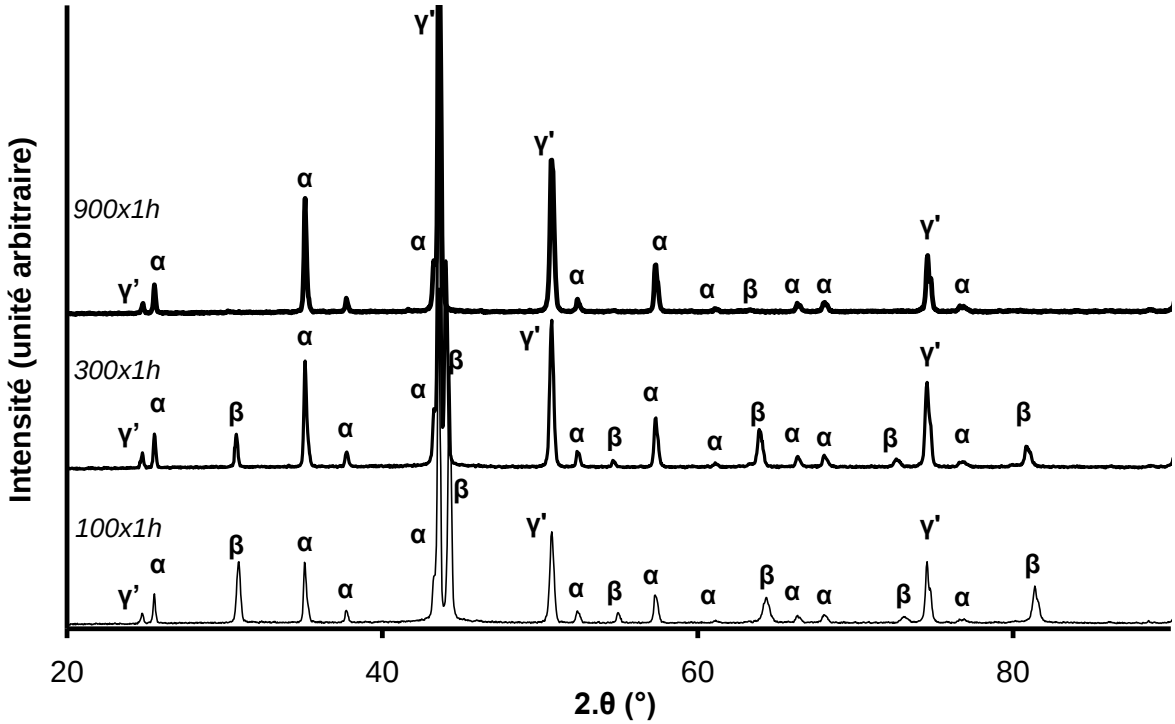


Figure IV- 13 - Diagrammes de diffraction des rayons X du système revêtu (Ni,Pt)Al sans BD oxydé sous air de laboratoire par cycle d'1h à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni_3Al

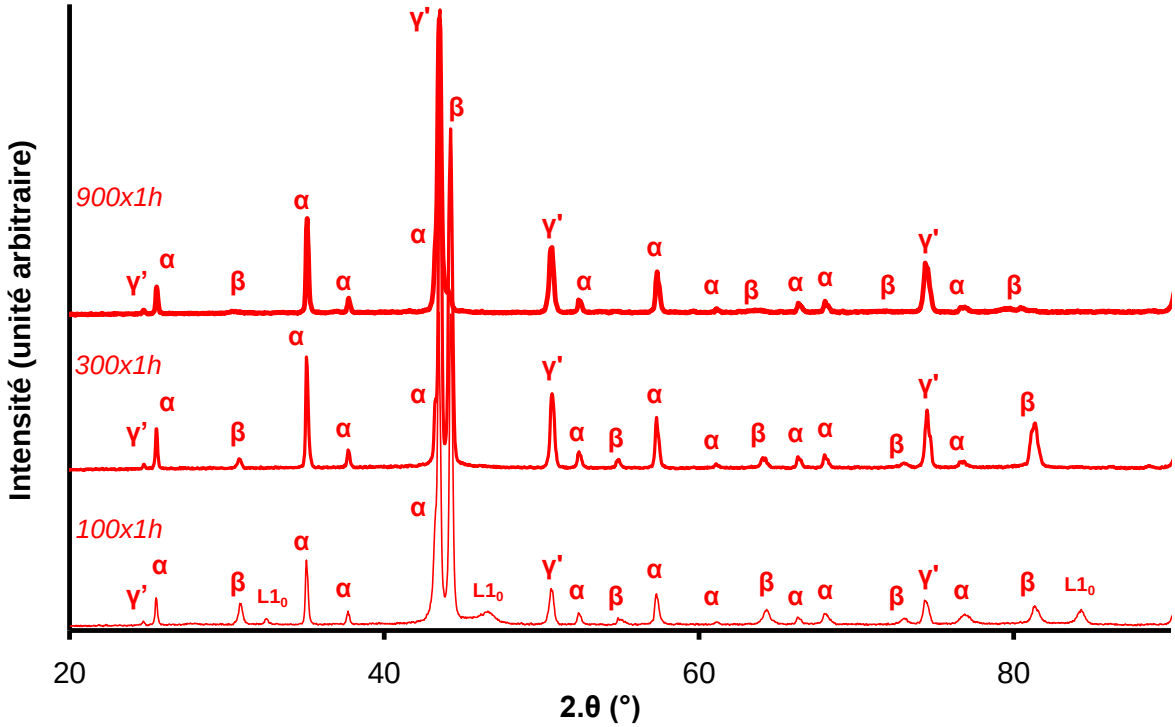


Figure IV- 14 - Diagrammes de diffraction des rayons X du système revêtu (Ni,Pt)Alt avec BD oxydé sous air de laboratoire par cycle d'1h à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni_3Al, $L1_0$: $L1_0$-(Ni,Pt)Al (phase martensitique)

L'observation par MEB de la surface des couches d'oxyde, formées à différents stades de vieillissement, a permis de remarquer la présence d'oxyde de forme aciculaire (Figure IV-15). Cette morphologie d'oxyde est souvent associée à l'oxyde de transition θ-Al_2O_3, et elle est observée sur les systèmes sans et avec BD jusqu'à 2100 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C. La présence de cet oxyde en surface des systèmes oxydés est *a priori* en contradiction avec les analyses DRX effectuées. Cependant, du fait des conditions des analyses DRX (II-3.3), ce type d'oxyde formé en extrême surface peut ne pas être détecté s'il ne représente pas plusieurs pourcents du volume d'alumine analysé. Des analyses par spectroscopie PSL (photo-stimulated luminescence) seraient plus aptes à donner une réponse précise sur la présence de ces alumines de transition.

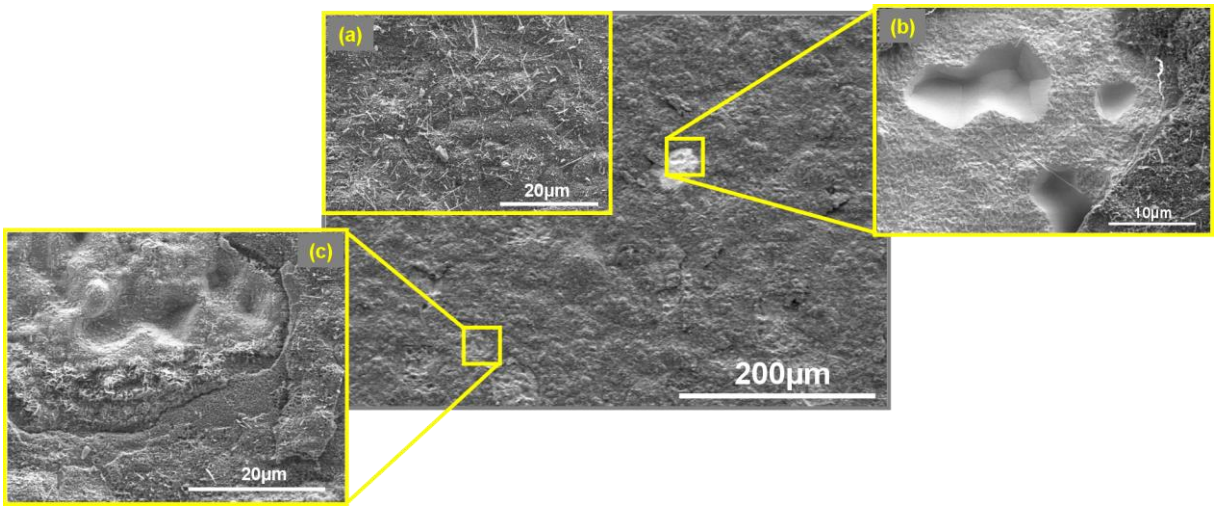


Figure IV- 15 – Morphologie de la couche d'oxyde sur le système revêtu (Ni,Pt)Al sans BD après 100 cycles d'oxydation d'1h à 1100°C

Les couches d'oxyde obtenues sur les systèmes sans et avec BD après 100 cycles (Figure IV- 15), 900 et 2100 cycles (Figure IV- 16) présentent des zones écaillées (Figure IV- 15-b), laissant apparaître le métal sous-jacent, et des zones re-oxydées (Figure IV- 15-c), obtenues après l'oxydation de ces zones préalablement écaillées. Aux niveaux des zones écaillées, des empreintes de grains de l'alumine α peuvent être observées aux endroits où la couche d'alumine était en contact avec le revêtement. Des cavités sont également observables, aux niveaux desquelles, l'alumine n'était pas en contact avec le revêtement. Par l'observation des zones re-oxydées, il semble que l'oxydation des zones écaillées présentant ce type de cavité conduise à la formation d'une couche d'oxyde de forte rugosité. Les couches d'oxyde présentant une telle rugosité seraient plus aptes à s'écailler aux prochains refroidissements à température ambiante.
Même si aucune quantification des fractions de couches d'oxyde écaillées n'a été effectuée, il semble que globalement le système avec BD présente, à chaque stade de vieillissement observé, un écaillage plus important de sa couche d'oxyde (Figure IV- 16-a-e). Ce résultat que laissaient présager les comportements en oxydation cyclique des deux systèmes est donc confirmé par l'observation en surface des couches d'oxyde.

Après un temps d'oxydation prolongé (2100 cycles d'1h sur la Figure IV- 16-c-d-g), les systèmes sans et avec BD présentent tous deux la formation d'oxydes riches en nickel, $NiAl_2O_4$ et NiO. La formation de tels oxydes est le signe d'un appauvrissement du revêtement en aluminium, qui est dû aux phénomènes d'oxydation et de diffusion vers le substrat.

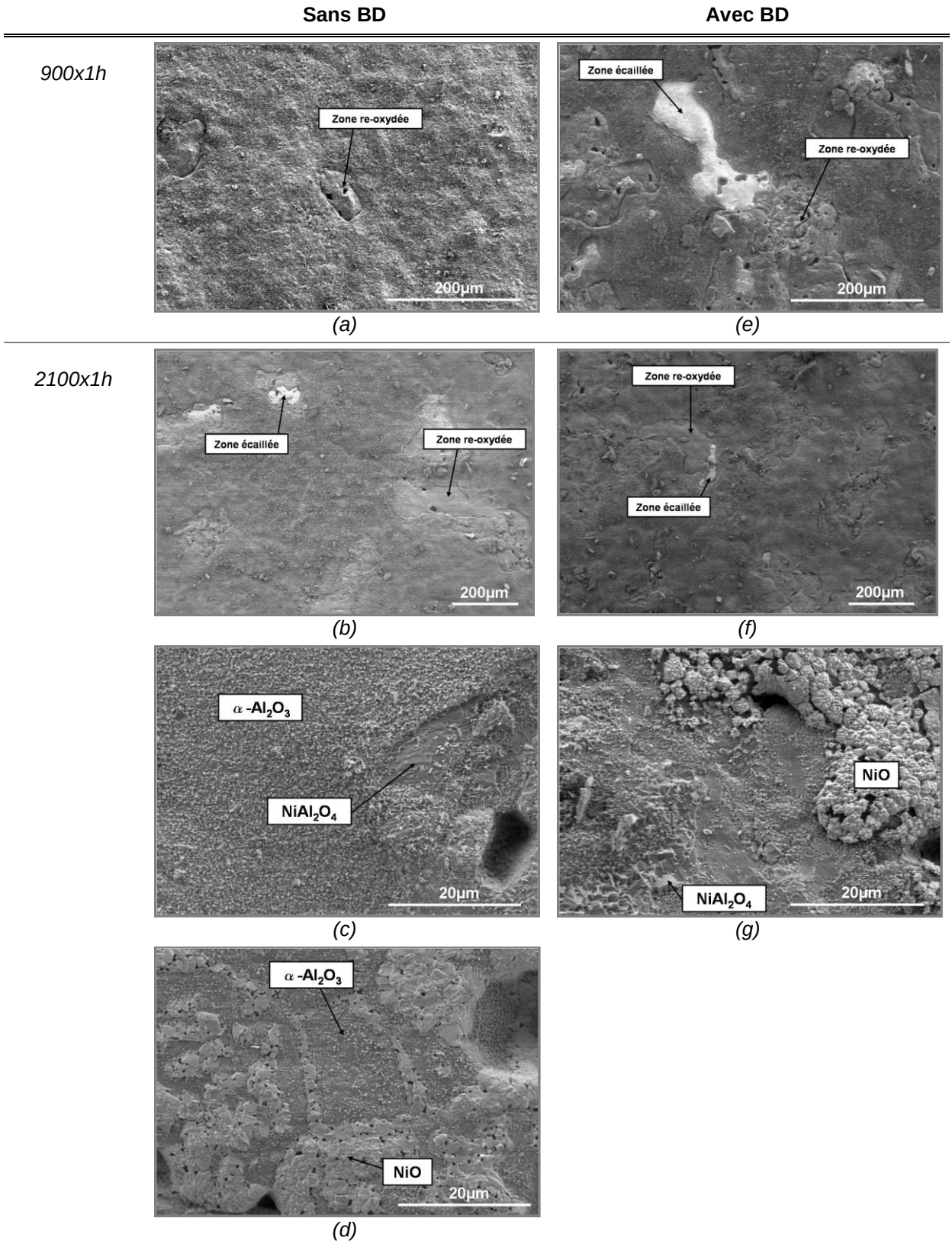


Figure IV- 16 – Evolution de la morphologie et de la nature des couches d'oxyde en oxydation cyclique par cycles d'1h à 1100°C sur les systèmes revêtus (Ni,Pt)Al sans et avec BD

2.2.2. Oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C

Pour compléter nos connaissances sur les comportements en oxydation des systèmes sans et avec BD, des essais d'oxydation cyclique par cycle de 300h ont été effectués à 1100°C sous air de laboratoire. Ces traitements d'oxydation permettent de tester l'adhérence des couches d'oxyde formées après de plus longues périodes à haute température.

2.2.2.1. Cinétique

Les cinétiques d'oxydations cycliques, par cycle de 300h, mesurées sur les échantillons sans et avec BD sont regroupées en Figure IV- 17 et Figure IV- 18. Sur ces figures, les cinétiques d'oxydation cyclique par cycle de 300h sont comparées à celles obtenues par extrapolation des comportements isothermes et aux cinétiques d'oxydation cyclique par cycles d'1h.

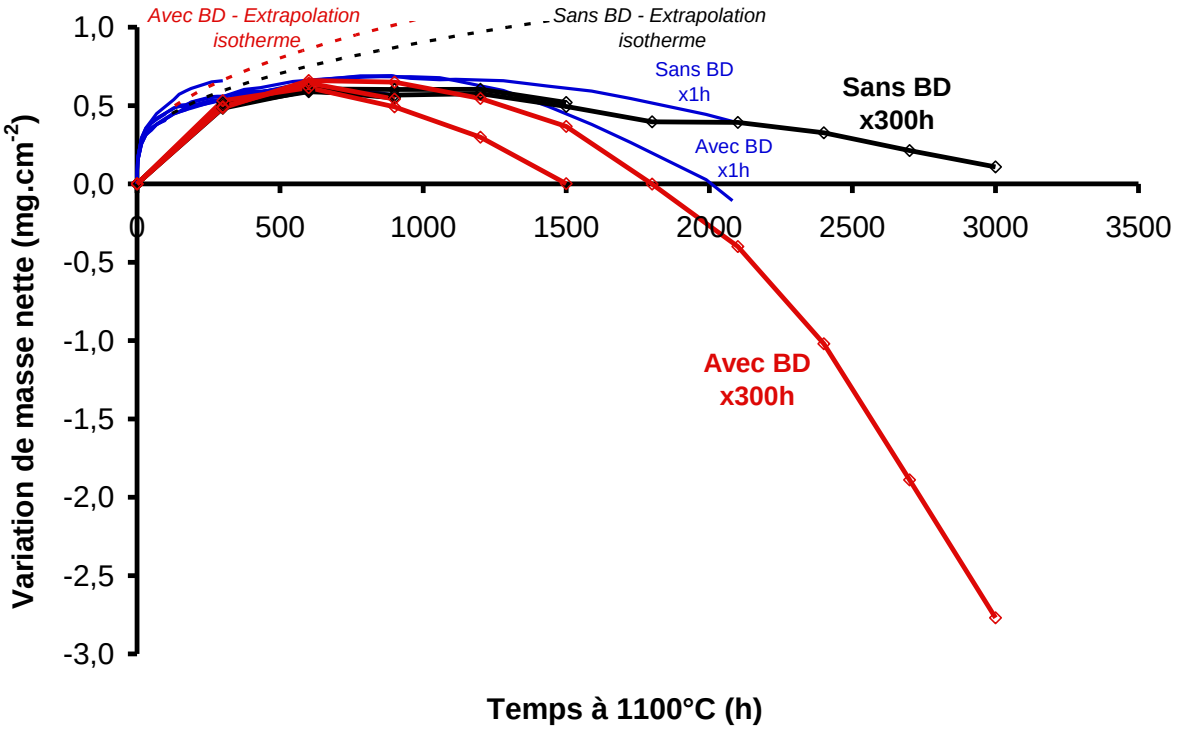


Figure IV- 17 - Cinétiques d'oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C (traits épais avec symboles) – Comparaison avec les extrapolations des cinétiques d'oxydation isotherme à 1100°C (pointillés) et avec les cinétiques d'oxydation cyclique par cycle d'1h (traits fins continus)

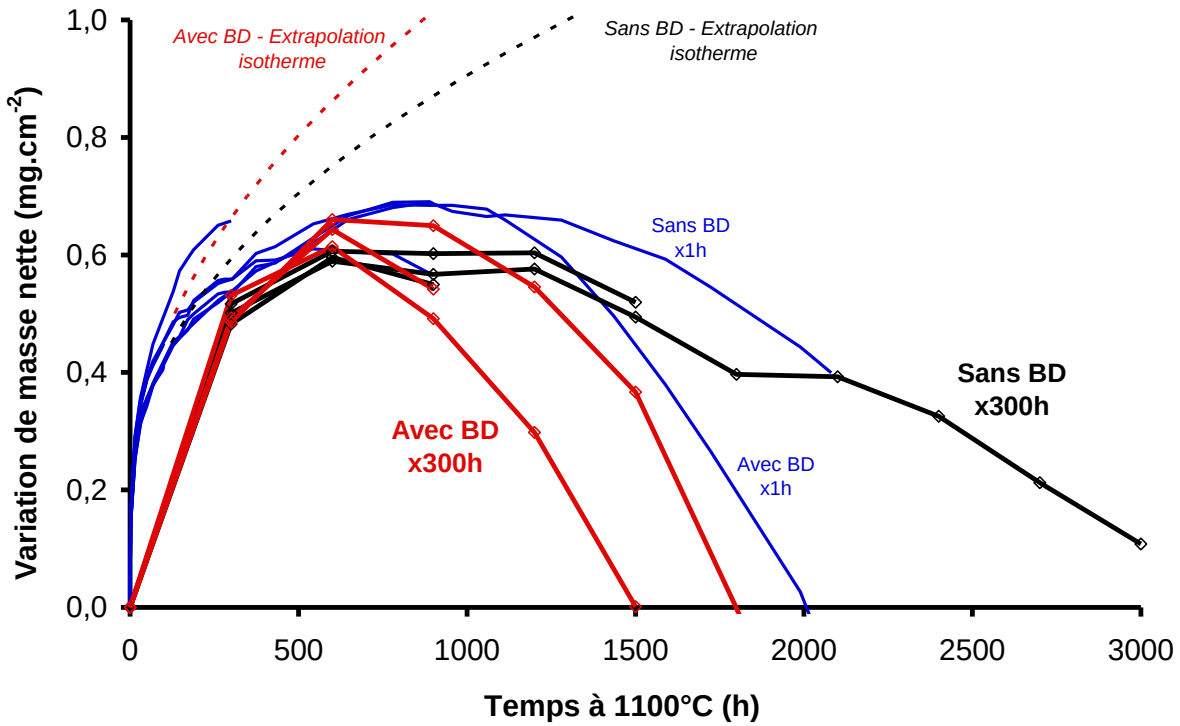


Figure IV- 18 – Agrandissement de la représentation des cinétiques d'oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C (traits épais avec symboles) – Comparaison avec les extrapolations des cinétiques d'oxydation isotherme à 1100°C (pointillés) et avec les cinétiques d'oxydation cyclique par cycle d'1h (traits fins continus)

La Figure IV- 18 montre que les cinétiques d'oxydation cyclique du système sans BD obtenues par cycle de 300h à 1100°C sont reproductibles. Les cinétiques d'oxydation du système avec BD présentent, quant à elles, une plus forte dispersion.
Pour les deux types de système, les cinétiques d'oxydation cyclique obtenues avec des périodes de 300h à 1100°C sont légèrement inférieures à celles obtenues avec des périodes d'1h à 1100°C. Cependant, pour de longues durées d'oxydation, ces deux types de cinétiques suivent la même tendance. L'effet de la fréquence des cycles d'oxydation sera discuté plus loin dans ce chapitre, après l'ajustement des cinétiques d'oxydation cycliques par le modèle « p-k_p ».
Ainsi, lors de l'oxydation par cycle de 300h les masses du système avec BD diminuent plus rapidement et de façon plus précoce par rapport à celles du système sans BD. Ce résultat est comparable à celui obtenu lors de l'étude de l'oxydation avec des cycles d'une heure.

2.2.2.2. Evolution de la couche d'oxyde (nature, écaillage)

Les natures des couches d'oxydes formées lors de ces essais d'oxydation cyclique ont été déterminées par analyses DRX à différents stades de vieillissement (Figure IV- 19 et Figure IV- 20)

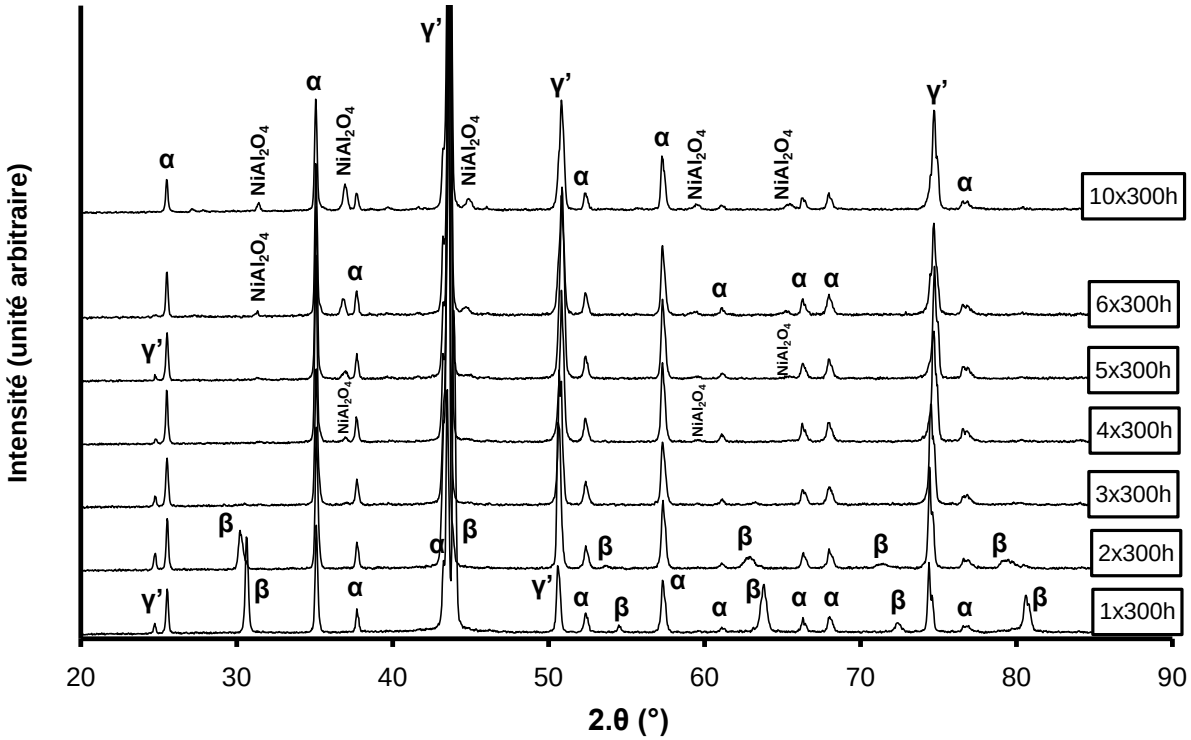


Figure IV- 19 – Diagrammes de diffraction des rayons X du système sans BD oxydé sous air de laboratoire par cycle de 300h à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni_3Al

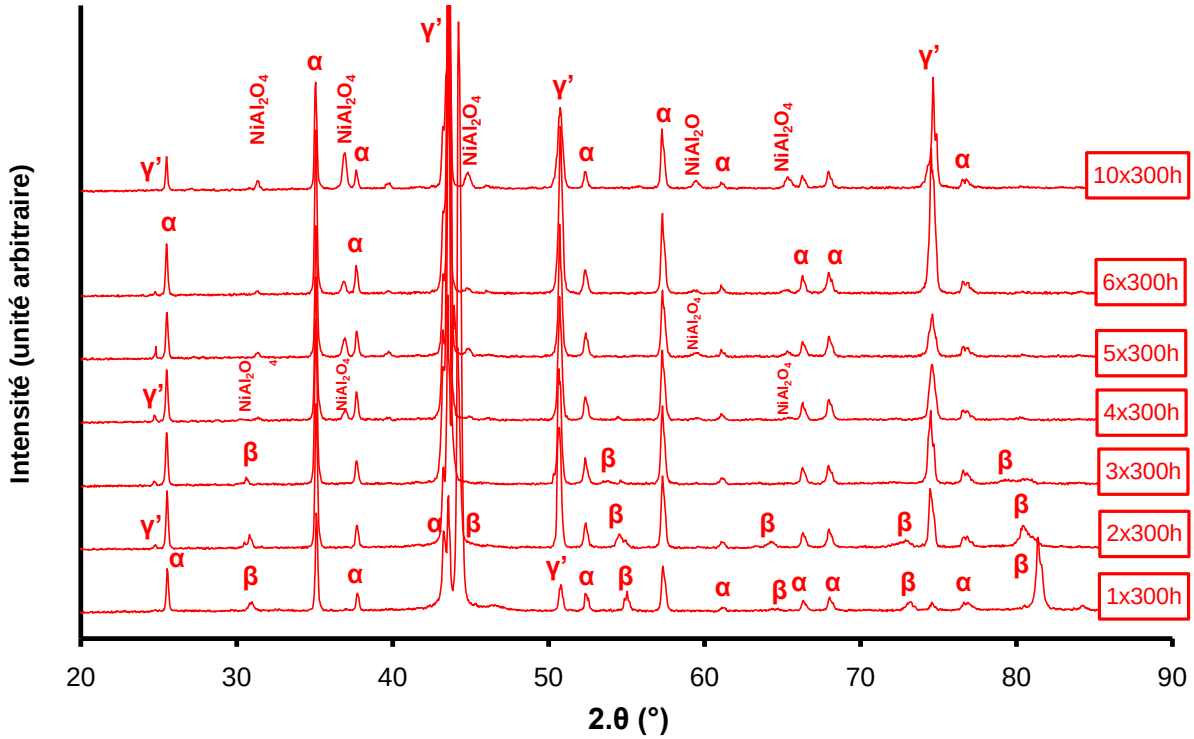


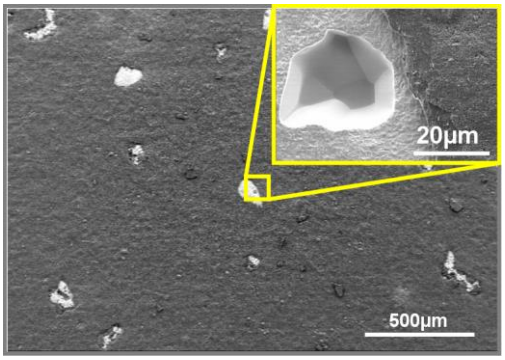
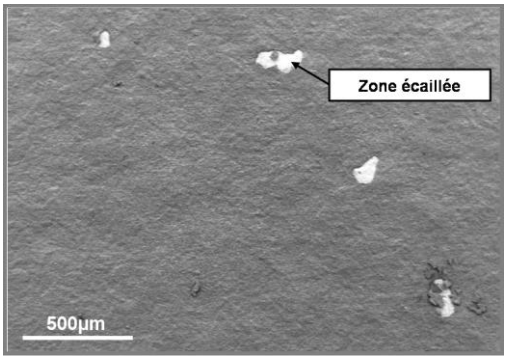
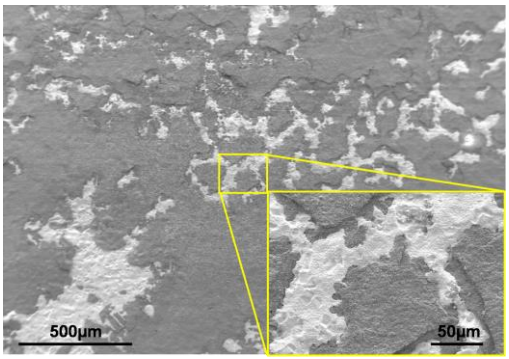
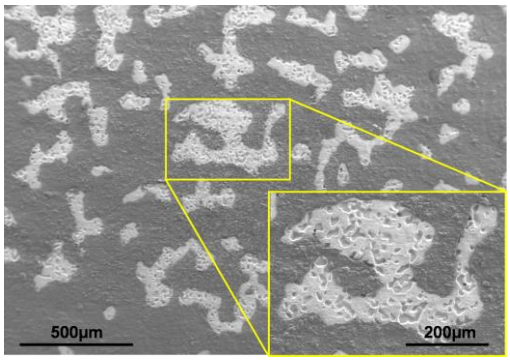
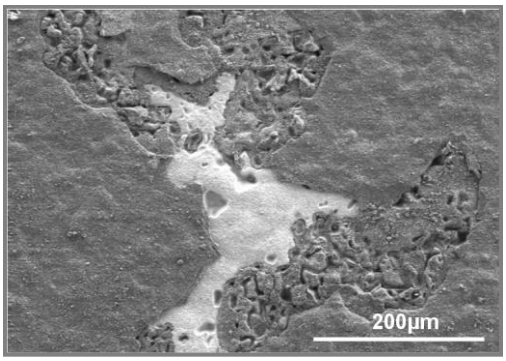
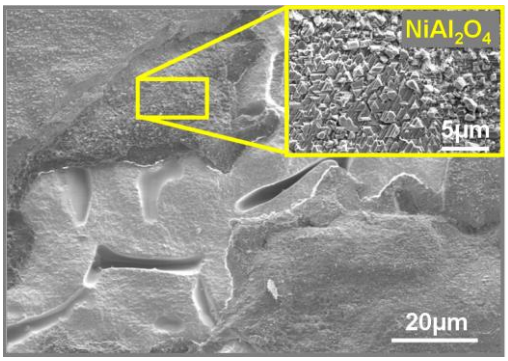
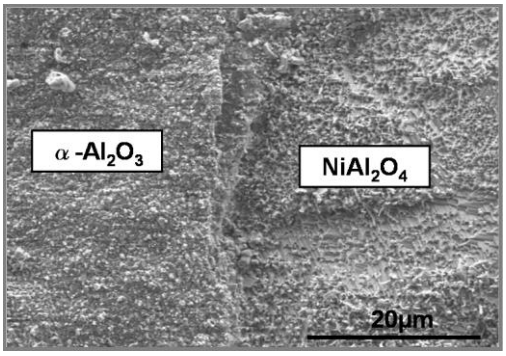
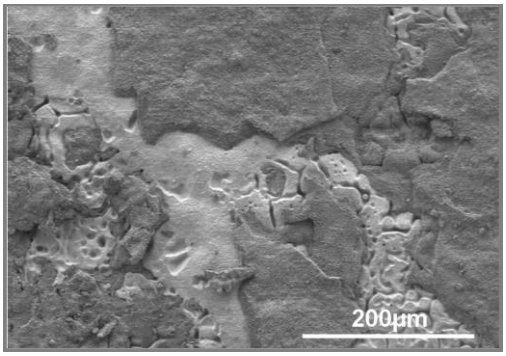
Figure IV- 20 – Diagrammes de diffraction des rayons X du système avec BD oxydé sous air de laboratoire par cycle de 300h à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni_3Al

Les figures IV-19 et IV-20 montrent que les couches d'oxydes des systèmes sans et avec BD sont composées essentiellement d'α-Al_2O_3 après le premier cycle de 300h à 1100°C. Les alumines de transition ne sont plus détectables par DRX après ce premier cycle d'oxydation, et ne sont pas visibles en observation de surface par microscopie électronique à balayage. Ensuite, durant les dix cycles d'oxydation étudiés, la couche d'oxyde reste principalement composée d'α-Al_2O_3. Cependant, à partir du 4ième cycle d'oxydation, des spinelles $NiAl_2O_4$ commencent à se former dans les deux types de systèmes. A partir de ce cycle, la quantité de spinelle formées augmente, comme le montre les intensités relatives des pics de diffraction des figures IV-19 et IV-20. L'analyse des intensités relatives des pics de diffraction montre également que le système avec BD forme plus de spinelles que le système sans BD. Ces spinelles ont été observés en surface et sont visibles sur la Figure IV- 21-d-h.

Les micrographies a, b, f et g de la Figure IV- 21 présentent les couches d'oxyde formées sur les systèmes sans et avec BD, après le premier cycle de 300h d'oxydation. Les deux systèmes présentent des portions de surface peu écaillée (a, f) et fortement écaillée (b, g), qui se situent principalement sur les bords des échantillons. La majorité des zones écaillées présentent des cavités interfaciales (Figure IV- 21-a). Cependant, en observant les portions de surface fortement écaillée des deux systèmes, il est clair que le système avec BD présente plus de cavités interfaciales que le système sans BD (Figure IV- 21-b-g).
En répétant les cycles de 300h d'oxydation, les cavités révélées par les écaillages sont re-oxydées (Figure IV- 21-c-h). Cette re-oxydation contribue à perturber localement l'état de surface de l'interface « revêtement / oxyde ». De plus, lors de l'oxydation cyclique, un autre type de cavité se forme. Ces cavités sont visibles sur les micrographies h et i et se forment sur les systèmes sans et avec BD. Elles sont de forme allongée et semblent se former aux niveaux des joints de grain du revêtement protecteur. Ces cavités ont déjà été observées dans d'autres études [25, 26]. Ce second type de cavité entraîne aussi, par leur re-oxydation, l'augmentation de la rugosité de l'interface « revêtement / oxyde ».

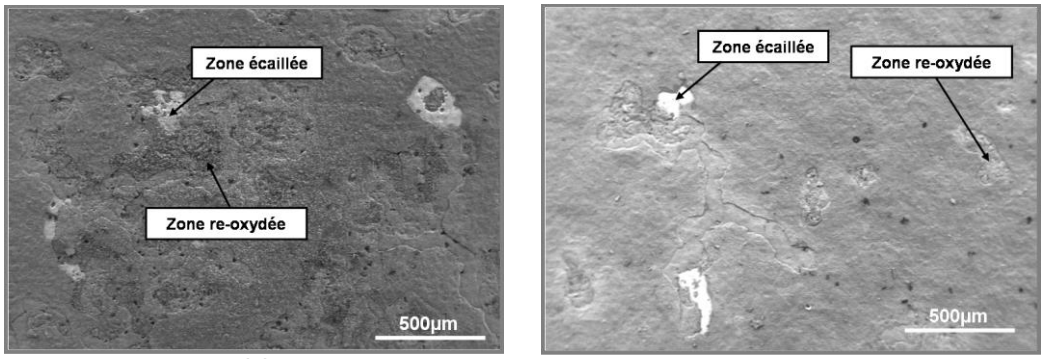
Pour résumer cette partie sur l'oxydation, le système avec BD a une cinétique d'oxydation isotherme initiale légèrement plus élevée que le système sans BD et la formation de phases issues d'une transformation martensitique est observée aussi bien après 100 h en isotherme qu'après 100 cycles d'une heure à 1100C. En oxydation cyclique de longue durée, le système avec BD présente une perte de masse beaucoup plus importante et plus précoce que le système sans BD. Cette perte de masse est liée surtout à un écaillage de l'oxyde plus important certainement lié à la formation d'oxydes spinelles, de cavités interfaciales et d'une concentration en soufre supérieure, les 3 raisons pouvant être liées.

Afin d'expliquer ces différences de comportement en oxydation, l'évolution des compositions chimiques des systèmes sans et avec BD sera étudiée. Cette évolution des compositions chimiques sera également corrélée avec l'évolution des microstructures de ces deux systèmes.
L'étude de l'influence de la BD sur les évolutions chimique et microstructurale du système complet permettra de comprendre son influence négative sur la résistance à l'oxydation.

	Sans BD	Avec BD
1 x 300h	 *(a)*	 *(f)*
	 *(b)*	 *(g)*
4 x 300h	 *(c)*	 *(h)*
7 x 300h	 *(d)*	 *(i)*

Suite de la figure IV-21 en page suivante

10x300h



(e) *(j)*

Figure IV- 21 – Morphologies des couches d'oxyde formées durant l'oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C des systèmes sans et avec BD

3. Evolutions chimique et microstructurale des systèmes sans et avec barrière de diffusion en oxydation à 1100°C

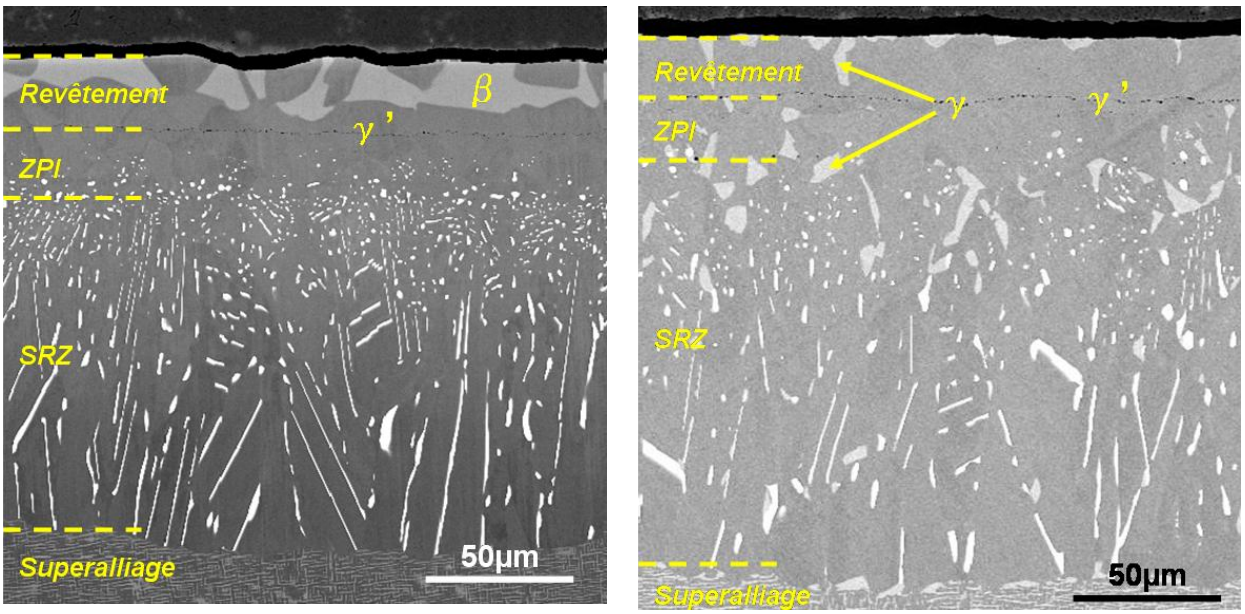
Dans cette partie, les évolutions chimique et microstructurale des systèmes sans et avec BD vont être étudiées. Tout d'abord, l'évolution des précipités de la zone d'interdiffusion du système sans BD sera décrite. La morphologie de ces précipités sera corrélée à un effet « barrière de diffusion », grâce à une modélisation adéquate [27]. Ensuite cet effet « barrière de diffusion » intrinsèque au système sans BD sera comparé avec l'efficacité de la BD pour limiter l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement. L'étude morphologique des précipités de la BD, associée à la modélisation précédente, permettra de quantifier cette efficacité.

Après cette comparaison des effets « barrière de diffusion », les évolutions des compositions chimiques des deux systèmes seront présentées. Ces évolutions de composition seront corrélées avec les effets « barrière de diffusion » précédemment décrits.

Enfin, les variations microstructurales des deux systèmes seront comparées avec les variations de composition chimiques. Les effets de la BD sur les transformations de phases dans le revêtement et le superalliage seront expliqués.

3.1. Evolution des précipités de la zone d'interdiffusion du système sans BD

La Figure IV- 22 représente les microstructures du système sans BD après 1 cycle et 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C.



1 x 300 h **5 x 300 h**

(a) *(b)*

Figure IV- 22 – Microstructure du système sans BD après 1 cycle de 300h d'oxydation à1100°C (a) et après 5 cycles d'oxydation à 1100°C (b)

La profondeur moyenne des SRZ a augmenté de 22µm à 113µm durant le premier cycle de 300h d'oxydation à 1100°C (Figure IV- 22-a). Les phases α-W, contenues dans la zone primaire d'interdiffusion (zone 2 de la Figure IV- 1-a), se sont également entièrement dissoutes. Ces précipités se seraient dissous dans la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ environnante. En effet, la solubilité du tungstène est plus importante dans la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ que dans la phase initiale β-(Ni,Pt)Al [28]. Les précipités contenus dans la zone primaire d'interdiffusion (ZPI) après 300h d'oxydation à 1100°C sont des phases TCP (P et σ), déjà observées dans

le système initial. La stabilité chimique de ces phases TCP est donc plus importante que celle de la phase α-W dans la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$.
Après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C (Figure IV- 22-b), les précipités encore stables sont des phases TCP. Ces phases sont contenues dans la zone primaire d'interdiffusion et la zone de réaction secondaire. Cependant la quantité de phases TCP, présentes dans la zone primaire d'interdiffusion, a diminué.

La dissolution « rapide » (après 300h d'oxydation à 1100°C) des phases α-W comprises dans la zone primaire d'interdiffusion réduit l'effet de barrière de diffusion que les précipités entre le superalliage et son revêtement protecteur peuvent avoir.
Pour confirmer cette hypothèse, un modèle aux différences finies, développé par J.M. Dorvaux et R. Mevrel [27] (annexe 1), a été utilisé. Ce modèle fut initialement développé pour calculer des conductivités thermiques à travers des revêtements céramiques de « Barrière Thermique » poreux. Cependant, dans notre étude, le but de cette modélisation est de calculer un coefficient de diffusion effectif à travers une microstructure hétérogène. Cette structure hétérogène est la zone de précipitation entre le superalliage et le revêtement protecteur (zone primaire d'interdiffusion et SRZ). Elle est composée d'une matrice (phases β, γ' et/ou γ) et de précipités (phases α-W ou TCP). Ces deux phases sont considérées comme uniformes. Le coefficient de diffusion d'un élément quelconque diffusant du revêtement vers le superalliage, ou inversement, a pour valeur D, dans la matrice, et est nul dans les précipités. L'effet des interfaces et interphases sur la diffusion est aussi négligé.
Ce modèle de diffusion simple 2D (modèle géométrique avec l'hypothèse de diffusivité nulle dans les précipités) permet de calculer un coefficient de diffusion effectif ($D_{effectif}$), à travers la zone de précipitation, par rapport au coefficient de diffusion D de la matrice sans précipités (Tableau IV-5).

Tableau IV- 4 – Coefficients de diffusion effectifs calculés à travers la couche de précipitation du système sans BD à différents stades de vieillissement

$D_{effectif}$			
Brut d'élaboration	*100 cycles d'1h*	1 cycle de 300h	*900 cycles d'1h* 0,88 D
0 ,62 D	0,78 D	0,86 D	3 cycles de 300h 0,88 D

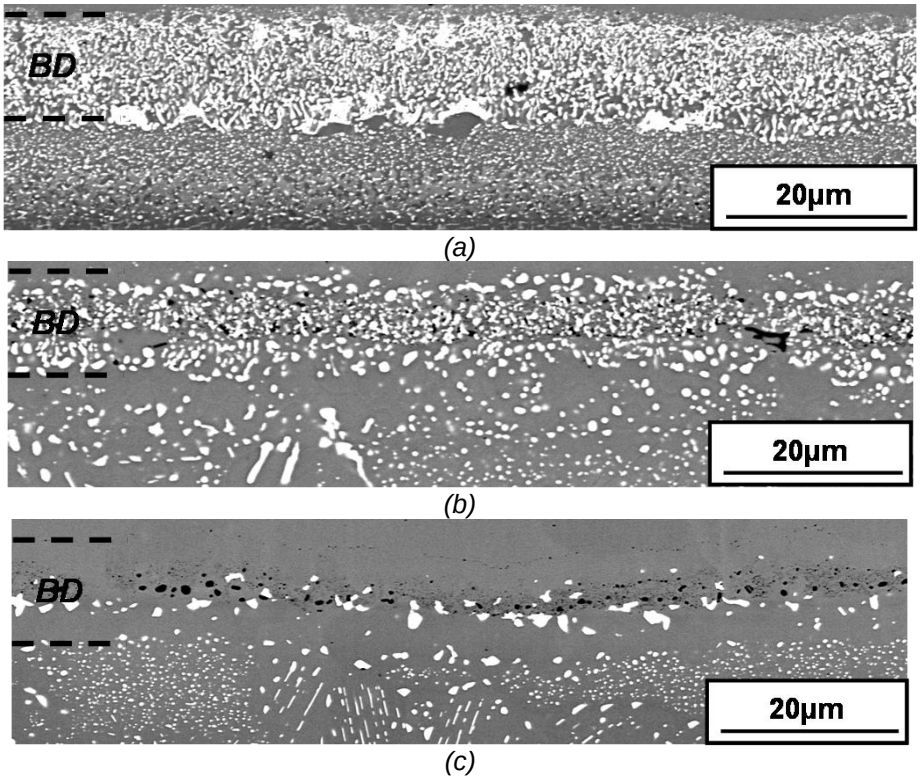
Le tableau IV-5 montre que la précipitation initiale du système sans BD permet d'obtenir un coefficient de diffusion effectif de l'ordre de 62% du coefficient de diffusion de la matrice sans précipités. Cependant, ce coefficient de diffusion effectif augmente rapidement lors de l'oxydation à 1100°C, et se stabilise après environ 300h d'oxydation vers la valeur de 0,86 D. Cette augmentation du coefficient de diffusion effectif correspond à la dissolution observée des phases α-W comprises de la zone primaire d'interdiffusion du système sans BD. Après 300h d'oxydation à 1100°C, ces phases sont entièrement dissoutes dans la matrice γ'-$(Ni,Pt)_3Al$. Lors de vieillissements poussés, la zone de précipitation évolue peu et est constituée de phases TCP, chimiquement stables. Le coefficient de diffusion effectif reste donc stable, en ne prenant en compte que l'influence de ces phases TCP.

3.2. Stabilité chimique des précipités de la BD

L'évolution des précipités de la zone d'interdiffusion du système sans BD a été caractérisée, et corrélée avec un coefficient de diffusion effectif. Le calcul de ce coefficient a permis de quantifier l'effet « barrière de diffusion » des précipités du système sans BD au cours du temps. Maintenant il est important de comparer cet effet avec l'efficacité de la BD pour limiter les flux de diffusion entre le superalliage et son revêtement.
Ainsi, l'évolution morphologique des précipités de la BD sera présentée, et comparée avec l'évolution d'un coefficient de diffusion effectif calculé au travers de la BD. Ensuite, l'évolution de la composition chimique des précipités sera étudiée. Enfin, l'influence des précipités de la BD sur la composition chimique des phases environnantes sera présentée en fonction du temps à haute température.

3.2.1. Evolution morphologique des précipités de la BD

Tout d'abord, les précipités de la BD ont été observés à différents stades de vieillissement par oxydation cyclique à 1100°C (Figure IV- 23). A ces différents stades de vieillissement, la proportion de précipités au sein de la BD a été quantifiée par analyse d'image.



Proportion de précipités dans la BD : **38%**

Proportion de précipités dans la BD : **23%**

Proportion de précipités dans la BD : **6%**

Figure IV- 23 – Evolution de la morphologie de la barrière de diffusion en oxydation cyclique à 1100°C (cycle d'1h) : après élaboration (a), après 100 cycles (b) et après 900 cycles (c)

Pendant le traitement d'oxydation cyclique, la proportion de précipités au sein de la BD diminue de façon continue, pour ne représenter que 6% de la couche de barrière de diffusion après 900 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C.

Le modèle développé par Dorvaux et Mevrel [27], déjà utilisé dans la partie IV-3.1, a ici été utilisé pour quantifier l'efficacité des précipités de la BD et de la zone d'interdiffusion (ZI). Des coefficients de diffusion effectifs à travers ces deux couches ont ainsi été calculés (Tableau IV- 5). Pour comparaison, les coefficients obtenus par ce modèle pour le système sans BD sont rappelés dans le Tableau IV- 5.

Tableau IV- 5 - Coefficients de diffusion effectifs calculés à travers la couche de précipitation (BD et zone d'interdiffusion) du système avec BD à différents stades de vieillissement

$D_{effectif}$			
Brut d'élaboration	*100 cycles d'1h*	1 cycle de 300h	*900 cycles d'1h* 0,80 D *(sans BD 0,88 D)*
0,21 D *(sans BD 0,62 D)*	0,63 D *(sans Bd 0,78 D)*	0,69 D *(sans BD 0,86 D)*	3 cycles de 300h 0,80 D *(sans BD 0,88 D)*

Le Tableau IV- 5 montre que la BD et la ZI sont initialement efficaces pour limiter le coefficient de diffusion effectif entre le superalliage et son revêtement protecteur. En effet, le coefficient de diffusion effectif ne représente que 21% du coefficient de diffusion dans la matrice.

Pour de plus longues durées d'oxydation, le coefficient de diffusion effectif augmente fortement. Après l'équivalent de 900h d'oxydation à 1100°C, le coefficient de diffusion effectif calculé dans le système avec BD est quasiment semblable à celui calculé dans le système sans BD. A ce stade de vieillissement, les précipités ne représentent plus que 6% volumique de la BD, et ne permettent plus de ralentir l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement protecteur.

3.2.2. Evolution de la composition chimique des précipités de BD

Si la quantité et la morphologie des précipités de la BD évoluent à 1100°C, leur composition change également. Plus précisément, les précipités de la BD ont été identifiés comme étant initialement des phases α-W. L'une des hypothèses émises lors du développement de cette BD est l'enrichissement en éléments réfractaires, comme le chrome, le molybdène ou le rhénium, des précipités initiaux d'α-W. Cet enrichissement est indispensable pour garantir, à long terme, la stabilité chimique des précipités de la BD.

Par rapport aux résultats présentés dans le paragraphe précédent, la stabilité de la BD n'est pas assurée pour de longues durées d'oxydation à 1100°C. Cependant, il convient de vérifier si les précipités les plus stables ont bien été enrichis en éléments réfractaires.

Tableau IV- 6 – Evolution de la composition chimique des précipités de barrière de diffusion, mesurée par EDS[1], en oxydation cyclique (cycles de 300h)

Composition (% at.)	**Ni**	**Al**	**Cr**	**W**	**Mo**	**Ti**	**Ta**	**Re**	**Ru**	**Pt**
Après élaboration	11,0	2,7	**0,8**	**61,1**	2,1	10,7	4,1	**5,8**	0,3	1,5
Après 1 cycle de 300h à 1100°C	10,8	4,0	**2,8**	**65,2**	3,5	0,2	2,5	**10,8**	0,0	0,2
Après 5 cycles de 300h à 1100°C	20,7	3,6	**12,9**	**27,0**	3,1	0,1	1,2	**24,3**	7,1	0,0

Le Tableau IV- 6 montre bien que les précipités de la BD se sont progressivement enrichis en rhénium et en chrome. Après 5 cycles de 300h d'oxydation, les précipités, restés stables, ont une composition chimique proche d'une phase TCP, telle que la phase σ [29]. Ce résultat

[1] Mesures par MET-EDS pour le système après élaboration et mesures par MEB-EDS pour les autres systèmes

confirme bien notre hypothèse initiale qui consistait à affirmer que la formation de composés définis était nécessaire à la stabilité chimique de la BD.

3.2.3. Influence de la « dissolution » de la BD sur les concentrations des couches environnantes

La diminution, au cours du temps à haute température, de la proportion des précipités de la BD (Figure IV- 23) est due à leur dissolution dans la matrice environnante. En effet, les précipités initiaux de la BD sont essentiellement composés de tungstène. De plus, par les phénomènes d'oxydation et d'interdiffusion, la matrice autour de la BD évolue progressivement de la phase β-(Ni,Pt)Al, à la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$, et enfin à la phase γ-Ni. Or la solubilité du W est supérieure dans les phases γ et γ' par rapport à la phase β [28] (figure III-1). Ainsi, la dissolution des précipités de la BD a une influence sur la composition chimique des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni du revêtement, qui se forment après un traitement d'oxydation de longue durée.

Tableau IV- 7 – Compositions chimiques des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni des revêtements protecteurs des systèmes sans et avec BD après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C

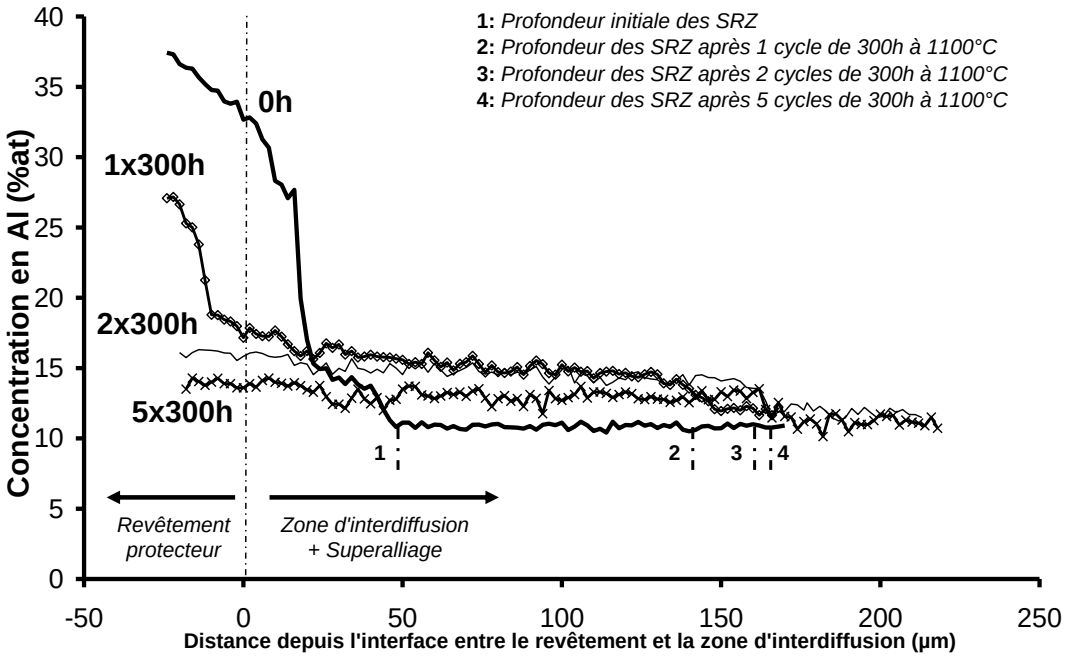
Composition (% at.)		Ni	Al	Cr	W	Mo	Ti	Ta	Re	Ru	Pt
Sans BD	*γ'-Ni_3Al*	70,0	17,3	3,1	**1,4**	0,5	0,5	2,6	0,6	2,1	2,0
	γ-Ni	65,1	9,3	11,6	**1,6**	1,3	0,1	1,5	3,6	5,1	0,8
Avec BD	*γ'-Ni_3Al*	71,2	15,5	3,0	**2,8**	0,4	0,4	1,5	0,4	2,1	2,8
	γ-Ni	65,9	7,6	11,1	**4,8**	1,1	0,1	1,4	2,1	4,7	1,3

Le Tableau IV- 7 montre qu'après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C les compositions chimiques en tungstène des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni du système avec BD sont supérieures à celles du système sans BD. La phase γ-Ni contient même jusqu'à 3 fois plus de tungstène que celle du système sans BD. Cet enrichissement des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni du revêtement pourrait également avoir des conséquences néfastes sur le comportement en oxydation du système avec BD [30].

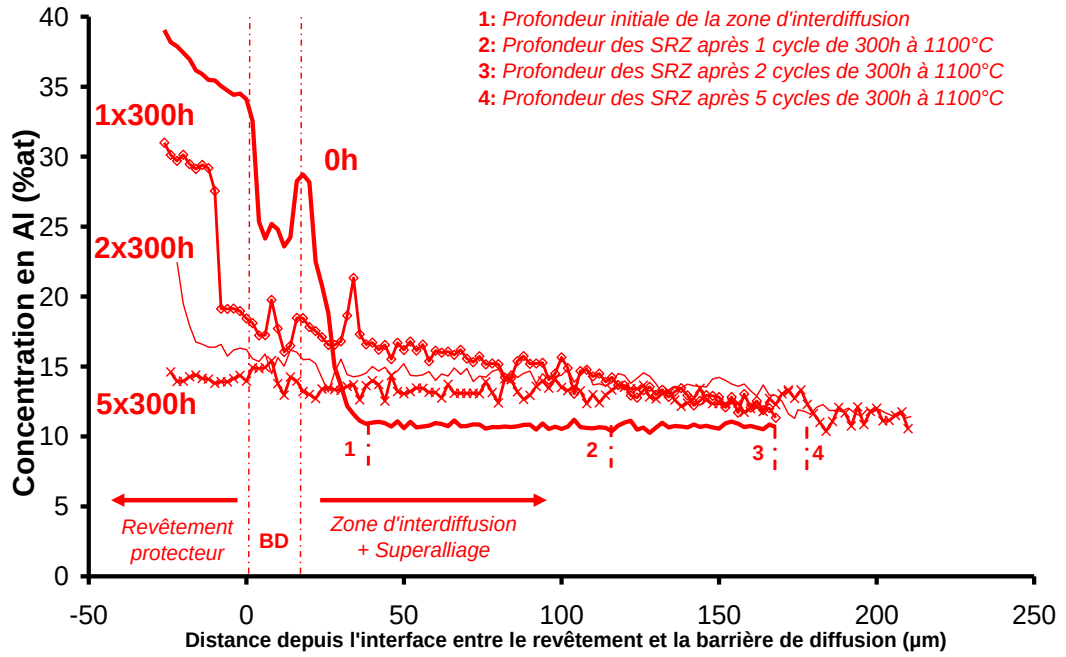
Ainsi, après avoir comparé les effets « barrière de diffusion » des deux systèmes, les variations de composition chimique des deux systèmes vont être décrites. La comparaison de ces deux phénomènes permettra de mieux juger l'efficacité de la BD au cours du temps à haute température.

3.3. Evolution des compositions chimiques des systèmes

La Figure IV- 24 présente les profils de concentration chimique en aluminium obtenus par analyse EDS (II-3.1.3) dans les systèmes sans et avec BD durant leur oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C.



(a)



(b)

Figure IV- 24 – Evolutions des concentrations chimiques en aluminium des systèmes sans BD (a) et avec BD (b) au cours de leur oxydation cyclique par cycles de 300h à 1100°C

La Figure IV- 24 montre tout d'abord que le revêtement du système avec BD est initialement plus riche en aluminium. De part sa plus grande épaisseur et sa concentration chimique supérieure en aluminium, le revêtement du système avec BD contient 22% d'aluminium de plus que le revêtement du système sans BD. Ce calcul est effectué grâce à la formule suivante :

$$M_{Revêtement}^{Al} = e_{moyenne} \times M_{Al} \times \left(\frac{C_{\beta_{moyenne}}^{Al}}{V_{molaire}^{\beta}} \times f_{\beta} + \frac{C_{\gamma'_{moyenne}}^{Al}}{V_{molaire}^{\gamma'}} \times f_{\gamma'} + \frac{C_{\gamma_{moyenne}}^{Al}}{V_{molaire}^{\gamma}} \times f_{\gamma} \right)$$

avec :

- $M_{Revêtement}^{Al}$, la masse surfacique d'Al contenue dans le revêtement, en g.cm^{-2}.
- $e_{moyenne}$, l'épaisseur moyenne du revêtement, en cm.
- $C_{moyenne}^{Al}$, la fraction atomique moyenne d'Al dans le revêtement (sans unité).
- M_{Al}, la masse molaire de l'Al, égale à 27g.mol^{-1}.
- $V_{molaire}^{\beta}$, $V_{molaire}^{\gamma'}$ et $V_{molaire}^{\gamma}$, respectivement volumes molaires des phases β, γ' et γ, égaux à 7,2cm^3.mol^{-1}, 6,9cm^3.mol^{-1} et 6,6cm^3.mol^{-1} .
- f_{β}, $f_{\gamma'}$ et f_{γ} respectivement fraction volumiques des phases β, γ' et γ dans les revêtements considérés (sans unité).

Les profils de concentrations chimiques de la Figure IV- 24 montrent que, durant les deux premiers cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, l'appauvrissement en aluminium du revêtement du système avec BD est retardé par rapport au système sans BD. Ce résultat est confirmé par des calculs faisant intervenir la formule précédente. Ces calculs montrent que le revêtement du système avec BD contient 61% d'aluminium de plus que le revêtement du système sans BD, après 2 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C.
Cependant, après 5 cycles d'oxydation de 300h à 1100°C, le revêtement du système ne contient plus qu'environ 2% d'aluminium en plus que celui du système sans BD. L'observation des profils de concentrations chimiques en aluminium après un tel vieillissement permet de voir que les quantités d'aluminium dans les revêtements des deux systèmes sont équivalentes. L'accélération de l'appauvrissement en aluminium du revêtement du système avec BD peut avoir deux causes :

- la perte d'efficacité de la BD due à la dissolution importante de ses précipités
- la quantité plus importante d'aluminium consommée par oxydation, due à l'écaillage plus important de la couche d'oxyde, dans le système avec BD

La quantité d'aluminium ayant diffusée du revêtement vers le substrat est visiblement inférieure dans le système avec BD, durant les 2 premiers cycles de 300h d'oxydation à 1100°C (Figure IV- 24). Ce constat est en accord avec deux observations précédentes :

- la limitation de l'appauvrissement en aluminium du revêtement de ce système
- l'efficacité de la BD due à une importante proportion de précipités

L'observation des profils de concentration en platine (voir annexe 2), dans les deux types de système, à différents stades de vieillissement permet aussi de montrer que la BD est également efficace pour limiter la diffusion de cet élément vers le superalliage. La BD retarde également la diffusion d'éléments du superalliage comme le chrome ou le ruthénium (voir annexe 2), qui sont présents à forte concentration dans la phase β du revêtement.

Ainsi, il est possible d'affirmer que la BD limite l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur durant les premières centaines d'heures d'oxydation à 1100°C.

3.4. Transformations microstructurales dans les revêtements protecteurs

L'efficacité observée de la BD pour limiter l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur devrait améliorer la stabilité microstructurale du système complet. Ainsi, l'évolution des transformations de phase dans les revêtements protecteurs (transformation martensitique, transformation β ➔ γ' ➔ γ) a été quantifiée afin de connaître l'influence de la BD sur ces phénomènes.

3.4.1. Transformation martensitique

La présence de phase $L1_0$-(Ni,Pt)Al a été détectée par DRX dans le revêtement du système avec BD après des durées de 100h en oxydation isotherme (Figure IV- 11) et de 100cycles d'1h en oxydation cyclique (Figure IV- 14). Les revêtements de ces systèmes oxydés ont été observés en coupe transverse (Figure IV- 25).

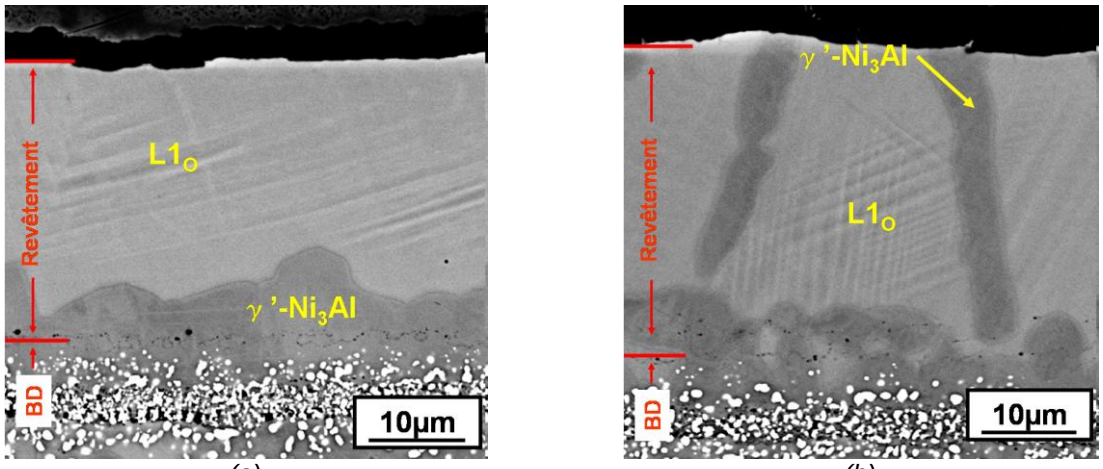


Figure IV- 25 – Micrographies (en mode électrons rétrodiffusés) du revêtement du système avec BD oxydé pendant 100 h à 1100°C (a) et pendant 100 cycles d'1h à 1100°C (b)

La transformation martensitique ne se produit que lors de « courts » traitements d'oxydation et uniquement dans le système avec BD. Afin de connaître le rôle de la BD sur cette transformation de phase, les compositions chimiques moyennes des phases β ont été mesurées, par EDS, dans les revêtements des systèmes sans et avec BD oxydés 100h et 100 cycles d'1h à 1100°C (Tableau IV- 8).

Tableau IV- 8 - Compostions chimiques moyennes des phases β-(Ni,Pt)Al contenues dans les revêtements des systèmes sans et avec BD oxydés 100h et 100 cycles d'1h à 1100°C

Phase β-(Ni,Pt)Al (% at.)		Ni	Al	Cr	W	Mo	Ti	Ta	Re	Ru	Pt
100h à 1100°C	*Sans BD*	53,6	29,7	4,2	0	0	0,1	0,7	0	5,0	6,7
	Avec BD	53,2	30,8	2,9	0	0	0,2	0,5	0,1	2,6	9,7
100 cycles d'1h à 1100°C	*Sans BD*	53,4	29,6	4,1	0	0	0,1	0,8	0,1	4,2	7,6
	Avec BD	54,0	29,5	2,7	0	0	0	0,9	0,2	2,2	10.5

Les phases β-(Ni,Pt)Al présentent, dans les deux systèmes, une concentration en aluminium faible, facteur favorable à une transformation martensitique [31, 32]. Cependant, la phase β-(Ni,Pt)Al du système sans BD présente des concentrations en chrome et en ruthénium

supérieures et une concentration en platine inférieure à celles de la phase β-(Ni,Pt)Al du système avec BD. Ces différences de concentrations chimiques qui sont en accord avec l'efficacité de la BD contre l'interdiffusion, permettent d'abaisser la température de début de transformation martensitique dans le système sans BD [32].
Ainsi, la BD, en freinant l'interdiffusion, provoque pour des durées d'oxydation relativement courtes, l'augmentation de la température de début de transformation martensitique dans la phase β-(Ni,Pt)Al du revêtement.

3.4.2. Transformations β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt)

L'appauvrissement en aluminium du revêtement, par oxydation et diffusion vers le substrat, provoque les transformations de phase suivantes : β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt). La quantification de ces transformations permet d'apporter des informations supplémentaires sur l'efficacité de la BD. De plus, elle permet de juger l'apport de contraintes mécaniques appliquées au revêtement et induites par les changements de volume accompagnant la transformation β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ [33].

La Figure IV- 26 présente des micrographies des revêtements de systèmes sans et avec BD oxydés pendant 300 cycles d'1h à 1100°C. Dans un premier temps, ces deux micrographies permettent de se rendre compte de la différence d'avancement de la transformation β ➔ γ'. Ensuite, par analyse d'image, les fractions surfaciques de phase β et γ' ont été déterminées précisément dans ces deux systèmes. Après 300 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C, le revêtement du système sans BD présente 36% de phase β, contre 56% pour le revêtement du système avec BD.

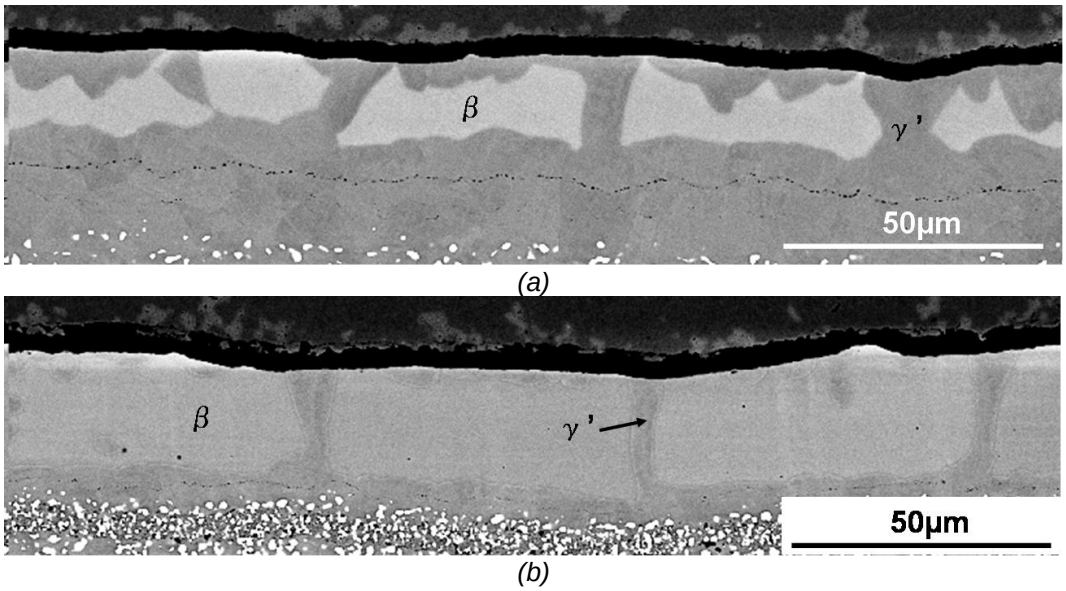
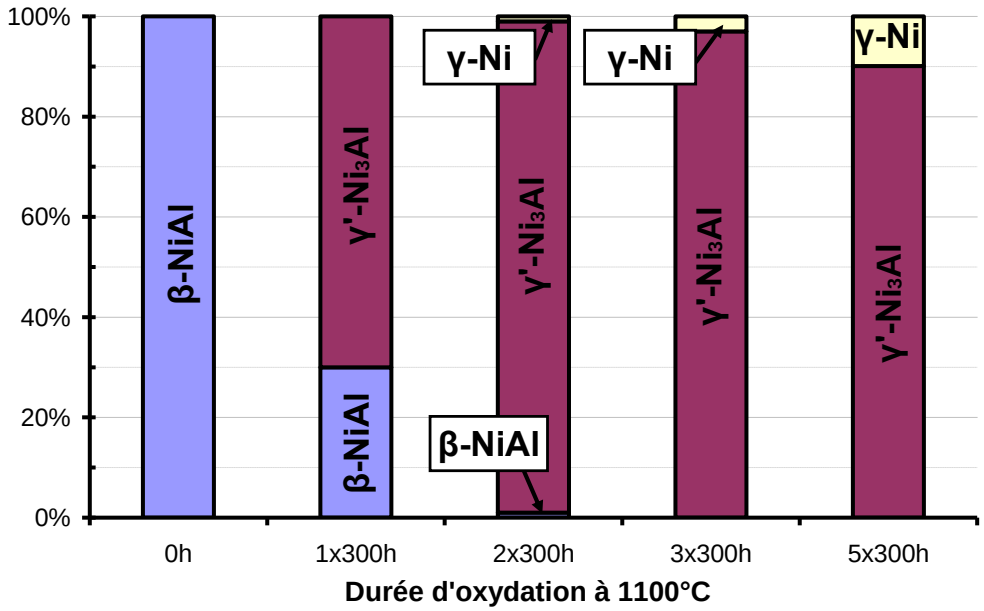
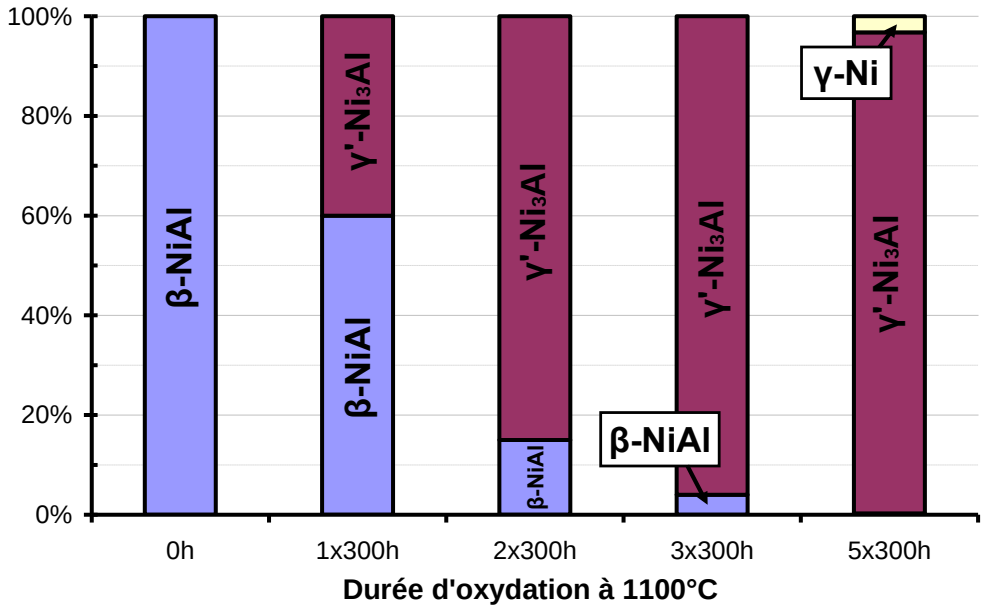


Figure IV- 26 – Micrographies des revêtements des systèmes sans et avec BD après 300 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C (mode électrons rétrodiffusés)

Les fractions surfaciques de phases β et γ', mesurées par analyse d'image après 300 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C, sont très proches de celles mesurées après 1 cycle de 300h. La Figure IV- 27 montre qu'après 1 cycle de 300h le revêtement du système sans BD présente 30% de phase β, contre 60% pour le revêtement du système avec BD.
Après ce premier cycle de 300h d'oxydation à 1100°C, le revêtement du système avec BD présente toujours des transformations de phases β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt) moins avancées (Figure IV- 27). Ces transformations moins avancées sont en accord avec le ralentissement de l'appauvrissement en aluminium du revêtement du système avec BD (Figure IV- 24).



(a)



(b)

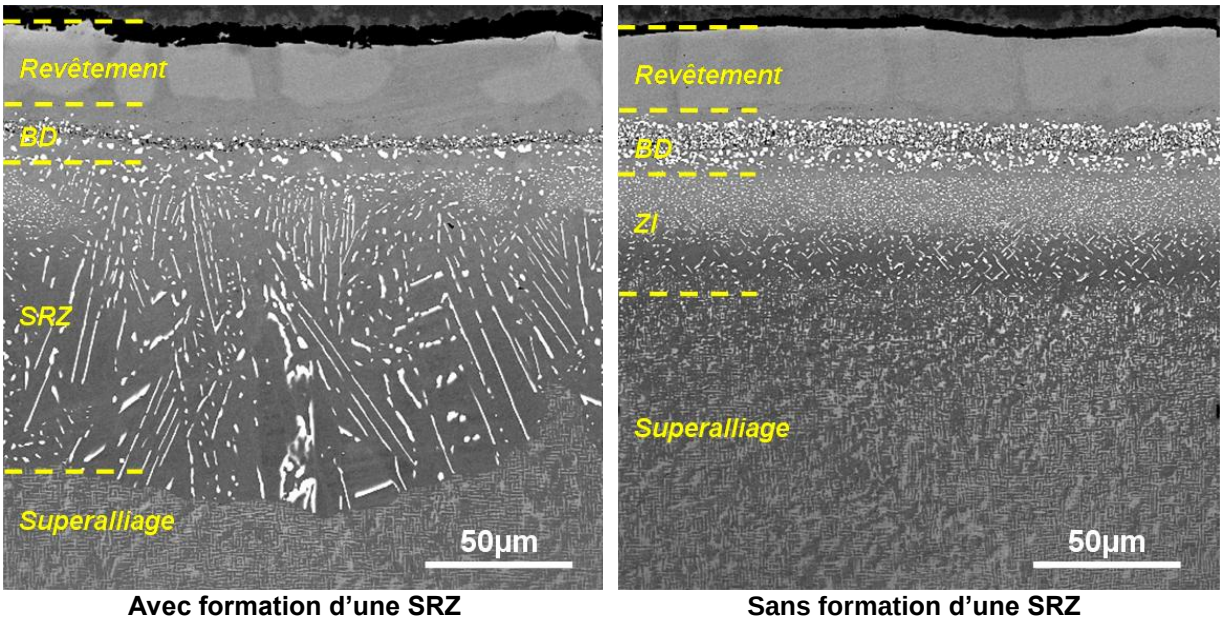
Figure IV- 27 - Evolutions des fractions surfaciques des phases β-(Ni,Pt)Al, γ'-(Ni,Pt)$_3$Al et γ-Ni(Pt) en oxydation cyclique par cycle de 300h à 1100°C dans les systèmes sans BD (a) et avec BD (b)

3.5. Influence de la formation discontinue des SRZ sur l'évolution de la microstructure de la zone d'interdiffusion dans le système avec BD

En plus des transformations de phase dans le revêtement protecteur, l'interdiffusion dégrade la stabilité microstructurale du superalliage.

Aini, il est important de caractériser l'évolution de la microstructure de la zone d'interdiffusion du système avec BD. L'évolution microstructurale de cette zone est profondément marquée par l'initiation discontinue des zones de réaction secondaire. Pour rappel, lorsqu'il y a formation de SRZ, on appelle « zone d'interdiffusion » l'ensemble de la zone primaire d'interdiffusion et de la zone de réaction secondaire.

La Figure IV- 28 présente les microstructures de zones sans et avec formation de SRZ dans le système avec BD oxydé pendant 300 cycles de 1h à 1100°C.



Avec formation d'une SRZ *(a)*

Sans formation d'une SRZ *(b)*

Figure IV- 28 – Micrographies (mode électrons rétrodiffusés) de zones d'interdiffusion du système avec BD oxydé pendant 300 cycles de 1h à 1100°C avec formation de SRZ (a) et sans formation de SRZ (b)

La Figure IV- 28-a montre que la zone de réaction secondaire s'initie immédiatement en dessous de la barrière de diffusion. La zone de réaction secondaire du système avec BD présente une microstructure comparable à celle observée dans le système sans BD. Les SRZ présentent même des profondeurs équivalentes dans les deux types systèmes (112µm de profondeur sans BD contre 100µm avec BD). Cependant du fait de son initiation discontinue, la SRZ du système avec BD se propage également latéralement. Il en résulte que son front d'avancement dans le superalliage est de forme circulaire (Figure IV- 29), contrairement au front rectiligne de propagation de la SRZ du système sans BD.

La Figure IV- 28-b présente la microstructure d'une zone sans formation de SRZ du système avec BD oxydé pendant 300 cycles de 1h à 1100°C. On peut observer la formation d'une zone d'interdiffusion (ZI) composée de phases TCP, de forme circulaire puis en plaquette, dans une matrice γ'-$(Ni,Pt)_3Al$.

La dégradation microstructurale du superalliage est plus avancée dans les zones avec formation de SRZ. De plus, le revêtement protecteur présente une plus grande proportion de phase β-(Ni,Pt)Al (phase claire) dans les zones sans formation de SRZ. Ces deux observations sont cohérentes car la plus grande déstabilisation du superalliage, dans les zones avec formation de SRZ, a nécessité un apport supérieur d'aluminium provenant du revêtement. Cette diffusion plus importante de l'aluminium du revêtement vers le superalliage, associée à la formation de SRZ, accélère la transformation β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ dans le revêtement.

La proportion de précipités dans la BD est inférieure lorsqu'il y a formation de SRZ. Cette observation est également cohérente, car la proportion de phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ est plus importante dans le revêtement, au dessus d'une zone avec formation de SRZ. Ainsi les précipités à base de tungstène de la BD peuvent se dissoudre en plus grande quantité.

La formation initialement discontinue des SRZ a une dernière conséquence. Sur la Figure IV-29 qui représente la microstructure du système avec BD oxydé pendant 900 cycles de 1h à 1100°C, on peut observer une ondulation périodique du revêtement. Les zones convexes de cette ondulation coïncident parfaitement avec la formation discontinue de la SRZ. A la vue de cette ondulation, on peut supposer que la formation de SRZ induit un changement de volume important. Ce changement de volume pourrait déformer le revêtement, lorsque la formation de la SRZ ne se fait pas uniformément.

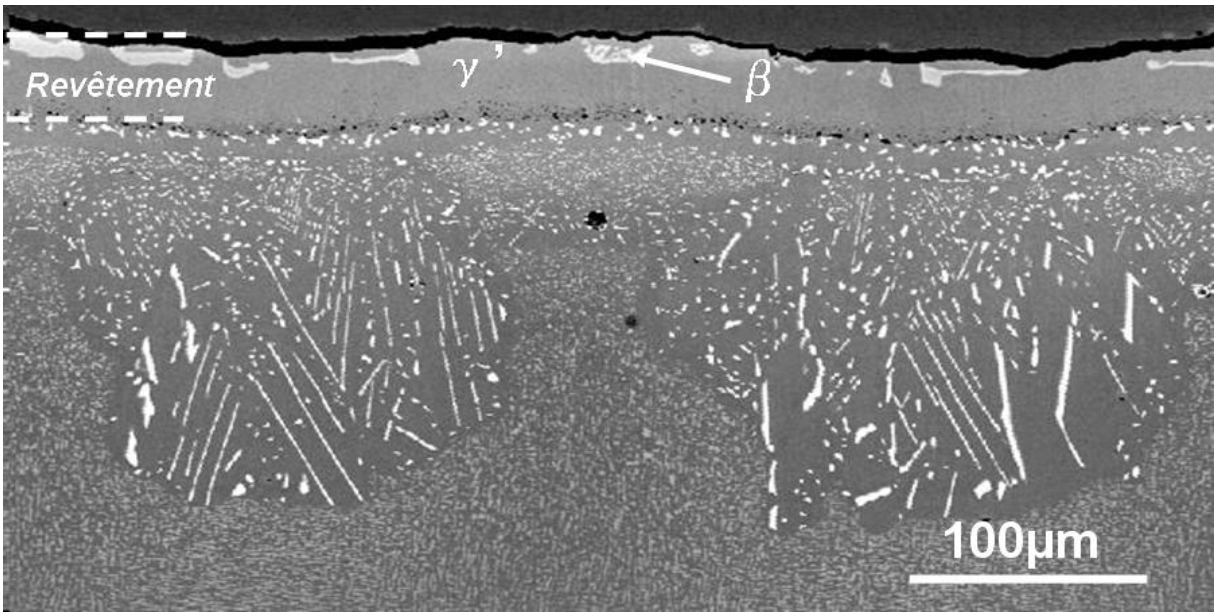


Figure IV- 29 – Micrographies (mode électrons rétrodiffusés) du système avec BD oxydé pendant 900 cycles de 1h à 1100°C sous air de laboratoire

3.6. Synthèse

Le système sans BD présente une zone d'interdiffusion qui est une BD intrinsèque mais dont le rôle est limité et de courte durée, comme l'a montré le calcul de coefficients de diffusion effectifs.
L'ajout supplémentaire d'une BD, basée sur un co-dépôt de NiW, permet d'augmenter cet effet « barrière de diffusion ». Cependant, malgré un enrichissement en chrome et en rhénium au cours du temps, ces précipités se dissolvent ce qui entraîne une perte d'efficacité de la BD. Ce comportement a été prouvé par le calcul de coefficients de diffusion effectifs. De plus, cette dissolution s'accompagne d'un enrichissement en W des phases γ' et γ du revêtement du système avec BD.

Les précipités de la BD sont donc efficaces pour limiter l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage durant les premières centaines d'heures d'oxydation à 1100°C. Tout particulièrement, la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage est freinée. Ainsi, les transformations de phase β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt) sont retardées dans le revêtement du système avec BD. Cependant, ce ralentissement de l'interdiffusion entraîne une diminution des apports de chrome et de ruthénium dans le revêtement tout en maintenant une concentration de platine élevée. Ces facteurs sont favorables à la formation de martensite, phase observée après des temps d'oxydation courts. La formation de cette phase tend à accroître les contraintes dans le revêtement. Enfin, la présence d'une BD conduit à l'initiation, puis la propagation, discontinue des SRZ.

Dans la suite de ce chapitre, les cinétiques d'oxydation expérimentales seront ajustées grâce à un modèle analytique d'oxydation cyclique, le modèle « p-k_p ». L'ajustement des cinétiques d'oxydation permettra de calculer les consommations d'aluminium induites par l'oxydation cyclique, à plusieurs stades de vieillissement, et permettra ensuite de déduire les pertes d'aluminium par diffusion vers le substrat. Ces travaux permettront donc de quantifier l'apport de la BD sur l'interdiffusion.

4. Efficacité de la sous-couche de barrière de diffusion

Afin de quantifier l'efficacité de la BD pour limiter l'appauvrissement en aluminium du revêtement par diffusion vers le substrat, les consommations d'aluminium induites par l'oxydation et la diffusion doivent être dissociées. Pour cela, il est important de connaître précisément la quantité d'aluminium consommée en oxydation cyclique pour une durée d'oxydation donnée. En la comparant aux concentrations d'aluminium dans le revêtement mesurées en début et fin d'oxydation, la quantité d'aluminium perdu par diffusion peut être déduite.
Dans cette partie, l'utilisation du modèle « p-k_p » [4] permettra, dans un premier temps, de déterminer les consommations d'aluminium dues à l'oxydation cyclique, et donc d'en déduire les quantités d'aluminium perdues par diffusion vers le substrat. Dans un second temps, ce modèle sera complété pour permettre de calculer la quantité résiduelle d'aluminium au sein d'un revêtement protecteur durant un traitement d'oxydation cyclique. Ce nouveau modèle prendra en compte la consommation d'aluminium par oxydation et la diffusion de l'aluminium vers le substrat.

4.1. Dissociation des quantités d'aluminium consommées par oxydation et perdues par interdiffusion

4.1.1. Ajustement des cinétiques d'oxydation par le modèle « p-k_p »

Le modèle « p-k_p » est un modèle simple qui aborde le phénomène d'oxydation cyclique de manière statistique. Les caractéristiques de ce modèle sont les suivantes :

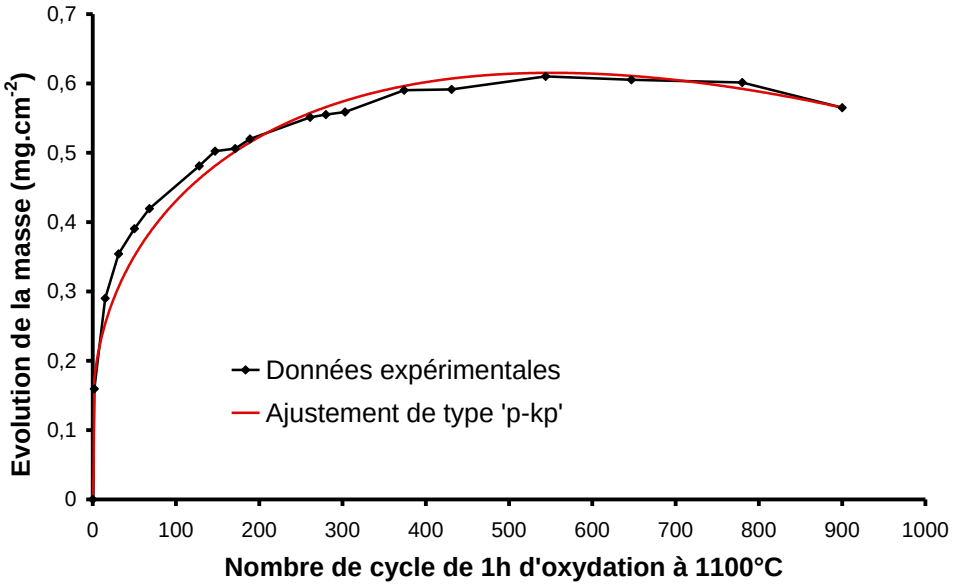
- La croissance de la couche d'oxyde suit localement une loi parabolique simple. La cinétique de cette croissance est introduite dans le modèle par le paramètre k_p.
- L'écaillage de la couche d'oxyde s'effectue toujours entre les paliers à haute température et a lieu à l'interface métal / oxyde. La probabilité d'écaillage est introduite dans le modèle par le paramètre p, qui est constant dans le temps et l'espace. A chaque cycle, une proportion « p » de chaque classe d'épaisseur d'oxyde s'écaille.

Le paramètre k_p introduit dans le modèle « p-k_p » le plus simple étant constant, il ne permet pas de prendre en compte la croissance d'oxyde de transition. Cependant, il est possible de faire varier les paramètres « p » et « k_p » en fonction du nombre de cycles en utilisant un modèle numérique itératif simple ou une simulation de type Monte Carlo [34]. Dans ce cas, il est possible de simuler le fait que la nature de l'oxyde change en cours de cyclage thermique.

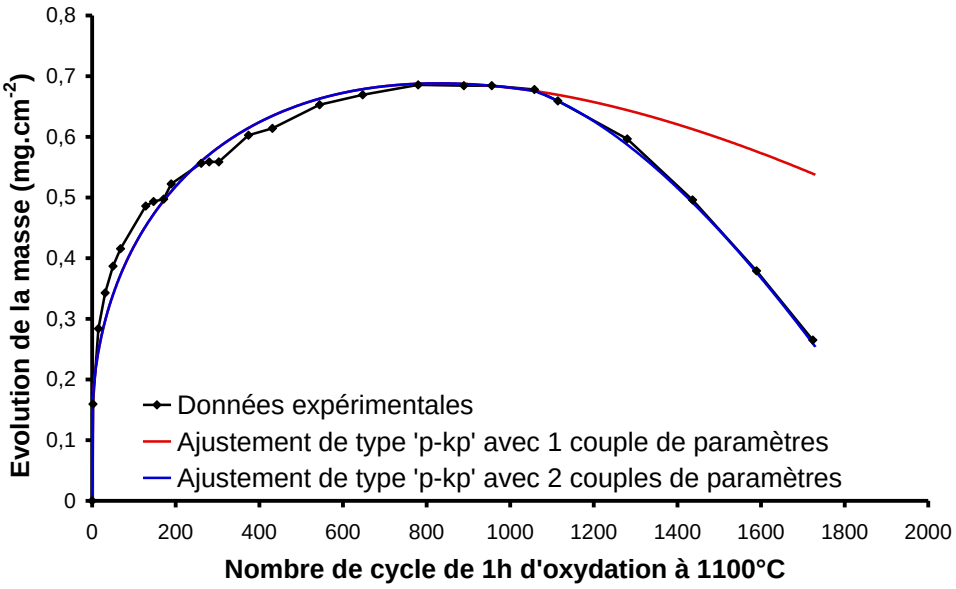
Dans cette étude, ce modèle est utilisé de manière itérative dans un logiciel de type tableur. A chaque itération (i.e. chaque cycle d'oxydation), le gain de masse en oxygène (oxydation) et la perte de masse d'oxyde (écaillage) sont calculés. A partir de ce résultat, l'évolution de la masse totale du matériau oxydé peut être facilement calculée, tout comme la masse d'aluminium utilisée pour l'oxydation.

La détermination des paramètres p et k_p se fait en ajustant au mieux les cinétiques d'oxydation cyclique expérimentales (Figure IV- 30-a). Cependant, comme le montre la Figure IV- 30-b, un unique couple de paramètres « p-k_p » ne permet pas d'ajuster correctement toutes les cinétiques d'oxydation, en raison des hypothèses fortes de ce modèle (cinétique d'oxydation et probabilité d'écaillage constantes au cours du temps). Ainsi, dans cette étude, des ajustements de type « p-k_p » ont été effectués avec deux couples de paramètres successifs (Figure IV- 30-b), en particulier pour de longues durées d'oxydation.

Pour ajuster certaines cinétiques d'oxydation cyclique sur de longues durées, il est nécessaire d'utiliser un deuxième couple « p-k_p » à partir du moment où le modèle ajusté sur les premiers cycles d'oxydation s'écarte de la cinétique expérimentale. C'est le cas sur la figure IV-30-b à partir de 1100 cycles de 1 h d'oxydation. Le deuxième couple de valeurs « p-k_p » permet alors d'ajuster l'ensemble des cycles suivants. Sur les cartographies de performance de la Figure IV- 31 (représentation de p en fonction de k_p), les ensembles de paramètres utilisés pour ajuster la même cinétique d'oxydation seront reliés par un trait plein. L'interprétation physique sous-jacente est que la nature de l'oxyde qui contrôle la cinétique d'oxydation (k_p) ou l'écaillage (p) change en cours de traitement d'oxydation cyclique.



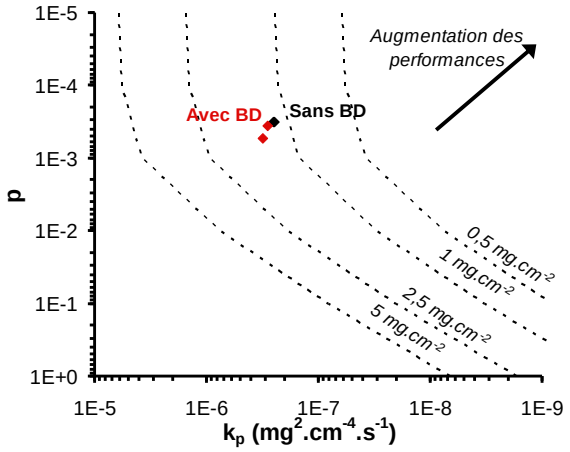
(a)



(b)

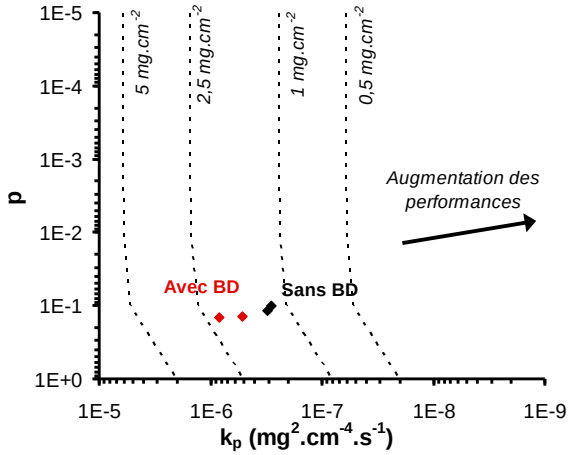
Figure IV- 30 – Exemples d'ajustement de cinétiques d'oxydation cyclique par cycle de 1h à 1100°C par le modèle « p-k_p » avec 1 ensemble de paramètres (a) et 2 ensembles de paramètres (b)

La Figure IV- 31 représente les paramètres p et k_p utilisés pour ajuster les cinétiques d'oxydation cyclique des systèmes sans et avec BD, à différents stades de vieillissement. Ces cartographies permettent de comparer les masses d'aluminium consommées uniquement par oxydation cyclique après l'équivalent de 900h (a et d), 1500h (b et e) et 2100h (c et f) d'oxydation cyclique à 1100°C. Les masses d'aluminium consommées par oxydation peuvent être estimées, sur chaque cartographie, grâce aux lignes de niveau, représentées en pointillés (Figure IV- 31). Ces lignes de niveau sont constituées de l'ensemble des paramètres p et k_p entraînant une consommation précise d'aluminium (0.5, 1, 2.5 ou 5mg.cm^{-2}) après une durée d'oxydation donnée.
Lorsque plusieurs paramétrages sont représentés pour un même système et une même durée d'oxydation (figures IV-31- a et d), ces différents paramétrages ont permis d'ajuster différentes cinétiques arrêtées à la même durée d'oxydation. Ces groupes de paramétrages équivalents permettent de juger la dispersion des consommations d'aluminium induites par oxydation.



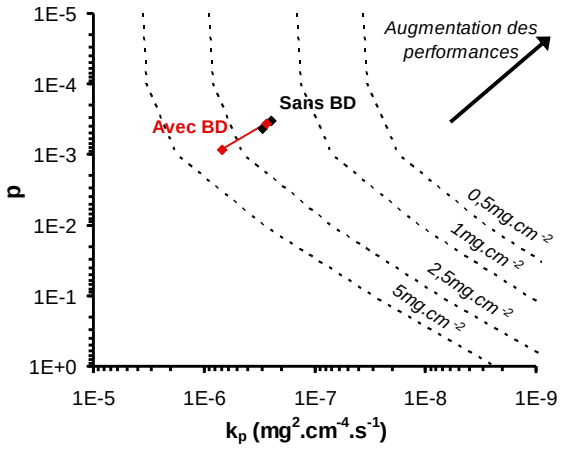
900 cycles d'1h à 1100°C

(a)



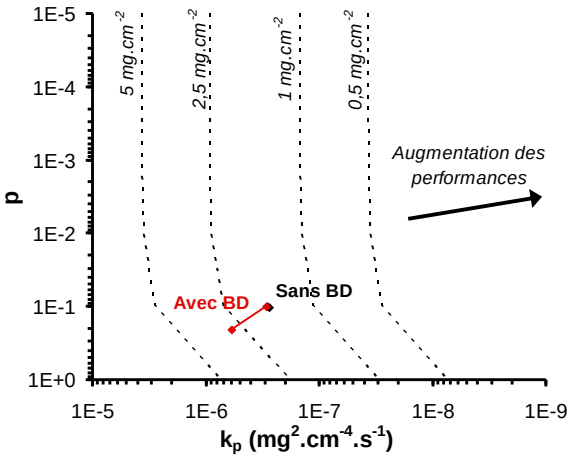
3 cycles de 300h à 1100°C

(d)



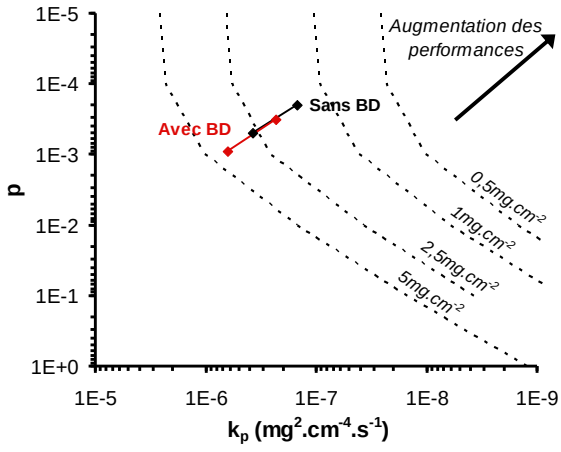
1500 cycles d'1h à 1100°C

(b)



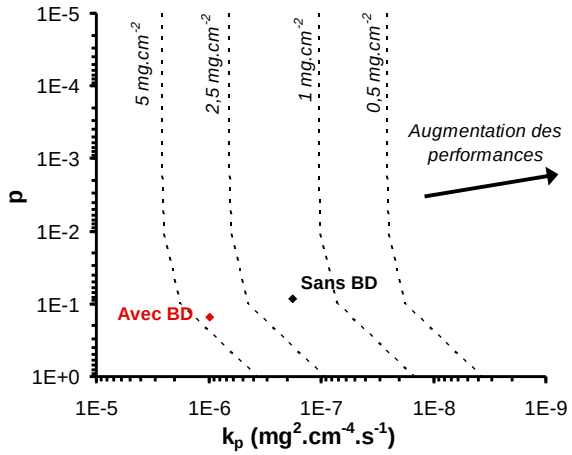
5 cycles de 300h à 1100°C

(e)



2100 cycles d'1h à 1100°C

(c)



7 cycles de 300h à 1100°C

(f)

Figure IV- 31 – Cartographies de performance des systèmes sans et avec BD à différents stades de vieillissement en oxydation cyclique par cycles de 1h (a-c), et par cycles de 300h (d-f)

Après 900 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C, les masses d'aluminium consommées dans les systèmes sans et avec BD sont proches (en moyenne 1,24 mg.cm^{-2} sans BD et 1,45 mg.cm^2 avec BD). Après une oxydation équivalente par cycle de 300h (3 cycles de 300h), la consommation d'aluminium est bien plus importante pour le système avec BD (1,85 mg².cm^2 en moyenne) que pour le système sans BD (1,31 mg.cm^{-2} en moyenne) Pour cette durée d'oxydation, équivalente à 900h à 1100°C, la réduction de la fréquence des cycles à haute température augmente la masse d'aluminium consommée par oxydation pour le système avec BD.

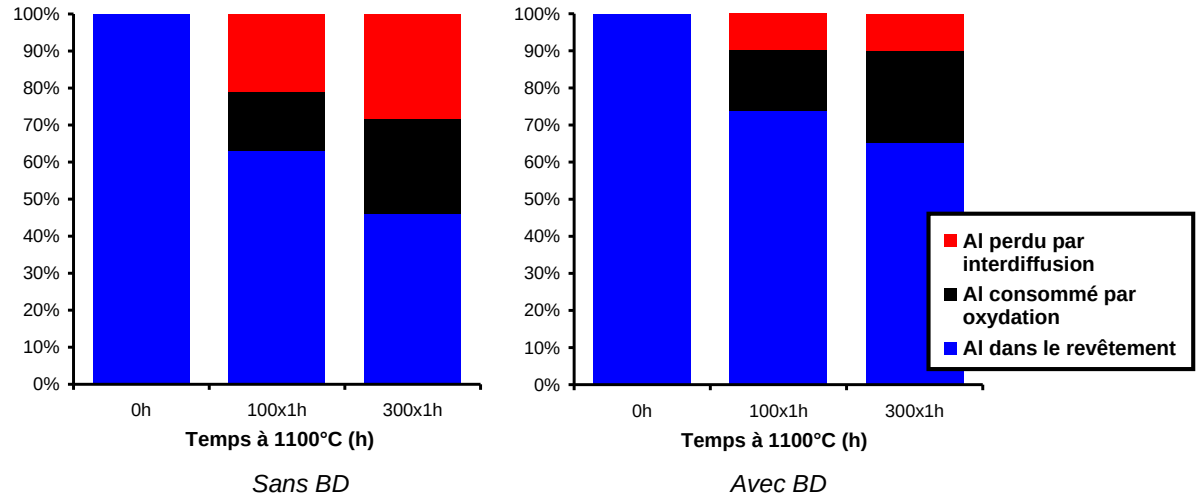
Pour une durée d'oxydation équivalente à 1500h, les consommations en aluminium calculées pour des oxydations par cycle de 1h et de 300h sont équivalentes. Pour ces deux types d'oxydation cyclique, le système sans BD consomme environ 1,7 mg.cm^2 d'aluminium. La cinétique d'oxydation du système avec BD est ajustée par deux paramétrages successifs distincts. Le premier de ces paramétrages est semblable à celui du système sans BD. Le second représente la partie linéaire décroissante de la cinétique d'oxydation, et présente des coefficients p et k_p supérieurs au premier paramétrage. La consommation d'aluminium pour cette partie de la cinétique d'oxydation est donc plus importante. Ainsi le système avec BD consomme environ 2,3 mg.cm^{-2} d'Al pour 1500h d'oxydation à 1100°C.

Après 2100 cycles de 1h d'oxydation à 1100°C, les cinétiques d'oxydation des systèmes sans et avec BD sont ajustables avec deux ensembles de paramètres p et k_p. La consommation globale d'aluminium ainsi calculée est encore supérieure dans le système avec BD (3,1 mg.cm^2 avec BD et 2,2 mg.cm^2 sans BD). Après 7 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, un seul paramétrage est nécessaire pour ajuster les cinétiques des systèmes sans et avec BD. Mais, dans ce cas également, la consommation d'aluminium du système avec BD est supérieure (3,8 mg.cm^{-2} avec BD et 1,8 mg.cm^{-2} sans BD).
De ces premiers résultats, il semble évident que l'ajout de la BD conduit à une augmentation de la consommation d'Al par oxydation. Ce résultat est en accord avec le moins bon comportement en oxydation cyclique du système avec BD.

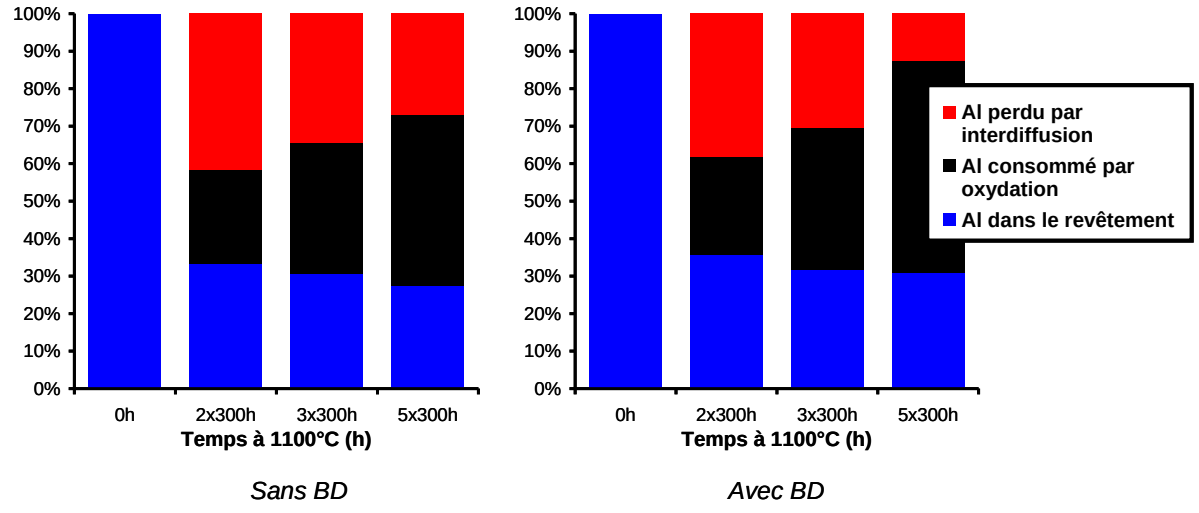
Quel que soit le système, avec ou sans BD, la durée du cycle a une importance sur le comportement en oxydation. En effet pour des cycles de 300 h, les pertes de masses sont ajustées avec des paramètres p toujours supérieurs à ceux calculés pour les cycles d'1 heure [35]. Lors des cycles longs, l'épaisseur d'oxyde formée est plus importante. L'oxyde est ainsi plus contraint et l'écaillage plus important [35, 36].
Cependant, la quantité d'Al consommée par oxydation par le système sans BD n'est que peu dépendante de la durée du palier à haute température. Pour le système avec BD, l'augmentation de la durée de cycle augmente globalement les quantités d'Al consommées par oxydation.

4.1.2. Bilan de la consommation de l'Al contenu initialement dans le revêtement

Pour plusieurs stades de vieillissement, des bilans de matière ont été effectués en calculant la masse d'aluminium consommée par oxydation (modèle « p-k_p ») et la masse d'aluminium restant dans le revêtement, par l'intégration de profils de concentration chimique en Al. Les profils de concentration utilisés sont ceux de la Figure IV- 24. Ainsi, la masse d'aluminium perdue par interdiffusion a été déterminée en retranchant les deux valeurs calculées précédemment à la masse initiale d'Al contenue dans le revêtement.
Les graphiques de la figure IV-32 ont ainsi été créés et représentent le bilan de l'utilisation de la masse initiale d'aluminium après un temps d'oxydation donné.



(a)



(b)

Figure IV- 32 – Graphiques représentant, à différents stades de vieillissement, le bilan de l'utilisation de la quantité initiale d'aluminium contenue dans le revêtement protecteur des systèmes sans et avec BD. Vieillissement en oxydation cyclique par cycles de 1h (a) et 300h (b)

Durant les 300 premiers cycles d'1h d'oxydation à 1100°C, la masse d'aluminium perdue par diffusion vers le substrat a tendance à augmenter dans le système sans BD (Figure IV- 32-a). Ce résultat est cohérent, car pendant ces premières centaines d'heures d'oxydation, le gradient de concentration en aluminium entre le revêtement et le superalliage est important. De plus, la vitesse de consommation en Al due à l'oxydation devient de plus en plus faible jusqu'à devenir constante lorsque le système a atteint son régime permanent d'oxydation cyclique.
Durant ces 300 premiers cycles, la masse d'aluminium restant dans le revêtement diminue très rapidement. Après un tel vieillissement, le revêtement du système sans BD ne contient plus que 45% de sa masse initiale d'aluminium, contre 66% pour le revêtement du système avec BD. Ce résultat montre clairement l'efficacité de la BD lors les 300 premières heures d'oxydation, car cette augmentation de la masse d'aluminium résiduelle dans le revêtement est uniquement due à la diminution de la masse d'aluminium perdue par diffusion vers le substrat.

Pour des durées d'oxydation plus importantes, la masse d'aluminium restant dans les revêtements des systèmes sans et avec BD se stabilise aux environ de 30% de la masse initiale d'aluminium contenue dans le revêtement (Figure IV- 32-b). De plus, la masse d'aluminium perdue par diffusion vers le substrat a globalement tendance à diminuer. Cette tendance pourrait s'expliquer par la diminution du gradient de concentration en aluminium entre le superalliage et le revêtement protecteur, au cours du temps. Le gradient de concentration chimique tend même à s'inverser, i.e. diffusion de l'Al du superalliage vers le revêtement, du fait de la consommation continue d'Al pour l'oxydation.

En conclusion la BD permet de conserver une concentration importante d'aluminium dans le revêtement mais pour des temps courts seulement. Lors de l'oxydation la présence de la BD entraîne une perte de masse globale plus élevée et les cinétiques sont ajustées avec des valeurs de p et k_p plus élevées que dans le système sans BD.

4.2. Prise en compte de l'interdiffusion dans la modélisation de l'évolution chimique du revêtement – modèle « p-k_p-β »

Le modèle « p-k_p » a précédemment été utilisé pour déterminer les consommations d'aluminium dues à l'oxydation et pour en déduire les pertes d'aluminium dues à la diffusion vers le substrat. Ce modèle va maintenant être complété pour permettre de calculer l'évolution de la masse d'aluminium dans le revêtement, en tenant compte des phénomènes d'oxydation et d'interdiffusion.
Cette extension du modèle « p-k_p » prend donc en compte la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage pour calculer la masse d'aluminium contenue dans le revêtement durant un traitement d'oxydation cyclique.

4.2.1. Principe du modèle « p-k_p-β » [38]

La Figure IV- 33 schématise les flux d'aluminium pris en compte dans ce nouveau modèle.

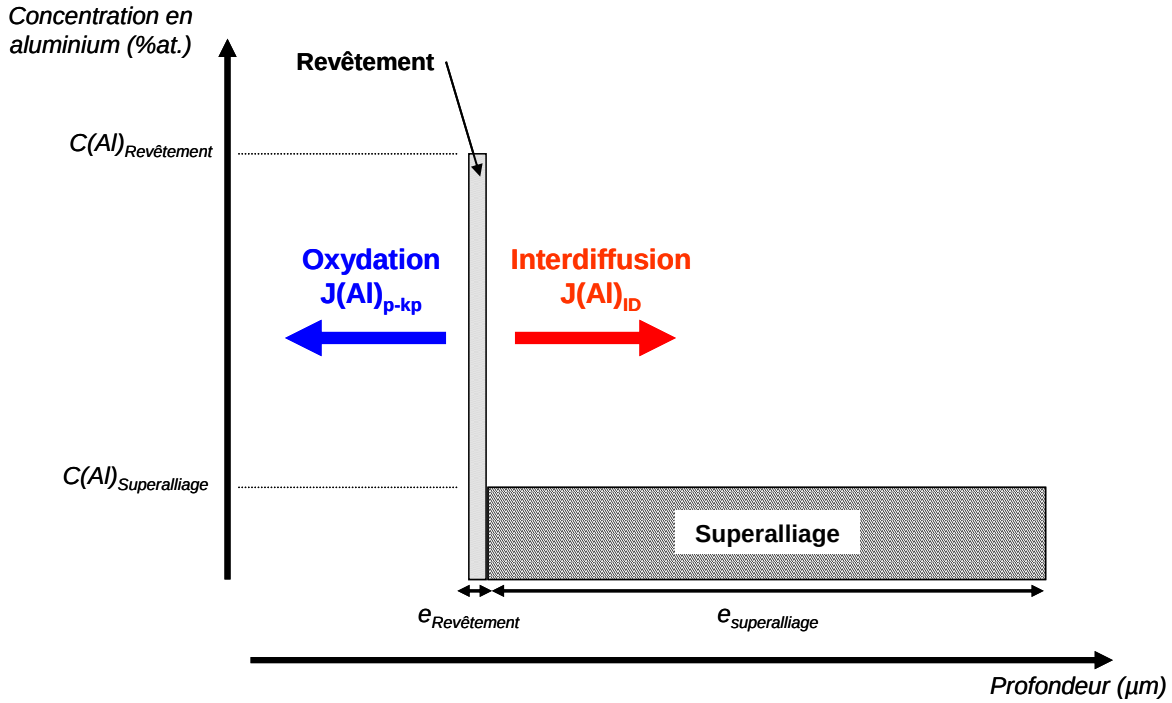


Figure IV- 33 – Schéma représentatif des flux de matière envisagés dans le modèle « p-kp-β »

Tout d'abord un flux d'aluminium sortant du revêtement est pris en compte pour assurer le phénomène d'oxydation. Ce flux est déterminé à partir de l'ajustement des cinétiques d'oxydation cycliques expérimentales par le modèle « p-k_p ». Le modèle « p-k_p » est utilisé de manière itérative et la consommation d'aluminium pour assurer l'oxydation est calculée pour chaque cycle à haute température.
L'innovation du modèle « p-k_p-β » provient de la prise en compte du flux de diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage. Dans le modèle « p-k_p-β », ce flux est également calculé de manière itérative pour chaque cycle d'oxydation à haute température.

La valeur de ce flux d'aluminium est calculée par la formule suivante, qui décrit un phénomène de transfert entre le revêtement et le superalliage :

$$J^m_{Al_{ID}} = \beta.(C_{Al_{Revêtement}} - C_{Al_{Superalliage}}).\frac{M_{Al}}{V^{\gamma'}_{mol}}$$

avec :

- $J^m_{Al_{ID}}$, le flux d'aluminium diffusant du revêtement vers le superalliage, en mg.cm^{-2}.s^{-1},
- β, le coefficient de transfert entre le revêtement et le superalliage, en cm.s^{-1},
- $C_{Al_{Revêtement}}$, la fraction molaire d'aluminium dans le revêtement protecteur (sans unité),
- $C_{Al_{Superalliage}}$, la fraction molaire d'aluminium dans le superalliage (sans unité),
- M_{Al}, la masse molaire de l'aluminium, valant 27 g.mol^{-1},
- $V^{\gamma'}_{mol}$, le volume molaire de la phase γ'-Ni_3Al, valant 6.9 cm^3.mol^{-1},

Dans ce modèle, le paramètre « clé » est le coefficient de transfert, β. La force motrice du transfert de matière est la différence de concentration en Al entre le revêtement et le superalliage, et le coefficient de transfert représente l'inverse de la résistance au transfert de toute la zone d'interdiffusion. Le fait de considérer cette valeur constante est une hypothèse très forte.

Le volume molaire de la phase γ'-Ni_3Al est utilisé en tant que volume molaire moyen des phases dans lesquelles l'aluminium pourrait diffuser (β-NiAl, γ'-Ni_3Al ou γ-Ni). L'erreur relative maximale pouvant être introduite par une telle approximation a été calculée et est de l'ordre de 5%. On considère donc que : $V^{\beta}_{mol} = V^{\gamma'}_{mol} = V^{\gamma}_{mol}$.

Les fractions molaires de l'aluminium dans le revêtement et le superalliage sont égales à :

$$C_{Al_{Revêtement}} = \frac{M_{Al_{Revêtement}}.V^{\beta}_{mol}}{e_{Revêtement}.M_{Al}} \quad \text{et} \quad C_{Al_{Superalliage}} = \frac{M_{Al_{Superalliage}}.V^{\gamma'}_{mol}}{e_{Superalliage}.M_{Al}}$$

avec :

- $M_{Al_{Revêtement}}$ et $M_{Al_{Superalliage}}$, les masses d'aluminium contenues dans le revêtement et le superalliage, en mg.cm^{-2}
- $e_{Revêtement}$ et $e_{Superalliage}$, les épaisseurs du revêtement et du superalliage, en cm

Le flux massique d'aluminium diffusant du revêtement vers le superalliage s'écrit donc :

$$J^m_{Al_{ID}} = \beta.(\frac{M_{Al_{Revêtement}}}{e_{Revêtement}} - \frac{M_{Al_{Superalliage}}}{e_{Superalliage}})$$

A chaque fin de cycle d'oxydation, le bilan de la consommation d'aluminium s'écrit donc :

$$M^{t+\Delta t}_{Al_{Revêtement}} = M^{t}_{Al_{Revêtement}} - \Delta t.J^{m^t}_{Al_{ID}} - M^{t}_{Al_{p-k_p}}$$

avec :

- Δt , la durée d'un cycle d'oxydation, en s,
- $J^{m^t}_{Al_{ID}}$, le flux massique d'aluminium diffusant du revêtement vers le superalliage pendant le cycle d'oxydation immédiatement fini, en $mg.cm^{-2}.s^{-1}$,
- $M^{t}_{Al_{p-k_p}}$, la masse d'aluminium consommée par oxydation et calculée grâce au modèle « p-k_p » pendant le cycle d'oxydation immédiatement fini, en $mg.cm^{-2}$,

ou encore :

$$M^{t+\Delta t}_{Al_{\mathrm{Re}vêtement}} = M^{t}_{Al_{Revêtement}} - \Delta t.\beta.\left(\frac{M^{t}_{Al_{Revêtement}}}{e^{t}_{Revêtement}} - \frac{M^{t}_{Al_{Superalliage}}}{e_{Superalliage}}\right) - M^{t}_{Al_{p-k_p}}$$

Dans cette expression, l'épaisseur du superalliage est considérée comme constante, et a été fixée à 10^{-3} cm, car on fait l'hypothèse que le flux d'Al entrant dans le superalliage est compensé par un flux sortant de Ni et autres éléments du superalliage. Par contre la masse d'aluminium contenue dans le superalliage augmente de la quantité d'Al perdue par le revêtement par diffusion à l'itération précédente.
L'épaisseur du revêtement est quant à elle re-calculée à chaque itération en fonction de la quantité d'aluminium consommée par oxydation, car on fait l'hypothèse que la quantité d'Al perdue par diffusion est quant à elle compensée par l'entrée de Ni et autres éléments diffusant depuis le superalliage vers le revêtement.

$$e^{t}_{Revêtement} = e^{t-\Delta t}_{Revêtement} - M^{t}_{Al_{p-k_p}} \frac{V^{\gamma'}_{mol}}{M_{Al}} \qquad \text{et} \qquad M^{t+\Delta t}_{Al_{Superalliage}} = M^{t}_{Al_{Superalliage}} + \Delta t.J^{m^t}_{Al_{ID}}$$

4.2.2. Résultats

Pour appliquer le modèle « p-k_p-β », il convient tout d'abord de déterminer les paramètres p et k_p permettant d'ajuster les cinétiques d'oxydation cyclique obtenues expérimentalement pour une durée d'oxydation donnée. Cet ajustement permet de déterminer les consommations d'aluminium dues à l'oxydation pour chaque cycle à 1100°C.
Il convient ensuite de déterminer le paramètre β, c'est-à-dire le coefficient de transfert entre le revêtement et le superalliage. La détermination de ce paramètre doit permettre d'ajuster la masse résiduelle d'aluminium calculée dans le revêtement, à celle mesurée expérimentalement après la durée d'oxydation envisagée.

Le paramètre β apporte une information supplémentaire sur l'efficacité de la BD pour limiter la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage. Plus le BD est efficace pour limiter l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement, plus le paramètre β sera réduit.
Cependant, pour exploiter ce paramètre, il est important de se souvenir que le paramètre β est constant dans le temps, et qu'il prend en compte la diffusion de l'Al à travers les phases β-(Ni,Pt)Al, γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et γ-Ni(Pt). Or le coefficient de diffusion de l'Al dans la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ [39] est environ un ordre de grandeur plus bas que ceux dans les phases β-(Ni,Pt)Al [40] et γ-Ni(Pt) [41, 42].

Des paramètres β ont été déterminés pour différentes durées d'oxydation cyclique et pour les différents systèmes sans et avec BD (Tableau IV- 9).

Tableau IV- 9 – Valeurs des paramètres β déterminés après 100, 300 et 900 cycles de 1h d'oxydation à 1100°C

β ($m.s^{-1}$)	*Sans BD*	*Avec BD*	**$\beta_{Avec\ BD}$ / $\beta_{Sans\ BD}$**
entre 0 et 100 cycles d'1h à 1100°C	$3,7.10^{-9}$	$2,5.10^{-9}$	**0,68**
entre 0 et 300 cycles d'1h à 1100°C	$2,2.10^{-9}$	$1,9.10^{-9}$	**0,86**
entre 0 et 900 cycles d'1h à 1100°C	$7,8.10^{-10}$	$7,2.10^{-10}$	**0,92**

Les paramètres β du système avec BD sont inférieurs à ceux du système sans BD, à tous les stades de vieillissement. Ce résultat confirme et quantifie la réduction de la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage dans le système avec BD.

Les paramètres β diminuent également avec la durée effective d'oxydation à 1100°C. Cette réduction est due à la transformation progressive de la phase β-(Ni,Pt)Al du revêtement en la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$. Comme évoqué précédemment, les coefficients de diffusion de l'Al dans ces deux phases sont extrêmement différents. Ainsi, cette transformation réduirait la diffusion de l'Al entre le revêtement et le superalliage. Le coefficient β, imposé constant dans ce modèle, serait ainsi réduit.

Cette réduction de la valeur du coefficient β est, par contre, en désaccord avec la dégradation de la BD observée expérimentalement. Ainsi, le rapport $\beta_{Avec\ BD}$ / $\beta_{Sans\ BD}$ a également été calculé. Ce rapport augmente au cours du temps, et ce comportement est caractéristique de la dégradation de l'efficacité de la BD.
Cette dégradation avait déjà été mise en évidence par le calcul de coefficients de diffusion effectifs (Tableau IV- 5). D'ailleurs, en reprenant les données du Tableau IV- 5, le rapport $D_{effectif}$(BD) / $D_{effectif}$(Sans BD) peut être calculé. L'évolution de ce coefficient est représentée dans le Tableau IV- 10.

Tableau IV- 10 – Variation du rapport Deffectif(BD) / Deffectif(Sans BD) en fonction de la durée d'oxydation à 1100°C

	0h	*100 x 1h*	*300 x 1h*	*900 x 1h*
$D_{effectif}$(BD) / $D_{effectif}$(Sans BD)	0,34	0,81	0,80	0,91

Les évolutions dans le temps des rapports $D_{effectif}$(BD) / $D_{effectif}$(Sans BD) et $\beta_{Avec\ BD}$ / $\beta_{Sans\ BD}$ sont très proches. Pour constater cette ressemblance, il est important de préciser que le coefficient β est une valeur moyenne du coefficient de transfert entre deux durées d'oxydation, et que le coefficient de diffusion effectif est une valeur caractérisant la morphologie instantanée des précipités du système.

5. Conclusion

La caractérisation des systèmes sans et avec BD a permis de montrer que le système avec BD a une cinétique d'oxydation isotherme plus rapide que le système sans BD. De plus, après une durée d'oxydation de 100 h (isotherme ou cyclique) à 1100°C, des phases issues d'une transformation martensitique sont observées. Cela est du au fait que l'ajout d'une BD entraîne des concentrations plus élevées en platine et plus faibles en chrome et en ruthénium dans la phase β du revêtement. Ces modifications de la composition du revêtement augmentent la température de début de transformation martensitique.

En oxydation cyclique, le système avec BD présente une perte de masse beaucoup plus importante et plus précoce que le système sans BD. Cette perte de masse est liée pour une faible part à la cinétique d'oxydation isotherme légèrement plus rapide et pour une forte part à un écaillage de l'oxyde plus important et à la formation d'oxydes spinelles et de cavités interfaciales. Ce comportement peut avoir trois causes :

(i) le revêtement peut être plus contraint en raison de la formation de phases issues de la transition martensitique,

(ii) la dissolution des précipités de la BD durant le vieillissement du système entraîne un enrichissement en tungstène des phases γ' et γ du revêtement qui apparaissent suite à l'appauvrissement en aluminium de la phase initiale β. Cet enrichissement en tungstène peut dégrader le comportement du système en oxydation,

(iii) et surtout le soufre (pollution provenant du bain de dépôt de la BD), qui existe à l'interface revêtement/superalliage, est bien connu pour ségréger à l'interface métal/oxyde, et ainsi dégrader l'adhérence de l'alumine et stabiliser les cavités interfaciales.

Dans le système sans BD, les précipités de la zone d'interdiffusion agissent transitoirement comme une BD. Un coefficient de diffusion effectif a été calculé par un modèle de diffusion simple, prenant en compte la morphologie des précipités. Ce coefficient est environ 40% plus bas que celui de la matrice sans précipités. Cependant, ce phénomène disparaît dès la 1ère centaine d'heure d'oxydation. Cet effet intrinsèque n'est, de plus, pas suffisant pour bloquer la formation de la zone de réaction secondaire.
L'ajout de la BD permet, par la formation d'une couche dense de précipités d'α-W, d'abaisser le coefficient de diffusion effectif dans le système brut d'élaboration. Ainsi seules quelques zones de réaction secondaire se forment initialement et de façon discontinue. L'effet de la BD se poursuit durant plusieurs centaines d'heures d'oxydation (~600 h) et permet de limiter l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement. En résultat à cette limitation, les transformations de phases β ➔ γ' ➔ γ sont retardées dans le revêtement.
Malgré un enrichissement en chrome et en rhénium au cours du temps, les précipités de la BD se dissolvent en grande partie, ce qui entraîne une perte d'efficacité de la BD. Après l'équivalent de 900h d'oxydation à 1100°C, le calcul d'un coefficient de diffusion effectif a montré que la BD ne permettait plus de limiter l'interdiffusion efficacement.

Afin de quantifier l'effet de la BD, le modèle « p-k_p » a été utilisé pour quantifier la consommation d'aluminium due à l'oxydation cyclique pour les deux systèmes. Ces consommations ont ensuite été comparées à des mesures de concentration chimique d'aluminium dans le revêtement. Ainsi, il a été confirmé que la BD permettait de limiter efficacement l'appauvrissement du revêtement en aluminium par diffusion vers le superalliage durant les 300 premières heures d'oxydation. Après 300 cycles d'1 h d'oxydation, le système sans BD a perdu 28% de l'aluminium de son revêtement par diffusion vers le superalliage. L'ajout de la BD a permis de diminuer cette proportion à 10%.
Pour de plus longues durées d'oxydation, les masses d'aluminium résiduelles dans les revêtements des deux systèmes deviennent équivalentes. Ainsi, le modèle p-k_p a permis de voir que la part de l'aluminium consommé par oxydation, dans la consommation globale d'aluminium était plus importante dans le système avec BD.

Enfin le modèle « p-k_p-β» a été appliqué pour la première fois. Ce modèle permet de calculer à chaque cycle la masse d'aluminium contenue dans le revêtement après consommation par oxydation cyclique et par interdiffusion. L'introduction d'un coefficient de transfert β entre le superalliage et le revêtement permet de calculer les pertes dues à l'interdiffusion. Les coefficients β déterminées pour plusieurs stades d'oxydation cyclique ont permis de quantifier l'efficacité de la BD pendant les 300 premières heures d'oxydation. De plus, la dégradation de cette efficacité pour de plus longues durées d'oxydation a été confirmée, au regard de l'évolution du coefficient $\beta_{\text{Avec BD}}$ / $\beta_{\text{Sans BD}}$.

La stabilité des précipités de la BD n'a pas été assurée pour de longues durées d'oxydation, ce qui a dégradé à terme l'efficacité de la BD. Une solution a été développée afin d'augmenter la stabilité des précipités. Cette solution est l'ajout d'un élément rentrant dans la composition des précipités restés chimiquement stables à long terme. Cet ajout permettrait d'augmenter la formation de ce type de précipités, afin de prolonger l'efficacité de la BD. Dans le prochain chapitre, les influences de l'ajout de chrome à la BD sur les différentes propriétés du système complet seront donc présentées.

Références bibliographiques du chapitre 4

[1] J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood
Influence of Pt on the Maintenance of α-Al_2O_3 as a Protective Scale
Oxidation of Metals 10 (1976) 341-345

[2] G.H. Meier, F.S. Pettit
High-Temperature Corrosion of Alumina-Forming Coatings for Superalloys
Surface and Coatings Technology 39/40 (1989) 1-17

[3] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw
Synthesis and Cyclic Oxidation Behavior of a (Ni, Pt) Al Coating on a Desulfurized Ni-base Superalloy
Metallurgical Transactions A, 30 (1999) 2679-2687

[4] D. Poquillon, D. Monceau
Application of a Simple Statistical Spalling Model for the Analysis of High-Temperature, Cyclic-Oxidation Kinetics Data
Oxidation of Metals 59(3/4) (2003) 409-431

[5] B.E. Sundquist
Cellular Precipitation
Metallurgical Transactions, 4 (1973) 1919-1934

[6] *B. Gleeson, W. Wang, S.Hayashi, D. Sordelet*
Effects of Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys
Materials Science Forum 461-464 (2004) 213-222

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

[8] R. J. Christensen, V. K. Tolpygo, D. R. Clarke
The Influence of the Reactive Element Yttrium on the Stress in Alumina Scales Formed by Oxidation
Acta Materialia, 45(4) (1997) 1761-1766

[9] B.A. Pint, K.L. More, I.G. Wright
Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl
Oxidation of Metals, 59(3/4) (2003) 257-283

[10] C. Leyens, B.A. Pint, I.G. Wright
Effect of Composition on the Oxidation and Hot Corrosion Resistance of NiAl Doped with Precious Metals
Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 15-22

[11] P.Y. Hou
Impurity Effects on Alumina Scale Growth
Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 660-668.

[12] B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee, Y. Zhang, K. Prüssner, K.B. Alexander
Substrate and Bond Coat Compositions: Factors Affecting Alumina Scale Adhesion
Materials Science and Engineering A245 (1998) 201-211

[13] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw
Synthesis and Cyclic Oxidation Behavior of a (Ni, Pt) Al Coating on a Desulfurized Ni-base Superalloy
Metallurgical Transactions A, 30 (1999) 2679-2687

[14] A.W. Funkenbusch, J.G. Smeggil, N.S. Bornstein
Reactive element-sulfur interaction and oxide scale adherence
Metallurgical Transactions A, 16 (1985) 1164-1166

[15] J.G. Smeggil, A.W. Funkenbusch, N.S. Bornstein
A relationship between indigenous impurity elements and protective oxide scale adherence characteristics
Metallurgical Transactions A, 17 (1986) 923-932

[16] N.S. Bornstein, M.A. DeCrescente, J.G. Smeggil
The influence of sulfur on the oxidation of coatings
Materials Science and Engineering A, 120-121 (1989) 175-178

[17] W.Y. Lee, Y. Zhang, I.G. Wright, B.A. Pint and P.K. Liaw
Effects of sulfur impurity on the scale adhesion behavior of a desulfurized Ni-based superalloy aluminized by chemical vapor deposition
Metallurgical and Materials Transactions A, 29 (1998) 833-841

[18] R. Molins, I. Rouzou, P. Hou
Chemical and Morphological Evolution of a (NiPt)Al Bondcoat
Oxidation of Metals, 65 (3-4) (2006) 263-283

[19] Y. Cadoret, D. Monceau, M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus
Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys
Oxidation of Metals, 64(3/4) (2005) 185-205

[20] D. Monceau, B. Pieraggi
Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves
Oxidation of Metals 50(5/6) (1998) 477-493

[21] M.W. Brumm, H.J. Grabke
The oxidation behaviour of NiAl. I: Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys
Corrosion Science, 33(11) (1992) 1677-1690

[22] N. Vialas, D. Monceau
Substrate Effect on the High-Temperature Oxidation Behavior of a Pt-Modified Aluminide Coating. Part I: Influence of the Initial Chemical Composition of the Coating Surface
Oxidation of Metals, 66(3/4) (2006) 155-189

[23] D.J. Sordelet, M.F. Besser, R.T. Ott, B.J. Zimmerman, W.D. Porter, B. Gleeson
Isothermal Nature of Martensite Formation in Pt-modified β-NiAl Alloys
Acta Materialia, 55(7) (2007) 2433-2441

[24] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke
On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part I: an experimental assessment
Acta Materialia 52 (2004) 5115–5127

[25] J. Angenete, K. Stiller, V. Langer
Oxidation of Simple and Pt-Modified Aluminide Diffusion Coatings on Ni-Base Superalloys. II. Oxide Scale Failure
Oxidation of Metals 60 (2003) 83-101

[26] N. Vialas, D. Monceau
Substrate Effect on the High Temperature Oxidation Behavior of a Pt-modified Aluminide Coating. Part II: Long-term Cyclic-oxidation Tests at 1,050°C
Oxidation of Metals, 68 (2007) 223-242

[27] J.-M Dorvaux ; R. Mévrel
Numerical calculation of conductivities and elastic constants of heterogeneous materials
Rapport Technique ONERA, Département Matériaux Métalliques et Procédés, 2005

[28] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa
Partition of Alloying Elements between γ(A1), γ'(L12) and β(B2) Phases in Ni-Al Base Systems
Metallurgical Transactions, 25A (1994) 473-485

[29] C.M.F. Rae, R.C. Reed
The Precipitation of Topologically Close-Packed Phases in Rhenium-Containing Superalloys
Acta Materialia, 49 (2001) 4113–4125

[30] M.E. El-Dahshan, D.P. Whittle, J. Stringer
Oxidation of Ni-W alloys
Corrosion Science 16(2) (1976) 83-90

[31] J.L. Smialek, R.F. Hehemann
Transformation Temperatures of Martensite in β-Phase Nickel Aluminide
Metallurgical Transactions, 4 (1973) 1571-1575

[32] R. Kainuma, H. Ohtani, K. Ishida
Effect of Alloying Elements on Martensitic Transformation in the Binary NiAl(β) Phase Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 27 (1996) 2445-2453

[33] K. Tolpygo, D.R. Clarke
Surface Rumpling of a (Ni, Pt)Al Bond Coat Induced by Cyclic Oxidation
Acta Materialia 48 (2000) 3283-3293

[34] S. Sureau, D. Poquillon, D. Monceau
Numerical simulation of cyclic oxidation kinetics with automatic fitting of experimental data
Scripta Materialia 56 (2007) 233–236

[35] N. Vialas, D. Monceau, B. Pieraggi
Effect of Cycle Frequency on High Temperature Oxidation Behavior of Alumina-forming Coatings Used for Industrial Gas Turbine Blades
Materials Science Forum, 461-464 (2004) 747-754

[36] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright
Effect of Cycle Frequency on High-Temperature Oxidation Behavior of Alumina-Forming Alloys
Oxidation of Metals 58(1/2) (2002) 73-101

[38] D. Monceau
Communication privée 2009

[39] C. Cserhati, A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. Van Dal, F.J.J. Van Loo
Intrinsic diiffusion in Ni_3Al system
Intermetallics 11 (2003) 291-297

[40] R. Nakamura, K. Fujita, Y. Iijima, M. Okada
Diffusion mechanisms in B2 NiAl phase studied by experiments on Kirkendall effect and interdiffusion under high pressures
Acta Materialia 51 (2003) 3861–3870

[41] R.A. Swalin, A. Martin,
Solute diffusion in nickel-base substitutional solid solutions
Journal of Metals, 8 (1956) 567–572.

[42] W. Gust, M.B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius, B. Predel
Impurity Diffusion of Aluminum in Nickel Single Crystals Studied by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)
Physica Status Solidi A, 64(1) (1981) 187-194

Chapitre 5 : Enrichissement de la BD par l'ajout d'un élément réfractaire, le Cr

Dans le chapitre précédent, l'efficacité d'une barrière de diffusion pour limiter l'interdiffusion entre un superalliage MCNG et un revêtement protecteur β-(Ni,Pt)Al a été étudiée. Le principe de formation de cette barrière de diffusion est fondé sur une précipitation initiale de phases α-W entre le superalliage et son revêtement protecteur. Une hypothèse émise quant au développement de cette BD est l'enrichissement de ces précipités en éléments réfractaires (Re, Mo, Cr) diffusant du superalliage vers le revêtement durant le vieillissement à haute température du système. L'enrichissement de ces phases α-W permettrait de former des composés définis, supposés chimiquement stables dans les phases β, γ' et γ. Ces composés définis agiraient comme une BD pour de longues durées d'oxydation.
Un enrichissement en Re et Cr des précipités de la BD a bien été mesuré expérimentalement après 900 cycles de 1h d'oxydation à 1100°C (IV-3.2.2). Cependant, durant cette durée d'oxydation, la fraction volumique de précipités dans la barrière de diffusion a énormément diminuée (de 38% volumiques à l'état initial à 6% après 900 cycles de 1h à 1100°C). Cette dissolution des précipités réduirait l'efficacité de la BD et enrichirait en W les phases γ' et γ du revêtement protecteur, dégradant ainsi la résistance en oxydation du système.

Afin de former, dès l'aluminisation, des composés définis de taille et en quantité importantes, un enrichissement par un élément réfractaire a été effectué avant aluminisation. L'élément réfractaire utilisé est le chrome, car cet élément est contenu dans les phases TCP se formant habituellement dans la zone d'interdiffusion, et car il peut être ajouté par une étape de chromisation en phase vapeur. Cette étape permet d'obtenir des dépôts uniformes et de revêtir des pièces de forme complexe. De plus, cet élément est connu pour être bénéfique à la résistance contre l'oxydation et la corrosion à haute température.
Ainsi dans ce chapitre, l'influence de l'ajout de chrome sur la microstructure du système après élaboration a été étudiée. Ensuite le comportement en oxydation du système complet a été décrit et corrélé avec l'efficacité de la barrière de diffusion pour limiter les flux de diffusion entre le superalliage et son revêtement protecteur.

1. Description systèmes après élaboration

1.1. Rappel procédé d'élaboration

Le procédé d'élaboration utilisé dans cette partie est composé :

(1) d'un co-dépôt électrolytique de nickel et tungstène (voir partie III-2.3.1) ;

(2) d'une chromisation en phase vapeur de 2h à 1050°C ;

(3) d'un dépôt électrolytique de platine (épaisseur : 5µm ± 1µm) ;

(4) d'un traitement thermique d'1h à 1100°C sous vide secondaire ;

(5) d'une aluminisation en phase vapeur durant 4h à 1100°C ;

(6) d'un traitement thermique d'1h à 1100°C sous vide secondaire.

Dans ce chapitre, les propriétés du système avec BD enrichie en Cr seront comparées avec celles du système sans BD, élaboré grâce aux étapes (3) à (6), et avec celles du système avec BD « simple ». Le système avec BD simple a été élaboré avec un procédé comprenant un traitement thermique de 16h à 1100°C sous vide secondaire, à la place de l'étape de chromisation.

1.2. Microstructure du système après élaboration

Le système obtenu grâce au procédé décrit précédemment (voir partie V.1.1) est visible sur la Figure V- 1.

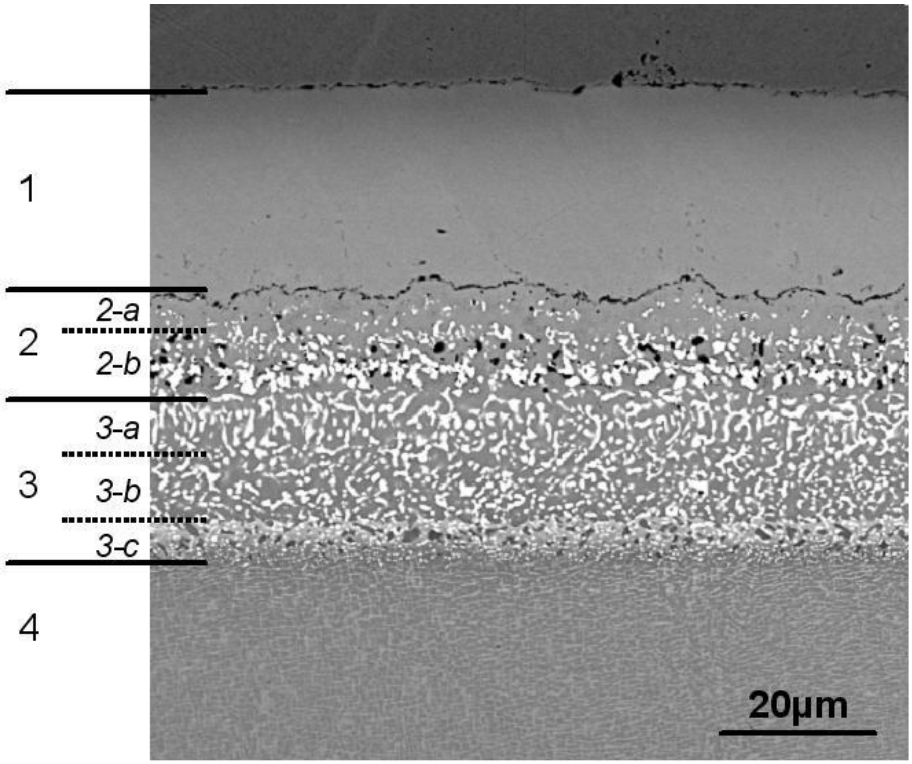


Figure V- 1 – Microstructure (MEB-BSE) du système avec BD enrichie en Cr après élaboration

Après élaboration, le système avec BD enrichie en Cr présente 4 couches successives. Il est important de préciser que les couches 2 et 3 du système ont une épaisseur moyenne de 33µm. Cette épaisseur modifiée du superalliage est importante et peut avoir des conséquences négatives au niveau mécanique, si ce système est utilisé en paroi mince.
La première (couche 1) est le revêtement protecteur. La Figure V- 2 – (a) montre que cette couche présente une fine précipitation de phase α-Cr dans une matrice β-(Ni,Pt)Al. Les compositions moyennes de ces deux phases sont détaillées dans le Tableau V- 1.
Ensuite, le système présente une barrière de diffusion (couche 2). Deux sous-couches peuvent y être dissociées, la première (couche 2-a) est composée de fins précipités de phases α-W dans une matrice β-(Ni,Pt)Al. La seconde sous-couche diffère de la première par la présence de précipités d'α-W de plus grande taille et de densité plus importante dans la matrice β-(Ni,Pt)Al. La Figure V- 2 – (b) montre un précipité de phase α-W dans cette sous-couche de la BD. Les compositions des précipités de la BD et de leur matrice sont détaillées dans le Tableau V- 1. La concentration en Cr des précipités de phase α-W est en moyenne de 3%at. Pour comparaison, les précipités d'α-W de la BD simple contenaient en moyenne 0,8%at de chrome. Ainsi, les précipités de cette nouvelle BD n'ont été que légèrement enrichis en Cr. La BD présente également une quantité importante d'oxyde d'aluminium.
La couche 3 de ce système est la zone d'interdiffusion. Cette zone peut être également divisée en 3 sous-couches. La première présente des phases TCP, n'ayant pas pu être précisément identifiées par diffraction lors des analyses MET, dans une matrice β-(Ni,Pt)Al. Les compositions chimiques de ces deux phases sont présentées dans le Tableau V- 1. Les phases TCP rencontrées dans cette sous-couche sont de forme allongée. Dans la deuxième sous-couche (3-b), des phases P de forme arrondie ont pu être identifiées par diffraction électronique. La composition chimique moyenne des phases P observées dans cette sous-couche est décrite dans le Tableau V- 1. Les phases TCP de la zone 3-a et les phases P de la zone 3-b présentent une concentration en Cr importante et supérieure à 30%at. L'enrichissement en Cr du système a donc une influence sur la composition des précipités de la zone d'interdiffusion. Dans la zone 3-b, certaines phases P observées présentent également des phases α-Cr au niveau de leur interface avec leur matrice β-(Ni,Pt)Al. Cette précipitation de phases α-Cr se serait effectuée lors du refroidissement du système après élaboration, et pourrait être un signe de sursaturation en Cr des phases P.
Dans la zone 3-c, des phases TCP et β-NiAl ont été observées dans une matrice γ'-Ni_3Al (Figure V- 2-e).
La quatrième zone de ce système brut d'élaboration est le superalliage. Au niveau de l'interface avec la couche 3-c (Figure V- 2-f), le superalliage présente une microstructure modifiée. Dans cette zone, les précipités de phase γ'-Ni_3Al ont coalescé préférentiellement horizontalement. Ils forment la matrice de la zone dans laquelle des phases γ-Ni lamellaires sont observables. La formation de cette zone est clairement due à une augmentation locale de la proportion de phase γ'-Ni_3Al, elle même causée par l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement protecteur.

Le principal résultat observable après élaboration de ce système est l'absence d'une zone de réaction secondaire entre la zone d'interdiffusion et le superalliage.

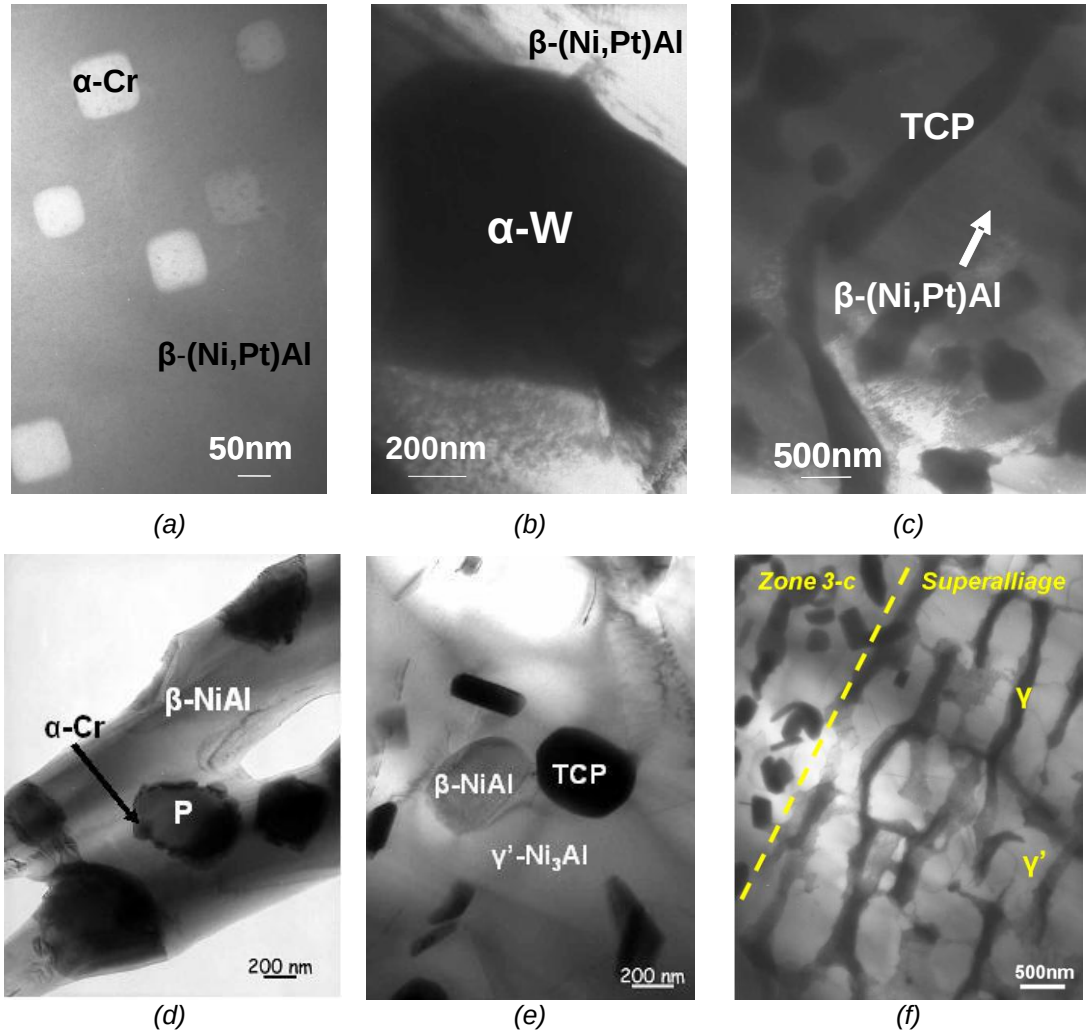


Figure V- 2 – Observations MET à différents niveaux du système avec BD enrichie en Cr après élaboration

Tableau V- 1 – Composition chimique mesurées par MET-EDS des phases observées à travers le système avec BD enrichie en Cr, après élaboration.

at%			Al	Ti	Cr	Ni	Mo	Ru	Ta	W	Re	Pt
Couche 1 *Revêtement protecteur*		*α-Cr*	15,1	0	51,8	27,1	0,1	0,1	1,5	0,4	0,1	3,8
		β-NiAl	35	0	2,4	51,8	0,1	0,3	1,7	0,5	0,2	8
Couche 2 *Barrière de diffusion*		*α-W*	1,4	9,8	2,7	10,4	0	0,2	4	68	3,2	0,3
		β-NiAl	27	0,1	4,7	52,9	1,3	1,5	1,2	0,6	0,4	10,3
Couche 3 *Zone d'inter-diffusion*	a	*TCP*	1,1	8,4	35,1	15,7	2,9	1,7	3,5	17,8	13,0	1,1
		β-NiAl	27,5	3,9	6,2	48,8	0,2	3,6	3,1	0,3	0,1	6,3
	b	*P*	0,8	3,8	36	17,3	3,8	2,9	2,8	17,9	13,8	0,9
		α-Cr	0,8	0,6	59,1	19	2,2	3,9	2,5	7,8	3,5	0,6
		β-NiAl	34,5	0,2	3,6	49,1	0,2	3,9	2,2	0	0	6,3
	c	*TCP*	1,9	3,4	33,8	20,4	4,7	6,4	1,9	12	15	0,5
		β-NiAl	29,5	0	4,8	56	0,1	5	1,8	0,6	0,4	1,8
		γ'-Ni_3Al	16,9	3,8	3,7	68,4	0	1,3	3	2,1	0,3	0,5

1.3. Profils de composition chimique à travers le système après élaboration

La Figure V- 3 présente les profils de concentration chimique en aluminium, platine, ruthénium et chrome à travers le système avec BD enrichie en Cr après élaboration.
Le revêtement de ce système présente une faible variation de concentration chimique en Al. Celle-ci varie de 33% at. à 38% at., de l'interface « BD / revêtement » à la surface externe du revêtement. Pour rappel, les concentrations en Al dans les revêtements des systèmes sans BD et avec BD simple varient, respectivement, de 34%at à 37%at et de 34%at à 39%at.
Dans le même intervalle, la concentration en Pt du système avec BD enrichie en Cr varie de 9% at. à 5% at. De même, les concentrations en Pt dans les revêtements des systèmes sans BD et avec BD simple varient, respectivement, de 13%at à 6%at et de 12%at à 5%at.

La concentration chimique en Ru du revêtement varie d'environ 1% at. à une concentration nulle en surface du revêtement. Cette concentration de Ru est équivalente à celle du revêtement du système avec BD simple.

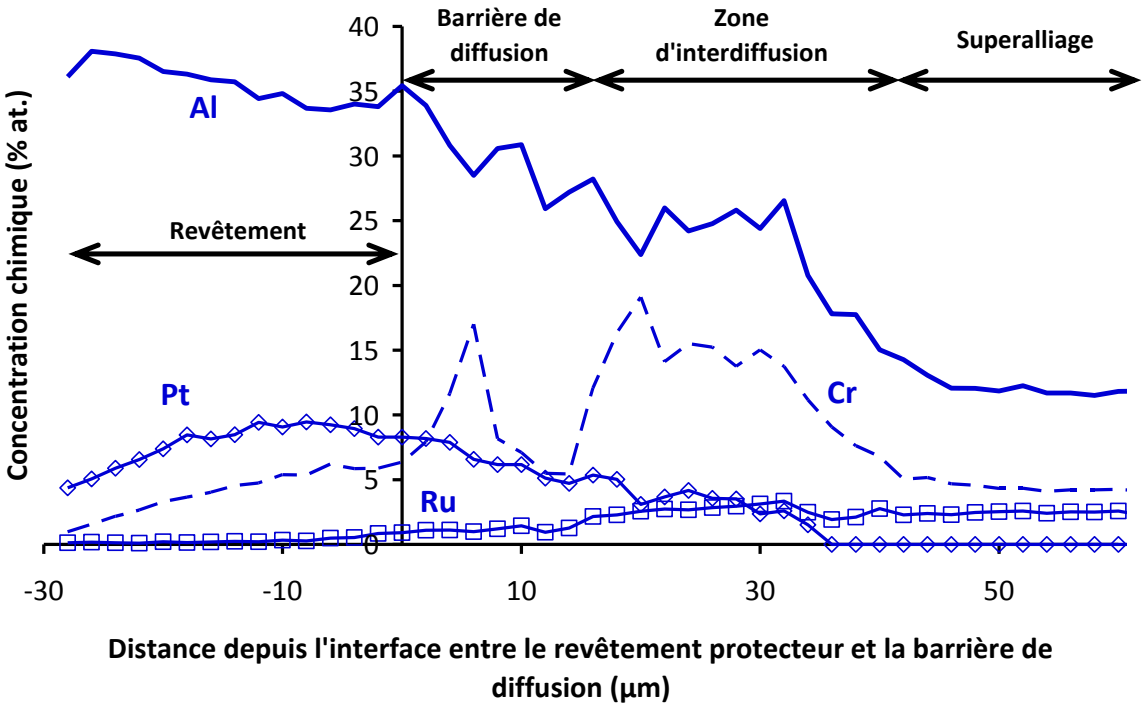


Figure V- 3 – Profils de concentration chimique en aluminium, platine, chrome et ruthénium mesurés par EDS à travers le système avec BD enrichie en Cr, après élaboration.

La Figure V- 3 montre clairement que l'apport en Cr est localisé dans la zone d'interdiffusion du système avec BD enrichie en Cr. Cette quantité de Cr, apportée lors de l'étape de chromisation, a diffusé vers le superalliage lors des étapes du procédé effectuées à haute température (étapes 4, 5 et 6). Le revêtement protecteur a également été enrichi en Cr lors de son élaboration (étape 5) et lors du traitement thermique suivant (étape 6).
La Figure V- 4 montre que l'enrichissement en Cr du revêtement du système avec BD enrichie en Cr est grandement supérieur à ceux des systèmes sans BD et avec BD simple.

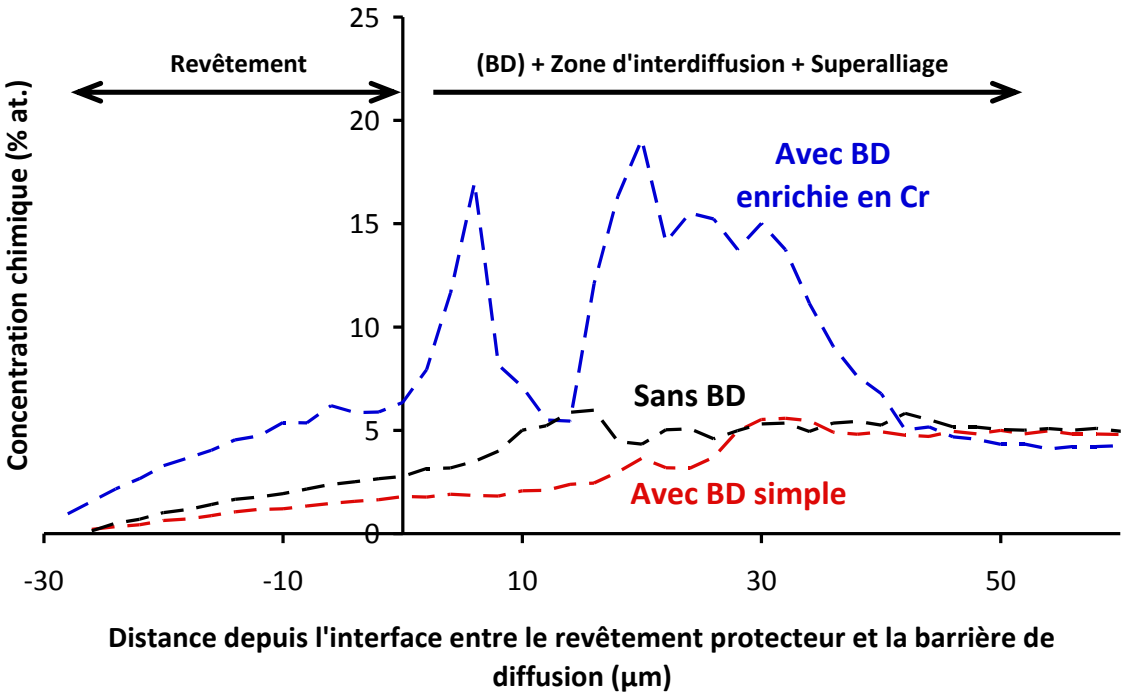


Figure V- 4 – Comparaison des concentrations en chrome mesurées par EDS à travers les systèmes sans BD, avec BD simple, et avec BD enrichie en Cr, après élaboration.

1.4. Concentration en éléments mineurs dans le système après élaboration

La concentration chimique en soufre (S) du système avec BD enrichie en Cr a été mesurée par analyse GDMS, et comparée avec celles des systèmes sans BD et avec BD simple (Figure V- 5).

Le système avec BD enrichie en Cr présente un enrichissement en S important au niveau de sa zone d'interdiffusion. Cet enrichissement atteint une valeur maximale d'environ 160 ppm massiques, et s'étend sur environ 40µm de profondeur.

Dans le chapitre précédent, il a déjà été montré que le co-dépôt de Ni et W entraînait un enrichissement en S du système complet. Cependant l'enrichissement en S provoqué par ce dépôt est faible par rapport à celui mesuré dans le système avec BD enrichie en Cr (Figure V-5). L'étape de chromisation, effectuée pour enrichir le système en Cr, semble donc être l'unique cause possible de cet apport supplémentaire de S. Un taux de 24 ppm massiques a été mesuré, par une méthode de fusion oxydante suivie d'une détection infrarouge, au cœur du cément donneur de Cr utilisé durant la chromisation. Le dépôt conjoint de Cr et de S, lors de l'étape de chromisation, est donc l'hypothèse la plus probable de cet enrichissement en S.

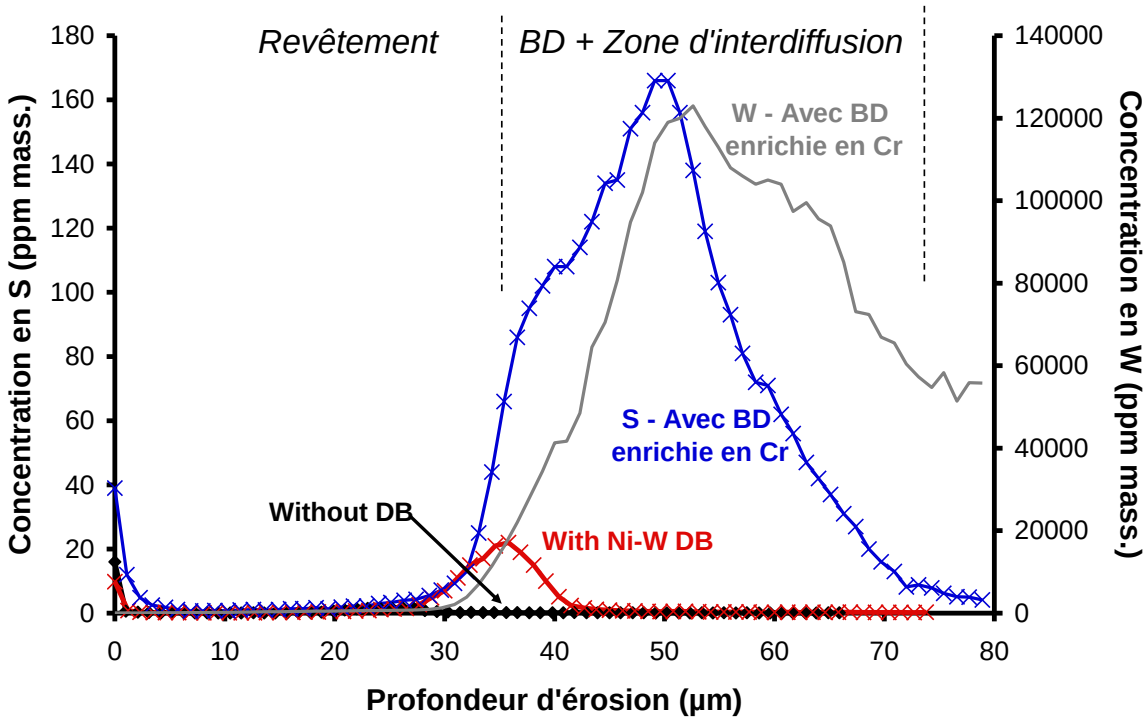


Figure V- 5 – Profils de concentration chimique en S des systèmes sans BD, avec BD simple et avec BD enrichie en Cr, après élaboration.

Pour résumer cette partie, une étape de chromisation a été effectuée après le dépôt de Ni-W afin de former une BD composée d'intermétalliques à base de W, Cr et Re dans le revêtement final. Il a été remarqué dans le chapitre précédent que ces intermétalliques sont plus stables que les phases α-W à haute température dans les phases γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et γ-Ni qui se forment à partir de la phase initiale, β-NiAl, du revêtement.

Après élaboration, il a été observé que les précipités issus du dépôt de Ni-W étaient peu enrichis en Cr (environ 3% at.). L'apport de Cr ne permet donc pas d'enrichir les précipités de la BD. Cependant, l'étape de chromisation permet d'enrichir en Cr les précipités de la zone d'interdiffusion. Ces précipités contiennent plus de 30% at. de Cr, et ont été en partie identifiés, par diffraction électronique, comme des phases P. Certaines de ces phases P présentent également des signes de sursaturation en Cr. Ainsi, l'apport de Cr semble efficace pour former des composés définis à base de W (17,9% at.), Cr (36,0%at.) et Re (13,4%at.) dans la zone d'interdiffusion.

L'apport de Cr, due à l'étape de chromisation, entraîne la formation de précipités nanométriques d'α-Cr au sein du revêtement du système avec BD enrichie en Cr. On notera que, selon ces auteurs [1, 2], cette précipitation peut jouer un rôle néfaste sur l'adhérence de la couche d'oxyde, en oxydation cyclique.

L'étape de chromisation entraîne également un important enrichissement en S du système. L'utilisation d'un cément, contenant 24 ppm massiques de S, aurait causé cet enrichissement en S.

Enfin, l'influence la plus importante de l'ajout de Cr sur la microstructure du système après élaboration est l'absence de zone de réaction secondaire.

2. Comportement en oxydation du système avec BD enrichie en Cr

L'effet de l'ajout de Cr à la BD à base de W sur l'état initial du système a été étudié dans la partie précédente. Il convient maintenant de connaître l'effet de l'ajout de Cr sur le comportement en oxydation du système complet. Pour cela, les cinétiques d'oxydation isotherme et cyclique du système avec BD enrichie en Cr ont été mesurées. L'évolution de la nature de la couche d'oxyde ainsi que l'évolution de l'écaillage de cette couche seront décrites.

2.1. Cinétique d'oxydation isotherme

Le système avec BD enrichie en Cr, préalablement sablé, a été oxydé 100h à 1100°C sous un flux d'air synthétique. Le gain de masse obtenu durant cette période a été mesuré par ATG et comparé aux gains de masse mesurés sur les systèmes sans BD et avec BD simple (Figure V- 6).

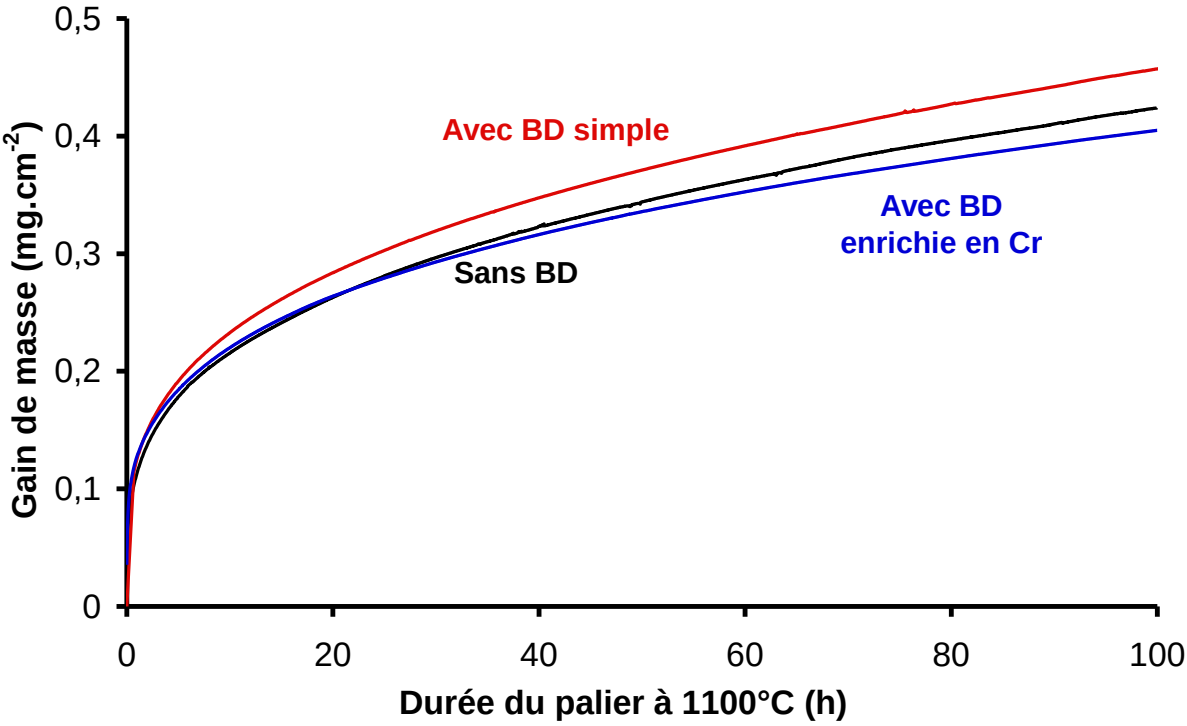


Figure V- 6 – Cinétique d'oxydation isotherme du système avec BD enrichie en Cr comparée avec celles des systèmes sans BD et avec BD simple

Les gains de masse, représentés sur la Figure V- 6, prennent en compte des gains de masse initiaux mesurés lors de la montée en température à 1100°C. Cette prise en compte permet de comparer les prises de masse des différents systèmes. Le gain de masse après 100h d'oxydation isotherme à 1100°C du système avec BD enrichie en Cr est inférieur à ceux des systèmes sans BD et avec BD simple.

Le coefficient parabolique du régime permanent d'oxydation du système avec BD enrichie en Cr est équivalent à celui du système sans BD (Tableau V- 2). Les valeurs de ces coefficients sont de plus en accord avec celle de Brumm et Grabke [3], obtenues sur des matériaux massifs (Ni_{50}-Al_{50}) et celles de Cadoret *et al.* [4] obtenues sur des monocristaux de NiAl orientés (100).

L'ajout de Cr au système semble, par contre, accélérer la transition θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3. Cet effet du Cr a déjà été observé sur des matériaux massifs [1, 3, 5, 6]. En effet, le coefficient parabolique du régime transitoire d'oxydation du système avec BD enrichie en Cr est environ deux fois plus petit que ceux des systèmes sans BD et avec BD simple. Ce coefficient peut être réduit à cause de l'initiation précoce de zones contenant des oxydes α-Al_2O_3, à plus faible cinétique de croissance.

Tableau V- 2 – Coefficients d'oxydation parabolique obtenus par ajustement à une loi parabolique complète [7] des systèmes sans BD, avec BD simple et avec BD enrichie en Cr

k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	Régime transitoire	Régime stationnaire
Sans BD	$9{,}0.10^{-7}$	$1{,}5.10^{-7}$
Avec BD à base de W	11.10^{-7}	$2{,}2.10^{-7}$
Avec BD enrichie en Cr	$5{,}6.10^{-7}$	$1{,}2.10^{-7}$

2.2. Cinétique d'oxydation cyclique

Les cinétiques d'oxydation cyclique du système avec BD enrichie en Cr ont été mesurées pour des périodes à haute température de 1h (Figure V- 7) et de 300h (Figure V- 8). L'acquisition de ces cinétiques permet de connaître l'influence de l'ajout du Cr sur la capacité du système à « re-former » une couche d'oxyde protectrice après des écaillages successifs.

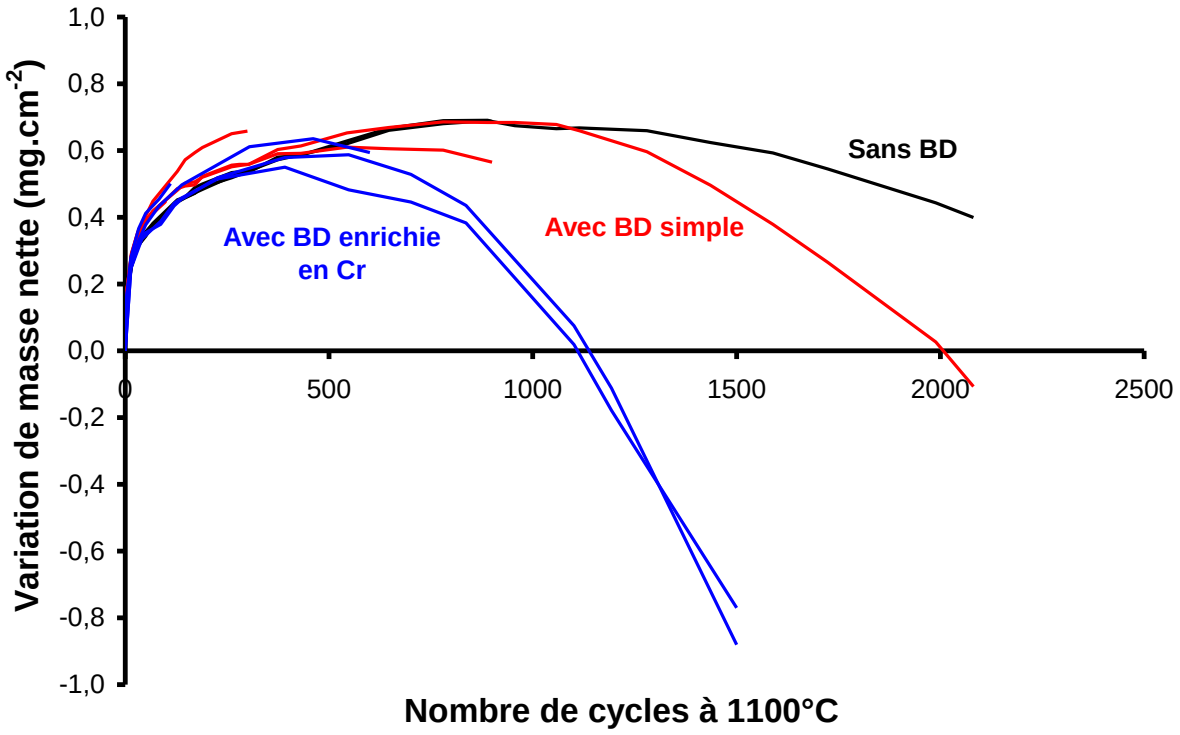


Figure V- 7 – Cinétiques d'oxydation cyclique par cycles de 1h du système avec BD enrichie en Cr. Comparaison avec les cinétiques des systèmes sans BD et avec BD simple.

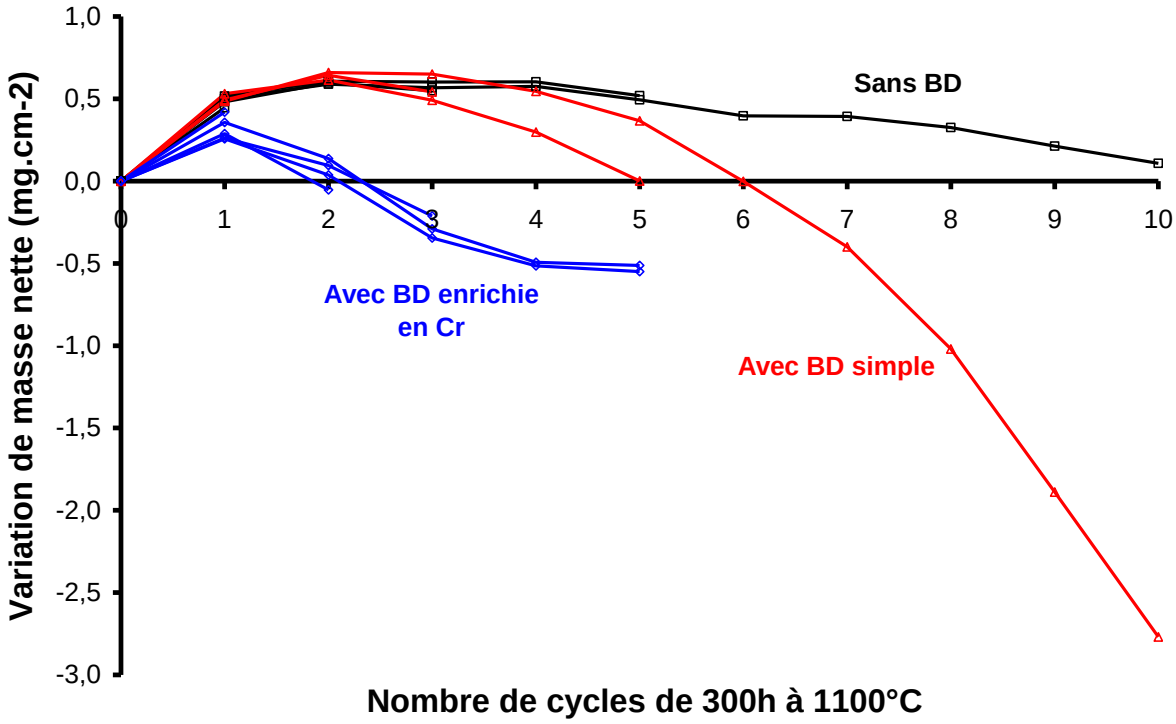


Figure V- 8 - Cinétiques d'oxydation cyclique par cycles de 300h du système avec BD enrichie en Cr. Comparaison avec les cinétiques des systèmes sans BD et avec BD simple.

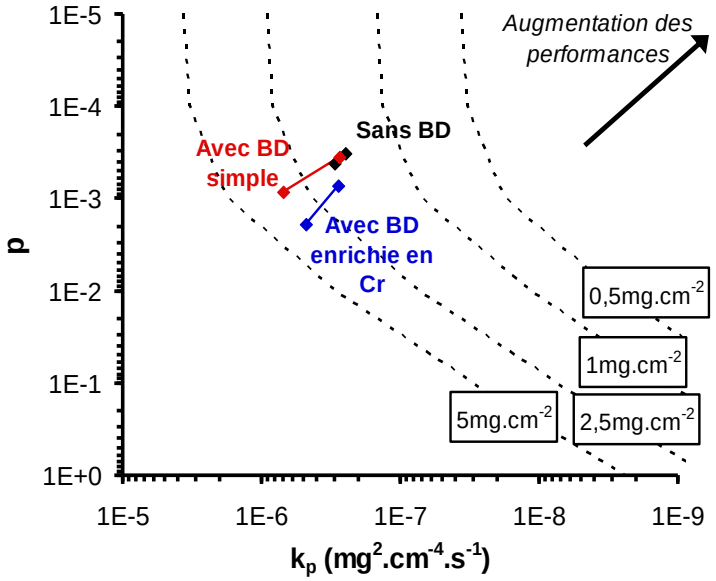
Le système avec BD enrichie en Cr présente un moins bon comportement en oxydation cyclique que les systèmes sans BD et avec BD simple. Pour les deux types de sollicitation cyclique, le système avec BD enrichie en Cr présente une perte de masse plus précoce et plus rapide alors que sa cinétique d'oxydation initiale est similaire aux autres systèmes.

Les cinétiques d'oxydation, arrêtées à un équivalent de 1500h d'oxydation à 1100°C, ont été ajustées grâce au modèle « p-k_p » [8]. Les paramètres, p et k_p, utilisés pour ces ajustements ont été reportés sur les cartographies de performance de la Figure V- 9.

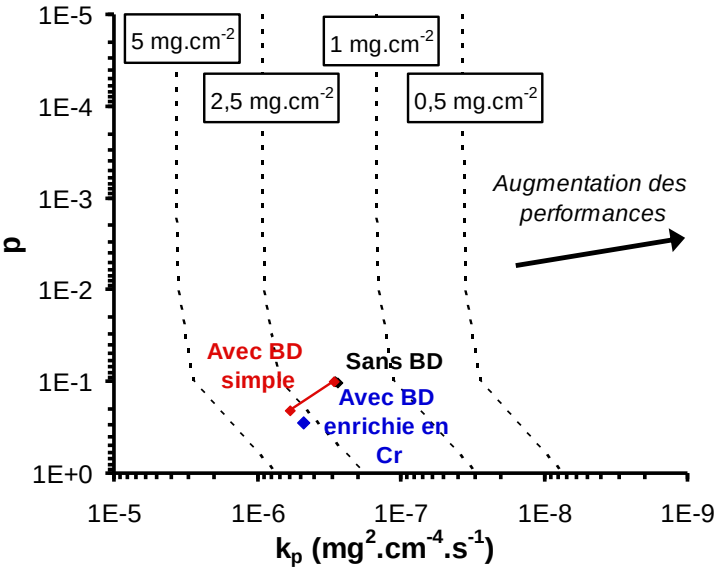
Les paramétrages utilisés pour ajuster les cinétiques d'oxydation du système avec BD enrichie en Cr entraînent une plus forte consommation d'aluminium. Ainsi pour les deux types de sollicitation, l'ajout de Cr dégrade les performances en oxydation du système. Après 1500 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C, les consommations d'Al nécessaires à l'oxydation des systèmes sans BD et avec BD simple sont respectivement de 1,7 $mg.cm^{-2}$ et de 2,3 $mg.cm^{-2}$, tandis que celle du système avec BD enrichie en Cr est de 2,9 $mg.cm^{-2}$.

A la vue de la Figure V- 9, il semble également évident que la dégradation des performances due à l'ajout de Cr est uniquement causée par une augmentation de l'écaillage à chaque refroidissement. En effet, les valeurs de kp utilisées pour ajuster les cinétiques d'oxydation des trois systèmes sont équivalentes. Seules les valeurs de p varient de manière importante lors de l'ajustement des cinétiques d'oxydation du système enrichi en Cr.

Des observations MEB et des analyses DRX de la couche d'oxyde permettront de vérifier les analyses de l'ajustement des cinétiques d'oxydation cyclique par le modèle « p-k_p ».



1500 cycles d'1h



5 cycles de 300h

Figure V- 9 – Cartographies de performance des systèmes sans BD, avec BD simple et avec BD enrichie en Cr après 1500 cycles d'1h et 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C

2.3. Evolution de la couche d'oxyde

2.3.1. Nature des oxydes formées

Des analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à différents stades de vieillissement afin de suivre l'évolution de la nature des oxydes formées (Figure V- 10).

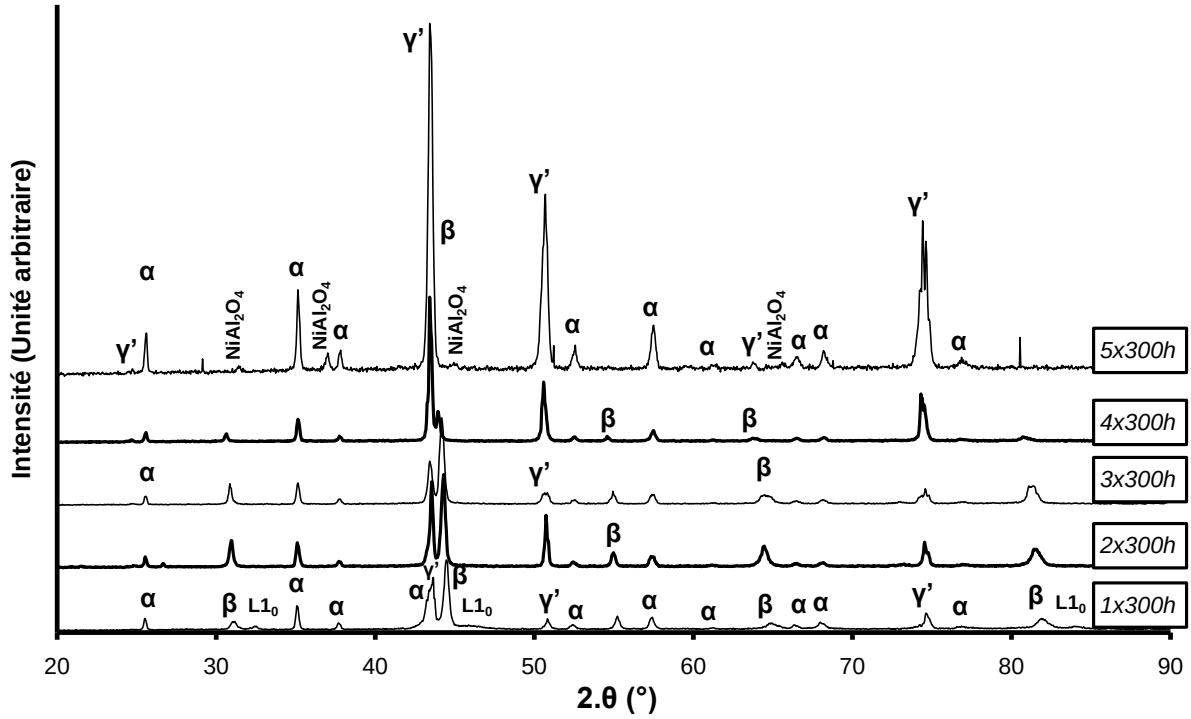


Figure V- 10 - Diagrammes de diffraction des rayons X du système avec BD enrichie en Cr oxydé sous air de laboratoire par cycles de 300h à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni_3Al, $L1_0$: $L1_0$-(Ni,Pt)Al (martensite)

Aucun signe d'oxyde de transition (θ-Al_2O_3) n'est visible après le premier cycle de 300h d'oxydation à 1100°C. Des analyses DRX effectuées après 100h d'oxydation isotherme à 1100°C ne permettaient pas non plus d'indiquer la présence de tels oxydes. L'observation MEB de la couche d'oxyde formée après 300h d'oxydation à 1100°C (Figure V- 11) permet de vérifier que la couche d'oxyde est uniquement composée d'α-Al_2O_3.

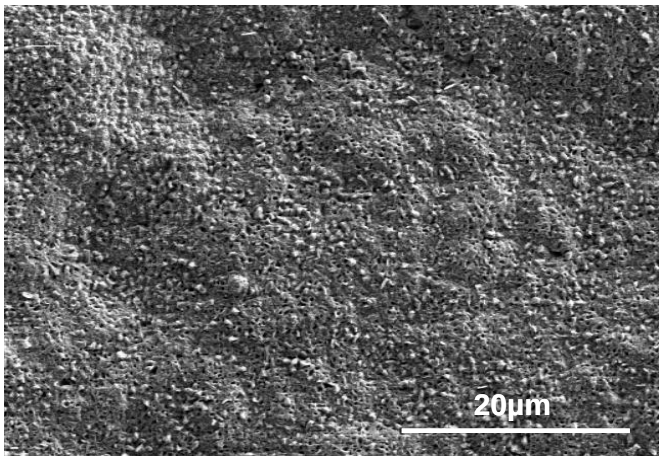


Figure V- 11 – Observation MEB de la surface du système avec BD enrichie en Cr après 300h d'oxydation à 1100°C.

Après 4 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, le système avec BD enrichie en Cr forme encore une couche d'oxyde uniquement composée d'α-Al_2O_3. Les systèmes sans BD et avec BD simple commençaient à former, à partir de ce cycle, des spinelles riches en Ni, $NiAl_2O_4$. Des spinelles $NiAl_2O_4$ ont seulement été observés à partir de 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C avec la BD enrichie en Cr.
Ainsi, les types d'oxyde créés en oxydation cyclique sur les systèmes avec BD enrichie en Cr sont identiques à ceux créés sur les systèmes sans BD et avec BD simple. La valeur de k_p utilisée dans le modèle « p-k_p » est donc équivalente.

2.3.2. Ecaillage de la couche d'oxyde

L'écaillage de la couche d'oxyde formée sur le système avec BD enrichie en Cr a également été observé à différents stades de vieillissement. A chaque refroidissement après les 5 premiers cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, un écaillage important de la couche d'oxyde a lieu (Figure V- 12). Cet écaillage n'a pas été quantifié dans cette étude. En observant de plus près les surfaces écaillées du système après le premier cycle de 300h d'oxydation (Figure V- 12-b), des cavités sont observées. A partir du second cycle d'oxydation, les surfaces métalliques présentant ces cavités sont re-oxydées. Cette re-oxydation contribue à augmenter localement la rugosité de l'interface métal / oxyde (Figure V- 12-e-f) et à initier de nouveaux écaillages (Figure V- 12-d).
Durant l'oxydation à haute température, la proportion de surface présentant une forte rugosité augmente (Figure V- 12-g). Cette augmentation de la rugosité, couplée à la ségrégation du soufre apporté par le procédé d'élaboration, contribue à augmenter l'écaillage de la couche d'oxyde.
La dégradation de l'adhérence de la couche d'oxyde observée expérimentalement est en accord qualitatif avec les ajustements effectués avec le modèle « p-k_p ».

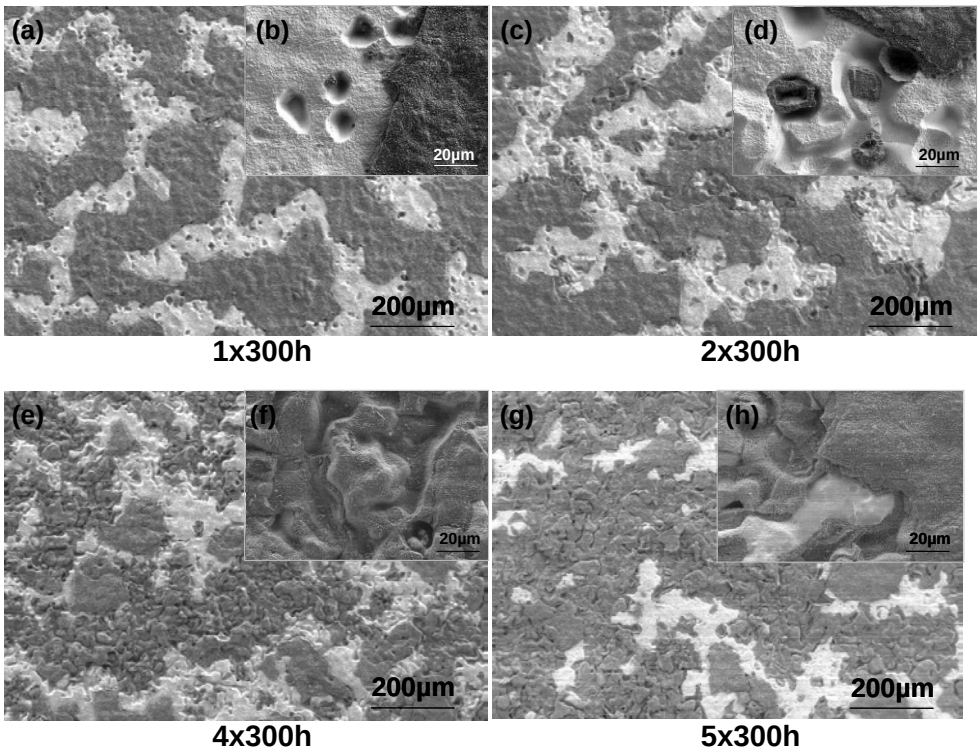


Figure V- 12 – Observations MEB de la couche d'oxyde formée sur le système avec BD enrichie en Cr à différents stades d'oxydation à 1100°C.

Pour conclure cette partie, l'apport de Cr au système avec BD permet de réduire la cinétique d'oxydation isotherme en régime permanent. Cependant, cette réduction est légère et la cinétique mesurée est équivalente à celle du système sans BD. La principale influence de l'apport de Cr est l'accélération de la transition θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3 qui se traduit par un régime transitoire d'oxydation moins importante.
Le comportement en oxydation cyclique est dégradé par l'ajout de la BD enrichie en Cr. Cette dégradation est uniquement due à l'augmentation de l'écaillage de la couche d'oxyde, comme le montrent les observations MEB et les analyses DRX de la couche d'oxyde ainsi que les ajustements « p-k_p » des cinétiques d'oxydation. Cette dégradation peut être reliée à la présence de S importante dans ce revêtement.

Dans la prochaine partie, l'influence de la BD enrichie en Cr sur l'évolution chimique et microstructurale du système sera étudiée. Cette étude permettra d'évaluer l'efficacité de la BD pour limiter l'interdiffusion, mais aussi de mieux comprendre l'influence négative de la BD sur le comportement du système en oxydation cyclique.

3. Evolution chimique et microstructurale du système avec BD enrichie en Cr

Dans cette partie, la stabilité chimique des précipités de la BD a été étudiée. Nous verrons ainsi si l'influence de l'ajout de Cr sur la composition des précipités de la BD a modifié leur stabilité chimique.

Ensuite, l'influence de la BD enrichie en Cr sur la composition chimique du système sera présentée. Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'évolution de la concentration chimique en Al à travers le système complet.

Enfin, l'évolution de la composition chimique du système sera corrélée avec son évolution microstructurale. Ainsi, nous connaîtrons l'influence de la BD enrichie en Cr sur la stabilité microstructurale du système complet.

3.1. Stabilité chimique de la BD enrichie en Cr

Dans cette étude, l'ajout de Cr à la BD était principalement motivé par la volonté de prolonger la stabilité chimique des précipités de la BD. Il devait permettre, après élaboration, la formation de composés définis à base de W, Cr et Re. Précédemment, il avait été observé que ces composés définis restaient stables plus longtemps à haute température que les phases α-W.

Après élaboration du système avec BD enrichie en Cr, les précipités de la BD ont été peu enrichis en Cr et sont demeurés des phases α-W. Les précipités de la zone d'interdiffusion sont quant à eux fortement enrichis en Cr (plus de 30% at.), et sont des phases TCP, identifiées en partie comme des phases P.

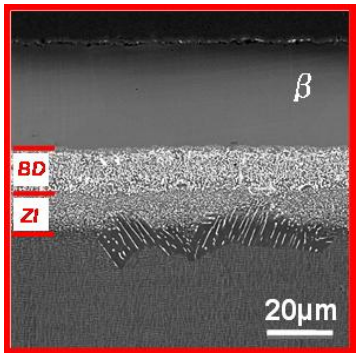
3.1.1. Etude morphologique de la stabilité des précipités de la BD

La stabilité chimique des précipités contenus dans le système initial a donc été étudiée. La Figure V- 13 présente l'évolution à haute température de la morphologie des précipités de la BD enrichie en Cr, comparée à celle des précipités de la BD simple.

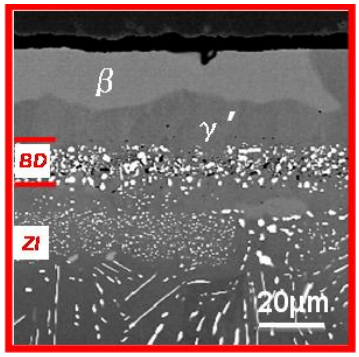
Il peut être remarqué que les précipités de la BD enrichie en Cr se dissolvent légèrement plus rapidement que les précipités de la BD simple, malgré leur faible enrichissement en chrome initial. Après 3 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, les précipités de la BD enrichie en Cr sont déjà quasiment entièrement dissous. Cependant, après un tel vieillissement, les précipités de la zone d'interdiffusion du système avec barrière de diffusion enrichie en Cr sont encore stables. Ces précipités sont plus nombreux et de plus grandes tailles que ceux de la zone d'interdiffusion du système avec BD simple, et agissent également comme une barrière de diffusion.

Il est intéressant de remarquer qu'après 3 cycles de 300h à 1100°C seuls les précipités initialement enrichis en Cr, contenus dans la Z.I, restent stables dans leur matrice. Les précipités de la BD modifiée au Cr, qui étaient initialement peu enrichis en Cr, sont dissous dans la matrice environnante γ'-$(Ni,Pt)_3Al$.

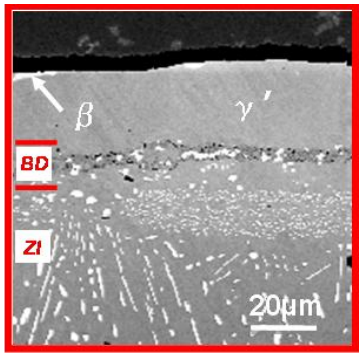
Avec BD simple



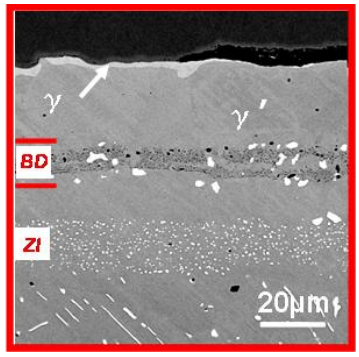
Brut d'élaboration



1 x 300 h

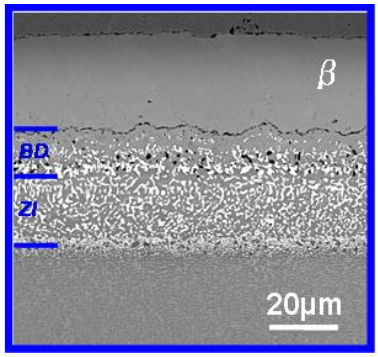


3 x 300 h

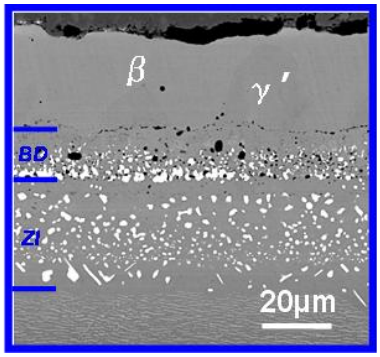


5 x 300 h

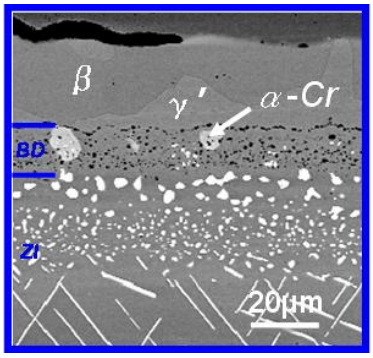
Avec BD enrichie en Cr



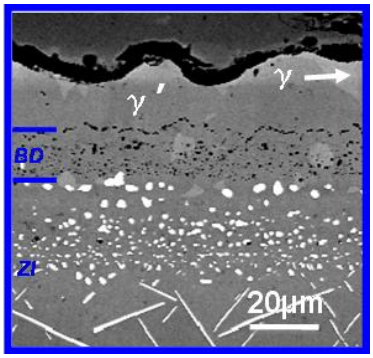
Brut d'élaboration



1 x 300 h



3 x 300 h



5 x 300 h

Figure V- 13 – Observations MEB des BD simples et enrichies en Cr à différents stades d'oxydation cyclique par cycles de 300h

Afin de quantifier l'efficacité de la BD enrichie en Cr pour limiter l'interdiffusion, des coefficients de diffusion effectifs entre le superalliage et le revêtement β-(Ni,Pt)Al ont été calculés grâce au modèle aux différences finies de Dorvaux et Mévrel [9] (Tableau V- 3). Ces coefficients effectifs prennent en compte la couche intermédiaire de précipités entre le superalliage et le revêtement, en considérant la vitesse de diffusion négligeable dans les précipités. Le coefficient effectif calculé pour le système avec BD enrichis en Cr brut d'élaboration est compris entre ceux des systèmes sans BD et avec BD simple. Cependant, pour ce système, le coefficient augmente moins vite que pour les deux autres systèmes. Après 300h d'oxydation à 1100°C, les coefficients de diffusion effectifs des systèmes avec BD sont égaux et inférieurs à celui du système sans BD. L'efficacité de la BD enrichie en Cr diminue moins rapidement durant les premières centaines d'heures d'oxydation.

Après 3 cycles de 300h d'oxydation, le coefficient de diffusion effectif calculé pour le système avec BD enrichie en Cr diminue, alors que ceux des deux autres types de système augmentent. Ce comportement différent s'explique par la croissance d'une sous-couche riche en phases TCP en forme de plaquettes, dans la zone d'interdiffusion (Figure V- 14). Ces phases TCP ont un effet « barrière de diffusion » du fait de leur morphologie et de leur orientation.
Ces phases TCP sont essentiellement composées d'éléments γ-gènes (Cr, Re, W, Mo). Par conséquent, elles sont entourées par une matrice γ'-Ni_3Al, du fait de la déstabilisation de la phase γ-Ni.

Tableau V- 3 - Coefficients de diffusion effectifs calculés à travers la couche de précipitation du système avec BD enrichie en Cr, grâce au modèle de Dorvaux et Mévrel [9], à différents stades de vieillissement

$D_{effectif}$		
Brut d'élaboration	*1 cycle de 300h*	*3 cycles de 300h*
0,54 D	0,69 D	0,35 D
(sans BD 0,62 D) (avec BD simple 0,21 D)	*(sans BD 0,86 D) (avec BD simple 0,69 D)*	*(sans BD 0,88 D) (avec BD simple 0,80 D)*

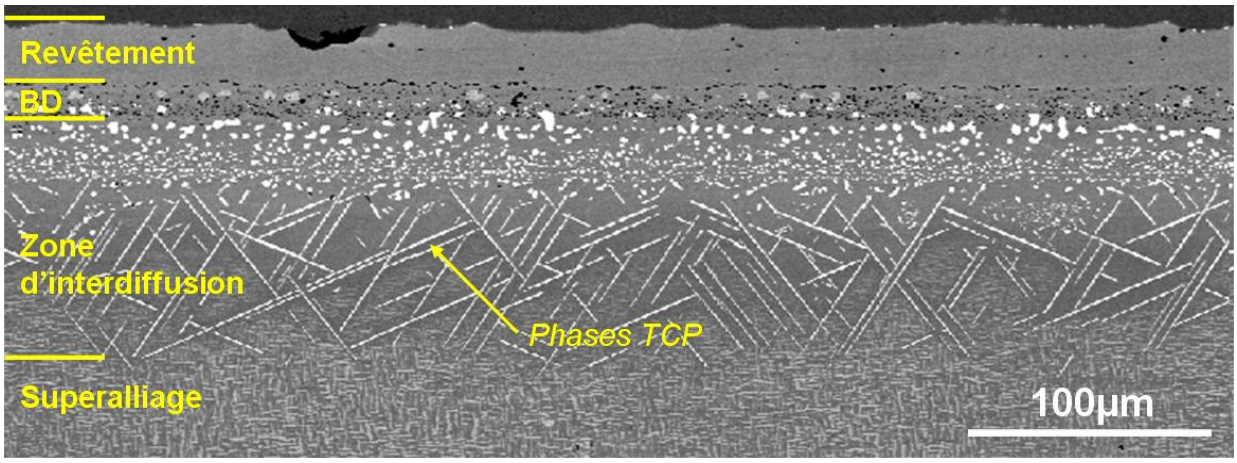


Figure V- 14 – Observation MEB en coupe transverse (mode électrons rétrodiffusés) du système avec BD enrichie en Cr oxydé pendant 3 cycles de 300h d'oxydation

3.1.2. Evolution de la composition chimique des précipités du système avec BD enrichie en Cr

Les compositions chimiques des précipités de la BD et de la zone d'interdiffusion du système avec BD enrichie en Cr évoluent à haute température (Tableau V- 4).

Tableau V- 4 – Compositions chimiques mesurées par MET-EDS[1] ou MEB-EDS[2] des précipités de la barrière de diffusion et de la zone d'interdiffusion du système avec BD enrichie en Cr à différents stades de vieillissement

		Al	Ti	**Cr**	Ni	Mo	Ru	Ta	**W**	**Re**	Pt
Brut d'élaboration[1]	*BD*	1,4	9,8	**2,7**	10,4	0	0,2	4	**68**	**3,2**	0,3
	ZI	0,8	3,8	**36**	17,3	3,8	2,9	2,8	**17,9**	**13,8**	0,9
1 x 300 h [2]	*BD*	5,4	0,0	**4,8**	11,7	3,2	0,0	2,1	**65,1**	**7,8**	0,0
	ZI	4,0	0,1	**23,6**	20,4	4,1	2,7	0,9	**25,9**	**17,8**	0,7
3 x 300 h [2]	*ZI*	3,4	0,0	**23,1**	19,2	3,7	5,5	0,6	**27,4**	**16,6**	0,2
5 x 300 h [2]	*ZI*	5,2	1,5	**22,1**	23,0	2,7	8,2	1,2	**17,4**	**18,7**	0,0

Les concentrations chimiques en Re et en Cr des précipités de la BD ont légèrement augmenté pour atteindre, respectivement, 7,8% at. et 4,8% at. après 300h d'oxydation à 1100°C. Cependant après un vieillissement plus avancé (3 cycles de 300h à 1100°C), ces précipités se sont dissous dans la matrice environnante, comprenant une forte proportion de phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$. Dans cette phase, le W a une plus forte limite de solubilité que dans la phase β-(Ni,Pt)Al.

Les concentrations chimiques en W, Re et Cr des précipités de la zone d'interdiffusion (ZI) évoluent également. Après une augmentation durant les 3 premiers cycles d'oxydation, la concentration en W des précipités de la ZI diminue pour atteindre 17,4% at. après 5 cycles. La concentration en Cr, initialement élevée, des phases TCP de la ZI diminue de 36,0%at. à 22,1% at., en 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C. Cette diminution est, en partie, compensée par la hausse de la concentration en Re, qui passe de 13,8% at. à 18,7% at.

Pour résumer, malgré une tendance à l'enrichissement en Cr et Re, les précipités de la BD se sont dissous dans la matrice après 3 cycles de 300h à 1100°C. Les précipités de la zone d'interdiffusion sont, quant à eux, restés stables mais leur composition chimique a évolué vers une composition $W_{17,4\%at.}$-$Cr_{22,1\%at.}$-$Re_{18,7\%at.}$-$Ni_{23,0\%at.}$. Pour comparaison, la composition des précipités de la BD simple après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C était $W_{27,0\%at.}$-$Cr_{12,9\%at.}$-$Re_{24,3\%at.}$-$Ni_{20,7\%at.}$. Ainsi, l'influence de l'ajout initial de Cr est évidente sur la composition des précipités chimiquement stables après un vieillissement important à haute température.

3.1.3. Influence de la « dissolution » des précipités de la BD sur les concentrations des couches environnantes

Les précipités de la BD, fortement enrichis en W, se dissolvent dans les phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni de la matrice environnante. Cette dissolution modifie donc les compositions de ces deux phases. Lorsque ces deux phases composent le revêtement protecteur, la dissolution des précipités riches en W peut influer sur le comportement en oxydation du système [10]. Les compositions des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni du revêtement, après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, ont été mesurées par MEB-EDS (Tableau V- 5).

Tableau V- 5 – Compositions chimiques mesurées par MEB-EDS des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni du revêtement du système avec BD enrichie en Cr après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C.

	Al	Ti	**Cr**	Ni	Mo	Ru	Ta	**W**	Re	Pt
γ'-Ni_3Al	20,0	0,1	**4,0**	70,7	0,3	1,6	1,3	**1,2**	0,0	0,9
γ-Ni	10,7	0,0	**16,4**	63,0	0,9	5,3	1,3	**2,0**	0,4	0,0

Les concentrations chimiques en W des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni du revêtement sont respectivement de 1,2% at. et 2,0% at. En comparaison, le revêtement du système sans BD présentait des phases γ'-Ni_3Al et γ-Ni avec des concentrations en W de 1,4% at. et 1,6% at. Le revêtement du système avec BD simple présentait quant à lui des phases plus riches en W, et contenant 2,8% at. pour la phase γ'-Ni_3Al et 4,8% at. pour la phase γ-Ni. Ainsi il y a bel et bien un enrichissement en W du revêtement du système avec BD enrichie en Cr, qui est dû à la dissolution des précipités à base de W. Cependant cet enrichissement est moins important que dans le cas d'une BD simple.

Le revêtement du système sans BD présente des concentrations en Cr de 3,1% at. dans la phase γ'-Ni_3Al et de 11,6% at. dans la phase γ-Ni. Et le revêtement du système avec BD simple présente des concentrations en Cr de 3,0% at. dans la phase γ'-Ni_3Al et de 11,1% at. dans la phase γ-Ni. Ainsi en comparant ces valeurs aux concentrations en Cr présentées dans le Tableau V- 5, il est évident que l'ajout de Cr initial a une influence forte sur la composition du revêtement après un traitement d'oxydation de longue durée (5 cycles de 300h à 1100°C).

3.2. Evolution de la composition chimique du système

3.2.1. Profils de concentration en Al à travers le système avec BD enrichie en Cr et comparaison avec les systèmes sans BD et avec BD simple.

Dans le système avec BD enrichie en Cr, les précipités de la BD sont moins stables que ceux de la zone d'interdiffusion. Ainsi l'effet « barrière de diffusion » est apporté par les précipités des deux couches dans des proportions qui varient avec le temps. La formation d'une couche riche en phases TCP en forme de plaquettes permettrait également de ralentir l'interdiffusion.

Cet effet « barrière de diffusion » influe sur l'évolution de la concentration chimique en Al à travers le système complet (Figure V- 15).

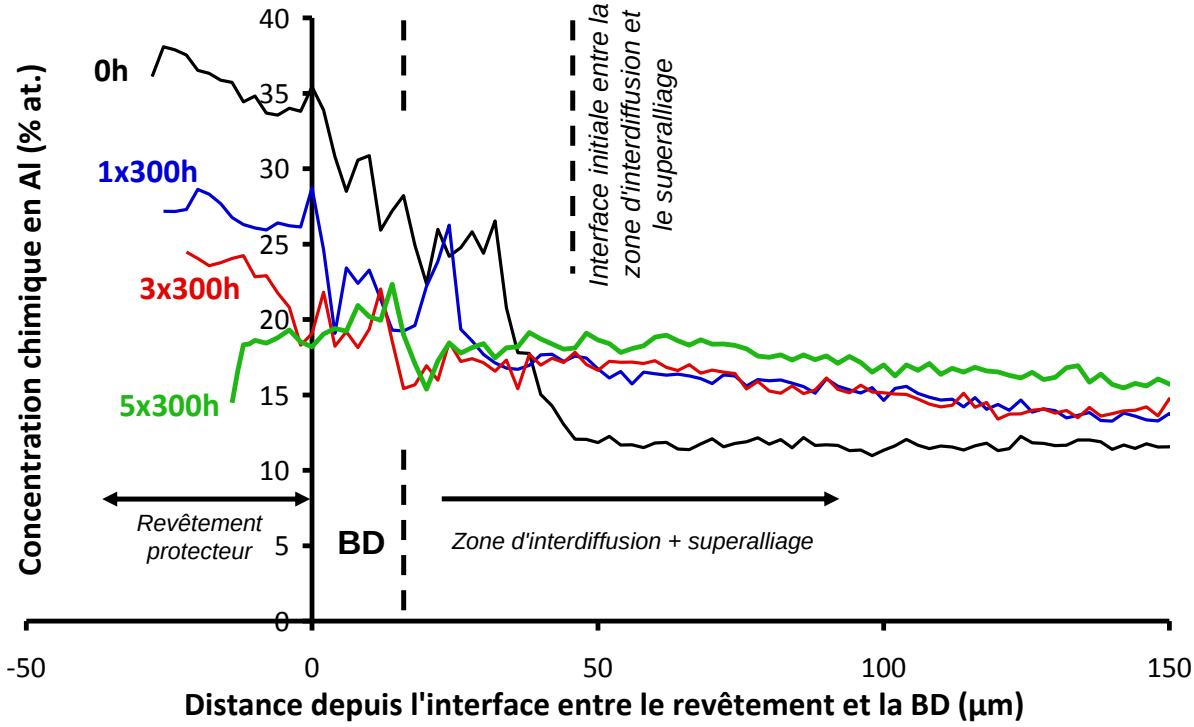


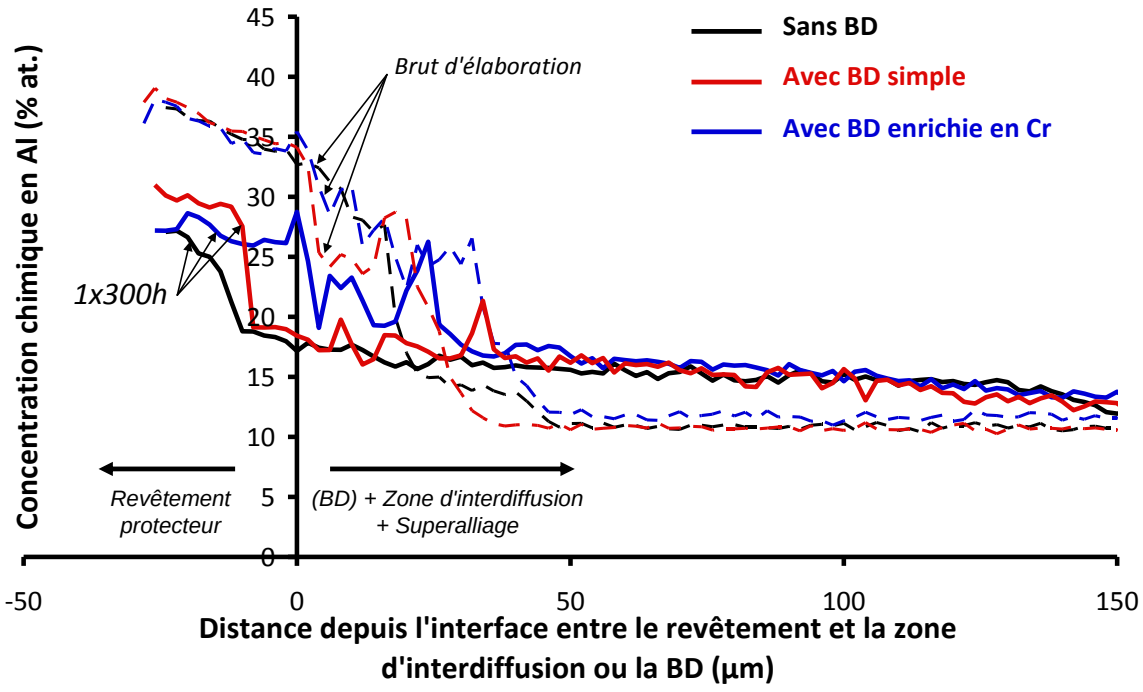
Figure V- 15 – Evolution de la concentration en Al à travers le système avec BD enrichie en Cr à différents stades de vieillissement.

La stabilité des précipités de la BD a été observée environ jusqu'au 3ième cycle de 300h d'oxydation à 1100°C. Et la concentration en Al dans le revêtement du système avec BD enrichie en Cr reste relativement élevée durant ces 3 premiers cycles d'oxydation. Les précipités de la BD limitent donc l'appauvrissement en Al du revêtement par diffusion vers le substrat. D'ailleurs, entre le 1er et le 3ième cycle d'oxydation, la quantité d'Al ayant diffusée vers le superalliage reste constante.

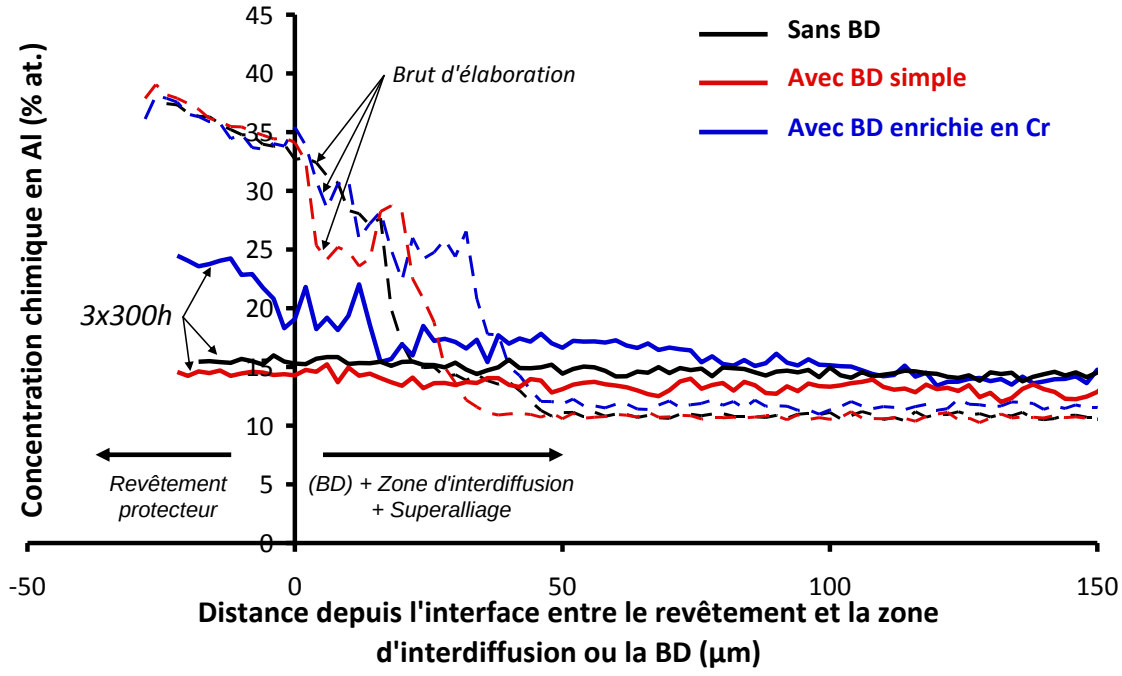
Pour des traitements d'oxydation de plus longues durées, les précipités de la BD ne restent pas stables. Seuls les précipités de la ZI, ainsi que les phases TCP en plaquettes sous-jacentes sont stables. Le calcul d'un coefficient effectif de diffusion à travers cette couche de précipités (Tableau V- 3) semblait montrer que l'effet « barrière de diffusion » de ces deux couches était important. Cependant, après 5 cycles de 300h d'oxydation, la quantité d'Al ayant diffusé vers le substrat a grandement augmenté par rapport au vieillissement de 3 cycles de 300h. Cela semble montrer que l'efficacité des précipités et des phases TCP en

plaquettes de la ZI en tant que BD est très faible, après la dissolution des précipités de la BD.

Ainsi, la concentration en Al dans le revêtement a fortement diminué entre le 3ième et le 5ième cycle. Cependant la perte d'efficacité de la couche de précipités en tant que BD n'est pas la seule cause à cette diminution. La dégradation du comportement en oxydation du système avec BD enrichie en Cr a contribué à réduire la concentration en Al au sein du revêtement.



(a) – 1 x 300h



(b) – 3 x 300h

Figure V- 16 – Comparaison des concentrations en Al à travers les systèmes sans BD, avec BD simple et avec BD enrichie en Cr à différents stades de vieillissement

La Figure V- 16 permet de comparer les concentrations en Al à travers les systèmes sans BD, avec BD simple et avec BD enrichie en Cr après 1 cycle et 3 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C. Il est évident qu'après ces deux vieillissements le système avec BD enrichie en Cr présente un revêtement plus riche en Al, ainsi qu'une diffusion limitée de l'Al vers le substrat.

3.2.2. Quantification de l'efficacité de la BD enrichie en Cr

La masse d'aluminium consommée par oxydation du système avec BD enrichie en Cr a préalablement été quantifiée (Figure V- 9). De plus, des profils de concentration chimique en aluminium de ce même système ont été mesurés à différents stades de vieillissement (Figure V- 15). Ainsi les masses d'aluminium consommé par oxydation et perdu par diffusion vers le superalliage ont pu être dissociées (Figure V- 17).

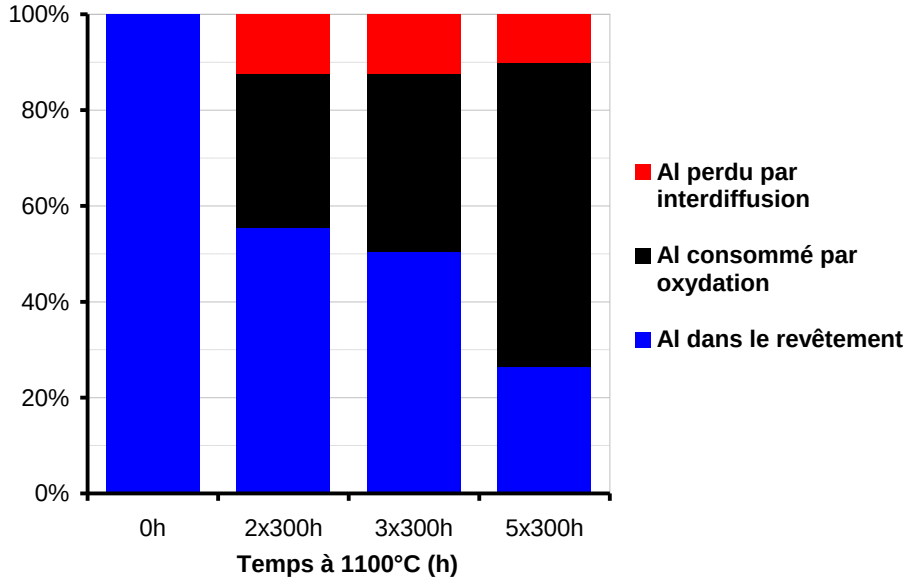


Figure V- 17 – Graphique représentant, à différents stades de vieillissement, le bilan de l'utilisation de la masse initiale d'aluminium contenue dans le revêtement du système avec BD enrichie en Cr

La BD enrichie en Cr permet de limiter la perte globale d'aluminium du revêtement jusqu'au 3ième cycle de 300h d'oxydation à 1100°C. Après 3 cycles d'oxydation, le revêtement de ce système contient encore 50% de sa masse initiale d'aluminium. Après la même durée, les revêtements des systèmes sans BD et avec BD simple contenaient environ 30% de leur masse initiale en aluminium.
Cependant, après 5 cycles d'oxydation, la masse d'aluminium résiduelle dans le revêtement diminue aux environs de 27% de la masse initiale. Cette teneur est proche de celles des systèmes sans BD (29%) et avec BD simple (31%), après un même vieillissement.

Après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, la proportion de la masse d'aluminium utilisé pour l'oxydation est importante, et supérieure à celles des systèmes sans BD et avec BD simple. Ainsi, la proportion d'aluminium perdu par diffusion n'est que de 10% après cette durée d'oxydation. Pour rappel, après une telle durée d'oxydation, les systèmes sans BD et avec BD simple avaient perdu 27% et 13% de leur masse initiale en aluminium par diffusion.

Ainsi, la BD enrichie en Cr est efficace pour limiter la perte d'aluminium du revêtement par diffusion pendant les 3 premiers cycles de 300h d'oxydation à 1100°C. Durant ces trois cycles, le revêtement de ce système reste donc globalement plus riche en aluminium.
Pour un vieillissement plus important, l'efficacité de la BD enrichie en Cr n'est pas supérieure à celle de la BD simple. Elle permet cependant de limiter la perte d'aluminium par diffusion par rapport au cas sans BD.

3.2.3. Evolution de la concentration en Cr à travers le système complet

Nous venons de voir que l'ajout de Cr à la BD avait une influence sur son efficacité. Nous verrons aussi, plus tard, que la diffusion du Cr vers le superalliage a une influence sur sa stabilité. Ainsi afin de comprendre ce phénomène, il est important d'étudier l'évolution à haute température de la concentration chimique en Cr à travers le système complet (Figure V- 18).

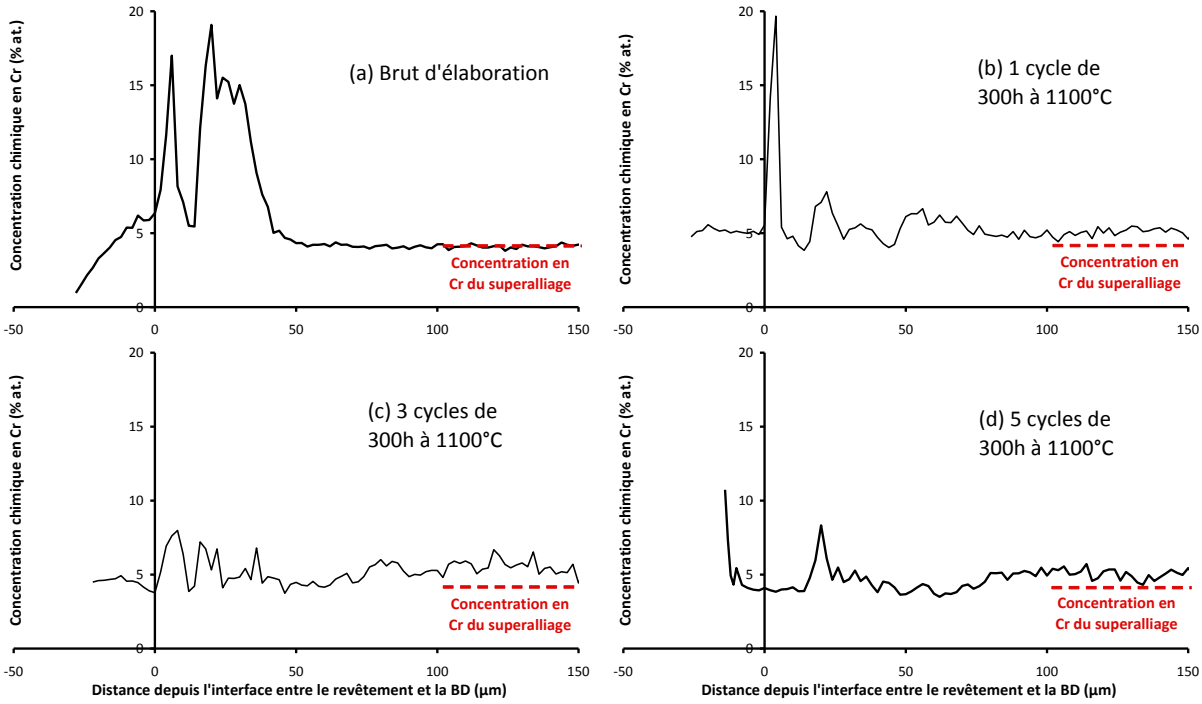


Figure V- 18 – Concentration chimique en Cr à travers le système avec BD enrichie en Cr à différents stades d'oxydation cyclique par cycles de 300h

L'étape de chromisation entraîne, après élaboration complète du système, un enrichissement local en Cr au niveau de la BD et de la ZI (Figure V- 18-a).
Après le 1er cycle de 300h d'oxydation à 1100°C, l'enrichissement local en Cr au niveau de la BD et de la ZI diminue (Figure V- 18-b). En conséquence, la concentration en Cr augmente dans le revêtement, mais aussi dans le superalliage. Ce phénomène de diffusion du Cr de la BD et la ZI vers le revêtement et le superalliage continue avec l'exposition du système à haute température (Figure V- 18-c et d). L'enrichissement en Cr du revêtement, et du superalliage a une influence sur la stabilité microstructurale de ces deux zones.

Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les transformations de phases s'effectuant à haute température dans le revêtement et le superalliage du système avec BD enrichie en Cr seront décrites.

3.3. Transformations microstructurales dans le revêtement protecteur

Dans cette partie, l'influence de l'ajout de Cr sur les transformations microstructurales dans le revêtement et le superalliage a été étudiée.

3.3.1. Transformation martensitique dans le revêtement protecteur

L'ajout de Cr au système, par sa diffusion vers le revêtement, peut avoir une influence sur la transformation martensitique B2 ➔ $L1_0$. Dans le chapitre précédent (partie IV-3.4.1), il avait été montré que l'ajout de la BD simple favorisait cette transformation dans la première centaine d'heures d'oxydation à 1100°C.

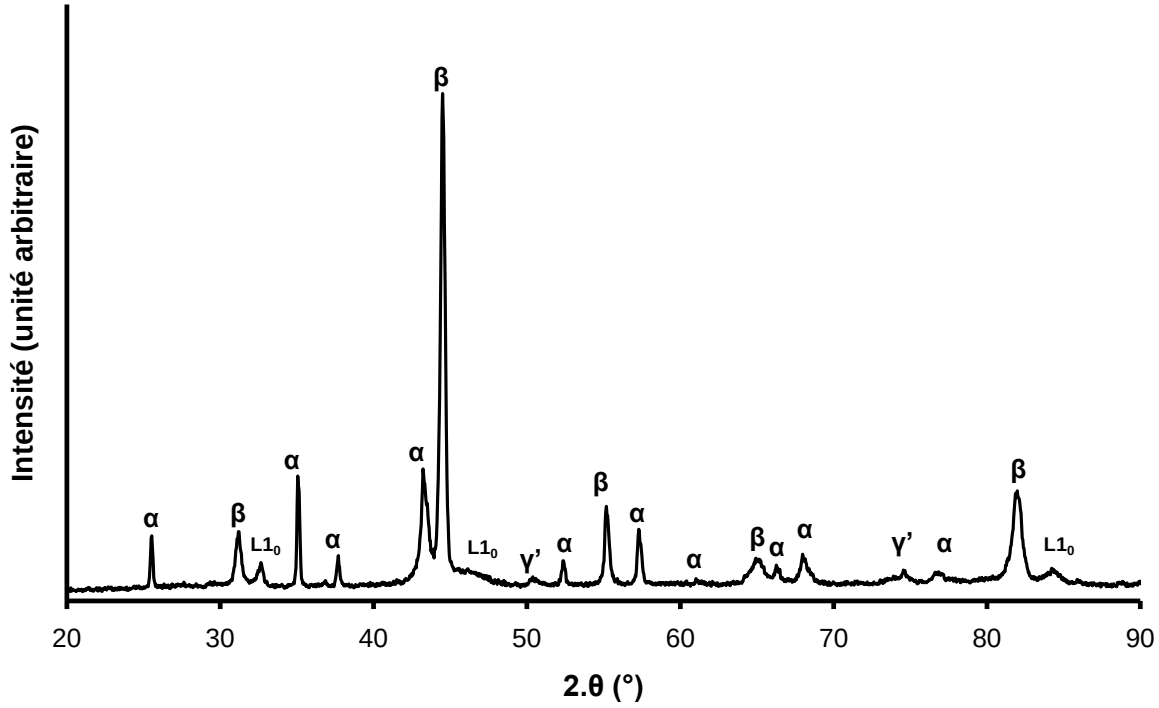


Figure V- 19 – Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le système avec BD enrichie en Cr après 100 cycles de 1h d'oxydation isotherme à 1100°C – α : α-Al_2O_3, β : β-(Ni,Pt)Al, γ' : γ'-Ni_3Al, $L1_0$: $L1_0$-(Ni,Pt)Al (martensite)

La martensite $L1_0$-(Ni,Pt)Al est également formée après des vieillissements de 100h ou 300h d'oxydation isotherme (figures V-10 et V-19). Afin de connaître la cause de cette transformation de phase, la composition chimique de la phase β-(Ni,Pt)Al du revêtement a été mesurée après 100 cycles d'1 h d'oxydation à 1100°C (Tableau V- 6).

Tableau V- 6 – Compositions chimiques de la phase β-(Ni,Pt)Al du revêtement du système avec BD enrichie en Cr après 100 cycles d'1 h d'oxydation à 1100°C

Al	Ti	Cr	Ni	Mo	Ru	Ta	W	Re	Pt
32,4	0	5,3	55,2	0	2,2	1,0	0	0,2	3,6

Après 100h d'oxydation à 1100°C, la phase β-(Ni,Pt)Al du revêtement du système avec BD enrichie en Cr présente une composition non favorable à la transformation martensitique. Cette phase est plus riche en Al et en Cr, et moins riche en Pt que celles des systèmes sans BD et avec BD simple. Cependant, la phase β-(Ni,Pt)Al du système avec BD enrichie en Cr subit une transformation martensitique importante même après une durée de 300h d'oxydation.

La seule particularité commune aux phases β-(Ni,Pt)Al subissant cette transformation martensitique, c'est-à-dire dans les systèmes avec BD simple et enrichie en Cr, est leur faible concentration en Ru (2,6% at. avec BD simple contre 5% at. sans BD). La teneur en Ru dans la phase β-(Ni,Pt)Al pourrait être un facteur critique concernant la transformation martensitique.

3.3.2. Transformations β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-(Ni,Pt)$_3$Al ➔ γ-Ni(Pt) dans le revêtement protecteur

L'avancement des transformations de phases β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-(Ni,Pt)$_3$Al ➔ γ-Ni(Pt) pourrait également être modifié par l'ajout de Cr, et l'efficacité de la BD. Ainsi, cet avancement a été quantifié, par analyse d'images, dans le revêtement du système avec BD enrichie en Cr à différents stades de vieillissement (Figure V- 20).

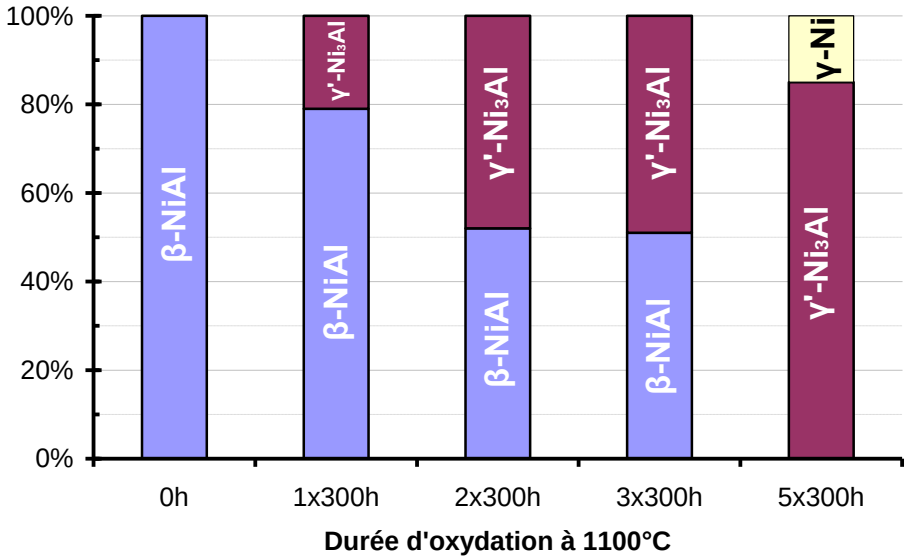


Figure V- 20 – Evolution en oxydation à haute température de la proportion volumique des phases β-(Ni,Pt)-Al, γ'-(Ni,Pt)$_3$Al et γ-Ni(Pt) dans le revêtement du système avec BD enrichie en Cr

L'efficacité de la BD enrichie en Cr a été prouvée pour les trois premiers cycles d'oxydation de 300h à 1100°C (Figure V- 17). L'avancement des transformations de phases dans le revêtement a donc été ralenti. Après 3 cycles de 300h d'oxydation, le revêtement du système avec BD enrichie en Cr présente encore 50% de la phase initiale β-(Ni,Pt)Al. Au même vieillissement, le système avec BD simple ne présentait plus que 3% de phase β-(Ni,Pt)Al, et le système sans BD présentait 2% de phase γ-Ni dans une matrice γ'-(Ni,Pt)$_3$Al.

Pour de plus longues durées d'oxydation, l'efficacité de la BD se réduit (Figure V- 17). Ainsi, après 5 cycles d'oxydation, les transformations de phases dans le revêtement ont grandement avancé. Les proportions de phases sont équivalentes à celles des systèmes sans BD et avec BD simple.

3.4. Synthèse

Dans cette partie, la stabilité chimique des précipités de la BD a tout d'abord été présentée. Il a clairement été observé que les précipités de la BD, initialement peu enrichis en Cr, ne restent pas stables après 3 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C. Par contre, les précipités de la zone d'interdiffusion, initialement fortement enrichis en Cr, sont toujours stables après 5 cycles de 300h d'oxydation.
Après un traitement d'oxydation de longue durée (5 cycles de 300h à 1100°C), la dissolution des précipités de la BD enrichit les phases γ et γ' du revêtement en W. Cependant, cet enrichissement est moins important que dans le système avec BD simple.

Ensuite, l'évolution de la concentration chimique en Al à travers le système complet a été étudiée en fonction du temps à haute température. Durant les 3 premiers cycles d'oxydation de 300h à 1100°C, la concentration en Al du revêtement du système avec BD enrichie en Cr diminue lentement. De même, la quantité d'Al ayant diffusée vers le superalliage ne varie que très peu. Ainsi, après 3 cycles de 300h d'oxydation, le revêtement contient encore 50% de sa masse initiale en Al, et seulement 12% de cette masse ont été perdus par diffusion vers le substrat.
Pour une oxydation de plus longue durée, la dissolution des précipités de la BD, associée à la dégradation du comportement en oxydation cyclique, font que la masse d'Al résiduelle dans le revêtement diminue rapidement. Après 5 cycles de 300h d'oxydation, le revêtement ne contient plus que 27% de sa masse initiale d'Al.

L'efficacité de la BD a une influence sur les transformations de phases dans le revêtement protecteur. Tout d'abord, les transformations β-(Ni,Pt)-Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt) sont retardées durant les 3 premiers cycles d'oxydation de 300h à 1100°C. De plus, pour des durées d'oxydation relativement faibles (allant jusqu'à 300h), la phase β-(Ni,Pt)-Al du revêtement subit une importante transformation martensitique. La faible teneur en Ru de la phase β semble être la cause de cette transformation.

Enfin, la diffusion du Cr, ajouté au système, vers le superalliage a une influence sur son évolution microstructurale. Après oxydation, aucune zone de réaction secondaire n'a été observée dans le système avec BD enrichie en Cr. Cependant, à partir du 1er cycle de 300h d'oxydation, une couche riche en phases TCP en forme de plaquettes se forme en dessous de la zone d'interdiffusion initiale. Le calcul d'un coefficient de diffusion effectif indique que ces phases TCP limiteraient l'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement. Cependant, l'effet « barrière de diffusion » supposé de ces phases n'empêche pas l'accélération de l'appauvrissement en Al du revêtement pour de longues durées d'oxydation.

4. Conclusion

Afin d'augmenter la stabilité des précipités de la BD, il a été décidé d'enrichir en Cr le système avec BD. Pour cela, une étape de chromisation en phase vapeur a remplacé l'étape de traitement thermique à 1100°C du procédé précédent. Cette étape effectuée après le co-dépôt de nickel et de tungstène devait permettre de former une couche riche en composés définis, à base de tungstène, chrome et rhénium. Ces composés sont plus stables à haute température que les précipités d'α-W, formés dans le système avec BD simple.

Après élaboration, le système avec BD enrichie en Cr présente deux couches distinctes de dense précipitation : la barrière de diffusion et la zone d'interdiffusion. Les précipités de la barrière de diffusion présentent un enrichissement en chrome très réduit et sont des phases α-W. Les précipités de la zone d'interdiffusion présentent quant à eux une forte concentration en chrome, et ont été identifiés en partie comme des phases P. L'ajout de chrome permet donc d'enrichir préférentiellement les précipités de la zone d'interdiffusion.
Après un traitement d'oxydation de longue durée (5 cycles de 300h à 1100°C), seuls les précipités de la zone d'interdiffusion restent stables dans la matrice γ'-$(Ni,Pt)_3Al$.

Durant les premiers cycles de 300h d'oxydation, les précipités de la BD restent stables. Il a clairement été prouvé que durant cette période, les précipités de la BD et de la ZI contribuaient à limiter l'interdiffusion. Ainsi, la concentration en aluminium du revêtement reste haute durant les 3 premiers cycles de 300h d'oxydation. De même, la diffusion de l'aluminium vers le revêtement est très faible durant cette période. Cette limitation de l'interdiffusion a une conséquence bénéfique sur l'évolution microstructurale du revêtement, en retardant les transformations de phases β-(Ni,Pt)Al ➔ γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ➔ γ-Ni(Pt). Elle a également une conséquence négative en favorisant la transformation martensitique de la phase β-(Ni,Pt)Al. La réduction de la diffusion de ruthénium du superalliage vers le revêtement serait la principale cause de cette transformation.

L'ajout de chrome modifie la cinétique d'oxydation isotherme du système, en accélérant la transformation θ-Al_2O_3 ➔ α-Al_2O_3. Cet effet limite l'épaisseur de la couche d'oxyde, et donc les contraintes d'origine thermique à chaque refroidissement à température ambiante. Cela pourrait se révéler bénéfique pour l'adhérence de la couche d'oxyde en oxydation cyclique. Mais, le comportement en oxydation cyclique de ce système est dégradé par rapport à ceux des systèmes sans BD et avec BD simple. Un écaillage important de la couche d'oxyde à chaque cycle provoque cette dégradation. Cet écaillage important de la couche d'oxyde pourrait être provoqué par :

- la transformation martensitique de la phase β-(Ni,Pt)Al du revêtement, qui a lieu aux refroidissements à température ambiante jusqu'à une durée de 300h d'oxydation,
- les précipités d'α-Cr dans le revêtement protecteur, qui entraineraient l'écaillage de la couche d'oxyde [1, 2] en se formant à l'interface métal / oxyde
- l'enrichissement en soufre du système, lié à la présence de sulfates dans le bain électrolytique de Ni-W, et à une pollution du cément de chromisation.

Références bibliographiques du chapitre 5

[1] B.A. Pint, K.L. More, I.G. Wright
Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl
Oxidation of Metals, 59(3/4) (2003) 257-283

[2] B. Gleeson, W.H. Cheung, D.J. Young
Cyclic oxidation behaviour of two-phase Ni-Cr-Al alloys at 1100°C
Corrosion Sciences 35(5-8) (1993) 923-927

[3] M.W. Brumm, H.J. Grabke
The oxidation behaviour of NiAl. I: Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys
Corrosion Science, 33(11) (1992) 1677-1690

[4] Y. Cadoret, D. Monceau, M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus
Effect of Platinum on the Growth Rate of the Oxide Scale Formed on Cast Nickel Aluminide Intermetallic Alloys
Oxidation of Metals, 64(3/4) (2005) 185-205

[5] R. Klumpes, C. H. M. Marée, E. Schramm, J. H. W. de Wit
The influence of chromium on the Oxidation of β-NiAl at 1000°C
Materials and Corrosion 47 (1996) 619-624

[6] H.J. Grabke
Oxidation of NiAl and FeAl
Intermetallics 7 (1999) 1153-1158

[7] D. Monceau, B. Pieraggi
Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves
Oxidation of Metals 50(5/6) (1998) 477-493

[8] D. Poquillon, D. Monceau
Application of a Simple Statistical Spalling Model for the Analysis of High-Temperature, Cyclic-Oxidation Kinetics Data
Oxidation of Metals 59(3/4) (2003) 409-431

[9] J.-M Dorvaux ; R. Mévrel
Numerical calculation of conductivities and elastic constants of heterogeneous materials
Rapport Technique ONERA, Département Matériaux Métalliques et Procédés, 2005

[10] M.E. El-Dahshan, D.P. Whittle, J. Stringer
Oxidation of Ni-W alloys
Corrosion Science 16(2) (1976) 83-90

Chapitre 6 : Apports de l'étude à la compréhension des mécanismes de formation et de propagation des Zones de Réaction Secondaire

Cette étude apporte des informations sur l'initiation et la propagation des zones de réaction secondaire. En effet en limitant l'interdiffusion, les différentes barrières de diffusion ont permis de limiter ou de stopper la formation de ces zones.

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux observés sur les systèmes sans BD, et avec BD simple et enrichie en Cr seront présentés. Certains de ces résultats ont déjà été présentés dans les chapitres précédents. Ils seront ainsi repris pour une meilleure compréhension. Ensuite, des expériences menées sur des matériaux simplifiées, puis comparées aux cas réels, permettront de proposer un mécanisme de propagation d'une SRZ dans l'alliage MCNG.

1. Résultats expérimentaux obtenus sur les systèmes sans BD et avec BD simple et enrichie en Cr

Le développement de systèmes sans BD, avec BD simple et avec BD enrichie en Cr a permis d'acquérir des connaissances sur l'initiation de la zone de réaction secondaire dans le superalliage MCNG. L'étude du vieillissement de ces systèmes à haute température (oxydation à 1100°C) a permis ensuite de quantifier leur cinétique de propagation.

1.1. Initiation de la zone de réaction secondaire dans les systèmes sans BD et avec BD simple

1.1.1. Influence de l'ajout de platine au revêtement

L'élaboration de systèmes « MCNG / β-NiAl » et « MCNG / β-(Ni,Pt)Al » a permis de connaître l'influence de l'ajout de platine au revêtement sur la formation de la zone de réaction secondaire.

Les microstructures des deux systèmes après leur élaboration sont présentées sur la Figure VI- 1.

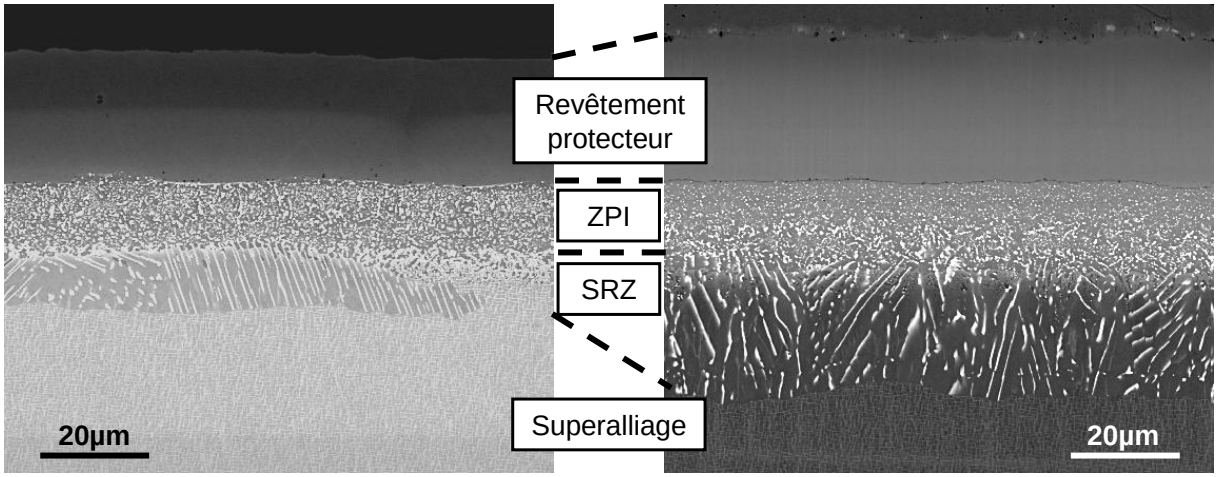


Figure VI- 1 – Microstructures des systèmes « MCNG / β-NiAl » (a) et « MCNG / β-(Ni,Pt)Al » (b) après leur élaboration (MEB-BSE)

L'ajout de platine au revêtement entraîne une formation continue de la zone de réaction secondaire, le long de la zone primaire d'interdiffusion. De plus, l'épaisseur moyenne de la SRZ augmente avec l'ajout de platine (10µm sans Pt, 22µm avec Pt).

Cette différence proviendrait du fait que l'étape d'aluminisation ne s'effectue pas sur le même substrat dans ces deux cas. Sans l'ajout de platine, l'aluminisation se fait sur le superalliage. Avec l'ajout de platine, l'aluminisation s'effectue sur le système « MCNG / dépôt de Pt » traité thermiquement pendant 1h à 1100°C (Figure VI- 2).

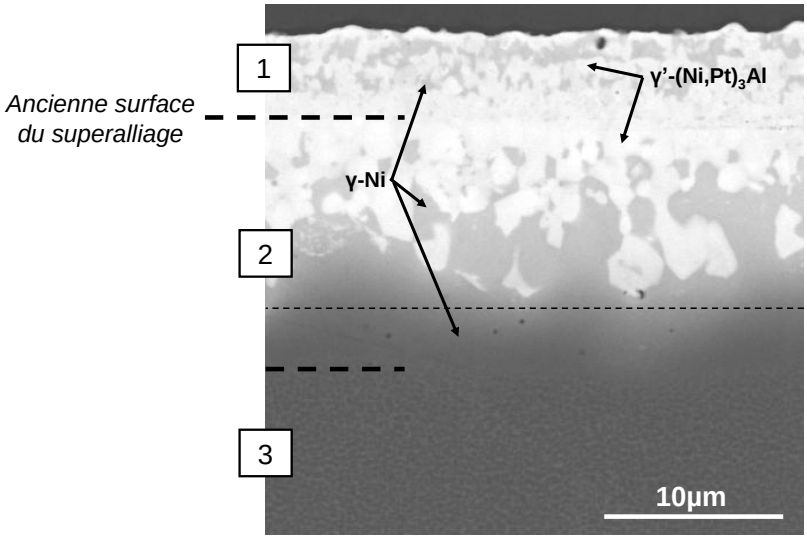


Figure VI- 2 – Microstructure du système « MCNG / dépôt de Pt » traitement thermiquement 1h à 1100°C sous vide secondaire (MEB-BSE)

Le système « MCNG / dépôt de Pt » après traitement thermique présente une zone externe biphasée γ-Ni / γ'-Ni_3Al, à grains fins (zone 1 sur la Figure VI- 2). Cette zone se situe au niveau du dépôt de Pt avant le traitement thermique.
Ensuite, une zone intermédiaire est formée par diffusion du platine vers le superalliage (zone 2 sur la Figure VI- 2). Cette zone est composée, dans sa partie supérieure, de phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al à plus gros grains que la zone 1. Dans sa partie inférieure, la zone 2 est monophasée γ-Ni.
Enfin la zone 3 est le superalliage « sain », présentant une structure γ-Ni / γ'-Ni_3Al caractéristique.
Dans les zones 1 et 2, la phase γ'-Ni_3Al est aisément reconnaissable par son contraste chimique (phase claire), du fait de sa forte concentration en Pt (~30% at.).

L'étude des profils de concentrations chimiques moyennes à travers ce système (Figure VI-3 et Figure VI- 4) peut permettre d'expliquer l'augmentation de la formation de la SRZ en présence de platine. Tout d'abord, le profil de concentration en aluminium est influencé par la forte présence de platine dans la partie externe du système (Figure VI- 3). En effet, le platine est connu pour abaisser l'activité chimique de l'aluminium [1], ainsi un gradient d'activité chimique en aluminium existe entre le superalliage et la partie externe du système. Ce gradient d'activité chimique contribue à augmenter la concentration en aluminium dans la partie externe du système.
De plus, dans la partie biphasée γ-Ni / γ'-Ni_3Al de la zone 2, les concentrations chimiques en rhénium, et surtout en tungstène sont supérieures à celles du superalliage (Figure VI- 4). Un tel enrichissement devrait préférentiellement modifier la composition de la phase γ-Ni de cette zone. Ainsi, la phase γ-Ni pourrait être en sursaturation d'éléments d'alliage, et ainsi favoriser la formation de la SRZ.

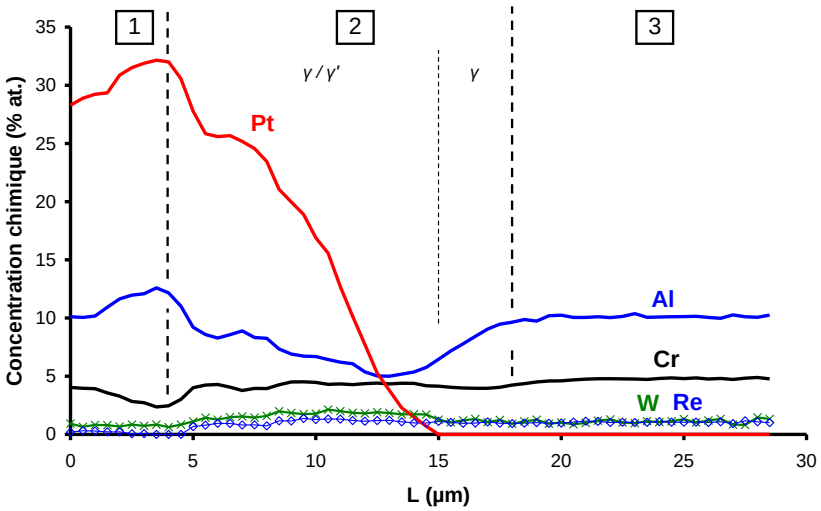


Figure VI- 3 – Profil de concentrations chimiques en platine, aluminium, chrome, tungstène et rhénium à travers le système « MCNG / dépôt de Pt » traité thermiquement 1 h à 1100°C sous vide secondaire

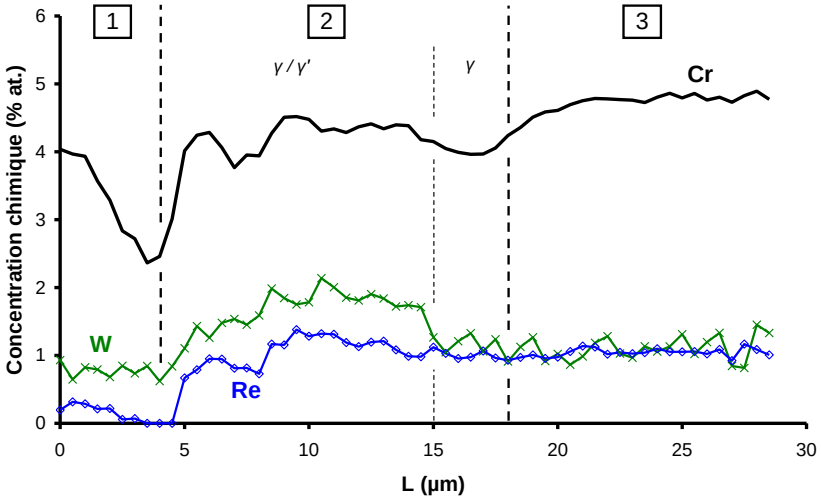


Figure VI- 4 - Profil de concentrations chimiques en chrome, tungstène et rhénium à travers le système « MCNG / dépôt de Pt » traité thermiquement 1 h à 1100°C sous vide secondaire

1.1.2. Influence de la barrière de diffusion simple

L'ajout de la barrière de diffusion à base de tungstène a également une influence sur la formation de la zone de réaction secondaire. Un co-dépôt électrolytique de nickel et de tungstène, suivi d'un traitement thermique de 16h à 1100°C, permet de former cette barrière de diffusion.

Le système avec une BD et un revêtement en aluminiure de nickel simple ne forme pas de SRZ après élaboration. De même, après 360h d'oxydation à 1100°C, ce système ne forme toujours pas de SRZ.
Le même système avec un revêtement en aluminiure de nickel modifié au platine forme une SRZ, de manière discontinue. Plusieurs « cellules » polycristallines se forment à des sites privilégiés sous la zone primaire d'interdiffusion : les corps de dendrite. Ainsi, comme exposé dans la partie IV-1.2.2, la BD permet de limiter l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement protecteur, dès l'élaboration de ce dernier. Ainsi, la BD empêche la formation de la SRZ sous un revêtement β-NiAl, mais ne peut pas empêcher complètement cette formation sous un revêtement β-(Ni,Pt)Al. Dans ce cas, la SRZ se forme aux niveaux de sites privilégiés.

Des analyses EBSD ont été effectuées sur les cellules polycristallines du système avec BD simple après élaboration (Figure VI- 5). Ces analyses permettent de mesurer les désorientations entre les différents grains des cellules, et entre les grains et le superalliage sous-jacent.

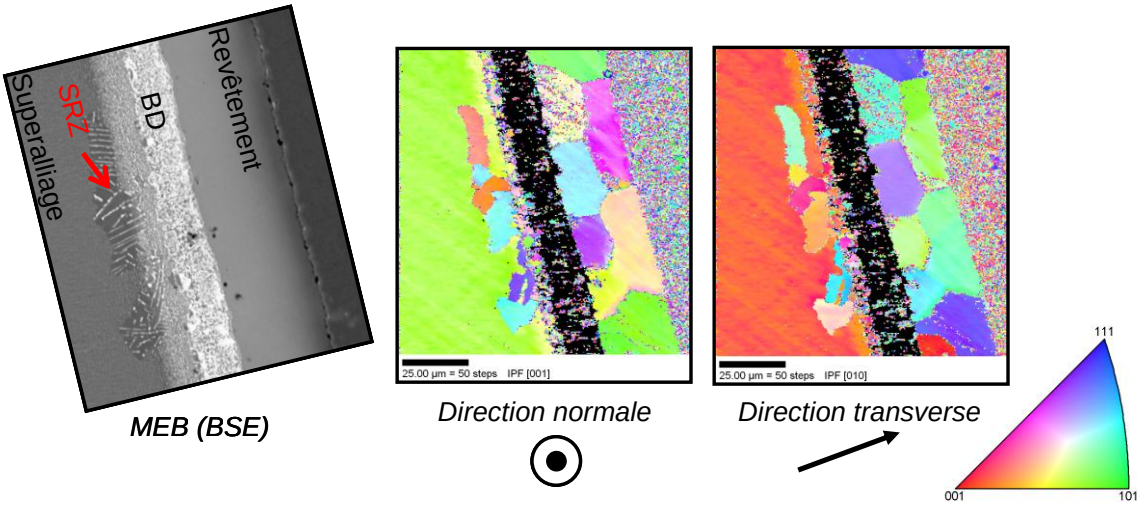


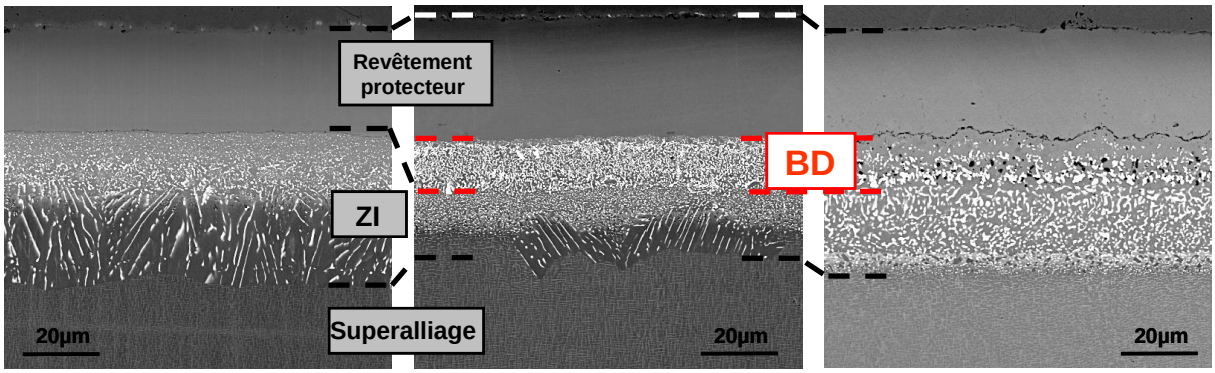
Figure VI- 5 – Clichés de diffraction EBSD du système avec BD simple après élaboration

La désorientation entre les grains des cellules recristallisées et le superalliage varie entre 22° et 42°. De même, la désorientation entre deux grains voisins d'une même cellule varie de 26° à 55°. Ces fortes désorientations sont en accord avec celles mesurées dans les études de Lavigne *et al* [2] et de Suzuki *et al* [3].

Ces interfaces de forte désorientation seraient des chemins privilégiés de diffusion qui permettraient la propagation rapide de la SRZ.

1.2. Inhibition de la formation de la SRZ par l'ajout de Cr à la BD

Dans le chapitre précédent, le développement et la caractérisation d'une barrière de diffusion enrichie en Cr ont été présentés. Après élaboration, le système avec BD enrichie en Cr ne présente pas de SRZ, mais présente une zone d'interdiffusion plus épaisse (~30µm) que les systèmes sans BD ou avec BD simple (Figure VI- 6). Cette zone d'interdiffusion est riche en phases TCP, qui contiennent une forte proportion de Re, W et Cr. Ainsi, en favorisant la formation de ces phases par l'ajout de Cr, la sursaturation en Re et W de la phase γ-Ni, à l'origine de l'initiation de la SRZ, pourrait être réduite.



(a) *(b)* *(c)*

Figure VI- 6 – Comparaison des microstructures après élaboration des systèmes sans BD (a), avec BD simple (b) et avec BD enrichie en Cr (c)

1.3. Propagation de la zone de réaction secondaire dans les systèmes sans BD et avec BD

1.3.1. Cinétique de propagation

Les cinétiques de propagation des SRZ ont été déterminées pendant des traitements d'oxydation cyclique des systèmes sans BD et avec BD simple. Dans la figure VI-7, elles sont comparées à celles relevées dans la littérature [4-6].

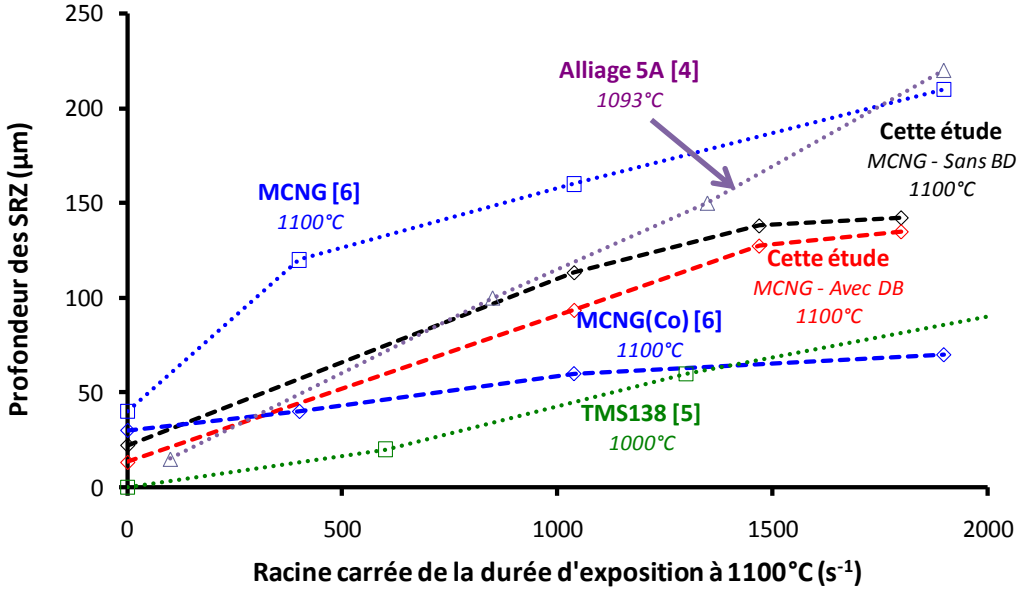


Figure VI- 7 – Cinétiques de propagation des SRZ dans les systèmes sans BD et avec BD simple. Comparaison avec des cinétiques prélevées de la littérature [4-6]

Dans notre étude, les SRZ dans les systèmes sans BD et avec BD simple présentent des cinétiques de propagation paraboliques durant 3 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C. Ensuite leur cinétique diminue. Des coefficients paraboliques de propagation *k* ($d^2 - d_0^2 = k.t$) ont ainsi été calculés pour les 900 premières heures d'oxydation. Les coefficients des deux systèmes sont proches : $8{,}6.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$ sans BD et $7{,}4.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$ avec BD simple. Dans l'étude de Lavigne *et al* [6], une cinétique de propagation d'une SRZ dans le superalliage MCNG a été mesurée durant un traitement thermique sous atmosphère inerte à 1100°C. Les valeurs de profondeur mesurées sont supérieures à celles mesurées dans notre étude. Cependant Lavigne *et al* ont représenté l'évolution de la profondeur de la zone d'interdiffusion et de la zone de réaction secondaire. De plus, la cinétique de propagation mesurée par Lavigne *et al* ne semble pas purement parabolique. Un coefficient parabolique moyen égal à $6{,}0.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$ a tout de même été déterminé. Ce coefficient moyenne la cinétique du régime transitoire, puis du régime purement parabolique. Cette valeur est en accord avec les coefficients déterminés dans notre étude.

Il est clairement visible sur la Figure VI- 7 que la modification du superalliage est plus efficace pour limiter la propagation d'une SRZ, que l'ajout d'une BD. En effet, la modification du MCNG par l'ajout de cobalt permet de réduire la cinétique de propagation de la SRZ d'environ un ordre de grandeur.

1.3.2. Propagation discontinue dans le système avec BD simple

L'initiation de la SRZ est discontinue dans le système avec BD. Cette initiation s'effectue préférentiellement dans les corps de dendrite de l'alliage. En oxydation à 1100°C, la SRZ continue de croître à partir des cellules disjointes. Cependant, les cellules croissent aussi bien en profondeur que latéralement (Figure VI- 8). Ainsi, après quelques centaines d'heures d'oxydation à 1100°C, certaines « cellules » peuvent se rejoindre.

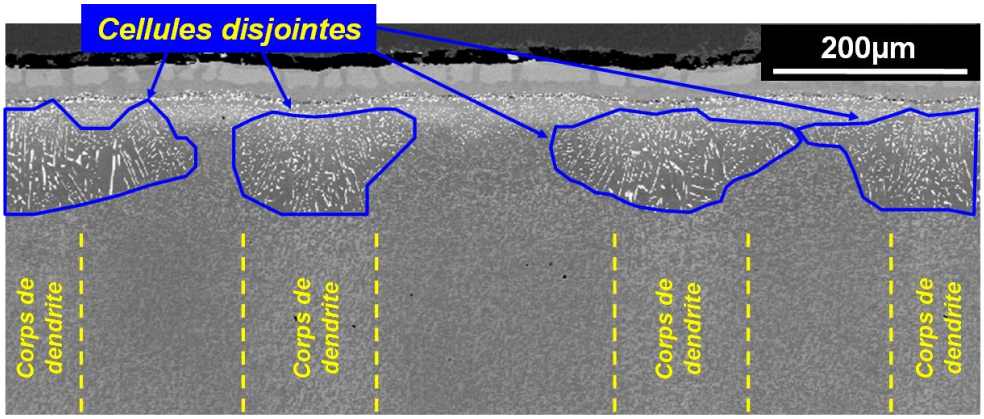


Figure VI- 8 – Micrographie (MEB-BSE) du système avec BD simple après 300 cycles d'1h d'oxydation à 1100°C - Influence de la structure dendritique du superalliage MCNG sur la propagation de la SRZ

Après 300h d'oxydation à 1100°C, la précipitation de phases β-(Ni,Ru)Al est observée aux niveaux de chaque site d'initiation des cellules disjointes du système avec BD (Figure VI- 9). Ces sites d'initiation se situent immédiatement sous la BD.

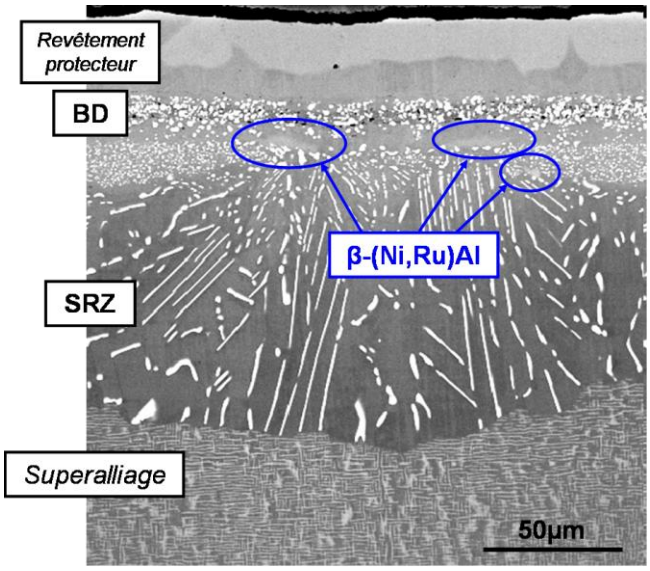


Figure VI- 9 – Formation de phases β-(Ni,Ru)Al aux sites d'initiation des cellules de la SRZ du système avec BD.

Cette précipitation de phases β est due à un enrichissement local en ruthénium. Cet enrichissement pourrait être dû à la déstabilisation initiale de la phase γ-Ni du superalliage à l'origine de la formation de la cellule.

1.4. Propagation de la zone d'interdiffusion dans le système avec BD enrichie en chrome

A tous les stades de vieillissement du système avec BD enrichie en Cr, aucune zone de réaction secondaire n'a été observée en dessous de la zone primaire d'interdifusion. Cependant, une zone riche en phases TCP en forme de plaquettes est observable à partir du 1er cycle de 300h d'oxydation. Pour de plus longs traitements d'oxydation à 1100°C, la profondeur de cette zone augmente selon une cinétique représentée en Figure VI- 10.

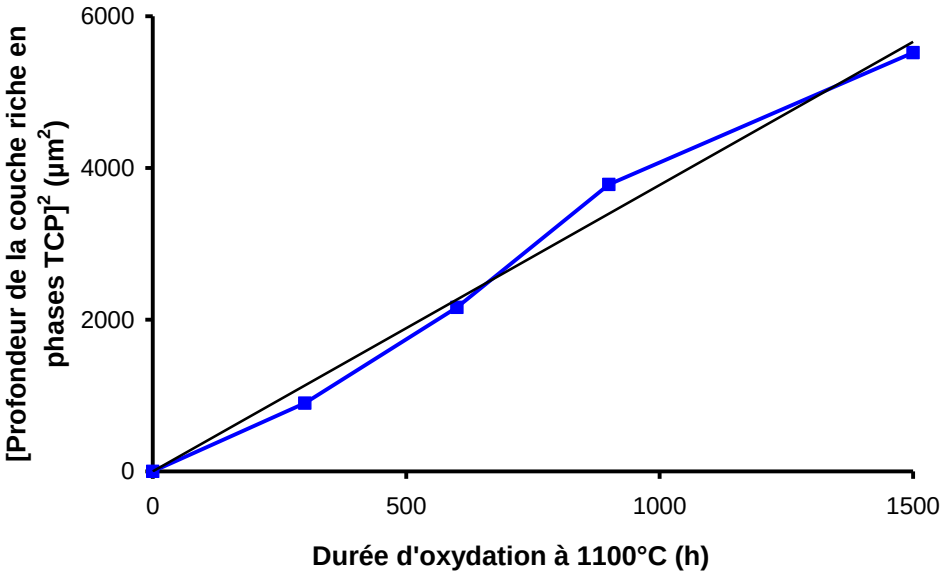


Figure VI- 10 – Evolution de la profondeur de la zone riche en phases TCP en forme de plaquettes dans la zone d'interdiffusion du système avec BD enrichie en Cr

La profondeur de cette couche riche en phases TCP en forme de plaquettes varie de façon parabolique. Le coefficient parabolique de croissance est égal à $1{,}1.10^{-15} m^2.s^{-1}$. Ce coefficient est inférieur à ceux gouvernant la propagation de la zone de réaction secondaire, dans les systèmes sans BD et avec BD simple (respectivement $8{,}6.10^{-15} m^2.s^{-1}$ et $7{,}4.10^{-15} m^2.s^{-1}$). Même si la dégradation du superalliage impliquée par la formation de ces TCP est aussi pénalisante que celle impliquée par la formation d'une zone de réaction secondaire, la cinétique de propagation de ces TCP est donc plus faible.

Dans le système avec BD simple, la zone de réaction secondaire s'initie, de façon discontinue, aux niveaux des bras de dendrite de l'alliage (figure IV – 4). La structure dendritique de l'alliage a également une influence sur la formation des phases TCP. La Figure VI- 11 montre clairement que les phases TCP en forme de plaquettes s'initient préférentiellement aux niveaux des bras de dendrite de l'alliage.

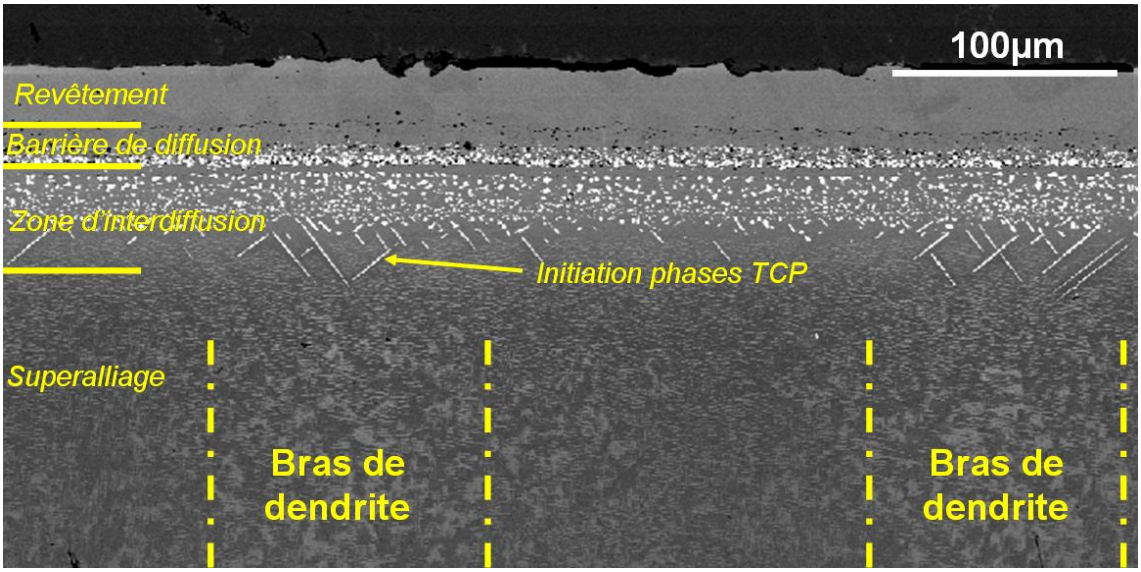


Figure VI- 11 – Micrographie MEB-BSE du système avec BD enrichie en Cr oxydé pendant 300h d'oxydation isotherme à 1100°C – Influence de la structure dendritique de l'alliage sur la formation des phases TCP

1.5. Influence de la formation d'une zone de réaction secondaire

La formation de SRZ est connue pour fortement dégrader les propriétés mécaniques du superalliage [2, 4], et ainsi réduire la durée de vie des superalliages revêtus.

Cependant, la propagation discontinue de la SRZ dans le système avec BD simple a permis de comparer, pour des durées données, des zones sans et avec SRZ sur le même système. Ainsi, des conséquences nouvelles de la formation des zones de réaction secondaire ont clairement pu être observées.

1.5.1. Diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage

Premièrement, comme la SRZ contient globalement plus d'aluminium que le superalliage, nous avons voulu connaître l'influence de la formation d'une SRZ sur l'appauvrissement du revêtement en aluminium. Ainsi, des profils de concentration chimique en aluminium ont été mesurés à travers les zones sans et avec formation d'une SRZ du système avec BD oxydé pendant 300h à 1100°C (Figure VI- 12).

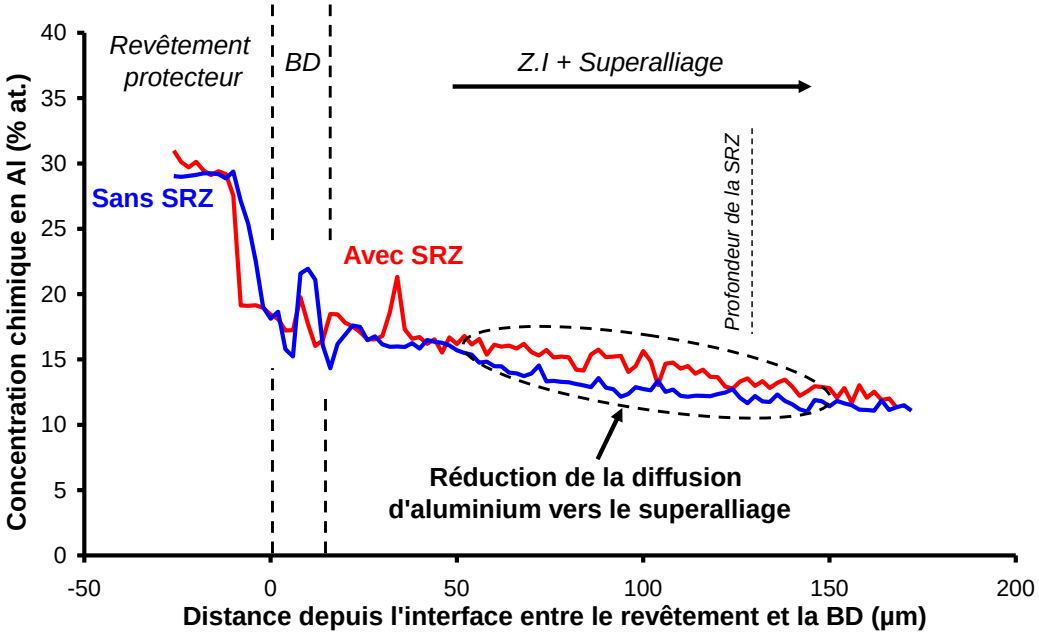


Figure VI- 12 – Profils de concentration en aluminium à travers des zones sans et avec formation de SRZ du système avec BD oxydé 300h à 1100°C

La Figure VI- 12 montre clairement que la formation d'une SRZ et la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat sont liées.

1.5.2. Changement de volume

La formation discontinue de la SRZ augmente également l'ondulation de la surface du revêtement. Cet effet a déjà été exposé dans la partie IV-3.5.2.

La figure IV-29 montrait une correspondance nette entre les zones convexes de l'ondulation du revêtement et les cellules disjointes de la SRZ, sans variation apparente de l'épaisseur du revêtement. La formation de ces cellules semble donc être accompagnée d'une réduction de volume dans la SRZ, qui déforme le revêtement.

1.6. Synthèse

L'ajout de platine au revêtement protecteur augmente le nombre de sites d'initiation et la profondeur des zones de réaction secondaire. Des analyses EDS effectuées après un traitement thermique de 1 h à 1100°C du système « MCNG / dépôt de platine » ont permis de montrer qu'une zone enrichie en rhénium et en tungstène se forme en dessous de l'ancienne surface du superalliage. Cette augmentation des concentrations chimiques augmenterait la force motrice du processus de réaction cellulaire, et influerait sur la formation de la SRZ.

Le développement de la barrière de diffusion simple a permis de réduire la formation de la SRZ après élaboration. Celle-ci se forme de façon discontinue dans les corps de dendrite de l'alliage. Dans ces zones de l'alliage, la phase γ-Ni est enrichie en éléments d'alliage. Ainsi, la formation d'une SRZ y est facilitée.
L'enrichissement en chrome de la barrière de diffusion a permis de stopper la formation de la SRZ tout en augmentant la quantité de phases TCP, riches en rhénium et tungstène, dans la zone d'interdiffusion. Ainsi, la formation des phases TCP aurait permis de réduire les concentrations en rhénium et tungstène de la phase γ-Ni du superalliage, et ainsi réduire la force motrice de formation de la SRZ.

Les cinétiques de propagation des SRZ ont été mesurées durant un traitement d'oxydation cyclique à 1100°C. Les cinétiques paraboliques, mesurées dans les systèmes sans et avec BD simple, sont très proches. De plus, elles sont en accord avec celles mesurées dans le même superalliage durant un traitement thermique sous atmosphère inerte à 1100°C par Lavigne *et al* [6].
L'ajout d'une BD enrichie en Cr entraine, quant à lui, la formation d'une zone riche en phases TCP en forme de plaquettes. La cinétique de propagation de cette zone est également parabolique, mais est réduite par rapport à celles des SRZ dans les systèmes sans BD et avec BD simple.

L'ajout de la BD simple a une influence sur la propagation de cellules disjointes de la SRZ. La propagation de ces cellules se fait principalement dans les corps de dendrite de l'alliage. Mais leur croissance s'effectue aussi latéralement, et les cellules ont tendance à se joindre au cours du temps à haute température. Cette propagation discontinue a permis d'observer que la formation d'une SRZ augmente la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le substrat. De plus, la formation d'une SRZ semble s'accompagner d'une réduction de volume, qui déforme le revêtement si la formation de la SRZ n'est pas homogène.

2. Mécanisme de propagation des SRZ

La formation de la SRZ est due à l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement, qui diminue localement la fraction de phase γ-Ni et y concentre les éléments d'alliage. Ensuite un processus de recristallisation cellulaire transforme la microstructure du superalliage en ces cellules polycristallines contenants des phases TCP.

Dans cette partie, l'aluminisation d'un alliage simplifié a été effectuée afin de mieux comprendre les mécanismes locaux gouvernant la croissance d'une SRZ.

2.1. Aluminisation d'un alliage simplifié monophasé γ

L'alliage simplifié est monophasé γ-Ni et présente la concentration chimique de la phase γ-Ni du MCNG. L'élaboration de cet alliage a été effectuée à partir de la composition chimique de la phase γ-Ni du MCNG à 1050°C, mesurée par Diologent *et al* [7] par microsonde atomique.

Après la formation d'un revêtement en aluminiure de nickel simple, l'alliage simplifié revêtu a bien subi une recristallisation cellulaire, et présente une zone de réaction secondaire continue (Figure VI- 13-a).

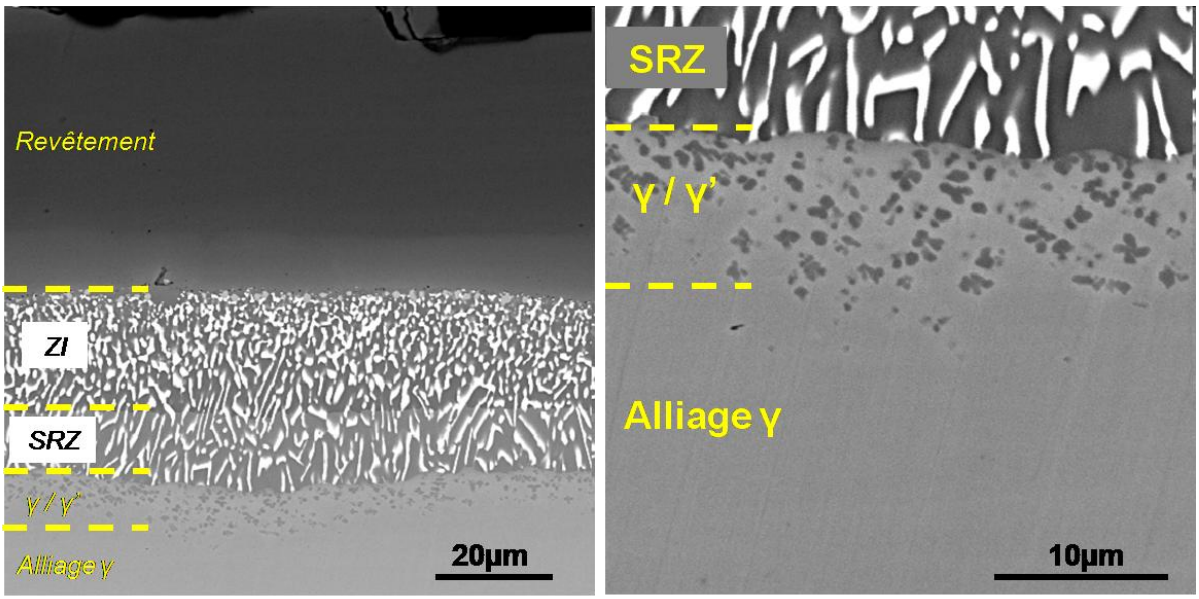


Figure VI- 13 – Micrographie (MEB-BSE) de l'alliage simplifié γ_{MCNG} aluminisé (a) et agrandissement de la structure γ/γ' sous la zone de réaction secondaire (b)

Une couche biphasée contenant des phases γ'-Ni_3Al dans une matrice γ-Ni a été formée en dessous de la SRZ (Figure VI- 13-b). La formation de phases γ'-Ni_3Al est due à l'interdiffusion entre l'alliage γ_{MCNG} et le revêtement β-NiAl. Les compositions chimiques des phases contenues dans la SRZ, la couche γ / γ' et l'alliage γ_{MCNG} sont regroupées dans le Tableau VI- 1.

Tableau VI- 1 – Compositions chimiques (MEB-EDS) des phases contenues dans différentes zones du système « alliage γ_{MCNG} / β-NiAl »

% at.		Al	Ti	Cr	Ni	Mo	Ru	Ta	W	Re
SRZ	*TCP*	14,7	0,1	**17,0**	29,7	4,8	**5,2**	1,2	**9,8**	**17,5**
	γ'	**26,3**	0,3	3,9	64,7	0,5	1,8	1,6	0,7	0,4
Zone γ / γ'	*γ*	**18,6**	0,2	**13,9**	**56,5**	1,3	**4,2**	0,7	1,6	3,1
	γ'	**21,9**	0,3	**6,8**	**63,2**	1,0	2,7	1,5	1,2	1,5
Alliage	*γ*	**17,5**	0,1	**7,5**	**65,1**	1,2	3,8	1,0	1,2	2,6

Le Tableau VI- 1 montre que les phases TCP de la SRZ sont riches en rhénium, chrome et tungstène. Elles contiennent également du molybdène et du ruthénium à des concentrations plus faibles.
La concentration en chrome de la phase γ-Ni de la zone biphasée γ / γ' est proche du double de celle de l'alliage. Cette augmentation est due, d'une part, à la diminution de la fraction de phase γ-Ni, qui concentre les éléments γ-gènes. D'autre part, cette augmentation est due à la faible solubilité du chrome dans la phase γ', matrice de la SRZ. Cette faible solubilité entraîne une accumulation de chrome au niveau de l'interface entre la phase γ de la zone biphasée et la phase γ' de la SRZ. La diffusion du Cr dans la phase γ' de la SRZ serait ainsi le facteur limitant du processus de diffusion du Cr de l'alliage vers le revêtement.

Les variations de concentrations en rhénium et tungstène entre les phases TCP et la phase γ-Ni de la zone γ / γ' sont supérieures à celle du chrome et du ruthénium. En effet, les concentrations chimiques en chrome et ruthénium de la phase γ sont très proches de celles des phases TCP. Ces analyses chimiques sembleraient montrer que la formation des phases TCP de la SRZ est essentiellement due à la diffusion du rhénium et du tungstène au passage de l'interface « SRZ / alliage γ_{MCNG} ». Cette diffusion à l'interface réduirait la sursaturation de la solution solide γ en formant les phases TCP. Les concentrations en chrome et ruthénium de la phase γ initiale seraient suffisantes pour former ces phases TCP.

2.2. Comparaison aux systèmes avec alliages complexes

Un enrichissement en chrome de la phase γ-Ni du superalliage, proche de la SRZ, a également été mesuré sur les systèmes industriels sans et avec BD. Les analyses chimiques effectuées (MET-EDS) pour mesurer cet enrichissement dans le système sans BD sont présentées dans la Figure VI- 14 et le Tableau VI- 2.

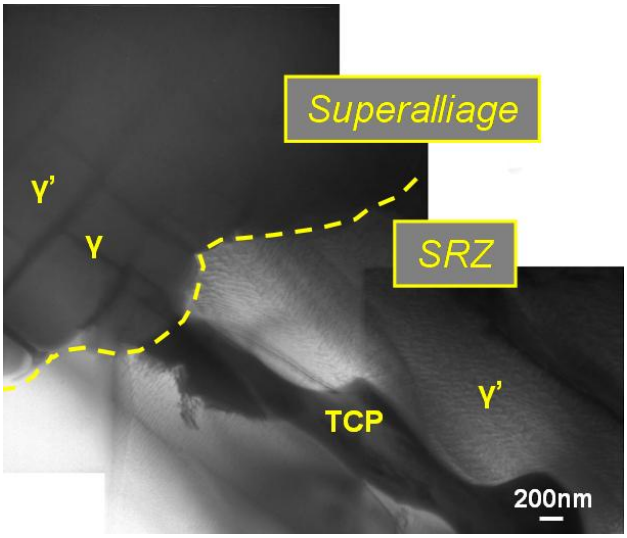


Figure VI- 14 - Interface entre la SRZ et le superalliage MCNG (observation MET)

Tableau VI- 2 – Composition chimique des phases contenues dans la SRZ et le superalliage MCNG (MET-EDS)

% at.		Al	Ti	Cr	Ni	Mo	Ru	Ta	W	Re
SRZ	*TCP*	4,4	8,2	**16,5**	36,5	6,0	2,6	0,7	**9,2**	**15,9**
	γ'	7,7	4,3	3,7	77,7	0,8	1,1	2,7	1,9	0,1
Superalliage « proche interface »	*γ*	**5,1**	4,7	**21,3**	52,3	**2,2**	**5,8**	1,3	**3,4**	**3,9**
	γ'	8,8	3,6	3,4	75,3	0,8	1,3	3,8	2,4	0,6
Superalliage « à cœur »	*γ*	**3,9**	4,4	**9,0**	69,6	**1,5**	**3,3**	0,7	**3,2**	**4,4**
	γ'	8,3	4,8	4,0	74,5	0,8	1,1	2,2	2,9	1,4

La phase γ-Ni du superalliage présente bien une augmentation importante de sa concentration en chrome au niveau de l'interface entre le superalliage et la SRZ (Tableau VI- 2). Comme dans le système simplifié, cette augmentation de la concentration en chrome serait causée, à la fois, par une augmentation globale de la concentration des éléments γ-gènes (chrome, molybdène, ruthénium, rhénium), et par la faible solubilité du chrome dans la matrice γ' de la SRZ.

2.3. Proposition de mécanisme de propagation

Dans les différentes études portant sur la propagation des SRZ [3, 4, 8, 9], cette propagation est assimilée au processus de réaction cellulaire. Mais aucune analyse chimique n'a été effectuée pour comprendre les mécanismes locaux régissant cette transformation. Dans cette étude, les observations effectuées sur le système simplifié ont mis en avant certaines évolutions chimiques du superalliage proche de la SRZ. Ces évolutions ont ensuite été comparées avec des analyses chimiques locales dans le système « MCNG / β-(Ni,Pt)Al ». Ainsi, un mécanisme de propagation de la SRZ dans le superalliage MCNG est proposé (Figure VI- 15).

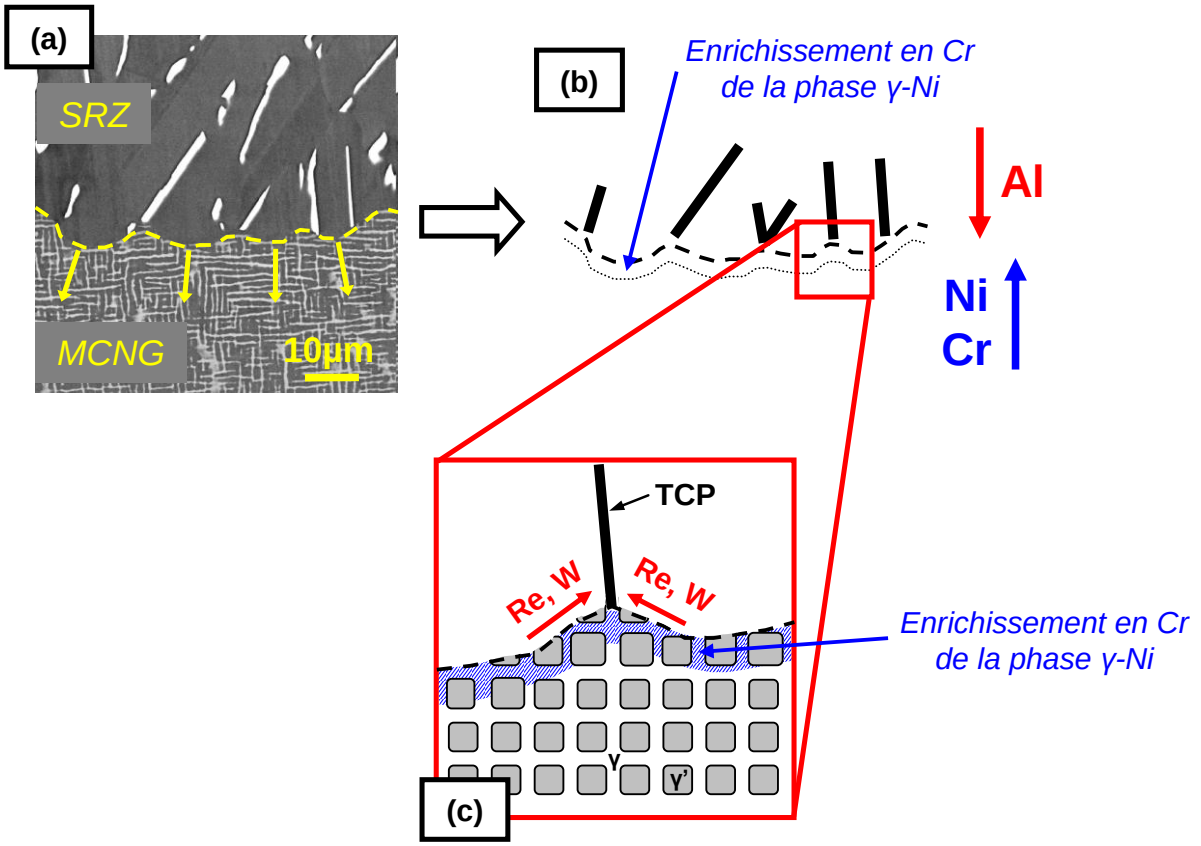


Figure VI- 15 – Mécanisme proposé de propagation de la SRZ. Micrographie (MEB) de l'interface « SRZ / MCNG » dans le système avec BD simple après 300h d'oxydation isotherme à 1100°C (a), représentation de l'interface « SRZ / MCNG » et des flux de diffusion entrainant l'augmentation locale de la concentration en Cr de la phase γ-Ni (b), représentation de l'enrichissement en Cr en solution solide de la phase γ-Ni et des processus de diffusion à l'interface permettant la croissance des phases TCP (c)

Dans la partie précédente (VI-3.2), un enrichissement en chrome de la phase γ-Ni du superalliage a été mesuré au niveau de l'interface « SRZ / MCNG » (Tableau VI- 2). Cet enrichissement local en chrome serait principalement dû à l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement. En effet, la diffusion de l'aluminium vers le superalliage réduirait la fraction de phase γ-Ni du superalliage, proche de l'interface « SRZ / MCNG », ce qui y concentrerait les éléments γ-gènes dont le chrome. De plus, la diffusion du chrome vers le revêtement entraînerait une accumulation de chrome à l'interface « SRZ / MCNG », du fait de la faible solubilité du chrome dans la matrice γ' de la SRZ. Cet enrichissement local en Cr serait, en partie, la cause de la croissance des phases TCP de la SRZ.

Parallèlement à cet enrichissement, l'interface entre la SRZ et le superalliage se courbe vers l'alliage entre chaque phase TCP (la direction de la courbure est indiquée par des flèches jaunes sur la Figure VI- 15-a). Cette capacité de l'interface à se courber est, selon Fournelle et Clark [10], nécessaire pour la propagation des cellules. Cette courbure de l'interface est guidée par la force motrice de la réaction cellulaire, dans notre cas, la sursaturation de la phase γ-Ni. Elle permet de redistribuer le rhénium et le tungstène, en sursaturation dans la phase γ-Ni, vers les phases TCP de la SRZ. Cette redistribution rapide du rhénium et du tungstène serait permise par un processus de diffusion à l'interface, car ces éléments possèdent de faibles coefficients d'interdiffusion en volume dans la phase γ-Ni [11].

Ainsi, il est supposé que deux processus simultanés entraînent la croissance des phases TCP de la SRZ :

- la courbure de l'interface « SRZ / superalliage », qui permet de redistribuer le rhénium et le tungstène, en sursaturation dans la matrice γ du superalliage, vers les phases TCP de la SRZ,
- l'enrichissement en chrome de la phase γ-Ni du superalliage, au niveau de l'interface « SRZ / superalliage ». Cet enrichissement serait causé par l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage.

La croissance des phases TCP semble limiter la propagation globale de la SRZ, compte tenu de l'avancée plus rapide de l'interface « SRZ / superalliage » entre chaque phases TCP.
La propagation de la SRZ serait ainsi limitée par le plus lent des deux processus, qui gouverne la croissance des phases TCP. Une modélisation des flux de diffusion participant à la propagation de la SRZ permettrait de déterminer le flux limitant.

3. Conclusion

Les zones de réaction secondaire sont issues d'un processus de recristallisation cellulaire. Ce processus est lui-même influencé par l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement. Plusieurs facteurs influent sur l'initiation et la propagation de ces zones : la composition de l'alliage et sa préparation de surface avant l'étape d'aluminisation.
Ces zones sont polycristallines et présentent des phases TCP, réputées fragiles. De plus, elles croissent avec une cinétique parabolique. Ainsi, la formation de ces zones dégrade rapidement les propriétés mécaniques du superalliage sur une profondeur importante. La résistance mécanique du système est donc dégradée par la réduction de la section saine du superalliage. De plus, des fissures peuvent s'initier en fatigue aux niveaux des joints de grain et des interfaces comprises dans ces zones.

L'étude des systèmes sans et avec BD, développées dans cette étude, a permis d'acquérir des connaissances sur l'initiation et la propagation des SRZ. Tout d'abord, l'ajout de platine au revêtement augmente le nombre de sites d'initiation, puis la profondeur des SRZ. Cet effet pourrait être dû à une augmentation locale des concentrations en rhénium et tungstène dans le système après dépôt de platine et traitement thermique à 1100°C.
L'ajout de la BD simple à base de Ni-W diminue le nombre de sites d'initiation de la SRZ. Dans ce système, la SRZ se forme de façon discontinue, aux niveaux des corps de dendrite de l'alliage. Les corps de dendrite sont, de par leur composition, propices à la formation d'une SRZ. Ensuite, la propagation de la SRZ n'est pas influencée par la présence de la BD. Ainsi, la cinétique de propagation de la SRZ semble uniquement contrôlée par la composition chimique du superalliage.
La propagation discontinue de la SRZ dans ce système avec BD permet de comparer des zones sans et avec formation de SRZ, sur un même système. Ces observations permettent d'affirmer que la formation d'une SRZ augmente la quantité d'aluminium diffusant du revêtement vers le superalliage. De plus, la formation d'une SRZ semble s'accompagner d'une réduction de volume. Cette réduction de volume entraîne une ondulation du revêtement lorsque la formation de la SRZ n'est pas uniforme.

Finalement, l'aluminisation d'un matériau simplifié, dont la composition est celle de la phase γ-Ni du MCNG, a permis de mieux comprendre la déstabilisation de cette phase, lors de la propagation d'une SRZ. Après aluminisation, ce matériau présente une SRZ, et une zone biphasée γ / γ' entre la SRZ et l'alliage γ. Dans cette zone biphasée, la phase γ est fortement enrichie en éléments γ-gènes, et surtout en chrome.
Après avoir observé un enrichissement équivalent dans le système « MCNG / (Ni,Pt)Al » brut d'élaboration, un mécanisme de propagation de la SRZ a été proposé. Une courbure de l'interface « SRZ / MCNG », due à la sursaturation de la phase γ du superalliage, est observée. Le mouvement de cette interface redistribue les éléments en sursaturation dans la phase γ (rhénium, tungstène) dans les phases TCP de la SRZ. L'enrichissement en chrome de la phase γ du superalliage, couplé à la redistribution du rhénium et du tungstène, permettrait la croissance des phases TCP comprises dans la SRZ. Ainsi, la croissance de ces phases TCP, couplée à la courbure de l'interface « SRZ / MCNG », assurerait la propagation de la SRZ. L'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage interviendrait donc dans la propagation de la SRZ en provoquant l'enrichissement en chrome de la phase γ-Ni.
Des calculs de diffusion devront être effectués afin de connaître l'étape limitante de ce mécanisme de propagation de la SRZ.

Références bibliographies du chapitre 6

[1] *B. Gleeson, W. Wang, S.Hayashi, D. Sordelet*
Effects of Platinum on the Interdiffusion and Oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys
Materials Science Forum 461-464 (2004) 213-222

[2] O. Lavigne, C. Ramusat, S. Drawin, P. Caron, D. Boivin, J.-L. Pouchou
Relationships Between Microstructural Instabilities and Mechanical Behaviour in New Generation Nickel-Based Single Crystal Superalloys
Superalloys 2004, édité par: K.A. Green *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 2004, 667-675

[3] A. Suzuki, C.M.F. Rae, M. Yoshida, Y. Matsubara, H. Murakami
Secondary Reaction Zones in Coated 4th Generation Ni-based Blade Alloys
Superalloys 2008, édité par: R.C. Reed *et al*, TMS, Warrendale, PA (2008) 777-786

[4] W.S. Walston, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy
A New Type of Microstructural Instability in Superalloys – SRZ
Superalloys 1996, édité par: R. D. Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1996, 9-18

[5] Y. Matsuoka, Y. Aoki, K. Matsumoto, T. Suzuki, K. Chikugo, K. Murakami
The formation of SRZ on a fourth generation single crystal superalloy applied on with aluminide coating
Superalloys 2004, édité par K.A. Green *et al.*, TMS, Warrendale, PA (2004), 637-642

[6] O. Lavigne, J. Benoist, P. Caron, C. Ramusat
Interactions between 4th Generation Single Crystal Superalloys and an Aluminide Bond Coat
Proceeding de la conférence *Turbine Forum,* 2006

[7] F. Diologent, P. Caron, T. d'Almeida, S. Chambreland, A. Jacques, P. Bastie
Temperature dependence of lattice mismatch and γ' volume fraction of a fourth-generation monocrystalline nickel-based superalloy
International Journal of Materials Research, 97 (2006) 1136-1142

[8] D. K. Das, K. H S. Murphy, S. Ma, T. M. Pollock
Formation of Secondary Reaction Zones in Diffusion Aluminide-Coated Ni-Base Single-Crystal Superalloys Containing Ruthenium
Metallurgical and Materials Transactions A, 39 (2008) 1647-1657

[9] A. Suzuki, C.M.F. Rae
Secondary Reaction Zone Formations in coated Ni-based Single Crystal Superalloys
Journal of Physics: Conference Series 165 (2009)

[10] R.A. Fournelle, J.B. Clark
The Genesis of the Cellular Precipitation reaction
Metallurgical Transactions, 3 (1972) 2757-2767

[11] M.S.A. Karunaratne, P. Carter, R.C. Reed
Interdiffusion in the face-centred cubic phase of the Ni–Re, Ni–Ta and Ni–W systems between 900 and 1300°C
Materials Science and Engineering A, 281 (2000) 229–233

Synthèse des résultats

Dans cette étude, une barrière de diffusion a été développée pour limiter les effets négatifs de l'interdiffusion entre un superalliage (MCNG) et son revêtement protecteur.
Cette synthèse des résultats permet de rappeler le principe de ce type de barrière de diffusion et de le comparer à ceux d'autres barrières de diffusion décrites dans la littérature. L'efficacité des barrières de diffusion est discutée en fonction de leurs principes d'action.
Ensuite, les causes des comportements dégradés en oxydation cyclique des systèmes avec BD, développés dans cette étude, seront discutées.
Enfin, l'influence de l'ajout de ces BD sur l'initiation et la propagation des zones de réaction secondaire est présentée en comparaison avec les résultats de la littérature.

1. Concept et efficacité d'une barrière de diffusion à base d'un co-dépôt de Ni-W

1.1. Intérêt d'une barrière de diffusion discontinue

Les BD décrites dans la littérature sont essentiellement fondées sur le dépôt de couches continues d'oxyde [1, 2] ou d'éléments réfractaires [3-9] entre le superalliage et le revêtement. Cependant ce type de BD sous forme de couche dense, imperméable et continue est susceptible de diminuer les propriétés du système. Tout d'abord, les différences de coefficients d'expansion thermique entre la BD, le superalliage et le revêtement pourraient initier des fissures au niveau de la BD en oxydation cyclique. Ensuite, la résistance d'un tel système en fatigue pourrait également être réduite par l'initiation rapide de fissures au niveau de la BD.

La BD développée dans cette étude est discontinue et est composée d'une précipitation dense de phases riches en tungstène. Le principe de cette BD est basé sur un phénomène observé habituellement dans les superalliages revêtus par diffusion. Ce type de système présente à l'interface superalliage/revêtement une zone d'interdiffusion composée de précipités riches en éléments réfractaires dans une matrice β-NiAl ou γ'-Ni_3Al. Selon certains auteurs [10-12], ces précipités limitent l'interdiffusion en augmentant les distances de diffusion. La BD développée dans cette étude consiste en une augmentation locale de la densité de précipités, et devrait ainsi limiter l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement.

Pour former cette BD discontinue, un co-dépôt électrolytique de nickel et de tungstène est effectué sur le superalliage. Un tel dépôt permet, en une étape, d'apporter du nickel permettant la formation du revêtement de diffusion β-NiAl par une étape d'aluminisation, et d'apporter du tungstène permettant la formation des précipités de la BD après un traitement thermique approprié. Ce double effet est un avantage important de mise en œuvre par rapport aux BD décrites dans la littérature. En effet les BD continues, à base de rhénium, développées par Narita *et al.* [3-9] nécessitent un dépôt supplémentaire de nickel avant l'étape d'aluminisation. Ce dépôt supplémentaire est pénalisant pour l'industrialisation du procédé (coût supplémentaire). De même les BD basées sur un dépôt d'Al_2O_3 [1, 2] ne permettent pas d'élaborer le revêtement par interdiffusion avec le superalliage, un revêtement de type MCrAlY doit donc être déposé sur le système superalliage/Al_2O_3. L'aluminisation peut également être précédée par un dépôt de nickel sur l'alumine.

1.2. « Efficacité » de la barrière de diffusion à base de Ni-W

L'enjeu du développement d'une BD continue est de stopper totalement l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement. Ainsi, dans les différentes études concernant le développement de telles BD, il est primordial de démontrer l'efficacité de la BD pour stopper ou limiter les flux de diffusion.

Dans le cas des BD à base d'α-Al_2O_3, des traitements thermiques sous atmosphère inerte (argon) ont été effectués [2] durant 100h à 1100°C. Les profils de concentrations mesurés, après traitement thermique, sur des échantillons sans BD et avec BD permettent de montrer l'efficacité de la BD pour limiter les flux de diffusion entre le superalliage et le revêtement. Cependant, le comportement en oxydation du système avec BD n'a pas été étudié.

Les barrières de diffusion à base de rhénium ont par contre été testées en oxydation isotherme [3-5, 8] et cyclique [6, 7, 9]. Après oxydation, plusieurs aspects (nature de la couche d'oxyde, composition du revêtement, déstabilisation du superalliage) des systèmes sans et avec BD sont comparés, afin de juger de l'efficacité de la BD.

Dans le cas d'une BD discontinue, l'interdiffusion n'est pas stoppée, mais uniquement limitée. Cette limitation permettrait de prolonger la durée de vie des revêtements NiAl et (Ni,Pt)Al en réduisant la perte d'aluminium du revêtement par diffusion vers le superalliage. Cependant, la diffusion de certains éléments du superalliage vers le revêtement est encore possible et peut avoir des conséquences positives (Hf) ou négatives (Ti) sur l'adhérence de la couche d'oxyde.

Ainsi, l'influence d'une BD discontinue doit être caractérisée par un traitement d'oxydation cyclique à long terme. De plus, une attention particulière doit être portée sur la différenciation des quantités d'aluminium du revêtement consommé par oxydation et perdu par diffusion vers le substrat. Dans cette étude, la modélisation des cinétiques d'oxydation par le modèle « p-k_p » [13], et l'utilisation du modèle « p-k_p-β », ont permis de différencier ces quantités d'aluminium, et de faire progresser une méthodologie.qui permet d'évaluer quantitativement la performance des revêtements de protection pour superalliages soumis à des conditions d'oxydation cyclique.

Ces modélisations ont permis de quantifier l'efficacité de la BD « simple » durant les 300 premiers cycles de 1h d'oxydation à 1100°C. On a appelé BD « simple » la barrière de diffusion obtenue grâce à un co-dépôt de Ni-W et un traitement thermique de 16h à 1100°C, et élaborée sous un revêtement β-(Ni,Pt)Al. Après 300 cycles de 1h d'oxydation, seulement 10% de l'aluminium contenus dans le revêtement du système avec BD ont été perdus par diffusion vers le substrat, contre 28% sans BD. Pour des durées d'oxydation supérieures, l'efficacité de la BD diminue et devient négligeable après 900 h d'oxydation, à cause de la dissolution des précipités α-W de la BD.

L'ajout de chrome à la BD a été effectué pour prolonger la stabilité des précipités de la BD par formation de composés définis (phases P, σ). Après 900 h d'oxydation, le système avec BD enrichie en chrome présente un revêtement plus riche en aluminium que les systèmes avec BD simple et sans BD, grâce à une limitation de la perte d'aluminium par diffusion. Cependant, après 1500 h d'oxydation, l'influence de la BD enrichie en chrome est réduite. Les précipités de la BD se sont dissous dans la matrice environnante, et seuls les précipités de la zone d'interdiffusion restent stables.

2. Dégradation du comportement en oxydation du à l'ajout de la barrière de diffusion

Les utilisations de modélisations simples, « p-k_p » et « p-k_p-β », ont donc montré que l'ajout des BD développées dans cette étude permet de réduire la quantité d'aluminium perdue par diffusion vers le substrat, mais pendant une durée assez limitée. L'ajout de chrome à la BD permet de prolonger cette efficacité jusqu'à plus 900 h d'oxydation à 1100°C.
Ainsi, il pourrait être envisagée que la BD prolonge la durée de vie du système en oxydation cyclique, en formant une couche d'α-Al_2O_3 après chaque écaillage lorsque des revêtements sans BD commenceraient à former des phases spinelles puis du NiO. Cependant, l'effet inverse est observé car les ajouts des BD dégradent le comportement en oxydation cyclique du système complet. Cette dégradation masque l'effet bénéfique attendu à long terme des barrières de diffusion.

L'analyse des cinétiques d'oxydation cyclique montre que l'ajout de la BD simple a pour effet d'augmenter l'écaillage de la couche d'oxyde sans augmenter notablement la cinétique d'oxydation initiale. Ceci est confirmé par les observations microstructurales qui montrent une augmentation de l'écaillage, et la formation de cavités interfaciales entre le revêtement et la couche d'oxyde. Suite aux écaillages répétés, la formation de spinelles $NiAl_2O_4$ est également accélérée.
La BD enrichie en chrome entraîne quant à elle des augmentations supérieures de l'écaillage de la couche d'oxyde et de la formation de cavités interfaciales.

Les causes supposées de ces effets des BD ont été séparées en deux groupes : les causes intrinsèques à l'action de la BD, et les causes liées au procédé d'élaboration.

2.1. Effets intrinsèques à la barrière de diffusion

2.1.1. Transformation martensitique B2 ➔ $L1_0$

Après une durée relativement courte d'oxydation (100h pour le système avec BD simple, et 300h avec BD enrichie en chrome), les revêtements des systèmes avec BD présentent des phases $L1_0$ issues de la transformation martensitique de la phase β-B2.
Cette transformation est accompagnée d'un changement de volume, qui s'effectue à chaque refroidissement en oxydation cyclique (réduction de volume d'environ 2%) [14]. Ces changements de volume répétés contraignent le revêtement et contribuent, selon Balint *et al.* [15], à l'augmentation de l'ondulation de l'interface métal/oxyde. Ainsi cette transformation martensitique a des conséquences néfastes sur l'adhérence de la couche d'oxyde.

Les phases β-B2 des systèmes avec BD présentent des concentrations plus propices à la transformation martensitique que celle du système sans BD. En effet, les concentrations en chrome et ruthénium sont plus faibles dans les revêtements des systèmes avec BD. De même, la concentration en platine de la phase B2 du système avec BD simple est supérieure à celles des autres systèmes. Ces différences de composition entraînent une hausse de la température de début de transformation martensitique [16-18], et sont dues à l'efficacité des BD durant les premières centaines d'heures d'oxydation.

En comparant les compositions des phases β-B2 des systèmes avec BD, il semble qu'une faible concentration en ruthénium soit un facteur prépondérant de la transformation martensitique de cette phase (5,0%at. sans BD, 2,5%at. avec BD simple et 2,2%at. avec

BD enrichie en Cr). Ce résultat est en accord avec les travaux de thèse de Villemiane [18]. Selon Villemiane, la présence d'au moins 2,5%at. de ruthénium, dans des matériaux massifs Ni-Al-Ru, stabilise la phase B2 au détriment de la phase $L1_0$, même pour des phases B2 appauvries en aluminium.

Afin de réduire la température de début de transformation martensitique, du ruthénium pourrait être rajouté au revêtement protecteur, grâce à un dépôt (électrolytique, CVD, PVD) effectué avant aluminisation. Matsuoka *et al.* [19] ont ainsi étudié l'influence de l'enrichissement en ruthénium du revêtement. Cet enrichissement a été effectué grâce à un dépôt par pulvérisation cathodique, suivi d'un traitement thermique. Les effets de cet enrichissement sont positifs sur la stabilité de la phase β (transformation $\beta \rightarrow \gamma'$) du revêtement, et sur la stabilité du superalliage (absence de formation de SRZ). Cependant, un tel ajout serait difficilement industrialisable compte tenu du coût du ruthénium.
La réduction de l'apport en platine pourrait également être une solution intéressante pour réduire la transformation martensitique. Comme la BD réduit la diffusion du platine vers le revêtement, il faudrait réduire son apport pour diminuer la température de début de transformation martensitique. De plus, la réduction de l'apport en platine serait intéressante d'un point de vue économique. Cependant, la transformation martensitique de la phase β ne semble pas être le facteur prépondérant dans l'écaillage de la couche d'oxyde, l'enrichissement en soufre, qui sera abordé dans cette discussion, semble plus influent.

2.1.2. Enrichissement en tungstène du revêtement

Pour de longues durées d'oxydation (typiquement 1500 heures à 1100°), le revêtement des systèmes sans et avec BD est biphasé et est composé de phases γ' et γ. La solubilité du tungstène dans ces deux phases est supérieure à celle dans la phase β [20]. Ainsi, pour ces longues durées d'oxydation, les précipités à base de tungstène se dissolvent dans les phases γ' et γ du revêtement.

Cet enrichissement en tungstène du revêtement est particulièrement marqué dans le système avec BD simple. En effet, après 5 cycles de 300h d'oxydation à 1100°C, la phase γ du système avec BD simple comprend 4,8%at. de W, contre 1,6%at. sans BD et 2,0%at. avec BD enrichie en Cr. Pour El-Dahshan *et al.* [21] l'addition de tungstène au nickel augmente sa cinétique d'oxydation à 900°C et 1000°C. Cet effet du tungstène pourrait dégrader l'oxydation de la phase γ-Ni du revêtement après de longues durées d'oxydation.

2.2. Effets négatifs dus au procédé d'élaboration de la barrière de diffusion

D'autres effets négatifs de l'ajout des barrières de diffusion sont liés aux procédés d'élaboration.

2.2.1. Soufre

Les étapes de co-dépôt de Ni-W et de chromisation en phase vapeur apportent du soufre au système. Des analyses GDMS effectuées sur les systèmes bruts d'élaboration ont confirmé cet enrichissement progressif en soufre des systèmes avec BD simple, et avec BD enrichie en chrome. L'usage de sels de sulfates de nickel pour l'élaboration du bain électrolytique de Ni-W et la teneur en soufre de 24ppm massiques du cément utilisé durant la chromisation sont les causes probables de cet enrichissement en soufre.

Le soufre est connu dans les superalliages revêtus pour ségréger à l'interface métal / oxyde principalement aux niveaux de défauts, comme les cavités interfaciales [22-26]. Ensuite, lors de la croissance majoritairement anionique de l'α-Al_2O_3, les cavités sont comblées mais la présence de soufre empêche la bonne adhérence de la couche d'oxyde dans les cavités [25].
Le soufre est également connu pour stabiliser les défauts de l'interface, comme les cavités interfaciales [22]. Ces cavités, non remplies d'oxyde, réduisent la surface de contact entre le revêtement et la couche d'oxyde, et réduisent globalement l'adhérence de la couche d'oxyde. Enfin, le S peut également ségréger aux interfaces NiAl/Al_2O_3 intactes en moindre quantité, ce qui pourrait suffire à dégrader l'adhésion de cette interface [23].

Le système avec BD enrichie en chrome présente initialement une quantité de soufre grandement supérieure aux autres systèmes et on observe qu'à différents stades d'oxydation cyclique, la fraction de surface d'oxyde écaillée est supérieure à celle des autres systèmes. De plus, la quantité de cavités interfaciales, mises à nues lors des écaillages, est également supérieure. La dégradation du comportement en oxydation cyclique de ce système correspond bien aux problèmes couramment engendrés par une pollution au soufre des superalliages revêtus.

2.2.2. Formation de précipités d'α-Cr

L'ajout de chrome à la barrière de diffusion entraîne également l'enrichissement en chrome du revêtement protecteur. Ainsi, après élaboration, des précipités d'α-Cr, d'environ 100nm, sont observés dans le revêtement du système avec BD enrichie en chrome.

Plusieurs auteurs [27, 28] s'accordent à dire que la présence de précipités d'α-Cr dans des matériaux β-NiAl (massifs ou revêtements) dégradent l'adhérence de l'oxyde.

Pour résumer, le système avec BD enrichie en chrome présente un écaillage important de la couche d'oxyde, ainsi qu'une formation importante de cavités interfaciales. Ce comportement est en accord avec l'enrichissement important en soufre mesuré dans ce système. La formation de précipités α-Cr dans le revêtement serait également une cause probable de l'écaillage de la couche d'oxyde.

Le système avec BD simple présente quant à lui un écaillage et une quantité de cavités interfaciales intermédiaires entre le système sans BD et le système avec BD enrichie en chrome. Sa teneur initiale en soufre est également intermédiaire entre ces deux systèmes. Le comportement en oxydation du système avec BD simple pourrait être également dégradé par l'enrichissement de la phase γ-Ni en tungstène, même si cet enrichissement est limité.
Le système avec BD simple présente aussi une cinétique d'oxydation isotherme légèrement supérieure à celles des autres systèmes. A écaillage équivalent, le système avec BD « simple » présenterait donc une perte de masse plus rapide que les autres systèmes en oxydation cyclique. Mais l'influence de la cinétique d'oxydation isotherme sur la dégradation du comportement en oxydation cyclique est sans doute moins importante que celle de l'enrichissement en soufre du système.

Enfin, les transformations martensitiques s'effectuant en début d'oxydation cyclique par cycles de 1h augmenteraient également l'écaillage de la couche d'oxyde. Cependant, l'influence de cette transformation semble faible, car aucune différence notable de comportement en oxydation cyclique n'a été remarquée entre les oxydations par cycle de 1h et de 300h. Et aucune transformation martensitique n'a été observée en oxydation cyclique par cycle de 300h, hormis après le 1er cycle de 300h du système avec BD enrichie en Cr.

3. Influence de la barrière de diffusion sur les zones de réaction Secondaire

L'efficacité des BD sur l'interdiffusion entraîne quelques effets négatifs sur les comportements en oxydation cyclique des systèmes. Ces effets sont principalement liés à l'enrichissement en soufre des systèmes avec BD.

Cependant, des influences positives ont pu être observées concernant la stabilité du superalliage. Plus particulièrement, la formation de la zone de réaction secondaire est limitée ou même stoppée avec l'ajout d'une BD.

3.1. Initiation des zones de réaction secondaire

L'ajout de la BD simple a permis, de stopper la formation de la SRZ sous un revêtement NiAl simple, puis de limiter sa formation sous un revêtement NiAl modifié au platine. Sous un revêtement modifié, la SRZ se forme de façon discontinue aux niveaux des corps de dendrite de l'alliage. Ces corps de dendrite des alliages de 4ième génération sont enrichis en rhénium, tungstène et ruthénium [29] et la phase γ-Ni y est fortement enrichie en éléments d'alliage. Après formation d'un revêtement protecteur, l'interdiffusion contribue à sursaturer la phase γ-Ni en éléments d'alliage, et donc à initier la réaction cellulaire [30] à l'origine de la SRZ.
Les corps de dendrite du superalliage sont donc bien des sites privilégiés d'initiation des zones de réaction secondaire. Plusieurs auteurs [31, 32] ont abordé cette influence de la structure dendritique. Dans l'étude de Das *et al.* [32], un mécanisme d'initiation de la SRZ a été proposé. Dans ce mécanisme, les premières cellules se forment aux niveaux des corps de dendrite du superalliage.

L'ajout de chrome à la BD permet de stopper la formation de la SRZ. Cet ajout permet de créer une zone d'interdiffusion initiale plus importante que dans les autres systèmes. Cette zone d'interdiffusion est riche en phases TCP, elles mêmes riches en rhénium et tungstène. La formation de ces phases TCP ont pu réduire la sursaturation de la phase γ-Ni du superalliage, avant la formation de la zone de réaction secondaire.

3.2. Propagation des zones de réaction secondaire

Les propagations des SRZ mesurées à 1100°C dans les systèmes sans BD et avec BD simple suivent une loi parabolique ($d^2 - d_0^2 = k.t$). De plus les coefficients paraboliques de propagation sont très proches dans ces deux systèmes ($8{,}6.10^{-15} m^2.s^{-1}$ pour le système sans BD et $7{,}4.10^{-15} m^2.s^{-1}$ pour le système avec BD).
Ces résultats sont en accord avec plusieurs autres études [33-35] qui avancent que les cinétiques de propagation des SRZ sont surtout dépendantes de la composition chimique locale du superalliage.

Concernant cette influence de la composition locale de l'alliage, un mécanisme de propagation de la SRZ dans le MCNG a été proposé. Ce mécanisme prend en compte des évolutions chimiques, mesurées expérimentalement, au niveau de l'interface « SRZ / superalliage ». Selon ce mécanisme, la propagation des SRZ serait guidée par l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement, qui entrainerait une sursaturation de la phase γ-Ni du superalliage proche de l'interface. Cette sursaturation serait la force motrice de propagation de l'interface « SRZ / superalliage », qui redistribuerait les éléments en sursaturation de la phase γ-Ni vers les phases TCP de la SRZ.

Références bibliographiques de la synthèse des résultats

[1] J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann, D. Neuschütz
Chemical vapor deposition of smooth α-Al_2O_3 films on nickel base superalloys as diffusion barriers
Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 16–21

[2] J. Müller, D. Neuschütz
Efficiency of α-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades
Vacuum 71 (2003) 247–251

[3] T. Narita, K.Z. Thosin, L. Fengqun, S. Hayashi, H. Murakami, B. Gleeson, D. Young
Development of Re-Based Diffusion Barrier Coating on Nickel Based Superalloys
Materials and Corrosion, 56(12) (2005) 923-929

[4] T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K.Z. Thosin, S. Hayashi
Advanced Coatings on High Temperature Applications
Materials Science Forum, 522-523 (2006) 1-14

[5] T. Narita, F. Lang, K.Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa, S. Hayashi
Oxidation Behavior of Nickel-Base Single-Crystal Superalloy with Rhenium-Base Diffusion Barrier Coating System at 1,423K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 346-363

[6] Y. Katsumata, T. Yoshioka, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation and Oxidation Behavior of a Diffusion-Barrier-Coating System on a Ni-Mo Base Alloy at 1,373K in Air
Oxidation of Metals, 68 (2007) 331-342

[7] F. Lang, T. Narita
Improvement in oxidation resistance of a Ni_3Al-based superalloy IC6 by rhenium-based diffusion barrier coatings
Intermetallics 15 (2007) 599-606

[8] D. Sumoyama, K.Z. Thosin, T. Nishimoto, T. Yoshioka, T. Izumi, S. Hayashi, T. Narita
Formation of a Rhenium-Base Diffusion-Barrier-Coating System on Ni-Base Single Crystal Superalloy and its Stability at 1,423K
Oxidation of Metals, 68 (2007) 313-329

[9] T. Narita, S. Ford, T. Yoshioka, T. Nishimoto, T. Izumi, S. Hayashi
Formation of Pt-Modified γ'-Ni3Al and Re-Based σ-Alloy Coating System and Cyclic Oxidation Behavior of Coated Superalloy
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 135-141

[10] K.L. Luthra
Role of Dispersed Oxides in Reducing Substrate / Coating Interdiffusion
Journal of Vacuum Science and Technology A, 3(6) (1985) 2574-2577

[11] M. Göbel, A. Rahmel, M. Schütze, M. Schorr, W.T. Wu
Interdiffusion between the platinum-modified aluminide coating RT22 and nickel-based single-crystal superalloys at 1000°C and 1200°C
Materials at High Temperature, 12(4) (1994) 301-309

[12] D. Poquillon, N. Vialas, D. Monceau,
Numerical Modelling of Diffusion Coupled with Cyclic Oxidation. Application to Alumina-Forming Coatings Used for Industrial Gas Turbine Blades
Materials Science Forum, 595-598 (2008) 159-168

[13] D. Poquillon, D. Monceau
Application of a Simple Statistical Spalling Model for the Analysis of High-Temperature, Cyclic-Oxidation Kinetics Data
Oxidation of Metals 59(3/4) (2003) 409-431

[14] Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y. Lee
Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings
Surface and Coatings Technology, 163 – 164 (2003) 19–24

[15] D.S. Balint, J.W. Hutchinson
An Analytical Model of Rumpling in Thermal Barrier Coatings
Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 53 (2005) 949-973.

[16] D.J. Sordelet, M.F. Besser, R.T. Ott, B.J. Zimmerman, W.D. Porter, B. Gleeson
Isothermal Nature of Martensite Formation in Pt-modified β-NiAl Alloys
Acta Materialia, 55(7) (2007) 2433-2441

[17] R. Kainuma, H. Ohtani, K. Ishida
Effect of Alloying Elements on Martensitic Transformation in the Binary NiAl(β) Phase Alloys
Metallurgical and Materials Transactions A, 27 (1996) 2445-2453

[18] A. Villemiane
Analyse du comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par microindentation instrumentée à haute température
Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, soutenue le 15 Décembre 2008

[19] Y. Matsuoka, K. Chikugo, T. Suzuki, Y. Matsunaga, S. Taniguchi
Isothermal Oxidation Behavior of Ru-modified Aluminide Coating on a Fourth Generation Single Crystal Superalloy
Materials Science Forum, 512 (2006) 111-116

[20] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa
Partition of Alloying Elements between γ(A1), γ'(L12) and β(B2) Phases in Ni-Al Base Systems
Metallurgical Transactions, 25A (1994) 473-485

[21] M.E. El-Dahshan, D.P. Whittle, J. Stringer
Oxidation of Ni-W alloys
Corrosion Science 16(2) (1976) 83-90

[22] H.J. Grabke, D. Wiemer, H. V. Viefhaus
Segregation of Sulfur during Growth of Oxide Scales
Applied Surface Science, 47 (1991) 243-250

[23] P.Y. Hou, J. Stringer
Oxide Scale Adhesion and Impurity Segregation at the Scale-Metal Interface
Oxidation of Metals 38 (1992) 323-345

[24] H.J. Grabke, G. Kurbatov, H.J. Schmutzler
Segregation beneath Oxide Scales
Oxidation of Metals, 43 (1995) 97-114

[25] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus
The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl
I: Sulfur Segregation on the Metallic Surface of NiAl(001) Single-Crystals and at NiAl(001)/Al_2O_3 Interfaces
Oxidation of Metals, 60(1/2) (2003) 137-157

[26] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, P. Marcus
The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl
II: The Oxidation Behavior at 900°C of Standard, Desulfurized or Sulfur-Doped NiAl(001) Single-Crystals
Oxidation of Metals, 60(1/2) (2003) 159-178

[27] B. Gleeson, W.H. Cheung, D.J. Young
Cyclic oxidation behaviour of two-phase Ni-Cr-Al alloys at 1100°C
Corrosion Sciences 35(5-8) (1993) 923-927

[28] B.A. Pint, K.L. More, I.G. Wright
Effect of Quaternary Additions on the Oxidation Behavior of Hf-Doped NiAl
Oxidation of Metals, 59(3/4) (2003) 257-283

[29] M. Durand-Charre
The Microstructure of Superalloys
Gordon and Breach Science Publisher, 1997

[30] B.E. Sundquist
Cellular Precipitation
Metallurgical Transactions, 4 (1973) 1919-1934

[31] W.S. Walston, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy
A New Type of Microstructural Instability in Superalloys – SRZ
Superalloys 1996, édité par: R. D. Kissinger *et al.*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1996, 9-18

[32] D. K. Das, K. S. Murphy, S. Ma, T. M. Pollock
Formation of Secondary Reaction Zones in Diffusion Aluminide-Coated Ni-Base Single-Crystal Superalloys Containing Ruthenium
Metallurgical and Materials Transactions A, 39 (2008) 1647-1657

[33] O. Lavigne, J. Benoist, P. Caron, C. Ramusat
Interactions between 4th Generation Single Crystal Superalloys and an Aluminide Bond Coat
Proceeding de la conférence *Turbine Forum,* 2006

[34] D. K. Das, K. S. Murphy, S. Ma, T. M. Pollock
Formation of Secondary Reaction Zones in Diffusion Aluminide-Coated Ni-Base Single-Crystal Superalloys Containing Ruthenium
Metallurgical and Materials Transactions A, 39 (2008) 1647-1657

[35] A. Suzuki, C.M.F. Rae, M. Yoshida, Y. Matsubara, H. Murakami
Secondary Reaction Zones in Coated 4th Generation Ni-based Blade Alloys
Superalloys 2008, édité par: R.C. Reed *et al*, TMS, Warrendale, PA (2008) 777-786

Conclusion

A haute température, l'interdiffusion entre les superalliages à base de nickel et leurs revêtements protecteurs accélère le vieillissement du système complet. Premièrement, elle dégrade la résistance à l'oxydation, par l'appauvrissement du revêtement en aluminium, et par la diffusion d'éléments et impuretés néfastes provenant du superalliage. Deuxièmement, elle favorise la dégradation microstructurale du superalliage. En particulier, l'interdiffusion favorise la croissance de zones de réaction secondaire, dans les alliages de 4ième génération, comme le MCNG. Ces zones polycristallines réduisent les résistances en fluage et en fatigue du système complet.

Ainsi, dans cette étude, une barrière de diffusion (BD) a été élaborée pour limiter les effets néfastes de l'interdiffusion. Cette BD diffère de celles décrites dans la littérature par son principe d'action. En effet, la BD développée dans cette étude est fragmentée, et est composée d'une couche dense de précipités entre le superalliage et le revêtement protecteur. Cette couche limiterait les échanges de matière entre le superalliage et son revêtement en allongeant les distances de diffusion.
Le matériau utilisé pour cette BD est le tungstène. En effet, celui-ci possède plusieurs avantages pour une telle application (faible solubilité dans la phase β-NiAl, faible coefficient de diffusion dans γ-Ni), et il peut être déposé de façon électrolytique en présence de nickel. Ce mode de dépôt, non directionnel et peu couteux, est avantageux pour une éventuelle industrialisation du procédé. De plus, ce co-dépôt permet les apports simultanés de nickel, nécessaire à l'élaboration du revêtement protecteur en aluminure de nickel, et de tungstène, permettant le développement de la BD fractionnée. Grâce à un tel co-dépôt, la BD est composée, en fin d'élaboration, d'une couche dense de précipités d'α-W dans une matrice β-NiAl.

Un premier travail a consisté à mettre au point le procédé d'élaboration de cette BD. Tout d'abord, les conditions expérimentales de l'étape de co-dépôt électrolytique de Ni-W (composition et pH de l'électrolyte, température de dépôt, densité de courant appliquée) ont été optimisées pour obtenir un dépôt à la fois riche en tungstène et adhérent. Avant l'étape finale d'aluminisation, un traitement thermique *post* dépôt de Ni-W a été effectué. L'influence de sa durée sur l'efficacité de la BD obtenue après aluminisation a été étudiée. Ainsi plusieurs systèmes MCNG / BD / β-NiAl ont été élaborés en faisant varier la durée de traitement thermique. Après des oxydations isothermes de 50h et 360h à 1100°C, des observations microstructurales et des analyses chimiques ont permis de sélectionner le système avec la BD la plus efficace pour limiter l'interdiffusion. Le système avec BD ayant subi un traitement thermique de 16h à 1100°C avant aluminisation a ainsi été sélectionné. Ce système ne présente pas de formation de SRZ après 360 h d'oxydation à 1100°C. De plus, durant cette période, cette BD a permis de réduire d'environ 10% la masse d'aluminium du revêtement ayant diffusé vers le superalliage.

Le deuxième enjeu de cette étude a été d'étudier l'influence de la barrière de diffusion développée sur le comportement du système en oxydation cyclique de longue durée. Pour étudier cette influence, le procédé d'élaboration mis au point précédemment a été adapté pour élaborer des revêtements modifiés au platine β-(Ni,Pt)Al.
Des systèmes MCNG / β-(Ni,Pt)Al sans et avec BD ont donc été élaborés, et oxydés simultanément par cycles de 1 h et de 300 h à 1100°C. L'efficacité de la BD a été quantifiée en comparant, à divers stades de vieillissement, les masses totales d'aluminium perdues par le revêtement avec les masses d'aluminium consommées par oxydation cyclique, déterminées grâce au modèle « p-k_p ». La différence de ces deux masses permet d'estimer la masse d'aluminium perdue par diffusion vers le substrat. Ainsi, il a été montré que la BD permet de réduire d'environ 20% la masse d'aluminium perdue par diffusion durant les 300 premiers cycles de 1 h d'oxydation à 1100°C.
Ces calculs ont aussi permis de montrer que l'efficacité de la BD se réduisait avec le temps à haute température. Après 900 heures d'oxydation, l'influence de la BD est devenue négligeable. La perte de cette influence est due à la dissolution des précipités α-W de la BD dans les phases γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et γ-Ni(Pt) du revêtement, obtenues à cause de l'appauvrissement en aluminium de la phase originelle β-(Ni,Pt)Al.
L'efficacité de la BD, qui est importante jusqu'à environ 600 h d'oxydation, ne permet pas d'augmenter la durée de vie en oxydation cyclique. Au contraire, le système avec BD présente une perte de masse en oxydation cyclique plus précoce et plus rapide que le système sans BD. Ce comportement dégradé en oxydation cyclique du système avec BD peut être dû à plusieurs facteurs :

- la cinétique d'oxydation isotherme plus importante du système avec BD, qui augmente la perte de masse pour une surface écaillée donnée ;
- la transformation martensitique de la phase β-(Ni,Pt)Al, qui contraint le revêtement et augmente l'ondulation de l'interface métal / oxyde ;
- l'enrichissement en tungstène des phases γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et γ-Ni(Pt) du revêtement après de longues durées d'oxydation ;
- et surtout l'enrichissement du système en soufre, mesuré par GDMS après élaboration.

Un travail supplémentaire a consisté à enrichir en chrome la barrière de diffusion à base de précipités d'α-W. Le but de cet enrichissement est de former dans la BD des composés définis, riches en tungstène, rhénium et chrome, comme les phases TCP, P ou σ. Ces composés sont plus stables dans une matrice γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ ou γ-Ni(Pt) que les précipités d'α-W. Nous avons montré que l'étape de chromisation ne permet pas d'enrichir en chrome les précipités de la BD de manière importante. Les phases TCP de la zone d'interdiffusion sont par contre fortement enrichies en chrome. Ainsi, après 1500 h oxydation à 1100°C, seuls les précipités de la zone d'interdiffusion restent stables. La stabilité des précipités de la BD n'est donc pas prolongée. A l'avenir, si l'apport de chrome est mieux maitrisé et permet de former initialement des phases TCP dans la BD, cette méthode peut permettre de créer une BD stable à très long terme (durée supérieure à 1500 h d'oxydation à 1100°C).

Le système avec BD enrichie en chrome présente un comportement en oxydation cyclique dégradé par rapport aux deux systèmes présentés précédemment. La cause principale de cette dégradation est vraisemblablement l'enrichissement très important (160ppm massique) en soufre du système.

Enfin, le développement de ces barrières de diffusion a permis de modifier l'initiation de la zone de réaction secondaire. Avec l'ajout de la BD, cette zone se forme de façon discontinue aux niveaux des corps de dendrite du superalliage. Par contre, l'ajout de la BD ne modifie pas la cinétique de propagation de cette zone, qui semble essentiellement dépendante de la composition du superalliage.
Des observations effectuées sur un alliage simplifié aluminisé, couplées à des analyses chimiques (MET-EDS) locales à l'interface « SRZ / MCNG » ont permis de proposer un mécanisme de propagation de la SRZ. Ce mécanisme concorde avec l'idée que la propagation de cette zone est fortement dépendante de la chimie du superalliage proche de l'interface. Cependant, les flux de diffusion au niveau de l'interface « SRZ / MCNG » devraient être modélisés pour connaître le processus de diffusion limitant la propagation de la SRZ, et ainsi mieux comprendre le mécanisme de propagation de ces zones.
L'ajout de la BD enrichie en chrome permet de stopper la formation de la SRZ. Après oxydation, la formation de cette zone est toujours stoppée. Cependant, une couche riche en phases TCP en forme de plaquettes croit vers l'intérieur du superalliage. Cette zone n'est pas issue d'une recristallisation cellulaire, comme la SRZ. Ainsi, on peut supposer que la formation de ces zones dégrade moins la résistance en fluage et en fatigue du système complet.

Les barrières de diffusion développées dans cette étude sont prometteuses. Elles permettent, avec des procédés d'élaboration relativement simples, de réduire de façon certaine l'interdiffusion, durant les premières centaines d'heures d'oxydation à 1100°C. De plus, la BD enrichie en chrome permet de stopper la formation de la SRZ, pour toutes les durées d'oxydation observées. Cet atout de la BD enrichie en Cr permet de limiter la réduction de la section saine du superalliage, induite par la formation de la SRZ. Ainsi, le système « MCNG / BD enrichie en Cr / β-(Ni,Pt)Al » pourrait être utilisé pour des aubes à paroi mince (environ 1 mm), typiquement dans un système « barrière thermique ».
Cependant, les procédés d'élaboration doivent être optimisés. En particulier, les enrichissements en soufre liés aux étapes de co-dépôt de Ni-W (présence de sulfate de nickel), et de chromisation (présence de soufre dans le cément) devront être limités. L'utilisation de chlorure de nickel dans le bain électrolytique du co-dépôt de Ni-W, et la désulfuration du cément utilisé dans l'étape de chromisation permettront de réduire voire de supprimer l'enrichissement en soufre des systèmes avec BD.

L'utilisation d'un revêtement dopé au zirconium, dont le comportement en oxydation cyclique sur un alliage AM1 est équivalent à celui du système AM1 / β-(Ni,Pt)Al[1], serait une autre alternative pour un système superalliage revêtu avec BD. Cet enrichissement en élément réactif permettrait de limiter l'effet néfaste du soufre en le piégeant en amont de l'interface métal / oxyde.
L'apport de platine, par dépôt électrolytique, avant l'étape d'aluminisation pourrait également être réduit. Comme les barrières de diffusion retardent la diffusion de cet élément vers le superalliage, la phase β des revêtements des systèmes avec BD présente une concentration en platine plus élevée que dans les systèmes sans BD, ce qui entraîne l'augmentation de la température de début de transformation martensitique.

D'un point de vue méthodologique, l'utilisation d'un modèle de simulation de la cinétique d'oxydation cyclique (« p-k_p ») a été combinée à l'évaluation de la perte d'aluminium par intégration de profils EDS réalisés à partir de cartographies spectrales. Cette méthode a permis d'évaluer les importances relatives de l'oxydation et de l'interdiffusion sur l'appauvrissement global du revêtement en Al. Généralement, l'évaluation de la résistance à l'oxydation cyclique des superalliages revêtus est qualitative et comparative. Au contraire, ce travail a permis de quantifier l'efficacité de la BD et de quantifier l'effet négatif de la BD sur la cinétique d'oxydation. Nous avons ainsi les moyens, par exemple, de calculer quel serait la cinétique de perte d'aluminium du revêtement avec BD si sa cinétique d'oxydation était égale à celle d'un système sans BD.
Cependant, les calculs effectués ont permis d'identifier des difficultés dans la méthode. Notamment, les erreurs effectuées lors de l'estimation de la masse d'aluminium perdue par diffusion paraissent relativement importantes, car cette quantité est calculée par différence de deux grandeurs proches (perte globale d'Al dans le revêtement et perte par oxydation). Ces erreurs devraient être quantifiées et des expériences spécifiques effectuées sur des systèmes plus simples pour valider cette approche.
Le modèle « p-k_p-β » a été utilisé, pour la première fois, dans cette thèse. Il permet de quantifier, par le coefficient de transfert β, la résistance intrinsèque d'un système, avec ou sans BD, à la diffusion de l'aluminium vers le superalliage. De même, la précision de ce modèle devrait bénéficier d'un travail approfondi sur la quantification des erreurs évoquées dans le paragraphe précédent. Ce type de modèle extrêmement simple peut être un outil pratique pour qualifier les revêtements, avec simplement trois paramètres pour un type de cycle donné. Ce type d'outil pourrait être utilisé dans toutes les démarches d'études et de développement de systèmes de superalliages revêtus.

[1] P.Y Théry, *Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β-(Ni,Pt)Al ou β-NiAl(Zr)* Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier, Soutenue le 29 octobre 2007

Annexe 1 : Principe du calcul des coefficients de diffusion équivalents

Cette méthode de calcul est issue de travaux effectués à l'ONERA par J.M. Dorvaux et R.Mévrel[1].

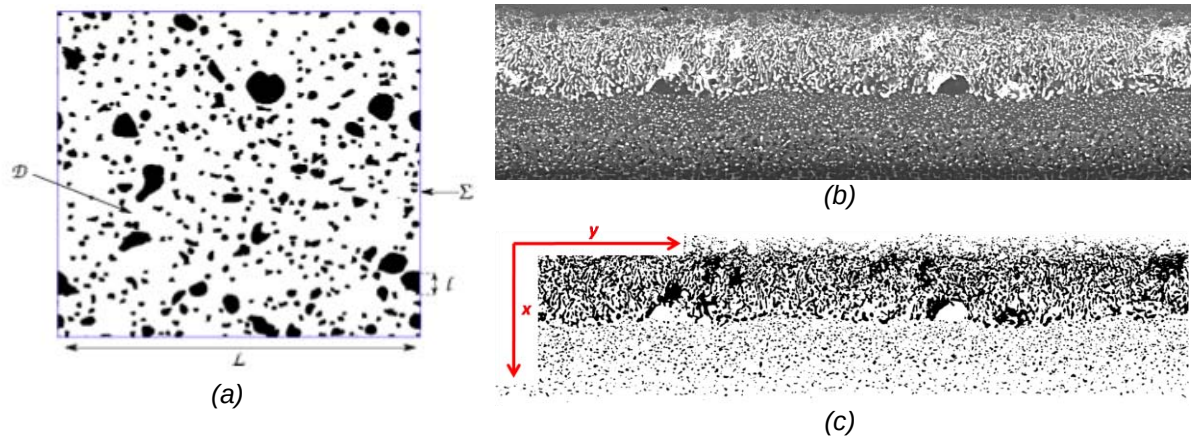
Calcul d'une matrice de diffusivité équivalente $\tilde{D}$ pour un milieu hétérogène D_H.

En l'absence de termes sources, les équations de la conduction (électrique ou thermique), et, par analogie, de la diffusion peuvent être écrites sous la forme générale:

$$Div.(D.\vec{G}_C) = 0 \qquad (1)$$

avec:
- D, la matrice de diffusivité;
- $\vec{G}_C$, le vecteur gradient de concentration chimique;
- $Div.$, l'opérateur divergence.

Le produit $(D.\vec{G}_C)$ est assimilé à un flux de matière $\vec{\Phi}$.



(a) (b) (c)

Figure 1 – (a) Schéma d'un milieu hétérogène D_H bidimensionnel. (b) Micrographie MEB de la BD simple et de la zone d'interdiffusion après élaboration. (c) Image noir et blanc obtenue par seuillage de la micrographie (b)

On considère un domaine D_H hétérogène délimité par la surface Σ, avec $D(x,y)$ donné dans D_H et sur Σ. Pour un milieu hétérogène, $D(x,y)$ est discontinue. Dans notre cas, la fonction D est nulle dans les précipités (partie noire de la figure 1-c), et fixée à une valeur D^* dans la matrice (partie blanche de la figure 1-c).
La discrétisation nécessaire au calcul, dans un tel milieu hétérogène, est réalisée en plaçant un nœud au centre de chaque pixel de l'image représentant la zone de précipitation (figure 1-c). La résolution de cette image est donc un paramètre important de la fiabilité du modèle.

[1] J.-M Dorvaux ; R. Mévrel
Numerical calculation of conductivities and elastic constants of heterogeneous materials
Rapport Technique ONERA, Département Matériaux Métalliques et Procédés, 2005

La concentration chimique $\vec{C}(x,y)$ est calculée en résolvant l'équation (1) à chaque noeud (i.e. chaque pixel) du domaine D_H et en appliquant des conditions aux limites adéquates sur Σ. Les conditions aux limites associées à ce calcul représentent un gradient de concentration à travers la zone de précipitation (i.e. le gradient de concentration entre le revêtement et le superalliage).

$$\frac{\partial \tilde{\tilde{C}}}{\partial x} \neq 0 \text{ et } \frac{\partial \tilde{\tilde{C}}}{\partial y} = 0$$

Le gradient de concentration est donc non nul suivant la profondeur du système (axe x sur la figure 1-c). Le gradient de concentration est, par contre, nul suivant l'axe y (figure 1-c).

Les moyennes sur D_H des flux $\vec{\Phi}(\vec{C})$ et des gradients $\vec{G}_C(\vec{C})$ sont ensuite calculées:

$$\tilde{\tilde{\Phi}}(\vec{C}) = \frac{\int_{D_H} \vec{\Phi}(\vec{C}) dv}{\int_{D_H} dv} \qquad (2)$$

$$\tilde{\tilde{G}}_C(\vec{C}) = \frac{\int_{D_H} \vec{G}_C(\vec{C}) dv}{\int_{D_H} dv} \qquad (3)$$

La matrice, $\tilde{D}$, approximation de la matrice de diffusivité équivalente pour le milieu hétérogène D_H, est alors obtenue par:

$$\tilde{\tilde{\Phi}}(\vec{C}) = \tilde{D}.\tilde{\tilde{G}}_C(\vec{C}) \qquad (4)$$

Conditions à respecter du milieu hétérogène D_H.

L'approximation du calcul de $\tilde{D}$ est correcte si le milieu hétérogène D_H remplit les conditions suivantes:

- D_H doit contenir un grand nombre d'hétérogénéités représentatives,

- ℓ, la dimension caractéristique des hétérogénéités, et L, une dimension caractéristique de D_H, doivent vérifier:

$$\frac{\ell}{L} << 1$$

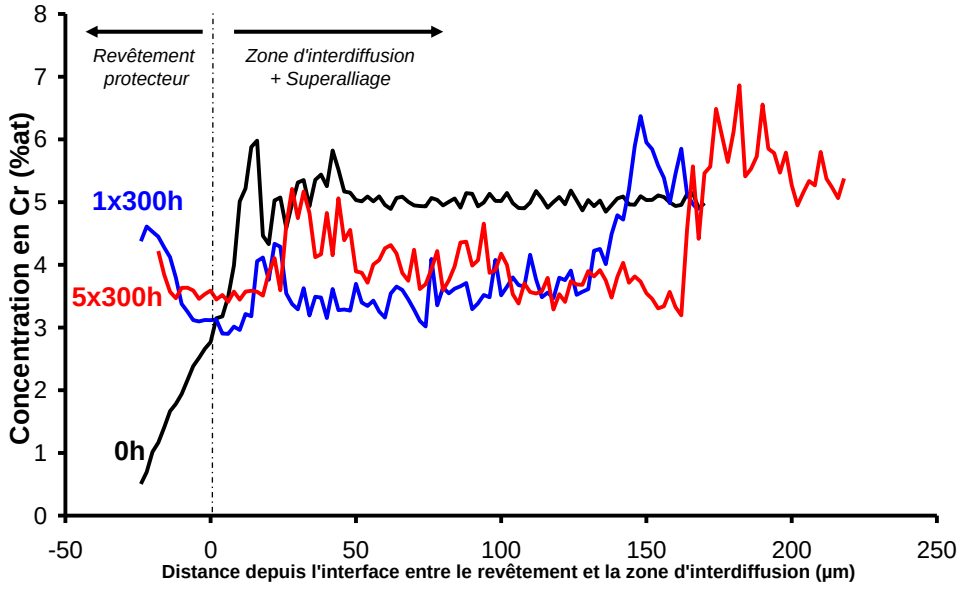
on dit alors que les échelles (microscopique, macroscopique) sont bien séparées,

- les moyennes d'une grandeur prises dans des sections distinctes de D_H sont égales (hypothèse d'ergodicité).

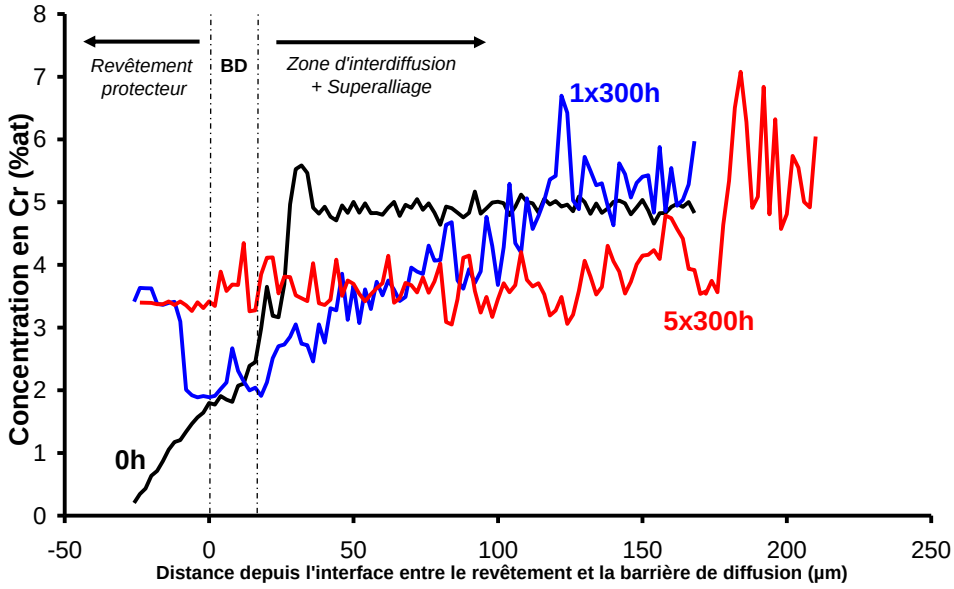
Annexe 2 : Evolution de la concentration chimique en chrome, ruthénium et platine des systèmes sans BD et avec BD simple, en cyclage par cycle de 300 h à 1100°C

L'interdiffusion est réduite, durant les premières centaines d'heures d'oxydation à 1100°C, par l'ajout de la BD simple. Pour illustrer ce phénomène, les évolutions des concentrations chimiques en chrome, ruthénium et platine sont représentées pour les systèmes sans BD et avec BD simple, en cyclage thermique à 1100°C par cycle de 300h.

Concentrations chimiques en chrome

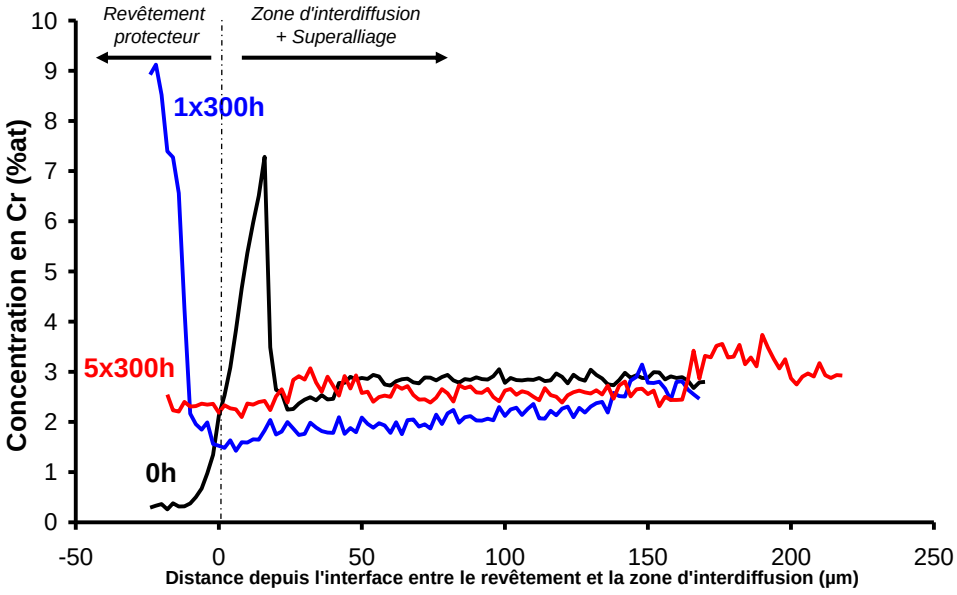


Sans barrière de diffusion

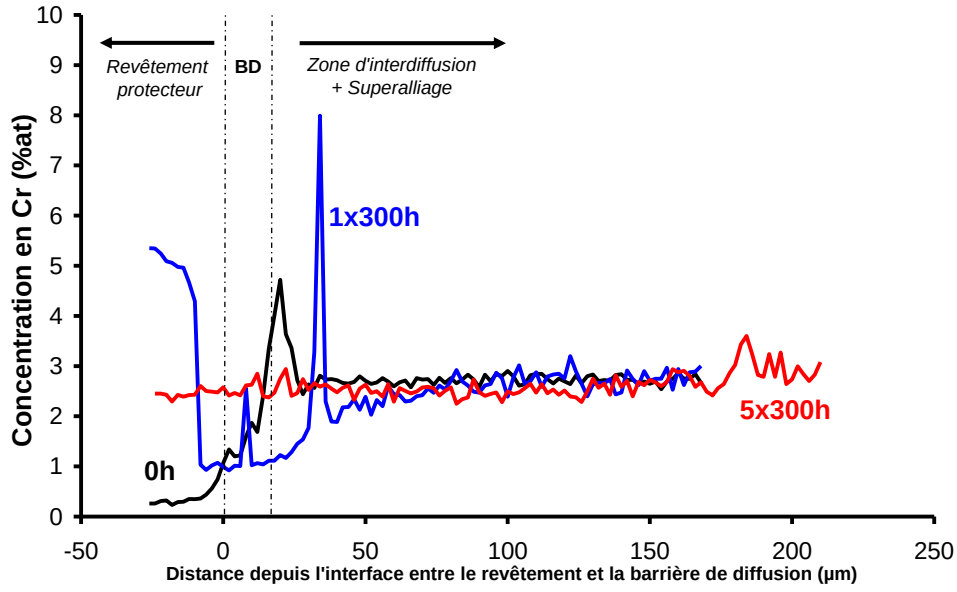


Avec barrière de diffusion

Concentrations chimiques en ruthénium

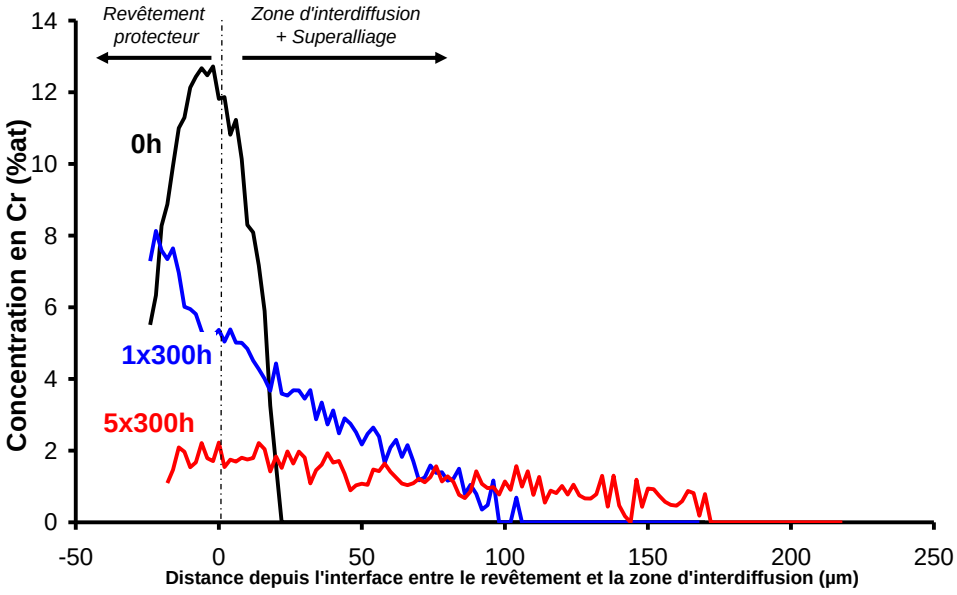


Sans barrière de diffusion

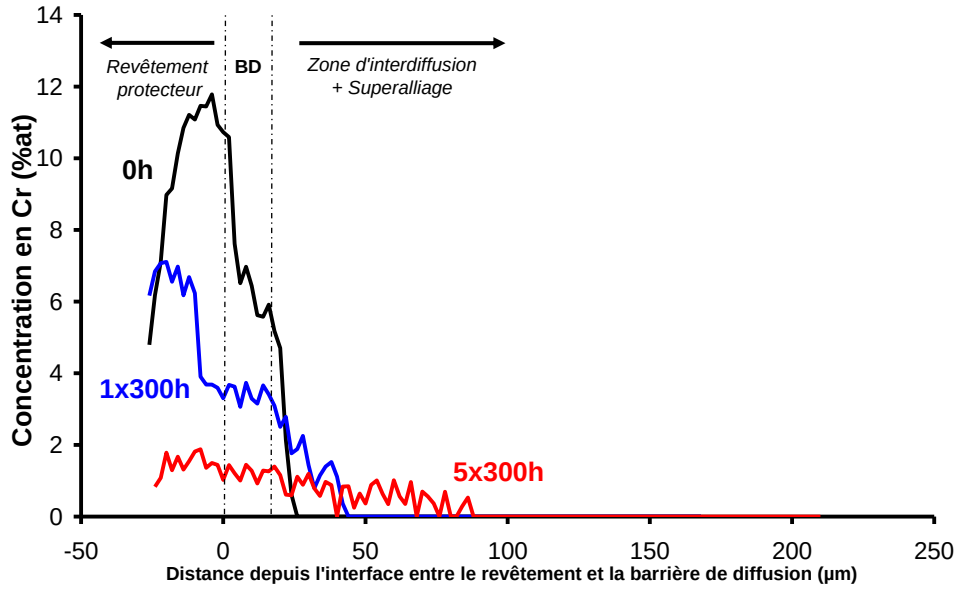


Avec barrière de diffusion

Concentrations chimiques en platine



Sans barrière de diffusion



Avec barrière de diffusion

Communications

Conférences :

JECH 39 (présentation orale)
Développement et étude de l'influence en oxydation isotherme d'une sous-couche de barrière de diffusion entre un superalliage base nickel et son revêtement protecteur
Université Paul Sabatier, Toulouse, les 20 et 21 Mars 2008

High Temperature Corrosion and Protection of Materials (présentation d'un poster)
Development of a Ni-W in-situ diffusion barrier on a fourth generation nickel-base superalloy
Les Embiez, du 18 au 23 Mai 2008

International Conference on Metallurgical Coating and Thin Film (présentation orale)
Ni-W Diffusion Barrier Influence on the Oxidation Behavior of β-(Ni,Pt)Al coated Fourth Generation Ni-Base Superalloy
San Diego, le 28 Avril 2009

Eurocorr Conference (présentation orale)
Cr addition to a Ni-W based diffusion barrier: Effect on interdiffusion between a fourth generation Ni-based superalloy and a (Ni,Pt)Al protective coating
Nice, du 6 au 10 Septembre 2009

Publications :

E. Cavaletti, S. Mercier, D. Boivin, M.-P. Bacos, P. Josso, D. Monceau
Development of a NiW in-situ diffusion barrier on a fourth generation nickel-base superalloy
Materials Science Forum, 595 - 598 (2008) 23-32

E. Cavaletti, S. Naveos, S. Mercier, P. Josso, M.P. Bacos, D. Monceau
Ni–W diffusion barrier: Its influence on the oxidation behaviour of a β-(Ni,Pt)Al Coated fourth generation nickel-base superalloy
Surface & CoatingsTechnology, 204 (2009) 761–765

E. Cavaletti, S. Naveos, S. Mercier, P. Josso, M.-P. Bacos, D. Monceau
Cr addition to a Ni-W based diffusion barrier: effect on interdiffusion between a fourth generation Ni-based superalloy and a (Ni,Pt)Al protective coating
Eurocorr Conference, Nice (2009)

RESUME

Etude et développement de nouveaux revêtements avec barrière de diffusion pour application sur aubes de turbine à gaz en superalliage à base de nickel

A haute température, l'interdiffusion entre un superalliage et son revêtement protecteur (β-NiAl ou β-NiPtAl) dégrade à la fois la protection contre l'oxydation, par modification de la composition chimique du revêtement, et la microstructure du superalliage (3ième et 4ième générations) par formation de Zones de Réaction Secondaires (SRZ). Le but de cette étude a donc été (1) de développer des barrières de diffusion (BD) constituées d'une dense précipitation de phases α-W après traitement sous vide (BD simple) ou chromisation en phase vapeur (BD enrichie en chrome) (2) de mettre au point une méthode pour en étudier l'efficacité. Des mesures de concentration chimique (à partir de cartographies spectrales EDS), couplées à des ajustements des comportements en oxydation cyclique en utilisant le modèle « p-k_p », et le développement d'un modèle « p-k_p-β » ont permis de montrer l'efficacité de la BD selon sa composition et la durée de vieillissement. Pour des longues durées de vieillissement, l'efficacité de la BD se réduit par la dissolution des précipités d'α-W dans les phases γ' et γ formées à cause de la dégradation des propriétés protectrices du revêtement β– NiPtAl (augmentation de l'écaillage de l'oxyde formé et de la cinétique d'oxydation). Plusieurs causes probables de cette dégradation ont pu être déterminées, soit dues aux procédés (pollution au soufre) soit liées à la mise en place de la BD : augmentation de la transformation martensitique, enrichissement en tungstène et présence de précipités d'alpha chrome. Enfin, il a été montré que si l'initiation des SRZ est modifiée par l'ajout de la BD, leur cinétique de propagation ne l'est pas et est essentiellement dépendante de la composition de l'alliage. Un modèle de propagation des SRZ décrivant les évolutions chimiques locales de part et d'autres de l'interface « SRZ / superalliage » a été proposé. L'ajout de chrome à la BD permet d'inhiber la formation des SRZ, une couche riche en phases TCP remplace alors la SRZ.

Mots clés : *superalliage, revêtement protecteur, oxydation à haute température, interdiffusion, zone de réaction secondaire*

ABSTRACT

Study and development of new coatings including a diffusion barrier for application on nickel based superalloys gas turbine blades

At high temperature, interdiffusion between a superalloy and its protective coating (β-NiAl or β-NiPtAl) degrades the oxidation protection by modifying the chemical composition of the coating. It also degrades the 3rd et 4th generation superalloy microstructure due to the formation of Secondary Reaction Zones (SRZ). As a consequence, the aim of this study was (1) to develop diffusion barriers (DB) composed of a dense precipitation of α-W phases after a thermal treatment under vacuum (simple DB) or a vapour phase chromisation (Cr enriched DB), (2) to develop a method for quantifying the DB efficiency. Chemical concentration measurements (with EDS spectral maps) coupled with the « p-k_p » modelling of the cyclic oxidation kinetics, and the development of the model « p-k_p-β » have permitted to study DB efficiency as a function of its composition and its high temperature ageing. For long ageing duration, the efficiency of the DB is reduced. Indeed, it is shown that the DB degrades the protection character of the β-NiPtAl by increasing the oxide scale spallation and of its growth kinetic. This, in turns, accelerates the β to γ' and γ phases transformation and then increases the α-W precipitates dissolution. Some likely causes of this degradation have been determined, either due to the process (sulphur pollution) or intrinsic of the DB addition (increase of the martensitic transformation, enrichment in tungsten and α-Cr formation in the coating). Finally, it has been proved that DB addition modifies the SRZ initiation but not their propagation kinetic, which only depends on the superalloy local composition. A SRZ propagation model which describes local chemical evolutions on both sides of the « SRZ / superalloy » interface was proposed. The addition of chromium to the DB permits to inhibit the SRZ formation. In this case, a layer rich in TCP platelets replaces the SRZ.

Key words: *superalloy, protective coating, high temperature oxidation, interdiffusion, secondary reaction zone, thermal barrier coatings*