

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

Mme PAULINE AUDIGIÉ

le lundi 22 juin 2015

Titre :

MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION ET DU COMPORTEMENT EN OXYDATION CYCLIQUE DE SUPERALLIAGES MONOCRISTALLINS A BASE DE NICKEL REVETUS D'UNE SOUS-COUCHE GAMMA-GAMMA' RICHE EN PLATINE. EXTENSION AUX SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. DANIEL MONCEAU

MME AURELIE ROUAIX

Rapporteurs :

M. DOMINIQUE MANGELINCK, UNIVERSITES D'AIX-MARSEILLE ET DE TOULON

M. MICHEL VILASI, UNIVERSITE NANCY 1

Membre(s) du jury :

M. BRIAN M. GLEESON, UNIVERSITY OF PITTSBURGH, Président

M. DANIEL MONCEAU, INP TOULOUSE, Membre

M. JEAN-PHILIPPE MONCHOUX, CEMES TOULOUSE, Membre

Mme ALINA AGUERO, INTA, Membre

Mme AURELIE ROUAIX, INP TOULOUSE, Membre

Mme CLARA DESGRANGES, CEA SACLAY, Membre

Remerciements

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

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à Brian Gleeson, Professeur à l'Université de Pittsburgh (Etats-Unis) pour avoir accepté de se déplacer de si loin pour participer et présider ce jury. *It was a great honor to exchange with you during the defence, thanks a lot for coming and accepting to be president of my thesis jury.*

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Dominique Mangelinck, Directeur de recherche à l'IM2NP (Marseille) et à Michel Vilasi, Professeur à l'Institut Jean Lamour (Nancy) pour avoir pris du temps pour lire ce manuscrit afin de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie Alina Aguero, Directrice de recherche à l'INTA (Madrid, Espagne), Clara Desgranges, Ingénieur-Docteur au CEA-Saclay, Jean-Philippe Monchoux, Chargé de recherche CNRS au CEMES et André Malié, Ingénieur SNECMA pour avoir accepté de participer à ce jury.

Ce travail de thèse a été encadré au CIRIMAT par Aurélie Rouaix, Maître de conférences à l'ENSIACET et Daniel Monceau, Directeur de recherche CNRS au CIRIMAT. Je leur adresse mes plus vifs et sincères remerciements pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour le suivi de ce travail. Aurélie, merci pour ta disponibilité, tes conseils précieux, ta rigueur et pour toutes les discussions « oxydation » que nous avons pues avoir. Je suis très fière d'avoir été ta première thésarde ! Une profonde reconnaissance à toi aussi, Daniel, pour m'avoir fait partager tes inépuisables connaissances en oxydation, interdiffusion et modélisation (c'était pas gagné … !). Merci pour ton écoute, tes encouragements prodigués à n'importe quelle heure de la journée, pour la proposition de séjour de recherche au NIMS qui restera une des plus belles expériences de ma vie. Merci à vous deux pour tous les moments passés en votre compagnie. Sans vous, ce travail et ces années de thèse n'auraient pas été les mêmes, cela restera à jamais gravé dans ma mémoire !

Cela m'amène à écrire quelques lignes sur mes encadrants industriels, ô combien, nombreux ! Merci à Sarah Hamadi et André Malié, pour avoir initié ce projet très industriel et m'avoir fait confiance dès le début, malgré quelques lourdeurs administratives. Merci pour votre accueil sur les sites SNECMA et pour le temps que vous m'avez accordé à parler sciences. Merci également à Pascal et Mickaël qui ont pris le relais, toujours « coachés » par André et merci à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au sein de la société et du groupe SAFRAN pendant ces trois années.

Je tiens ensuite à exprimer une immense gratitude envers Dr. Hideyuki Murakami, du NIMS (Japon) pour m'avoir accueillie pendant 2 mois au sein de son équipe « Surface and Kinetics Group » et pour m'avoir fait partager ses nombreuses connaissances en interdiffusion et plus particulièrement sur les revêtements d'iridium. J'exprime également toute ma gratitude aux personnes rencontrées au NIMS pour leur agréable accueil et pour leur aide à tous moments, notamment lorsque les logiciels ou procédures n'étaient pas disponibles en anglais : Kazuya Shimoda, Kazuki Kasai, Hiromichi Murakami, Masahide Yamashina, Taisuke Kimura, Che-Wei Tsai, Keiko Sugimoto et Tomoko Takee.

Un merci tout particulier à Clara, qui en plus d'avoir accepté de faire partie de ce jury, a été d'un immense soutien pour la modélisation. Je lui témoigne par ces mots toute mon amitié : merci pour ton implication, ton aide et ta joie de vivre partagée à chacune de nos rencontres.

La partie expérimentale de ce travail n'aurait pas pu être réalisée sans les compétences techniques de nombreuses personnes. Merci à Alexandre Freulon pour ses conseils en métallo, à Yannick Thebault et Djar Oquab pour le MEB, à Cédric Charvillat pour les analyses DRX, à Olivier Marsan pour les analyses Raman, à Marie-Christine pour la scie à fil, à Gilles pour son aide à l'atelier, à Geoffroy Chevallier pour les élaborations SPS, à Philippe de Parseval et Sophie Gouy pour les analyses microsonde, à Claudie Josse pour les analyses FIB et EBSD, à Christophe Tenailleau et Benjamin Duployer pour les essais de tomographie, à Benoit Malard pour les essais de tomographie à l'ESRF et à Ronan Mainguy pour son aide précieuse, tant au GBOC que pour les petits tracas ! Enfin, un grand merci à Carole pour toutes les caractérisations réalisées en oxydation, soutien ô combien indispensable pendant les derniers mois de thèse !

Je remercie nos « mamans » du CIRIMAT, Jany, Aline, Katia D., Katia R. et Dominique B. pour leur disponibilité, leur écoute et leur bonne humeur.

Je n'oublie pas non plus tous les permanents de l'équipe MEMO, qui, chacun à leur manière, ont su marquer à jamais ces moments passés au laboratoire. Merci à eux de m'avoir donné goût à la recherche. Un merci particulier à Dominique pour son dynamisme inépuisable et pour m'avoir poussée à m'endurcir, à Julitte pour toutes nos discussions tant professionnelles que personnelles (merci au passage de m'avoir informée qu'une thèse était proposée au CIRIMAT !) et à Benoit pour ce projet très enrichissant de vulgarisation scientifique.

Vient maintenant le moment de remercier les jeunes ! Je tiens à remercier plus particulièrement les anciens thésards qui m'ont rapidement intégrée au sein de l'équipe et qui, pour la plupart sont passés du simple statut de « collègue » à « amis fidèles » : Vincent, Adrien, Martin, Damien, Jon et Emilie. Je remercie aussi Mathieu et Serge, « mes grands frères des γ-γ' » qui ont toujours répondu présents dès que j'avais besoin d'aide. Je remercie mes collègues de bureau pour les bons moments : Thomas, Christophe, Martin (à nouveau !), Jean, Mathilde et le petit dernier Loïc. Un merci tout particulier à Sheyla pour son bonne humeur contagieuse et son aide précieuse pour le futur madrilène. Merci également à l'ensemble des stagiaires/thésards/post-docs que j'ai côtoyés pendant ces années au CIRIMAT : Franck, Aurélien, André, Guilhaume, Florian, Koenraad et tous les autres ! Enfin, merci aux petits derniers, Charlotte, Elodie, Jacques et Loïc qui instaurent un nouveau vent de fraîcheur au labo ! Merci également aux collègues « Surf » pour leur sourire à tout moment.

Je remercie aussi tous mes amis qui, à un moment ou un autre, ont partagé avec moi ces moments de thèse : les Bagnacois, les Figeacois, les Toulousains et les Airbusiens !

Enfin, on garde toujours le meilleur pour la fin ! Je remercie très chaleureusement ma famille qui m'a toujours soutenue et poussée à faire ce que je désirais. Je souhaite tout particulièrement consacrer ces dernières lignes à la seule personne qui m'a épaulée et a supporté ce travail 7j/j, 24h/24 sans JAMAIS rechigner, la seule personne qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui, SEB !

Table des Matières

INTRODUCTION……..……1

Chapitre I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

A. LE SYSTEME BARRIERE THERMIQUE 9

A.1. LES SUPERALLIAGES A BASE DE NICKEL 9
A.2. LES SOUS-COUCHES D'ADHERENCE 10
A.3. LE TGO 17
A.4. LA BARRIERE THERMIQUE 19

B. INTERDIFFUSION ENTRE LE REVETEMENT ET LE SUPERALLIAGE 20

B.1. THEORIE DE LA DIFFUSION – APPLICATION AU SYSTEME Ni-Al-Pt 20
B.2. INTERDIFFUSION REVETEMENT/SUSBTRAT 35

C. COMPORTEMENT EN OXYDATION DES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 44

C.1. NATURE DES OXYDES FORMES 44
C.2. EFFET DU SUBSTRAT 46
C.3. EFFET DU PLATINE 48
C.4. EFFET DES ELEMENTS REACTIFS 48
C.5. CAVITES INTERFACIALES LIEES A L'OXYDATION 49

D. MECANISMES DE DEGRADATION DES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 50

D.1. CONTRAINTES MECANIQUES 51
D.2. EFFET DU SOUFRE 51
D.3. RUMPLING 52

E. COMPARAISON ENTRE LES REVETEMENTS γ-γ' RICHES EN PLATINE, LES REVETEMENTS β-(NI,PT)AL ET LES MCrAlYs MODIFIES PLATINE 54

E.1. ELABORATION ET MICROSTRUCTURE 54
E.2. COMPORTEMENT EN INTERDIFFUSION, OXYDATION ET CORROSION A HAUTE TEMPERATURE 55

F. MODELISATION MATHEMATIQUE ET NUMERIQUE DE L'OXYDATION ET DE L'INTERDIFFUSION 57

F.1. MODELISATION DES CINETIQUES D'OXYDATION 57
F.2. MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION 60
F.3. MODELISATION DE L'OXYDATION ET DE L'INTERDIFFUSION 62

Chapitre II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A. MATERIAUX 77

A.1. MATERIAUX POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT EN OXYDATION CYCLIQUE 77
A.2. MATERIAUX POUR ETUDIER L'INTERDIFFUSION 78

B. ESSAIS A HAUTE TEMPERATURE 80

B.1. CYCLAGE THERMIQUE 81

B.2. ESSAIS D'INTERDIFFUSION DE COURTE DUREE 82
C. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES MATERIAUX 83
C.1. ANALYSE STRUCTURALE 83
C.2. CARACTERISATION DE L'ETAT DE SURFACE 86
C.3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET ANALYSES CHIMIQUES 86
C.4. CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DE LA POROSITE 89
D. SYNTHESE 91

Chapitre III : COMPORTEMENT EN OXYDATION CYCLIQUE A HAUTE TEMPERATURE DES REVETEMENTS Γ-Γ' RICHES EN PLATINE

A. SYSTEMES NON REVETUS DE BARRIERE THERMIQUE 95
A.1. CARACTERISATION DES SYSTEMES APRES ELABORATION 95
A.2. CINETIQUES D'OXYDATION CYCLIQUE DES REVETEMENTS γ-γ' RICHES EN PLATINE 103
A.3. QUANTIFICATION DES CINETIQUES D'OXYDATION CYCLIQUE A L'AIDE DU MODELE p-k_P 107
A.4. NATURE ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDE 112
A.5. EVOLUTION CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DU REVETEMENT 116
A.6. COMPARAISON DES REVETEMENTS γ-γ' RICHES EN PLATINE ET DE L'AM1 NON REVETU 127
A.7. DISCUSSION 131
B. SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE COMPLETS 138
B.1. CARACTERISATION DES SYSTEMES APRES ELABORATION 138
B.2. ECAILLAGE DES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 142
B.3. CARACTERISATION DES SYSTEMES EN FIN DE VIE 146
B.4. DISCUSSION : EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SOUS-COUCHES γ-γ' RICHES EN PLATINE SUR LEUR RESISTANCE AU CYCLAGE THERMIQUE 147
C. SYNTHESE 151

Chapitre IV : ETUDE DE L'INTERDIFFUSION ENTRE UN REVETEMENT DE PLATINE EET UN SUBSTRAT MODELE A 1100°C

A. INTERDIFFUSION DANS LES SYSTEMES TERNAIRES DE TYPE Ni-Al-Pt 157
A.1. CHOIX DU MATERIAU MODELE 157
A.2. INTERDIFFUSION ENTRE UN REVETEMENT DE PLATINE ELECTROLYTIQUE ET L'ALLIAGE Ni13Al 158
A.3. INTERDIFFUSION ENTRE UNE FEUILLE METALLIQUE DE PLATINE ET L'ALLIAGE Ni13Al 161
A.4. MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION Ni13Al/Pt 163
A.5. DISCUSSION 167
B. EFFET DU CHROME SUR L'INTERDIFFUSION. ETUDE DU SYSTEME QUATERNAIRE NiAlCrPt 172
B.1. CHOIX DU MATERIAU MODELE 172
B.2. INTERDIFFUSION ENTRE UN DEPOT DE PLATINE ELECTROLYTIQUE ET L'ALLIAGE Ni11Al10Cr 173
B.3. INTERDIFFUSION ENTRE UNE FEUILLE METALLIQUE DE PLATINE ET L'ALLIAGE Ni11Al10Cr 176
B.4. MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION Ni11Al10Cr/Pt 179
B.5. COMPARAISON ET DISCUSSION DES CINETIQUES DE DIFFUSION 186

C. EFFET DE L'AJOUT D'IRIDIUM 193
C.1. SYSTEMES ETUDIES 193
C.2. EFFET DE L'IRIDIUM SUR LA DIFFUSION ET LA FORMATION DES PORES 194
D. VERS UNE MEILLEURE COMPREHENSION DE L'INTERDIFFUSION DANS LES SYSTEMES INDUSTRIELS 199
D.1. SYSTEMES ETUDIES 199
D.2. EFFET DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR L'INTERDIFFUSION AVEC LE PLATINE : AM1, CMSX-4 ET RENE N5 199
E. SYNTHESE 204

Chapitre V : PREVISION DE LA FORMATION DES PORES A L'INTERFACE ZONE D'INTERDIFFUSION/SUBSTRAT

A. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : LA POROSITE DANS LES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 211
A.1. LA POROSITE DANS LE SUPERALLIAGE 211
A.2. LA POROSITE LIEE AUX PROCEDES D'ELABORATION DE LA SOUS-COUCHE 212
A.3. LA POROSITE INTERFACIALE TGO/SUBSTRAT OU TGO/SOUS-COUCHE 212
A.4. LA POROSITE A L'INTERFACE SOUS-COUCHE/SUBSTRAT 213
A.5. CAUSES POSSIBLES DE CETTE GERMINATION ET CROISSANCE DES PORES 216
B. ANALYSE STATISTIQUE DES PORES 218
C. PRECISIONS SUR L'ORIGINE DE LA FORMATION DES PORES 221
D. PREVISION DE LA FORMATION DES PORES 226
D.1. PRINCIPE DE CALCUL 226
D.2. VALIDATION DU MODELE 229
D.3. SIMULATIONS NUMERIQUES 231
E. POUR ALLER PLUS LOIN : PERSPECTIVES DE MODELISATION 237
F. SYNTHESE 238

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 243

ANNEXE 1 : Comportement en oxydation cyclique d'un système AM1 revêtu γ-γ' riche en platine présentant un défaut d'élaboration 249

ANNEXE 2 : Stabilité des carbures, sulfures et nitrures 252

ANNEXE 3 : Evolution au cours du cyclage de la proportion surfacique de pores et du rayon moyen des pores pour chaque composition cible de revêtements γ-γ' riches en platine 254

LISTE DES TRAVAUX 255

Figures

Figure 1 : Ecorché du moteur Leap-1A (SNECMA-GE) du futur A320 Neo, avec une photographie d'une aube de la turbine haute pression (~10 cm de long) et une image MEB d'un système barrière thermique [1]1

Figure I-1 : Microstructure γ-γ' du superalliage monocristallin de première génération AM1 [5] 9
Figure I-2 : Diagramme binaire Ni-Al [25] 12
Figure I-3 : Diagrammes ternaires Ni-Pt-Al à 1100°C, a. mesuré par Gleeson *et al.* et cité dans [26], b. calculé par Lu *et al.* [27] et c. mesuré par Grushko *et al.* [28] 14
Figure I-4 : Image MEB (mode SE) de la microstructure d'un revêtement γ-γ' riche en platine sur du René N5 [43]. Le revêtement a été obtenu à partir d'un dépôt électrolytique de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion à 1175°C sous vide. 15
Figure I-5 : Coupes transverses de deux revêtements NiCoCrAlYTa modifiés platine présentant de la martensite en surface. a) Tribomet, b) Plasma. 17
Figure I-6 : Diagramme d'Arrhénius log k_p=f(1/T) pour l'oxydation de β-NiAl [63] 17
Figure I-7 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation à haute température de β-NiAl [64] 18
Figure I-8 : Modèle de cycle à 6 sauts [96] 24
Figure I-9 : Evolution des paramètres de maille a et c, du ratio c/a et du volume de la maille pour deux compositions d'alliage de phase α (at.%) : Ni30Al42Pt et Ni30Al35Pt [23] 27
Figure I-10 : Coefficients de diffusion du nickel, aluminium et platine dans les phases γ'-Ni_3Al d'après Shi *et al.* [107], Yamane *et al.* [122], Minamino *et al.* [117], Cserhati *et al.* [123], Frank *et al.* [124] 30
Figure I-11 : Coefficients de diffusion du nickel, aluminium et platine dans γ-Ni d'après Bakker [106], Minamino *et al.* [117], Swalin et Martin [116], Gust *et al.* [118], Maier *et al.* [119] 31
Figure I-12 : Coefficients de diffusion du chrome dans γ-Ni pur [127] et coefficients de diffusion du traceur chrome dans γ'-Ni_3Al [128] 32
Figure I-13 : Tracé d'un chemin de diffusion entre deux compositions A et B [91] 34
Figure I-14 : a. Section isotherme d'un diagramme ternaire ; b. Chemin de diffusion virtuel ABCD [85], d'après Kirkaldy et Fedak (1962) 34
Figure I-15 : Diagramme ternaire Ni-Al-Ir [160] calculé par Thermocalc à 1100°C à partir de la base de données établie par Abe *et al.* [164] 37
Figure I-16 : Interdiffusion A/B, avec l'hypothèse $D_A > D_B$ en tout point [85] 41
Figure I-17 : Carte d'oxydation d'alliages binaires Ni-Al [207] 45
Figure I-18 : Classification des mécanismes de dégradation des systèmes barrière thermique, d'après Evans *et al.* [263] 50
Figure I-19 : Accommodation des contraintes de compression dans la couche d'oxyde d'après Birks *et al.* [271] 51
Figure I-20 : Ondulations de surface sur a. un revêtement β-(Ni,Pt)Al pauvre en aluminium et b. un revêtement β-(Ni,Pt)Al standard [280] déposé sur SCB après 6 cycles de 300 h à 1050°C 53
Figure I-21 : Rugosité en fonction du nombre de cycles à 1100°C [54] 55
Figure I-22 : Carte de performance p-k_p de superalliages à base de nickel après essai d'oxydation cyclique à des températures comprises entre 1066 et 1200°C [304] 60
Figure I-23 : Représentation des précipités à l'interface superalliage / revêtement et de la récession du revêtement sur le maillage utilisé pour la simulation 2D en éléments finis [312] 62

Figure II-1 : Microstructures de référence des trois sous-couches étudiées en oxydation cyclique à 1100°C (images MEB, mode BSE) 78
Figure II-2 : Microstructure de référence d'un système barrière thermique de type AM1/γ-γ' Pt+Al/BT EBPVD (image MEB, mode BSE) 78
Figure II-3 : Profil de température et de pression d'un cycle SPS pour la réalisation du couple alliage modèle/feuille de platine 80
Figure II-4 : a. Image d'une éprouvette cylindrique pour la détermination de la cinétique d'oxydation cyclique, b. Image d'une pastille pour la détermination de la durée de vie des systèmes barrière thermique en cyclage thermique 81
Figure II-5 : Dispositif de cyclage thermique à 1100°C et cycle de température correspondant 82
Figure II-6 : Dispositif utilisé pour les essais d'interdiffusion de courte durée 83
Figure II-7 : a. Porte-échantillon utilisé pour les analyses de diffraction des rayons X des échantillons cylindriques AM1/γ-γ' riches en platine, b. Cycle temps-température réalisé lors des analyses DRX in-situ à haute température du système Ni13Al/Pt 84
Figure II-8 : Schémas des zones analysées en MEB selon la géométrie de l'échantillon : 87
Figure II-9 : Simulations Monte-Carlo (logiciel CASINO) de la pénétration des électrons secondaires (bleus) et rétrodiffusés (rouge) à travers 500 nm de phase a. α-NiPtAl, b. γ'-Ni_3Al riche en platine et c. γ-Ni(Al,Pt) déposée sur le substrat modèle Ni13Al (at.%) 88
Figure II-10 : Schéma de principe de la tomographie à rayons X Synchrotron [8] 90

Figure III-1 : Microstructure du superalliage monocristallin AM1 dopé en hafnium après attaque positive avec une solution de $CuSO_4$ à 0,5% 96
Figure III-2 : Images MEB du revêtement γ-γ' Pt seul de référence après 1 cycle à 1100°C : a. surface inclinée (mode SE), b. coupe transverse (mode BSE) 97
Figure III-3 : Images MEB en coupe transverse des revêtements γ-γ' Pt+Al à l'état de référence après 1 cycle à 1100°C : a. référence 5/2 (échantillon 5,5/1,4) ; b. référence 5/5 (échantillon 5,6/2,6) (mode BSE) 98
Figure III-4 : Images MEB en coupe transverse du revêtement γ-γ' Pt+Al de référence issu de la deuxième série d'élaboration, après 1 cycle à 1100°C : référence 7/5 (échantillon 6,9/4,3). La figure b. est un agrandissement de la figure a. (mode BSE) 99
Figure III-5 : Image MEB en coupe transverse du revêtement β-(Ni,Pt)Al de référence après 1 cycle à 1100°C (mode BSE) 100
Figure III-6 : Carte Pt-Al de tous les systèmes revêtus avec et sans barrière thermique étudiés en oxydation cyclique à 1100°C 102
Figure III-7 : Variation de masse de tous les systèmes nus et revêtus au cours du cyclage thermique à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé 104
Figure III-8 : Variation de masse de tous les systèmes nus et revêtus jusqu'à 500 cycles à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé 105
Figure III-9 : Variation de masse des systèmes nus et revêtus jusqu'à a. 2000 cycles et b. 5000 cycles à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé 106
Figure III-10 : Exemple d'ajustement par le modèle « p-k_p » de la courbe de variation de masse en fonction du nombre de cycles de l'échantillon 5,5/1,3 après 10000 cycles à 1100°C. Deux couples de valeurs p-k_p sont utilisés 107
Figure III-11 : Carte de performance « p-k_p » de tous les systèmes étudiés après 1000 cycles à 1100°C (S2 = 2ème série de revêtements γ-γ' Pt+Al) 108
Figure III-12 : Comparaison des performances en oxydation cyclique après 1000 cycles à 1100°C entre les systèmes étudiés au laboratoire et les alliages modèles de type Ni-Al avec ou sans platine et hafnium [4, 8] 110
Figure III-13 : Carte de performance « p-k_p » de tous les systèmes étudiés après 3000 cycles à 1100°C .. 110
Figure III-14 : Carte de performance « p-k_p » des revêtements γ-γ' Pt+Al après 10000 cycles à 1100°C . 111

Figure III-15 : Diagramme de diffraction d'un système γ-γ' Pt seul après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 5,4/0) 113
Figure III-16 : Proportions d'oxydes des systèmes γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al après 3000 cycles à 1100°C..... 113
Figure III-17 : Evolution au cours du temps de la couche d'oxyde sur un système γ-γ' Pt+Al (5,2 / 2,7).. 113
Figure III-18 : Images MEB de la surface inclinée de la couche d'oxyde après 3000 cycles à 1100°C des systèmes a. γ-γ' Pt seul, b. γ-γ' Pt+Al (7/5), c. β-(Ni,Pt)Al (mode SE) 114
Figure III-19 : Images MEB de la surface inclinée de la couche d'oxyde après 5500 cycles à 1100°C des systèmes a. AM1 non revêtu, b. γ-γ' Pt+Al (PA5,6/2,1) (mode SE)..... 115
Figure III-20 : Valeurs expérimentales et estimées à partir du modèle p-k_p de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'un système γ-γ' Pt+Al après 3000 cycles (échantillon 6,9/5,0), 5500 cycles (échantillon 5,6/2,1) et 10000 cycles (échantillon 5,2/2,7) à 1100°C 116
Figure III-21 : Images MEB des systèmes γ-γ' Pt seul, échantillon 5,4/0 (a, d, g), γ-γ' Pt+Al 7/5, échantillon 6,9/5,0 (b, e, h) et β-(Ni,Pt)Al, échantillon 5,1/22,3 (c, f) après 3000 cycles de 1h à 1100°C (mode BSE)118
Figure III-22 : Observations à la loupe binoculaire des pores présents dans le système γ-γ' Pt+Al (7/5) après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 6,9/5,0). Les pores apparaissent en blanc et la matière en noir 120
Figure III-23 : Images MEB de l'orientation des radeaux dans a. une zone sans pore et b. une zone avec pores du système γ-γ' Pt+Al (7/5) après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 6,9/5,0, mode BSE)..... 120
Figure III-24 : Comparaison des teneurs en aluminium, platine et chrome après 3000 cycles à 1100°C pour les systèmes γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al (respectivement, échantillons 5,4/0 ; 6,9/5,0 et 5,1/22,3) 122
Figure III-25 : Comparaison des épaisseurs de chaque zone du revêtement après 3000 cycles à 1100°C pour les systèmes, a. γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et b. β-(Ni,Pt)Al (respectivement, échantillons 5,4/0 ; 6,9/5,0 et 5,1/22,3) 122
Figure III-26 : Microstructures des revêtements γ-γ' Pt+Al après a. 5500 cycles et b. 10000 cycles à 1100°C, avec respectivement les échantillons 5,6/2,1 et 5,2/2,7..... 123
Figure III-27 : Evolution au cours du temps de l'épaisseur de chaque zone du revêtement γ-γ' Pt+Al (échantillons 5,6/2,6 ; 5,6/2,1 et 5,2/2,7 après respectivement 1, 5500 et 10000 cycles à 1100°C) . 124
Figure III-28 : Evolution au cours du temps de la concentration en aluminium, platine et chrome dans chaque zone du revêtement γ-γ' Pt+Al (échantillons 5,6/2,6 ; 5,6/2,1 et 5,2/2,7 après respectivement 1, 5500 et 10000 cycles à 1100°C)..... 125
Figure III-29 : Comparaison des microstructures des échantillons 5,5/1,3 et 5,2/2,7 après 10000 cycles à 1100°C (images MEB, mode BSE)..... 125
Figure III-30 : Microstructure du revêtement γ-γ' Pt+Al en fin de vie après 12810 cycles à 1100°C (échantillon 5,5/2,2, images MEB, mode BSE) 127
Figure III-31 : Image MEB du superalliage AM1 non revêtu après 5500 cycles à 1100°C (échantillon A2, mode BSE) 128
Figure III-32 : Comparaison des épaisseurs de chaque zone entre l'AM1 non revêtu (A2) et le système γ-γ' Pt+Al (5,6/2,1) après 5500 cycles à 1100°C 129
Figure III-33 : Couche d'oxyde formée sur l'AM1 non revêtu après 5500 cycles à 1100°C (échantillon A2, images MEB, mode BSE). La figure b. est un zoom de la figure a..... 129
Figure III-34 : Modélisation p-k_p de la cinétique d'oxydation cyclique de l'AM1 non revêtu après a. 5500 cycles (échantillon A2) et b. 6000 cycles (échantillon A3) à 1100°C..... 130
Figure III-35 : Evolution de la concentration en aluminium sous le TGO et de l'épaisseur de la zone γ-γ' restante au cours du cyclage à 1100°C pour les systèmes γ-γ' Pt+Al 131
Figure III-36 : Evolution de la rugosité de surface R_a au cours du temps des revêtements γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al (S1 et S2) et β-(Ni,Pt)Al 132
Figure III-37 : 1. Gain de masse après aluminisation et 2. Consommation en aluminium des revêtements γ-γ' Pt+Al (S1) au cours du cyclage à 1100°C, calculée à partir du modèle p-k_p 134

Figure III-38 : Variation de masse des superalliages à base de nickel non revêtus au cours du cyclage thermique à 1100°C sous air du laboratoire [25, 26]..... 135
Figure III-39 : Carte de performance « p-k_p » des superalliages à base de nickel après 500 cycles à 1100°C sous air du laboratoire 136
Figure III-40 : Images MEB des microstructures des systèmes barrière thermique en fonction de la composition cible de la sous-couche γ-γ' Pt+Al (mode BSE)..... 139
Figure III-41 : Images MEB des microstructures de référence des systèmes barrière thermique avec une sous-couche a. γ-γ' Pt seul (échantillon 4,8/0), b. γ-γ' Pt+Al (5/5 série 2, échantillon 5,0/7,0) et c. β-(Ni,Pt)Al (échantillon 6,7/22) (mode BSE)..... 140
Figure III-42 : Evolution de l'écaillage de la barrière thermique au cours du cyclage pour un système de chaque composition cible 143
Figure III-43 : Evolution de la proportion de surface intacte de barrière thermique au cours du cyclage à 1100°C pour les systèmes barrière thermique issus du premier lot d'élaboration..... 145
Figure III-44 : Evolution de la proportion de surface intacte de barrière thermique au cours du cyclage à 1100°C pour les systèmes barrière thermique issus du deuxième lot d'élaboration 146
Figure III-45 : Image MEB du système 5,3/2,1 en fin de vie après 1170 cycles à 1100°C (mode BSE).... 147
Figure III-46 : Carte de performance de tous les systèmes barrière thermique étudiés. Les nombres indiqués à côté des symboles correspondent à la durée de vie à 1100°C (DTS = « Desktop Spalling », pour écaillage de bureau)..... 148
Figure III-47 : Evolution au cours du temps de la concentration en aluminium et en platine dans les systèmes barrière thermique. Le cercle rouge correspond aux échantillons en fin de vie. 149
Figure III-48 : Evolution au cours du temps de la concentration en aluminium et en platine dans les systèmes « superalliages revêtus ». Le cercle rouge correspond aux échantillons en fin de vie. 150

Figure IV-1 : a. Image en microscopie optique après attaque électrochimique et b. Diagramme de diffraction (mode θ-θ) de l'alliage Ni13Al après recuit de 1h à 1100°C sous air 158
Figure IV-2 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) des systèmes Ni13Al/Pt électrolytique après a. 15min et b. 1h à 1100°C issus de l'analyse DRX in-situ sous vide primaire..... 159
Figure IV-3 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) des systèmes Ni13Al/Pt électrolytique après a. 2h30 et b. 10h à 1100°C issus de l'analyse DRX in-situ sous vide primaire..... 159
Figure IV-4 : Images MEB du système Ni13Al/Pt électrolytique après a. 15min, b. 1h, c. 2h30 et d. 10h à 1100°C sous vide primaire (mode BSE) 160
Figure IV-5 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) à température ambiante des systèmes Ni13Al/Pt SPS après a. 5min et b. 10h à 1100°C sous vide secondaire..... 161
Figure IV-6 : Images MEB du système Ni13Al/Pt SPS après a. 5min, b. 1h, c. et d. 10h à 1100°C sous vide secondaire (mode BSE)..... 162
Figure IV-7 : Profils de concentration obtenus par microsonde pour le système Ni13Al/Pt SPS après a. 5 min, b. 15 min, c. 1 h et d. 10 h à 1100°C sous vide secondaire 163
Figure IV-8 : Schéma décrivant le maillage en temps et dans l'espace 164
Figure IV-9 : Validation du modèle à partir de données de la littérature : a. comparaison entre DICTRA [8] et le modèle « Ni-Al-Pt » pour Ni-5Al (at.%) / 2 µm Pt après 11h à 900°C, b. comparaison entre COSIM [10] et le modèle « Ni-Al-Pt » pour le couple de diffusion γ (Ni-14Al-10Pt / Ni-7Al-18Pt) après 50h à 1150°C 166
Figure IV-10 : Profils initiaux pour la modélisation c'est-à-dire état diffusé après 15min à 1100°C..... 167
Figure IV-11 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) pour Ni13Al/Pt électrolytique après a. 1h et b. 10h, à 1100°C sous vide primaire..... 167
Figure IV-12 : Chemins de diffusion pour le système Ni13Al/Pt SPS après 15min à 1100°C sous vide secondaire. Les étoiles correspondent à l'équilibre à t=0, les croix aux points expérimentaux, les lignes continues aux chemins connus, les lignes en pointillés aux chemins supposés 169

Figure IV-13 : Evolution dans le temps à 1100°C des concentrations de surface pour le système Ni13Al/Pt SPS 170
Figure IV-14 : Description des flux et formation des pores dans le système Ni13Al/Pt..... 171
Figure IV-15 : Prédiction à partir du code « Ni-Al-Pt » de la formation de la phase α-NiPtAl à 1100°C dans le système Ni13Al revêtu de 5 µm de platine 171
Figure IV-16 : a. Image MEB (mode SE) et b. diagramme DRX (mode θ-θ) de l'alliage Ni11Al10Cr après recuit de 1h à 1100°C sous air..... 173
Figure IV-17 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) et micrographies MEB (mode BSE) du système Ni-11Al-10Cr/Pt électrolytique après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon 174
Figure IV-18 : Profils de concentration mesurés à la microsonde de Castaing (1 point tous les micromètres) sur le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon 176
Figure IV-19 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) et micrographies MEB (mode BSE) du système Ni-11Al-10Cr/Pt SPS après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide secondaire..... 178
Figure IV-20 : Profils de concentration mesurés à la microsonde de Castaing (1 point tous les micromètres) sur le système Ni-11Al-10Cr/Pt SPS après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide secondaire (images e. et f. mode BSE)..... 179
Figure IV-21 : Profil initial pour la modélisation, état diffusé après 1min à 1100°C 181
Figure IV-22 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) pour Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15min à 1100°C sous vide secondaire. La figure b. est un zoom de la figure a. 181
Figure IV-23 : Dépendance des coefficients de diffusion intrinsèques du nickel, aluminium, chrome et platine à 1100°C en fonction de la concentration en nickel et aluminium 184
Figure IV-24 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) à partir du modèle « Ni-Al-Cr-Pt » et de données issues de la méthode Calphad, pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après (a, b) 15 min et (c, d) 60 min à 1100°C sous vide secondaire. 186
Figure IV-25 : Epaisseur de la zone d'interdiffusion (ZI) en fonction du temps pour les quatre systèmes modèles étudiés 187
Figure IV-26 : Distances de diffusion en fonction de la rugosité de surface initiale 187
Figure IV-27 : Micrographies MEB (mode BSE) du système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15 min à 1100°C a. système sablé, b. système non sablé, c. effet de l'état de surface initial de Ni11Al10Cr avant dépôt de platine sur l'épaisseur de la zone d'interdiffusion..... 188
Figure IV-28 : Chemins de diffusion suivis par les systèmes ternaires Ni-Al-Pt et quaternaires Ni-Al-Pt-Cr lors des essais d'interdiffusion de 15min à 1100°C sous vide. Les étoiles correspondent à l'équilibre à t=0, Ni13Al/Pt pour le système ternaire, Ni11Al10Cr/Pt pour le système quaternaire. Les croix correspondent aux points expérimentaux, les lignes continues aux chemins connus, les lignes en pointillés aux chemins supposés. 189
Figure IV-29 : Evolution de la concentration de surface, a. de l'aluminium et b. du chrome en fonction du temps pour les systèmes modèles étudiés à 1100°C..... 191
Figure IV-30 : Comparaison des profils de concentration en aluminium après 1min à 1100°C sous vide . 193
Figure IV-31 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) des systèmes Ni11Al10Cr/Pt+Pt25Ir après élaboration (Ref.), 1min, 15min et 60min à 1100°C sous vide partiel d'argon 195
Figure IV-32 : Micrographies MEB du système Ni11Al10Cr/Pt+Pt-25Ir après a. élaboration, b. 1min, c. 15 min et d. 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon 195
Figure IV-33 : Profils de concentration mesurés à la microsonde de Castaing (1 point tous les micromètres) sur le système Ni11Al10Cr/Pt+Pt-25Ir après a. 1 min, b. 15 min et c. 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon 196
Figure IV-34 : Chemin de diffusion du système Ni11Al10Cr / Pt+Pt-25Ir après 15min à 1100°C sous vide partiel d'argon. Les étoiles correspondent à l'équilibre à t=0 197

Figure IV-35 : a. Effet de l'iridium sur les cinétiques de diffusion via l'évolution dans le temps de l'épaisseur de la zone d'interdiffusion, b. effet de l'iridium sur la densité de pores 198
Figure IV-36 : Comparaison des profils de concentration en a. aluminium et b. platine et iridium entre les systèmes Ni11Al10Cr/Pt et Ni11Al10Cr/Pt+Pt-25Ir après 1 min à 1100°C sous vide partiel d'argon 198
Figure IV-37 : Micrographies MEB des systèmes AM1, CMSX-4 et René N5 revêtus de platine après interdiffusion pendant (a, b, c) 1min, (d, e, f) 15 min, (g, h, i) 60 min et (j, k, l) 600 min à 1100°C sous vide secondaire (mode BSE) 202
Figure IV-38 : a. Epaisseur de la zone d'interdiffusion en fonction du temps pour les superalliages et alliages modèles revêtus de platine électrolytique, b. Profils de concentration en aluminium pour tous les systèmes étudiés 203

Figure V-1 : Différentes familles de pores rencontrés dans les superalliages a) S-pores [1], b) H-pores [2], c) D-pores [3] 211
Figure V-2 : Porosités interfaciales (voids) et empreintes des grains d'oxyde (oxide imprints) visibles sur la surface écaillée de Ni-50Al après 190h à 1050°C [14] 212
Figure V-3 : Coupe transverse du système RT22/SCB après 35 cycles de 300h à 1050°C, la face pauvre en aluminium à gauche montre de larges cavités alors que le côté de droite, revêtement RT22 avec la teneur habituelle en aluminium n'en contient pas. Un zoom de l'une des cavités est présenté. 214
Figure V-4 : Porosités à l'interface γ'/superalliage pour le système René 142 revêtu γ-γ' riche en platine après élaboration (dépôt électrolytique de platine, traitement thermique de diffusion et aluminisation en pack) [33] 215
Figure V-5 : a. Définition des paramètres recherchés pour l'analyse statistique des pores : exemple avec le système barrière thermique AM1/γ-γ' riche en platine, composition 5/2, après 565 cycles à 1100°C. b. Lecture des boîtes à moustache 218
Figure V-6 : Analyse en fonction du nombre de cycles à 1100°C du rapport X_c/X_r pour chaque famille de composition de revêtements γ-γ' riches en platine 219
Figure V-7 : Analyse du rapport X_c/X_r en fonction de l'ajout de platine et d'aluminium après 565 cycles de 1h à 1100°C 219
Figure V-8 : Evolution au cours du cyclage à 1100°C de a. la densité surfacique de pores et b. du rayon moyen des pores pour la famille 7/2 de revêtements γ-γ' riches en platine 220
Figure V-9 : Evolution au cours du temps à 1100°C de a. la proportion surfacique de pores et b. du rayon moyen des pores pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique 220
Figure V-10 : Localisation des pores par tomographie à rayons X au synchrotron pour un système AM1/γ-γ' riche en platine/BT EBPVD après 565 cycles de 1h à 1100°C 222
Figure V-11 : Comparaison des rayons moyens des cavités obtenus par analyse d'image en fonction de la technique utilisée 222
Figure V-12 : Micrographie MEB de la face (100), polie de manière électrolytique, de l'alliage TMS-138 aluminisé après 100 cycles de 1h à 1100°C (mode BSE) [54] 223
Figure V-13 : Images MEB-FIB d'un pore dans le système AM1/γ-γ' riche en platine/BT EBPVD après 565 cycles à 1100°C (mode SE) 225
Figure V-14 : Ségrégation chimique de titane et d'azote autour d'un pore, détectée par EDS couplée à l'analyse FIB 225
Figure V-15 : Validation du code « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » à partir des données de Hayashi et al. [41] pour le couple de diffusion Ni-14Al-10Pt/Ni-7Al-18Pt après 50h à 1150°C 231
Figure V-16 : Prévision de la formation des pores dans le système Ni13Al/Pt électrolytique après a. 1h et b. 10h à 1100°C sous vide primaire. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes correspondent aux profils simulés. 233

Figure V-17 : Prévision de la formation des pores dans le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après a. 15min et b.60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes aux profils simulés. 234
Figure V-18 : Prévision des profils de concentration et de la formation des pores dans le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après a. 15min et b. 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon à partir du modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V + ResV » et des données issues de la méthode CALPHAD. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes correspondent aux profils simulés. 236

Figure A1-1 : Comparaison de la variation de masse d'un échantillon AM1/γ-γ' Pt+Al présentant une trace de doigt après élaboration avec celles de tous les systèmes nus et revêtus, après oxydation cyclique à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé..... 249
Figure A1-2 : Carte de performance « p-k_p » des systèmes AM1/γ-γ' Pt+Al (1S) après 10000 cycles à 1100°C. L'échantillon 5,2/2,2 est le système présentant la trace de doigt. 250
Figure A1-3 : Images MEB réalisées à la surface du défaut après 10601 cycles à 1100°C du système AM1/γ-γ' Pt+Al (échantillon PA5,2/2,2, mode SE) 251

Figure A2-1 : Diagramme d'Ellingham de stabilité des carbures 252
Figure A2-2 : Diagramme d'Ellingham de stabilité des sulfures 253
Figure A2-3 : Diagramme d'Ellingham de stabilité des nitrures..... 253

Figure A3-1 : Evolution au cours du cyclage à 1100°C de la densité surfacique de pores et du rayon moyen des pores pour les compositions cibles (a, b) 5/2, (c, d) 5/5 et (e, f) 7/2 de revêtements γ-γ' riches en platine 254

Tableaux

Tableau I-1 : Composition des superalliages en % massique 10
Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques des phases présentes dans les alliages Ni-Al-Pt, d'après [5] 11
Tableau I-3 : Evolution des coefficients d'expansion thermique (CTE) avec la température déterminés pour un alliage α de composition Ni30Al42Pt (at.%) [113] 28
Tableau I-4 : Coefficients de diffusion à 1100°C de Ni, Al, Pt et Cr dans les phases γ-Ni [106, 116-119], γ-Pt [115, 120, 121], γ'-Ni_3Al [107, 117, 122-124] et β-NiAl [98, 101, 109] 28
Tableau I-5 : Matrice des coefficients de diffusion en m²/s à 1150°C a. d'après Sundman *et al.* [89] et b. d'après Hayashi *et al.* [125] 29
Tableau I-6 : Matrice de diffusion du système Ni-Cr-Al à 1100°C en m²/s [129] 29

Tableau II-1 : Composition chimique moyenne des différentes coulées d'AM1 77
Tableau II-2 : Teneurs moyennes en éléments mineurs des différentes coulées d'AM1 77
Tableau II-3 : Composition chimique des superalliages à base de nickel utilisés pour l'étude de l'interdiffusion avec le platine (at.%) 79
Tableau II-4 : Phases du revêtement ou de la sous-couche d'adhérence et de la couche d'oxyde, utilisées pour l'indexation des diagrammes de diffraction 85
Tableau II-5 : Synthèse des systèmes étudiés en oxydation cyclique à 1100°C 91
Tableau II-6 : Synthèse des systèmes étudiés en interdiffusion à 1100°C 91

Tableau III-1 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt seul de référence après 1 cycle à 1100°C 97
Tableau III-2 : Composition chimique des zones biphasées γ-γ' des revêtements γ-γ' Pt+Al 5/2 et 5/5 à l'état de référence après 1 cycle à 1100°C 98
Tableau III-3 : Composition chimique de chaque zone du revêtement γ-γ' Pt+Al de référence (série 2-échantillon 6,9/4,3) après 1 cycle à 1100°C 99
Tableau III-4 : Composition chimique des phases du revêtement β-(Ni,Pt)Al de référence après 1 cycle à 1100°C 100
Tableau III-5 : Synthèse des systèmes non revêtus de barrière thermique 101
Tableau III-6 : Couples de valeurs p-k_p de chaque système et épaisseur d'oxyde estimée à partir du modèle après 1000 cycles à 1100°C (S1 = 1ère série, S2 = 2ème série) 109
Tableau III-7 : Couples de valeurs p-k_p de chaque système et épaisseur d'oxyde estimée à partir du modèle après 10000 cycles à 1100°C 112
Tableau III-8 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt seul après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 5,4/0) 117
Tableau III-9 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt+Al (7/5) après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 6,9/5,0) 119
Tableau III-10 : Composition chimique des zones du revêtement β-(Ni,Pt)Al après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 5,1/22,3) 121
Tableau III-11 : Données caractéristiques des échantillons 5,5/1,3 et 5,2/2,7 après 10000 cycles à 1100°C 126
Tableau III-12 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt+Al en fin de vie après 12656 cycles à 1100°C (échantillon 5,5/2,2) 127

Tableau III-13 : Composition chimique moyenne de la couche biphasée γ-γ' de l'AM1 non revêtu (échantillon A2) après 5500 cycles à 1100°C 130
Tableau III-14 : Couples de valeurs p-k_p des superalliages nus et épaisseur d'oxyde estimée à partir du modèle après 500 cycles à 1100°C 136
Tableau III-15 : Concentrations en éléments mineurs dans les quatre AM1 étudiés 137
Tableau III-16 : Composition chimique des revêtements γ-γ' Pt+Al à l'état de référence, après élaboration pour les compositions 5/2 et 5/5 et après 300 cycles pour les compositions 7/2 et 7/5 (at.%) 139
Tableau III-17 : Composition chimique des zones γ-γ' ou β pour les trois types de revêtements à l'état de référence (at.%) 140
Tableau III-18 : Récapitulatif des systèmes étudiés en fonction de leur composition cible 141
Tableau III-19 : Critère et nombre de cycles vu pour chaque système barrière thermique (indiqués en gras) d'après le critère de fin de vie. L'astérisque indique les systèmes ayant été retirés du cyclage pour comparaison, bien qu'ils ne soient pas écaillés. 143
Tableau III-20 : Composition chimique de la sous-couche γ-γ' Pt+Al du système 5,3/2,1 en fin de vie après 1170 cycles à 1100°C 147

Tableau IV-1 : Description du modèle « Ni-Al-Pt » 165
Tableau IV-2 : Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) à 900°C 166
Tableau IV-3: Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) à 1150°C 166
Tableau IV-4 : Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) utilisée pour la modélisation à 1100°C dans le système « Ni-Al-Pt » présentée en Figure IV-11 167
Tableau IV-5 : Evolution des paramètres de maille au cours du temps des systèmes Ni11Al10Cr/Pt SPS 178
Tableau IV-6 : Description du modèle « Ni-Al-Cr-Pt » 180
Tableau IV-7: Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) utilisée pour la modélisation à 1100°C dans le système « Ni-Al-Cr-Pt » présentée en Figure IV-21 181
Tableau IV-8: Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques (m²/s) dont les termes non diagonaux sont calculés à partir de données thermodynamiques, appliquée au modèle « Ni-Al-Cr-Pt » à 1100°C 185
Tableau IV-9 : Paramètres de maille en Å de toutes les phases rencontrées dans les systèmes superalliages à base de nickel/platine après élaboration et interdiffusion 200

Tableau V-1 : Facteurs éventuellement responsables de la germination des pores, déduits de la revue bibliographique. (-) Facteurs éliminés, (+) Facteurs probables 217
Tableau V-2 : Description du modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » 228
Tableau V-3 : Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques $\boldsymbol{DijV}$ (m²/s) utilisée pour la modélisation de la prédiction de la formation des pores dans le système Ni13Al/Pt électrolytique présentée en Figure V-16 233
Tableau V-4 : Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques $\boldsymbol{DijV}$ (m²/s) utilisée pour la modélisation de la prévision de la formation des pores dans le système Ni11Al10Cr/Pt présentée en Figure V-17 235
Tableau V-5 : Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques (m²/s) calculés d'après la base de données Calphad appliquée au modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » à 1100°C 235

Tableau A1-1 : Valeurs p et k_p du système PA5,2/2,2 après 10000 cycles à 1100°C 250

« All this will not be finished in the first one hundred days. Nor will it be finished in the first one thousand days, nor in the life of this Administration, nor even perhaps in our lifetime on this planet. But let us begin. »

John F. Kennedy, January the 20th 1961

Introduction générale

Obtenir un meilleur rendement des moteurs d'avion et par conséquent réduire la consommation de carburant, la pollution mais aussi le bruit, constitue toujours un enjeu majeur de l'industrie aéronautique. Dans ce but et depuis de nombreuses années, l'accent est mis sur l'allégement des structures et l'augmentation des températures de combustion. Les pièces les plus chaudes des turboréacteurs, les aubes et les distributeurs de la turbine haute pression (Figure 1), sont soumises à de fortes sollicitations thermiques et mécaniques. Pour résister à ces hautes températures, un système multi-couches, nommé système barrière thermique, a été développé. Il permet, en association avec le système de refroidissement interne, de diminuer la température ressentie par l'aube en créant un gradient de température entre la surface du système barrière thermique et la face interne de l'aube.

Un système barrière thermique est constitué d'une couche thermiquement isolante (la barrière thermique proprement dite), d'une sous-couche d'adhérence métallique et d'un superalliage monocristallin à base de nickel. La barrière thermique est une céramique en zircone yttriée. La sous-couche d'adhérence peut être un aluminiure de nickel modifié au platine β-(Ni,Pt)Al ou un dépôt d'alliage de type MCrAlY (avec M:Ni et/ou Co). Riche en aluminium, elle permet la formation d'un oxyde protecteur à croissance lente, l'alumine-α appelée TGO (Thermally Grown Oxide). La sous-couche d'adhérence permet également d'accommoder les différences de déformation entre le superalliage et le TGO ou la barrière thermique.

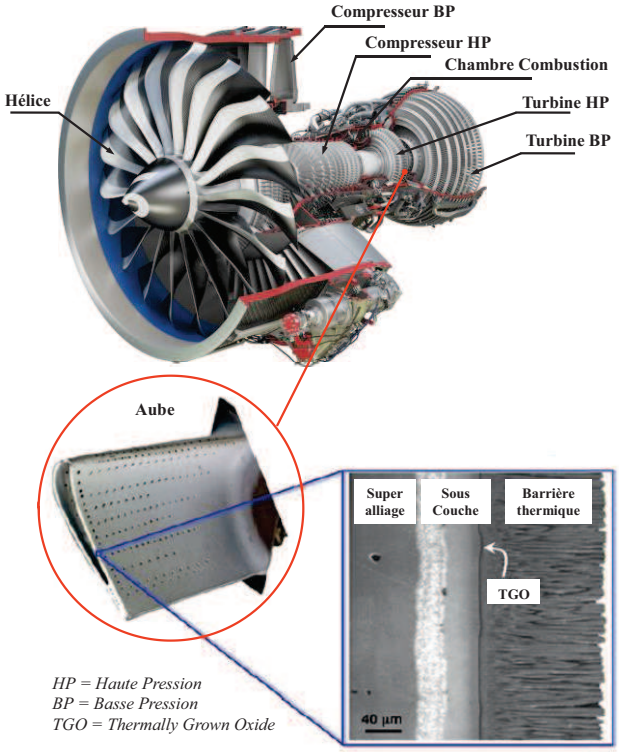


Figure 1 : Ecorché du moteur Leap-1A (SNECMA-GE) du futur A320 Neo, avec une photographie d'une aube de la turbine haute pression et une image MEB d'un système barrière thermique [1]

En service, le système barrière thermique est sujet à plusieurs types de sollicitation. On citera (i) le fluage du fait de la force centrifuge et la fatigue du fait de l'utilisation cyclique des pièces et de la vibration des aubes [2], (ii) le frittage de la céramique et sa lente déstabilisation microstructurale qui réduit sa ténacité, (iii) l'érosion par les particules ingérées par le moteur qui heurtent la surface de la céramique [3, 4] et (iv) le dépôt de mélanges d'oxydes de calcium, magnésium, aluminium et silicium (CMAS) qui dissolvent l'yttrine et provoquent la fissuration de la barrière thermique lors du cyclage thermique [5, 6]. Les systèmes barrière thermique sont également soumis à du cyclage thermique dans une atmosphère fortement oxydante. De par l'écart entre les coefficients de dilatation thermique des différents matériaux du système, des contraintes apparaissent entre les différentes couches. En parallèle, la croissance du TGO est une source supplémentaire de contraintes. Lors du premier écaillage de la barrière thermique, le superalliage et la sous-couche sont exposés localement à des températures élevées, provoquant la ruine accélérée du système. C'est pourquoi il est difficile de dimensionner une aube en prenant en compte la présence de la barrière thermique.

Lorsque la ruine du système est due à l'oxydation à haute température, aux contraintes et aux déformations qu'elles entrainent, le couple « superalliage + sous-couche » va contrôler la durée de vie du système. Du fait de la différence de composition entre le superalliage et la sous-couche métallique et des températures d'utilisation très élevées, il y a interdiffusion. Associé à la consommation de l'aluminium par oxydation, les flux d'interdiffusion provoquent des transformations de phase au sein du revêtement et un appauvrissement en aluminium, néfastes pour la durée de vie du système.

Actuellement, l'élaboration des systèmes barrière thermique est le fruit de nombreuses étapes, longues et coûteuses pour les industriels. Une dispersion de durées de vie en cyclage thermique est constatée, cette dernière étant principalement due aux ondulations de surface (le « rumpling ») pour les sous-couches d'adhérence β-(Ni,Pt)Al. Un nouveau type de revêtement métallique a alors été proposé comme alternative au système actuel, la sous-couche d'adhérence de type γ-Ni + γ'-Ni_3Al riche en platine [7]. Ces revêtements ont le principal avantage de ne pas ou peu générer de rumpling mais ils possèdent une concentration en aluminium inférieure à celle des sous-couches β-(Ni,Pt)Al. Les sous-couches γ-γ' riches en platine font l'objet, depuis presque vingt ans, de travaux de recherche tant sur leur élaboration que sur leur comportement à haute température. En France, ces travaux ont été initiés au CIRIMAT en 2007 avec la fabrication de ces revêtements par frittage flash (spark plasma sintering SPS) [8, 9]. Les travaux de thèses de Mathieu Boidot puis de Serge Selezneff ont d'ailleurs abouti à la détermination d'une composition de revêtement optimisée pour la tenue à l'oxydation cyclique du système [10].

A ce jour, les revêtements γ-γ' riches en platine peuvent être obtenus à partir du simple dépôt de platine interdiffusé avec le superalliage ou à partir d'un dépôt de platine suivi d'une aluminisation courte. Lorsque les revêtements sont élaborés à partir de platine seul, la diminution de l'activité de l'aluminium par le platine entraine un flux d'aluminium depuis le superalliage vers le revêtement [11] et permet la formation de la phase γ'-Ni_3Al. L'étude de cette interaction thermodynamique entre le platine et l'aluminium est par conséquent nécessaire à la compréhension de l'élaboration de ces revêtements. D'après les résultats obtenus par Selezneff sur des systèmes SPS, l'ajout d'aluminium lors de l'élaboration de la sous-couche semble améliorée la résistance à l'écaillage. Toutefois, l'intérêt de cet

enrichissement en aluminium n'a pas encore été démontré dans le cadre de systèmes barrière thermique élaborés à partir de procédés conventionnels.

Après une revue bibliographique et une présentation des matériaux et des moyens d'essai et de caractérisation, le travail proposé dans le cadre de cette thèse sur l'élaboration et l'évaluation des performances des revêtements γ-γ' riches en platine s'articule selon trois axes : oxydation, interdiffusion et modélisation.

L'étude du comportement en oxydation débute par la détermination des cinétiques d'oxydation cyclique de systèmes « superalliage AM1 revêtu γ-γ' riche en platine » sans barrière thermique. Les performances de ces systèmes avec et sans barrière thermique sont ensuite comparées en cyclage thermique à 1100°C à celles des systèmes de référence comprenant une sous-couche β-(Ni,Pt)Al. Le gain de durée de vie apporté par l'aluminium lors de l'élaboration des systèmes est évalué et les mécanismes de dégradation sont identifiés. Ces résultats font l'objet du troisième chapitre.

L'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage à base de nickel prend une part importante dans la dégradation des systèmes barrière thermique. De par son effet sur l'activité de l'aluminium, il est important de se focaliser sur l'effet du platine au moment de l'élaboration des revêtements et sur les phénomènes de transport dès les premiers instants à haute température. Les équilibres thermodynamiques et les chemins de diffusion ont pour cela été déterminés dans les systèmes ternaires Ni-Al-Pt et quaternaires Ni-Al-Cr-Pt. L'étude du système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt et quinaire Ni-Al-Cr-Pt-Ir a été réalisée en collaboration avec Dr. H. Murakami, du National Institute for Materials Science (NIMS, Japon). Ces données sont utilisées pour développer un modèle de diffusion permettant de traiter l'interdiffusion entre les principaux éléments chimiques (Pt, Al, Ni, Cr…) présents dans ces systèmes. Ce modèle aidera à la compréhension de l'évolution microstructurale et chimique du revêtement, depuis son élaboration jusqu'à sa fin de vie. Ces résultats sont décrits dans le quatrième chapitre.

Un autre phénomène observé lors de l'exposition à haute température de superalliages revêtus est la présence de porosité, soit à l'interface métal/oxyde, soit à l'interface sous-couche/superalliage. La formation de cavités à l'interface métal/oxyde a fait l'objet de nombreuses études pour comprendre leur influence sur l'écaillage de la couche d'oxyde. La présence de pores à l'interface revêtements γ-γ' riches en platine/superalliage a souvent été observée. En faisant l'analogie avec les pores à l'interface métal/oxyde, diverses causes ont été citées pour expliquer leur formation : l'oxydation, les procédés d'élaboration des superalliages ou des sous-couches d'adhérence, l'effet Kirkendall, etc. Cependant, à ce jour leur origine n'est pas démontrée. Le modèle de diffusion utilisé dans cette thèse sera alors modifié. La diffusion des lacunes, et plus particulièrement leur création et annihilation, seront prises en compte afin de prévoir s'il y a lieu de craindre la germination de pores et si tel est le cas, de prévoir leur localisation dans le système. En corrélant les données expérimentales et celles issues de la modélisation, les mécanismes de formation de ces pores seront discutés dans le cinquième chapitre.

Une synthèse générale et des perspectives relatives à ce travail concluent ce mémoire.

Références de l'introduction

[1] Clarke, D.R., M. Oechsner, and N.P. Padture, Materials Research Society Bulletin, Vol.**37**, (2012), p.891-941.

[2] Vaben, R., Y. Kagawa, P.R. Subramanian, P. Zombo, and D. Zhu, Materials Research Society Bulletin, Vol.**37**, (2012), p.911-916.

[3] Nicholls, J.R., M.J. Deakin, and D.S. Rickerby, Wear, Vol.**233**, (1999), p.352-361.

[4] Wellman, R.G., M.J. Deakin, and J.R. Nicholls, Wear, Vol.**258**, (2005), p.349-356.

[5] Mercer, C., S. Faulhaber, A.G. Evans, and R. Darolia, Acta Materialia, Vol.**53**, (2005), p.1029-1039.

[6] Levi, C.G., J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, and C.A. Johnson, Materials Research Society Bulletin, Vol.**37**, (2012), p.932-941.

[7] Bouhanek, K., O.A. Adesanya, F.H. Stott, P. Skeldon, D.G. Lees, and G.C. Wood, Materials Science Forum, Vol.**639**, (2001), p.369.

[8] Boidot, M., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).

[9] Selezneff, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).

[10] Guédou, J.-Y., M. Boidot, C. Estournès, D. Monceau, D. Oquab, and S. Selezneff, Vol.**FR Patent No 11 53 678**, (2011).

[11] Gleeson, B., W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, Materials Science Forum, Vol.**461-464**, (2004), p.213-222.

Chapitre I : Revue Bibliographique

A. LE SYSTEME BARRIERE THERMIQUE 9

A.1. LES SUPERALLIAGES A BASE DE NICKEL 9
A.2. LES SOUS-COUCHES D'ADHERENCE 10
A.2.1. Données cristallographiques des alliages Ni-Al-Pt 11
A.2.2. Diagrammes de phases 12
A.2.3. Sous-couche d'adhérence de type aluminiure de nickel avec ou sans platine 14
A.2.4. Revêtements γ-γ' riches en platine 15
A.2.5. MCrAlYs 16
A.2.6. Microstructures des sous-couches d'adhérence 16
A.3. LE TGO 17
A.4. LA BARRIERE THERMIQUE 19

B. INTERDIFFUSION ENTRE LE REVETEMENT ET LE SUPERALLIAGE 20

B.1. THEORIE DE LA DIFFUSION – APPLICATION AU SYSTEME Ni-Al-Pt 20
B.1.1. Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique 20
B.1.2. Equations phénoménologiques de la diffusion 20
B.1.3. Contraintes thermodynamiques et cinétiques sur les coefficients de diffusion intrinsèques 23
B.1.4. Défauts et diffusion dans ces alliages 23
B.1.5. Coefficients de diffusion 28
B.1.6. Chemins de diffusion 33
B.2. INTERDIFFUSION REVETEMENT/SUSBTRAT 35
B.2.1. Transformations de phases dans le revêtement et dans le superalliage 35
B.2.2. Effet de l'ajout d'éléments sur l'interdiffusion 36
B.2.3. Porosité de type Kirkendall 40

C. COMPORTEMENT EN OXYDATION DES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 44

C.1. NATURE DES OXYDES FORMES 44
C.2. EFFET DU SUBSTRAT 46
C.2.1. Chrome 46
C.2.2. Titane 46
C.2.3. Tantale 46
C.2.4. Eléments réfractaires 46
C.2.5. Impuretés 47
C.3. EFFET DU PLATINE 48
C.4. EFFET DES ELEMENTS REACTIFS 48
C.5. CAVITES INTERFACIALES LIEES A L'OXYDATION 49

D. MECANISMES DE DEGRADATION DES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 50

D.1. CONTRAINTES MECANIQUES 51
D.2. EFFET DU SOUFRE 51
D.3. RUMPLING 52

E. COMPARAISON ENTRE LES REVETEMENTS γ-γ' RICHES EN PLATINE, LES REVETEMENTS β-(NI,PT)AL ET LES MCrAlYs MODIFIES PLATINE 54

E.1. ELABORATION ET MICROSTRUCTURE 54
E.2. COMPORTEMENT EN INTERDIFFUSION, OXYDATION ET CORROSION A HAUTE TEMPERATURE 55

F. MODELISATION MATHEMATIQUE ET NUMERIQUE DE L'OXYDATION ET DE L'INTERDIFFUSION 57

F.1. MODELISATION DES CINETIQUES D'OXYDATION 57
F.1.1. Modèles d'oxydation simples 57
F.1.2. Modèles d'oxydation cyclique 58
F.2. MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION 60
F.2.1. Modèles analytiques simples de diffusion 60
F.2.2. Modèles d'interdiffusion : effets thermodynamiques 61
F.3. MODELISATION DE L'OXYDATION ET DE L'INTERDIFFUSION 62
F.3.1. Modèles analytiques 62
F.3.2. Modèles en éléments finis 62
F.3.3. Modèles en différences finies 62

Cette revue bibliographique s'attache à décrire le système barrière thermique et ses mécanismes de dégradation liée à l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage et à l'oxydation à haute température. Pour cela, les phénomènes d'interdiffusion et le comportement en oxydation cyclique relatifs aux systèmes barrière thermique sont présentés. Des données théoriques de diffusion sont également fournies. Une comparaison entre les revêtements γ-γ' riches en platine et les aluminiures de nickel modifiés par le platine ou dépôts d'alliages (MCrAlYs modifiés platine) est retranscrite dans une quatrième partie. Puisque la majeure partie de ces travaux de thèse réside dans la modélisation des phénomènes d'interdiffusion et d'oxydation, certains modèles déjà existants, utilisés en oxydation isotherme ou cyclique et/ou en interdiffusion sont décrits.

A. Le système barrière thermique

A.1. Les superalliages à base de nickel

Le terme superalliage désigne une large famille d'alliages métalliques à base de fer, de cobalt ou de nickel, présentant de très bonnes performances mécaniques et une bonne résistance à la corrosion pour des températures supérieures à 650°C. Les superalliages à base de nickel sont constitués d'une matrice γ-Ni de type austénitique au sein de laquelle précipite une phase durcissante γ'-Ni_3Al qui lui confère une bonne tenue mécanique [1, 2]. Les procédés d'élaboration des superalliages n'ont cessé d'évoluer pour améliorer les propriétés mécaniques et augmenter ainsi les températures en entrée des turbines haute pression. Les procédés de coulée ont tout d'abord été utilisés puis la solidification dirigée dans les années 1960 a permis d'obtenir des structures colonnaires avec des grains orientés selon l'axe de l'aube [3]. Un des plus grands progrès quant à l'élaboration des superalliages fut cependant apporté par le procédé Bridgman qui permet l'élaboration de superalliages monocristallins [4]. Ce procédé permet de s'affranchir de tous les joints de grains, améliorant de manière significative les propriétés mécaniques en fatigue et en fluage. Il consiste en une solidification dirigée réalisée avec un sélecteur de grains. Un traitement thermique et deux traitements de revenu sous vide sont ensuite réalisés. Ils permettent d'unifier la microstructure et de jouer sur la taille et l'orientation des précipités γ'-Ni_3Al, ordonnés et cohérents. La fraction volumique de ces précipités atteint typiquement 70% [2]. La Figure I-1 présente la microstructure γ-γ' du superalliage monocristallin AM1 après une attaque positive qui dissout la phase γ [5].

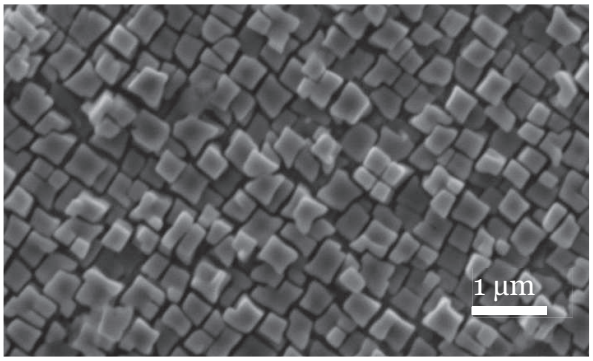


Figure I-1 : Microstructure γ-γ' du superalliage monocristallin de première génération AM1 [5]

Dans le but de renforcer la matrice et d'augmenter le volume de la phase durcissante, les compositions chimiques des superalliages sont sans cesse améliorées. Les développements de nouvelles compositions ont abouti à la création de six générations de superalliages à base de nickel en fonction de la nature et de la concentration des éléments d'addition (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Composition des superalliages en % massique (Gén. = Génération, NR = Non Renseigné)

Alliage	Gén.	ρ ($g.cm^{-3}$)	Ni	Al	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Re	Ru	Hf
AM1	1ère	8,63	Base	5,3	7,5	6,5	1,2	8,0	5,5	2,0	-	-	-
MC2	1ère	8,63		5,0	8,0	5,0	1,5	6,0	8,0	2,0	-	-	-
René N5	2ème	8,93		6,2	7,0	8,0	-	7,0	5,0	2,0	3,0	-	0,2
CMSX-4	2ème	8,70		5,6	6,5	9,6	1,0	6,5	6,4	0,6	3,0	-	0,1
René N6	3ème	8,98		5,8	4,2	12,5	-	7,2	6,0	1,4	5,4	-	0,2
MCNG	4ème	8,75		6,0	4,0	-	0,5	5,0	5,0	1,0	4,0	4,0	0,1
TMS-196	5ème	9,01		5,6	4,6	5,6	-	5,6	5,0	2,4	6,4	5,0	0,1
TMS-238	6ème	NR		5,9	4,6	6,5	-	7,6	4,0	1,1	6,4	5,0	0,1

La première génération dont fait partie l'AM1, superalliage breveté par Davidson *et al.* en 1985 [6], contient du chrome (Cr), cobalt (Co), molybdène (Mo), tungstène (W), aluminium (Al), titane (Ti) et tantale (Ta). Les quatre premiers éléments viennent renforcer la matrice γ-Ni. Leurs concentrations dans le superalliage doivent être ajustées afin d'éviter la précipitation de phases fragiles, appelées phases TCP (Topologically Close Packed), qui engendrent une fragilisation intergranulaire ou une diminution de la dureté du matériau [1, 7, 8]. Le titane et le tantale renforcent la phase γ'-Ni_3Al dans le domaine de température 760-1100°C en se substituant à l'aluminium. Le chrome est ajouté pour améliorer la résistance à la corrosion à haute température et l'aluminium pour la résistance à l'oxydation à haute température [2]. La seconde génération de superalliages est apparue suite à l'addition de 3 % pds de rhénium (Re) qui durcissent la phase γ. Le rhénium améliore la résistance au fluage puisqu'il ralentit considérablement la croissance des précipités γ'. Cependant, tout comme le chrome, il est susceptible de former des phases fragiles TCP. L'augmentation de la teneur en rhénium à 6% pds donne naissance aux superalliages de troisième génération. L'ajout de ruthénium (Ru), permettant une diminution de la teneur en rhénium, aboutit à la création des superalliages de quatrième génération [9, 10]. Néanmoins, des problèmes de coût et de disponibilité en rhénium et ruthénium conduisent à optimiser la composition des superalliages de première et deuxième générations. Des éléments réactifs tels que le hafnium (Hf) ou l'yttrium (Y) y sont alors incorporés puisqu'ils améliorent le comportement en oxydation [9]. Enfin, il est indispensable de limiter la concentration de soufre (S) et de carbone (C) au ppm atomique afin de minimiser leur effet néfaste sur la tenue en oxydation [9, 11, 12].

Bien que l'évolution des procédés d'élaboration et des compositions des superalliages ait été sans cesse repensée, les températures d'utilisation des turbines haute pression sont tout de même limitées par la température maximale d'utilisation des superalliages.

A.2. Les sous-couches d'adhérence

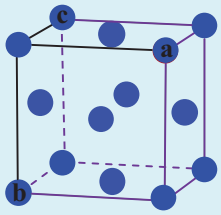
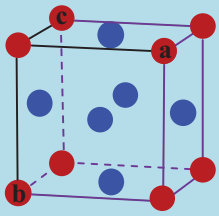
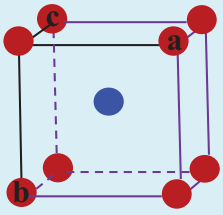
Dans les systèmes barrière thermique, les sous-couches d'adhérence ont pour rôle d'assurer une bonne adhérence entre le superalliage et la barrière thermique, deux matériaux de nature

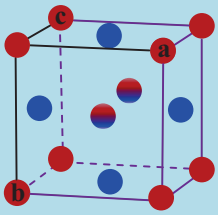
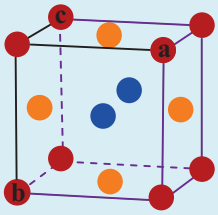
et structure différentes. Elles doivent permettre, par réaction avec l'oxygène de l'environnement, la formation d'un oxyde dense, stable, adhérent, continu et à croissance lente, appelé TGO (Thermally Grown Oxide). L'oxyde qui remplit le mieux ces critères étant l'alumine-α, les sous-couches doivent donc être riches en aluminium. Il existe deux grandes familles de revêtements : les revêtements de diffusion ('diffusion coatings') [13, 14] et les dépôts d'alliage ('overlay coatings') [15-17]. Les aluminiures de nickel simples ou modifiés platine et les sous-couches γ-Ni+γ'-Ni_3Al riches en platine appartiennent à la première catégorie alors que les MCrAlYs (M=Ni et/ou Co) font partie de la seconde famille. Avant de décrire ces différentes sous-couches, les phases qui les composent et les diagrammes binaires et ternaires des éléments majoritaires associés sont présentés.

A.2.1. Données cristallographiques des alliages Ni-Al-Pt

Le Tableau I-2 présente les données cristallographiques (structure, groupe d'espace, paramètres de maille et volume molaire) des phases susceptibles de se former dans les revêtements de diffusion. Le paramètre de maille et le volume molaire sont donnés à titre de référence sachant que la concentration en éléments d'addition et la teneur en platine affectent fortement leur valeur. Certains paramètres de maille sont indiqués pour deux températures, afin de rendre compte de la dilatation thermique aux températures d'essais.

Tableau I-2 : Caractéristiques cristallographiques des phases présentes dans les alliages Ni-Al-Pt, d'après [5]

Phase	Maille cristallographique	Structure - Groupe d'espace	Paramètre de maille (Å)	Volume molaire ($cm^3.mol^{-1}$)	T (K)	Références
γ-Ni		Cubique Faces Centrées $Fm\bar{3}m$	3,524	6,59	Amb.	[18]
γ'-Ni_3Al		Cubique $Pm\bar{3}m$	3,572	6,86	Amb.	[19]
β-NiAl		Cubique $Pm\bar{3}m$	2,882	7,21	Amb	[20]
			2,991	8,06	1000	[20]

β-NiAl martensite		Tétragonal *P4/mmm*	a=3,797 c=3,184	6,91	Amb.	[21]
α-NiPtAl		Tétragonal *P4/mmm*	a=3,94 c=3,50	8,18	Amb.	[22]
			a=3,950 c=3,558	8,36	1273	[23]

Ni Al Pt

A.2.2. Diagrammes de phases

Les intermétalliques Ni-Al les plus couramment rencontrés dans les revêtements de diffusion sont présentés dans le diagramme binaire Ni-Al de la Figure I-2. Il s'agit des phases γ-Ni, γ'-Ni_3Al et β-NiAl. Le domaine de stabilité de la phase γ'-Ni_3Al reste assez restreint. La concentration en aluminium dans cette phase à 1100°C ne peut varier que de quelques pourcents atomiques. Une déplétion en aluminium aboutira rapidement à la transformation γ' → γ. La phase β-NiAl présente un large domaine de stabilité allant de 36 at.% à 58 at.% d'aluminium à 1100°C. Pour des teneurs inférieures à 37 at.% et des refroidissements rapides, la phase β-NiAl peut se transformer en martensite [24], de structure $L1_0$ via une transformation réversible qui se produit sans diffusion.

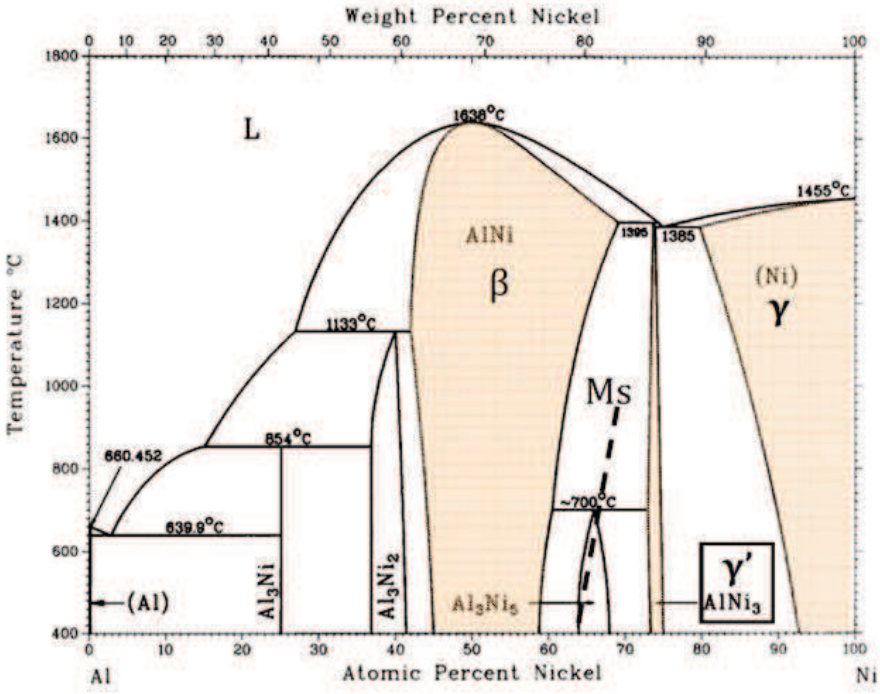
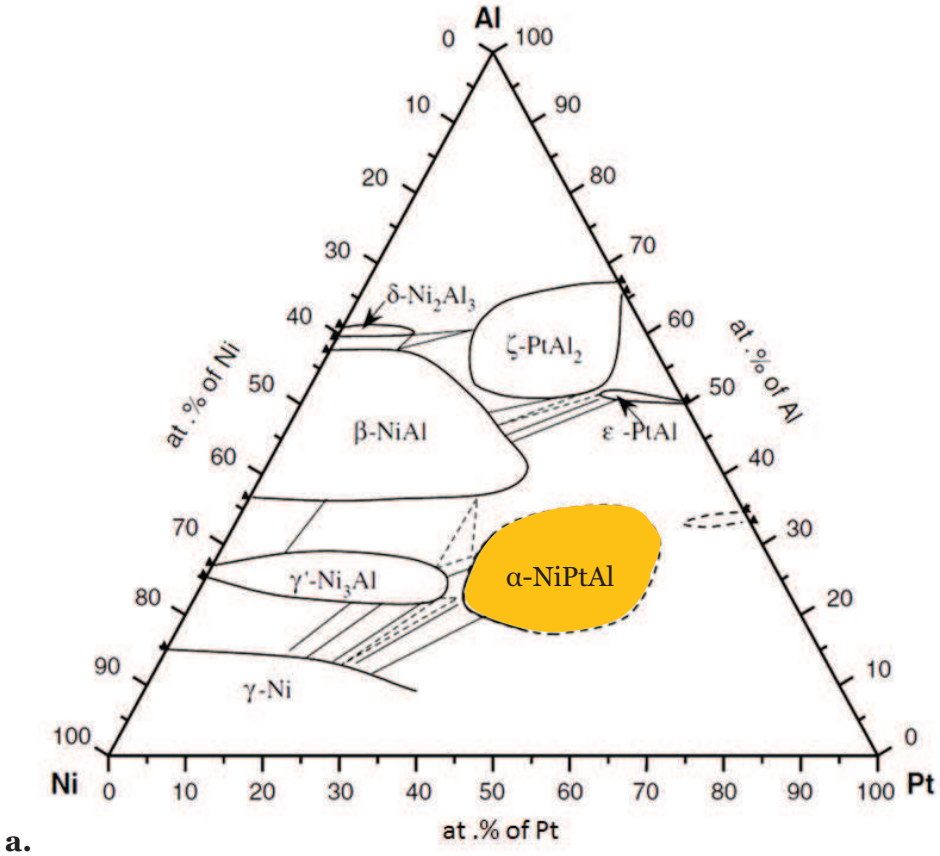
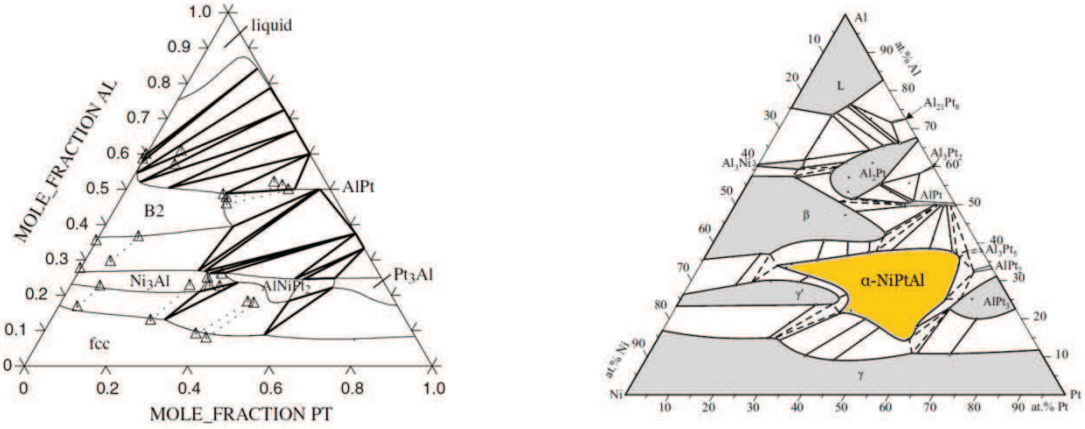


Figure I-2 : Diagramme binaire Ni-Al [25]

Le diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C tracé par Gleeson *et al.* [23, 26] est présenté en Figure I-3a. Il permet de visualiser l'influence du platine sur les phases du binaire Ni-Al mais également la formation d'une nouvelle phase α-NiPtAl. Le platine élargit le domaine de stabilité de la phase γ'-Ni_3Al et partitionne dans cette même phase : on parle d'élément γ'-gène. Le platine ségrége également préférentiellement dans la phase α par rapport à γ. Les limites du domaine de stabilité de la phase α-NiPtAl restent pour la plupart encore floues (traits en pointillés). Avec une concentration élevée en platine et une concentration en aluminium autour de celle de la phase γ', elle est donc difficile à identifier et peut être confondue avec la martensite (Ni,Pt)Al-$L1_0$. Le diagramme de phase de Gleeson *et al.* à 1100°C présente d'autres incertitudes notamment quant à l'extension du domaine de γ pour des concentrations faibles en aluminium et élevées en platine. En effet, pour des teneurs faibles en aluminium, le platine est complètement soluble dans le nickel, à cette température. Ceci est visible sur le diagramme ternaire Ni-Al-Pt calculé par la méthode Calphad à 1100°C par Lu *et al.* [27] (Figure I-3b). Plus récemment, Grushko *et al.* [28] ont proposé un nouveau diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C (Figure I-3.c). Le domaine de stabilité de la phase α-NiPtAl est plus étendu que celui prévu dans [23].



a.



b. **c.**

Figure I-3 : Diagrammes ternaires Ni-Pt-Al à 1100°C, a. mesuré par Gleeson *et al.* et cité dans [26], b. calculé par Lu *et al.* [27] et c. mesuré par Grushko *et al.* [28]

A.2.3. Sous-couche d'adhérence de type aluminiure de nickel avec ou sans platine

Un procédé couramment utilisé pour enrichir en aluminium le superalliage afin d'élaborer des aluminiures de nickel simples est l'aluminisation en pack [13]. Pour cela, les pièces sont immergées dans un mélange de poudres au sein d'une enceinte sous atmosphère protectrice pour éviter l'oxydation. Le mélange de poudres est composé de la source en aluminium, d'un halogénure jouant le rôle d'activateur de la réaction et d'une poudre inerte (en général de l'alumine). A haute température, l'activateur se volatilise et réagit avec la source en aluminium pour créer des halogénures d'aluminium gazeux qui diffusent vers les pièces à revêtir. Ces halogénures se décomposent à la surface des pièces et libèrent l'aluminium pour former l'aluminiure de nickel. Cependant, les particules de poudre peuvent s'insérer dans les perçages des pièces et les contaminer. Ce problème survient également pour les pièces à géométries complexes. C'est pourquoi d'autres procédés tels que la CVD (Chemical Vapor Deposition) ou l'aluminisation hors pack (dont fait partie l'aluminisation en phase vapeur de Snecma APVS [29]) ont fait leur apparition.

Les procédés d'aluminisation peuvent se scinder en deux catégories en fonction de la température et de l'activité de l'aluminium lors de la diffusion [30, 31] :

- les dépôts Haute Activité Basse Température (High Activity Low Temperature = HALT)
- les dépôts Basse Activité Haute Température (Low Activity High Temperature = LAHT).

Dans le cas des basses températures, comprises entre 760 et 980°C, l'aluminium diffuse vers l'intérieur du superalliage et conduit à la formation de la phase δ-Ni_2Al_3. Cette dernière doit ensuite être transformée en phase β-NiAl grâce à un traitement thermique sous vide favorisant la diffusion du nickel vers la surface [32]. Puisque la diffusion de l'aluminium vers le superalliage est majoritaire par rapport à la diffusion du nickel vers la surface, les éléments d'alliage peu solubles dans la phase β-NiAl sont souvent retrouvés sous forme de précipités ou de carbures (phases TCP) [33].

Pour les hautes températures, comprises entre 980 et 1090°C, le nickel diffuse vers la surface du superalliage pour réagir avec l'aluminium apporté par voix gazeuse. Les teneurs en éléments d'alliage dans le revêtement sont donc plus faibles. En sortie d'aluminisation, les

revêtements obtenus présentent directement la phase β-NiAl. L'étape de traitement thermique sous vide n'est donc pas nécessaire.

Dans les années 1960, afin d'améliorer l'adhérence de la sous-couche avec le substrat, Cape [34] breveta l'idée d'ajouter du platine à la sous-couche d'adhérence avant aluminisation. Quelques années plus tard, de nombreuses études montrèrent que l'ajout de platine à un aluminiure améliore considérablement la résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température [26, 35, 36]. L'élaboration de ces aluminiures de nickel modifiés par le platine met en jeu plusieurs étapes : un dépôt électrolytique de 5 à 10 µm de platine sur la surface préalablement sablée du superalliage, un traitement thermique de diffusion du platine et généralement une aluminisation de type LAHT. Le dépôt initial de platine favorise aussi l'incorporation d'une quantité d'aluminium plus importante dans le revêtement pendant l'aluminisation [37].

Benoist *et al.* [29, 38] se sont intéressés à cette gamme de production et ont proposé de l'alléger pour des raisons économiques et stratégiques en supprimant l'étape d'interdiffusion du platine. Ils observent alors la formation d'une couche continue de $PtAl_2$ en surface du revêtement NiAl. Cette phase $PtAl_2$ est très stable et peut contenir plus de 25 at.% de nickel [38]. Cependant, un excès de $PtAl_2$ peut être néfaste et rendre le revêtement fragile [33].

A.2.4. Revêtements γ-γ' riches en platine

Depuis presque vingt ans, une autre génération de revêtements riches en platine est étudiée comme alternative aux revêtements β-(Ni,Pt)Al [39-42]. Il s'agit des sous-couches biphasées γ-Ni et γ'-Ni_3Al riches en platine, soit les deux mêmes phases cristallographiques que le superalliage. Elles peuvent être obtenues à partir d'un dépôt de platine et d'un traitement thermique de diffusion suivi ou non d'une aluminisation. Dans ce dernier cas, le platine permet à l'aluminium du superalliage de diffuser vers la surface du revêtement et d'atteindre une concentration supérieure à celle de l'alliage, ce qui peut entrainer la formation de la phase γ'-Ni_3Al riche en platine. Ce phénomène nommé « uphill diffusion » sera expliqué plus en détails dans la partie I.B.2.2.1.

L'image d'un tel revêtement sur du René N5 est présentée en Figure I-4 [43]. Tout comme les aluminiures de nickel modifiés platine, les revêtements γ-γ' riches en platine permettent la formation d'une couche continue d'alumine lors de l'oxydation à haute température [26, 41].

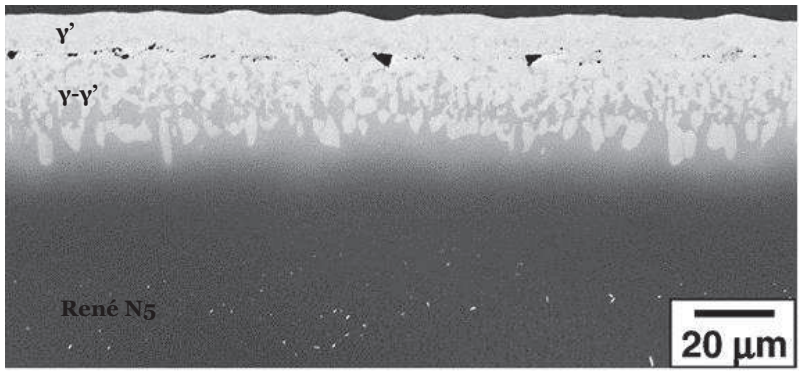


Figure I-4 : Image MEB (mode SE) de la microstructure d'un revêtement γ-γ' riche en platine sur du René N5 [43]. Le revêtement a été obtenu à partir d'un dépôt électrolytique de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion à 1175°C sous vide.

Il est possible d'obtenir des revêtements γ-γ' riches en platine à partir du seul dépôt de platine et avec une épaisseur de dépôt de platine inférieure à celle requise pour les revêtements β-(Ni,Pt)Al [44-48]. Dans le but d'augmenter leur résistance à la corrosion de type I et II et à l'oxydation à haute température, des éléments réactifs peuvent être ajoutés à la sous-couche, comme par exemple le hafnium [49, 50]. L'ajout d'éléments réactifs peut se faire lors de l'aluminisation en pack après le dépôt de platine : on parle de co-diffusion d'aluminium et d'élément réactif [49, 50]. Ces éléments réactifs se retrouvent en solution solide dans les phases du revêtement et en plus grandes quantités que dans la phase β-(Ni,Pt)Al [41, 51]. Leurs effets seront détaillés dans la partie I.C.4.

Un autre procédé permet également de fabriquer de tels revêtements : il s'agit du frittage flash qui permet leur élaboration rapide avec une grande maîtrise des apports de matière et des pollutions [52-54]. Revêtir des pièces de formes complexes est également possible à partir de cette technique [55]. Mais ce n'est actuellement qu'un moyen d'élaboration de laboratoire destiné au développement rapide de nouveaux revêtements.

A.2.5. MCrAlYs

Les sous-couches de type MCrAlY sont des dépôts d'alliages de composition déterminée riches en chrome et aluminium et avec une matrice de nickel et/ou de cobalt. L'yttrium, en tant qu'élément réactif, est ajouté car il améliore le comportement en oxydation [32]. Les MCrAlYs peuvent être obtenus à partir de plusieurs procédés de dépôt. On citera le dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons (EBPVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition), la co-déposition électrolytique, la projection plasma sous vide, sous pression réduite ou sous flux d'argon [56] ou encore plus récemment la projection par flamme supersonique (HVOF pour High Velocity Oxy-Fuel) [57]. Un traitement thermique sous vide doit ensuite être réalisé pour homogénéiser la microstructure et obtenir une bonne adhérence avec le substrat. Malgré cela, des porosités ou des inclusions d'oxydes peuvent être trouvées à l'intérieur du dépôt.

De la même manière que pour les revêtements de diffusion, l'ajout de platine aux MCrAlYs améliore le comportement en oxydation et corrosion à haute température [58-60]. Pour cela, le platine doit être déposé en surface du revêtement MCrAlY.

A.2.6. Microstructures des sous-couches d'adhérence

Ces trois types de sous-couches présentent des microstructures et des compositions chimiques différentes. Les aluminiures de nickel modifiés platine β-(Ni,Pt)Al sont composés d'une zone externe monophasée β-NiAl riche en platine. Comme leur nom l'indique, les revêtements γ-γ' riches en platine présentent une microstructure biphasée γ-γ', avec éventuellement une couche continue de γ'-Ni_3Al riche en platine en surface du revêtement, s'il y a eu une remontée suffisante d'aluminium ou une aluminisation. Les dépôts d'alliages sont quant à eux, généralement composés d'une matrice γ-Ni contenant des précipités de β-NiAl et parfois de γ'-Ni_3Al. La martensite peut aussi se former en surface du dépôt d'alliage du fait d'une remontée importante d'aluminium des particules de CrAlYTa vers la surface du revêtement NiCoCrAlYTa modifié par le platine (Figure I-5) [61].

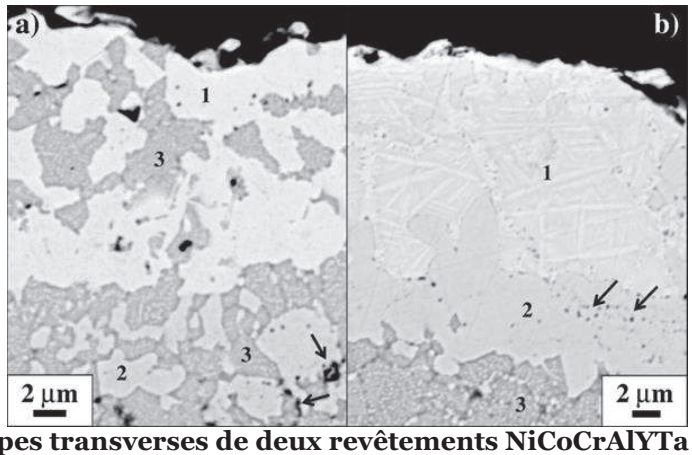


Figure I-5 : Coupes transverses de deux revêtements NiCoCrAlYTa modifiés platine présentant de la martensite en surface. a) Tribomet, b) Plasma. (1 = $L1_0$ martensite, 2 = γ'-Ni_3Al, 3 = γ-Ni avec des fins précipités de γ'-Ni_3Al)

A.3. Le TGO

La sous-couche d'adhérence, quelle que soit sa nature, a pour rôle de protéger la pièce métallique contre l'oxydation, et ce grâce à la formation du TGO (Thermally Grown Oxide). Pour jouer son rôle de protection, cette couche d'oxyde doit être stable, dense, adhérente et à croissance très lente. L'oxyde qui remplit le mieux ces critères pour des applications systèmes barrière thermique (T>1000°C) est l'alumine-α. L'étude de Fritscher [62] montre que l'alumine-α assure une meilleure liaison entre la barrière thermique et la sous-couche d'adhérence que la chromine. Le TGO apporte également une bonne compatibilité mécanique et chimique entre la couche de céramique et la sous-couche métallique. Par contre, elle possède un coefficient d'expansion thermique plus faible que celui du superalliage.

L'alumine existe sous diverses formes allotropiques : γ, δ, θ et α. Les alumines de transition γ possèdent une structure cubique, δ une structure tétragonale et θ une structure monoclinique. Elles se forment lors des premiers instants d'oxydation et sont généralement observées à des températures inférieures à 1000°C. Elles sont connues pour avoir une vitesse de croissance plus élevée que l'alumine-α, de structure hexagonale. Ceci est illustré avec le diagramme d'Arrhénius de Brumm et Grabke [63] relatif à l'oxydation de β-NiAl (Figure I-6).

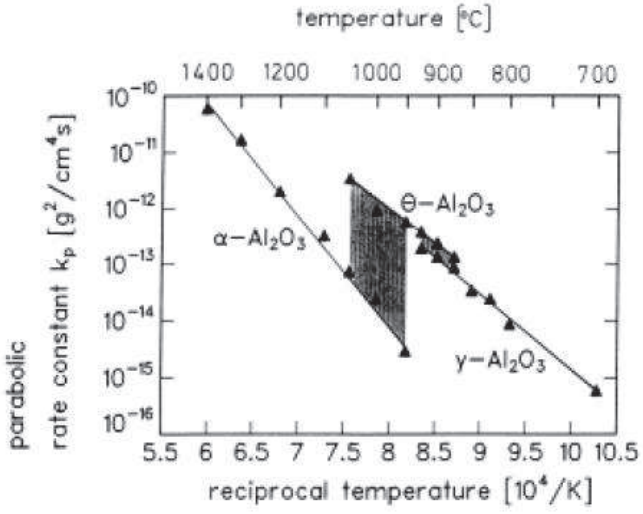


Figure I-6 : Diagramme d'Arrhénius log k_p=f(1/T) pour l'oxydation de β-NiAl [63]

Les alumines de transition δ et γ se transforment en θ qui se transforme elle-même en alumine-α de manière irréversible, l'alumine-α étant la forme la plus stable. Le diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation à haute température de β-NiAl [64] retranscrit les transformations de phases des différentes alumines, à partir de données de la littérature [65-69] (Figure I-7).

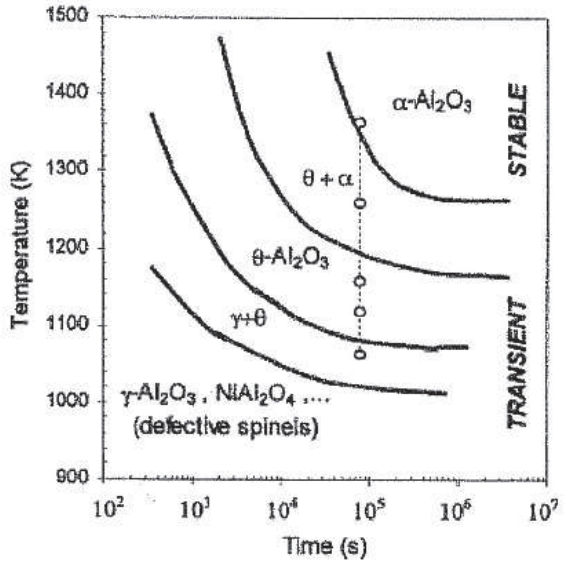


Figure I-7 : Diagramme temps-température-transformation pour l'oxydation à haute température de β-NiAl [64]

Plus la température est élevée, plus la transformation en alumine-α est rapide, Figure I-7 [64]. La solution pour éviter ces transformations est de former une couche d'alumine-α dès les premiers instants d'oxydation. Dans le cas d'application barrière thermique, il s'agit de l'étape de préchauffage précédant le dépôt EBPVD. D'après Alvarado-Orozco *et al.* [70], les paramètres qui contrôlent et déterminent la croissance de la couche d'oxyde sont résumés de la manière suivante. Tout d'abord, la pression partielle d'oxygène, la température et le traitement thermique sont des paramètres du premier ordre. La préparation de surface du revêtement précédant les essais d'oxydation jouent également un rôle quant à la nature de la couche d'oxyde. En effet, afin de favoriser l'accroche entre la sous-couche métallique et la couche céramique, un sablage léger est réalisé. Il favorise la formation de l'alumine-α sur le revêtement [71, 72] mais peut également apporter des impuretés qui augmentent la cinétique d'oxydation [73]. Enfin, les méthodes de dépôt de la barrière thermique et du revêtement, la composition du superalliage, du revêtement et de la barrière thermique influencent la cinétique de croissance de cette couche d'oxyde.

Pour avoir une cinétique d'oxydation la plus faible possible, la formation d'une couche d'Al_2O_3-α avec une forte taille de grains doit être favorisée [74-76], cela diminuant la diffusion aux joints de grains. De plus, en termes de contraintes, il est préférable de former un TGO avec une morphologie colonnaire uniforme le long de la surface du revêtement afin d'assurer une bonne adhésion entre le revêtement et la barrière thermique.

Le chrome accélère également la croissance de la couche d'oxyde [63]. En effet, il favorise la transformation θ→α et conduit à la formation d'une couche d'oxyde à petits grains qui augmente la diffusion aux joints de grains.

A.4. La barrière thermique

Le dépôt de la barrière thermique est la dernière étape de l'élaboration des systèmes barrière thermique. Associée à un système de refroidissement, son rôle consiste à abaisser la température ressentie par le superalliage à base de nickel, matériau de base de l'aube. Un gradient de température s'établit et la température de la pièce diminue d'environ 150°C pour une épaisseur de barrière thermique de 150-200 µm. Pour cela, la barrière thermique doit posséder une faible conductivité thermique. Elle doit avoir un fort coefficient de dilatation, pour une céramique, et être compatible chimiquement avec la couche d'oxyde qui croît en surface de la sous-couche. Son épaisseur déposée varie entre 150 et 300 µm selon les applications. A ce jour, la zircone ZrO_2 stabilisée avec 6 à 8 %.pds d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 [77], que l'on nomme YPSZ (Yttria Partially Stabilised Zirconia) est principalement employée. Le dopage à l'yttrine a été proposé pour éviter le changement de volume résultant de la transformation martensitique de la phase quadratique stable (t) en phase monoclinique (m) [78]. Pour les applications barrière thermique, la présence de la phase quadratique t' est recherchée en raison de ses bonnes propriétés mécaniques (ténacité).

Les procédés les plus couramment employés pour réaliser un dépôt barrière thermique sont la projection plasma sous air (APS pour Atmospheric Plasma Spray) et l'EBPVD. Après projection plasma, la microstructure est lamellaire alors qu'après EBPVD, le dépôt obtenu présente une microstructure colonnaire. La microstructure lamellaire confère à la barrière thermique une conductivité thermique plus faible qu'un revêtement dense ou élaboré par EBPVD et permet une meilleure résistance à l'érosion [33]. Quant à la microstructure colonnaire, elle assure une meilleure tenue mécanique car elle permet une meilleure accommodation des contraintes d'origine thermique. Plus récemment, des barrières thermiques obtenues par projection plasma et présentant des fissures verticales ont été développées, les fissures ayant pour rôle une meilleure accommodation des contraintes [33].

D'autres procédés de dépôt des barrières thermiques ont été testés lors de travaux de recherche mais ne sont pas utilisés en production : le « frittage flash » ou spark plasma sintering [54, 79, 80] et la technique de dépôt par voie sol-gel proposée au début des années 2000 par Troczynski et Yang [81] et repris plus récemment au CIRIMAT [82-84].

B. Interdiffusion entre le revêtement et le superalliage

Les revêtements riches en aluminium déposés sur les superalliages à base de nickel permettent la formation d'une couche d'alumine protectrice. Cependant, à haute température, ce réservoir en aluminium s'atténue suite à deux phénomènes simultanés : l'oxydation à haute température et l'interdiffusion entre le revêtement et le superalliage. L'interdiffusion est due aux différences d'activités chimiques entre la sous-couche et le superalliage, entrainant des modifications de composition chimique voire microstructurales pouvant aboutir à la ruine du système.

B.1. Théorie de la diffusion – Application au système Ni-Al-Pt

B.1.1. Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique

La diffusion dans les métaux s'effectue à l'échelle atomique. Les atomes migrent dans le réseau cristallin selon différents mécanismes de diffusion. Ces derniers sont liés aux constituants du système, à la structure cristalline et à la présence et au type de défauts rencontrés dans le réseau [85].

La majorité des mécanismes de diffusion dans les métaux se fait grâce à la présence de défauts ponctuels tels que les lacunes et les interstitiels. Les lacunes sont des sites vacants dans le réseau cristallin permettant la migration d'un atome voisin. La première expérience de Kirkendall sur l'interdiffusion entre le cuivre et le laiton a prouvé ce mécanisme lacunaire [86] et fut confirmé 5 ans plus tard [87]. Le déplacement des atomes interstitiels migrant de site interstitiel en site interstitiel est un autre mécanisme de diffusion courant. Dans ce dernier cas, on parle de mécanisme interstitiel direct. Cependant, si l'atome prêt à migrer peut se trouver en position soit d'insertion soit de substitution, on parle de mécanisme interstitiel indirect.

B.1.2. Equations phénoménologiques de la diffusion

Pour décrire la diffusion d'une espèce i dans la direction z dans un système isotherme et isobare, le flux de matière J_i est donné en première approximation par la première loi de Fick [85] où l'on considère que les atomes se déplacent des zones fortement concentrées vers celles faiblement concentrées par le seul fait de leur déplacement aléatoire dans le milieu :

$$J_i = -D_i \nabla c_i \qquad \textbf{Équation I-1}$$

Avec D_i et c_i, respectivement le coefficient de diffusion et la concentration de l'espèce i.

La diffusion étant par nature un processus irréversible, elle peut se décrire à partir de la Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI). Cette dernière permet d'aborder chaque cas expérimental de manière globale et d'écrire les relations exactes correspondantes. La grandeur physique qui caractérise les processus irréversibles est la source d'entropie σ. Quel que soit le système, isolé ou ouvert, il y a production d'entropie, S.:

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_{irr} \qquad \textbf{Équation I-2}$$

Où dQ désigne l'échange de chaleur avec le milieu extérieur. L'**Équation I-2** s'écrit aussi en fonction du temps t sous la forme :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \sigma \qquad \textbf{Équation I-3}$$

Où $\sigma = dS_{irr}/dt$ est la source d'entropie liée au processus irréversible et dS_e la partie conservative de l'entropie. La source d'entropie σ peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\sigma = J_q X_q + \sum_k J_i X_i \qquad \textbf{Équation I-4}$$

Où J_q est le flux de chaleur, J_i est le flux du constituant i, $X_q = \nabla(1/T)$ avec ∇ = gradient (vecteur) et T la température, $X_i = F_i/T - \nabla(\mu_i/T)$, où F_i est la force extérieure appliquée au constituant k et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i. Dans le cadre de notre travail, la force responsable du transport est le gradient de potentiel chimique. De plus, des couplages entre le flux sont possibles, on écrit alors :

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n} L_{ik} \nabla \mu_k \qquad \textbf{Équation I-5}$$

Où L_{ik} sont les coefficients phénoménologiques d'Onsager et $\nabla\mu_k$ le gradient de potentiel chimique de l'espèce k. De plus, d'après le principe de microreversibilité, $L_{ik} = L_{ki}$.

En dissociant le gradient de potentiel chimique en deux dérivées (**Équation I-6**), il est possible d'écrire le flux en fonction du gradient de concentration, celui-ci étant la variable mesurée expérimentalement. Ainsi, l'**Équation I-5** peut s'écrire sous la forme d'une loi de Fick généralisée (**Équation I-7**) :

$$J_i = -\sum_{k=1}^{n} L_{ik} \sum_{j=1}^{n} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial z} \qquad \textbf{Équation I-6}$$

$$J_i = -\sum_{j=1}^{n} \overline{D}_{ij} \nabla c_j \qquad \textbf{Équation I-7}$$

Où $\overline{D}_{ij}$ sont les coefficients de diffusion intrinsèques et ∇c_j est le gradient de concentration de l'espèce j. On obtient alors des **Équation I-5** et **Équation I-7**, la relation entre les coefficients phénoménologiques et les coefficients de diffusion intrinsèques :

$$\overline{D}_{ij} = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \qquad \textbf{Équation I-8}$$

La matrice de mobilité peut généralement être prise diagonale [88, 89]. Dans ce cas l'**Équation I-8** se simplifie et devient :

$$\overline{D}_{ij} = L_{ii}\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \qquad \textbf{Équation I-9}$$

Le **coefficient de diffusion intrinsèque** est très utilisé pour décrire les phénomènes de diffusion et de transport dans les alliages et les composés, dans des systèmes chimiquement inhomogènes. Dans les solutions solides, il décrit de manière globale et pratique le transport des espèces en fonction des gradients de concentration.

Il est important de noter qu'il existe de nombreux coefficients de diffusion. Il est indispensable de connaître chacune de leur définition pour utiliser le terme le plus adéquat à chaque problématique.

Le **coefficient d'autodiffusion** est employé pour un corps pur A dans lequel est étudiée la diffusion des atomes A [85]. En pratique, la diffusion d'un traceur A* est généralement suivie. Ce coefficient de diffusion de traceur s'écrit : $D_{A^*} = f.D_A$ où f est un facteur géométrique dit « facteur de corrélation », indépendant de la température pour les structures cubiques et hexagonales.

Le **coefficient de diffusion chimique** $\widetilde{D}$ (à ne pas confondre avec le coefficient d'interdiffusion souvent noté $\widetilde{D}_{AB}$) est introduit pour exprimer une proportionalité entre le flux et le gradient de concentration $J_A = -\widetilde{D}\,\frac{\partial c_A}{\partial z}$ [85], bien que la vraie force motrice soit le gradient de potentiel chimique. Ce coefficient contient donc une part cinétique et une part thermodynamique.

Le **coefficient d'interdiffusion** $\widetilde{D}_{AB}$ mesure en quelque sorte le taux d'avancement du mélange au cours de l'interdiffusion ou diffusion mutuelle A/B. Il peut être déterminé suite à une expérience d'interdiffusion où les flux sont écrits dans le référentiel lié au bord de l'échantillon. Il s'écrit :

$$\widetilde{D}_{AB} = \frac{\overline{D}_A \overline{D}_B}{c_B \overline{D}_A + c_A \overline{D}_B} \qquad \textbf{Équation I-10}$$

Avec $\overline{D}_A$ *et* $\overline{D}_B$ les coefficients de diffusion intrinsèques des espèces A et B.

Dans les systèmes polycristallins, les grains sont séparés par des joints de grains dont certains sont caractérisés par un fort désordre abaissant l'énergie d'activation de la diffusion aux joints de grains. Ces derniers peuvent ainsi agir comme des court-circuits de diffusion. Pour prendre en compte cette diffusion le long des joints de grains et le transport en volume, un coefficient de diffusion effectif donné par l'équation de Hart [90] est utilisé :

$$D_{eff} = (1-g)D_v + g.D_{jdg} \qquad \textbf{Équation I-11}$$

Avec g la fraction volumique de sites cristallins situés dans les joints de grains, D_v le coefficient de diffusion dans le volume et D_{jdg} le coefficient de diffusion dans les joints de grains d'épaisseur constante.

B.1.3. Contraintes thermodynamiques et cinétiques sur les coefficients de diffusion intrinsèques

Pour un système à n constituants, la matrice des coefficients de diffusion contient $(n-1)^2$ termes indépendants. Cependant, des contraintes thermodynamiques sur les coefficients de diffusion intrinsèques existent et peuvent être déterminées selon la procédure décrite par Kirkaldy et Young [91]. La matrice des coefficients de diffusion peut s'écrire simplement :

$$D = L.\mu \qquad \textbf{Équation I-12}$$

Où L est la matrice des coefficients phénoménologiques d'Onsager et μ la matrice des interactions thermodynamiques.

D'après le principe de microreversibilité ($L_{ij} = L_{ji}$) et dans le cas où les volumes molaires partiels sont égaux, Kirkaldy et Purdy [92] ont montré que la matrice des interactions thermodynamiques est définie positive (valeurs propres de la matrice D réelles et positives). La détermination de ces valeurs propres permet d'établir les contraintes thermodynamiques sur les coefficients de diffusion intrinsèques.

Prenons l'exemple d'un système ternaire dans lequel la troisième espèce (3) est dépendante des deux premières (1 et 2) puisque $c_1 + c_2 + c_3 = 1$. La matrice des coefficients de diffusion vaut alors :

$$\begin{bmatrix} \overline{D}_{11} & \overline{D}_{12} \\ \overline{D}_{21} & \overline{D}_{22} \end{bmatrix} \qquad \textbf{Équation I-13}$$

bien que rigoureusement, les coefficients de diffusion devraient s'écrire $\overline{D}_{ij}^{3}$.

Après calcul du déterminant, les valeurs propres obtenues λ, réelles et positives, s'écrivent :

$$\lambda = \frac{1}{2}\left[(\overline{D}_{11} + \overline{D}_{22}) \pm \sqrt{(\overline{D}_{11} + \overline{D}_{22})^2 - 4(\overline{D}_{11}\overline{D}_{22} - \overline{D}_{12}\overline{D}_{21})}\right] \qquad \textbf{Équation I-14}$$

Les coefficients diagonaux $\overline{D}_{ii}$ étant par définition toujours positifs, cela implique que :

$$\begin{aligned} &(\overline{D}_{11} + \overline{D}_{22}) > 0 \\ &(\overline{D}_{11} + \overline{D}_{22})^2 \geq 4(\overline{D}_{11}\overline{D}_{22} - \overline{D}_{12}\overline{D}_{21}) \\ &(\overline{D}_{11}\overline{D}_{22} - \overline{D}_{12}\overline{D}_{21}) \geq 0 \end{aligned} \qquad \textbf{Équation I-15}$$

Kulkarni *et al.* [93] suggèrent que ces conditions peuvent être étendues aux systèmes quaternaires (quatre espèces dont une dépendante des trois autres). Ils ont pour cela calculé le déterminant et les trois valeurs propres de la matrice des coefficients de diffusion. Les conditions sur les coefficients de diffusion ne sont en revanche pas explicitées.

B.1.4. Défauts et diffusion dans ces alliages

Tout cristal contient des défauts qui jouent un rôle sur la diffusion à haute température. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, la plupart des mécanismes de diffusion dans les métaux fait intervenir des lacunes ou des interstitiels [85]. Cependant, d'autres types de

défauts ponctuels existent et ont leur importance dans la compréhension des mécanismes de diffusion.

B.1.4.1. Dans β-NiAl

Le réseau cristallin de la phase β-NiAl de structure B2 se compose de deux sous-réseaux cubiques simples, l'un occupé par le nickel et l'autre par l'aluminium. Sa structure est ordonnée et stable sur un large domaine de composition et ce, jusqu'à la température de fusion (1638°C) [25]. La diffusion dans cette phase est étroitement liée à la présence de défauts ponctuels et engendre de nombreuses modifications microstructurales pouvant aboutir à la dégradation du système. Le modèle de cycle à six sauts nommé cycle de Huntington-Mc-Combie-Elcock [94] permet une diffusion suite à six sauts consécutifs de la lacune entre les sites premiers voisins (Figure I-8). Cependant, ce modèle ne suffit pas pour décrire les phénomènes de diffusion dans cette phase lorsque la stœchiométrie Ni_{50}-Al_{50} n'est pas parfaite et la température supérieure à 827°C (1100 K).

Les écarts à la stœchiométrie sont alors accommodés grâce à la formation de défauts structurels. Ces derniers sont différents en fonction de la sous-stœchiométrie ou sur-stœchiométrie. Il y a présence :

- de lacunes de nickel (V_{Ni}) pour les alliages riches en aluminium,
- d'atomes de nickel en antisite (Ni_{Al}) (les atomes de nickel se mettent sur les sites du sous-réseau d'aluminium) pour les alliages riches en nickel [95].

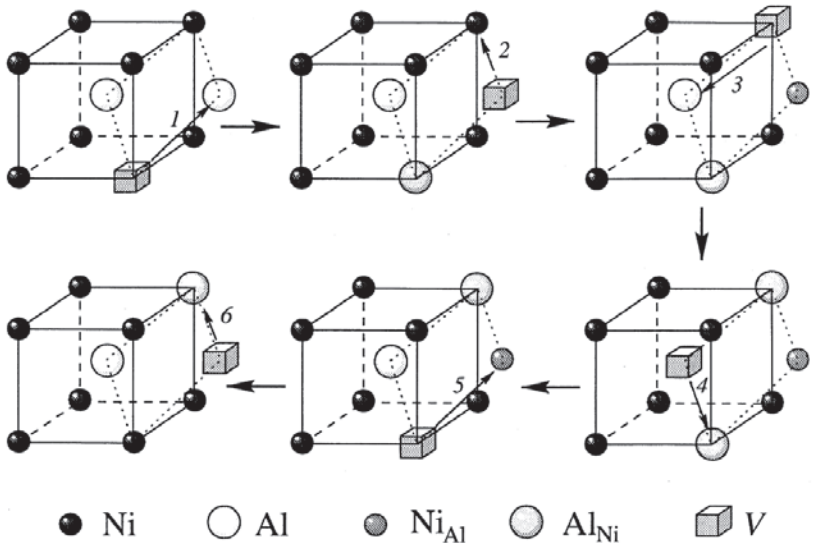


Figure I-8 : Modèle de cycle à 6 sauts [96]

Il existe également des défauts thermiquement activés. Ils doivent respecter la composition. Il s'agit de :

- une lacune de nickel V_{Ni} plus une lacune d'aluminium V_{Al} [95, 97],
- un atome de nickel en antisite Ni_{Al} et un atome d'aluminium en antisite Al_{Ni} [95],
- deux lacunes de nickel $2V_{Ni}$ et un atome de nickel en antisite Ni_{Al} (défaut triple),
- deux lacunes d'aluminium $2V_{Al}$ et un atome d'aluminium en antisite Al_{Ni} (défaut triple) [95].

À haute température, la diffusion du nickel dans un alliage binaire NiAl riche en aluminium, stœchiométrique ou légèrement enrichi en nickel, et l'interdiffusion sont gouvernées par un mécanisme de diffusion dit par 'défaut triple' [98, 99].
Selon la stœchiométrie, les coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium varient. Dans NiAl sous-stœchiométrique en aluminium, le nickel diffuse plus vite que l'aluminium car le nickel se met sur le sous-réseau d'aluminium [100]. La diffusion de l'aluminium, quant à elle, semble contrôlée par les dilacunes et les défauts triples dans le domaine riche en nickel [101]. Dans NiAl sur-stœchiométrique en aluminium, l'aluminium diffuse plus vite que le nickel [100].

B.1.4.2. Dans γ'-Ni_3Al

Le composé γ'-Ni_3Al de structure $L1_2$ est constitué de deux sous-réseaux. Le premier sous-réseau est occupé par les atomes de nickel qui sont entourés de 12 atomes plus proches voisins (8 atomes de nickel et 4 atomes d'aluminium). Le second sous-réseau est occupé par les atomes d'aluminium qui sont entourés de 12 atomes plus proches voisins de nickel. La diffusion du nickel s'effectue alors par sauts vers les premiers voisins sans créer de défauts d'antistructure de type Ni_{Al} ou Al_{Ni}. Mais, l'aluminium est quant à lui obligé de diffuser sur le sous-réseau de nickel, générant un désordre local inévitable [102]. Cela résulte en une diffusion du nickel plus aisée dans cette structure que pour l'aluminium. La conséquence est que le coefficient de diffusion intrinsèque du nickel dans γ' devrait être supérieur à celui de l'aluminium. Or, d'autres études expérimentales ont révélé le contraire [102-105].
D'après [106, 107], le coefficient de diffusion du nickel dans γ'-Ni_3Al semble plus grand que celui du nickel dans γ-Ni. Ceci fut confirmé par l'étude de Watanabe *et al.* sur l'interdiffusion Ni/Ni_3Al [108]. Ces résultats suggèrent que l'aluminium joue un rôle non négligeable dans la diffusion dans la phase γ'-Ni_3Al.

B.1.4.3. Dans γ-Ni

Le réseau cristallin de la phase γ-Ni est un cubique à faces centrées. Toutes les positions sont occupées par les atomes de nickel et les éléments d'alliage (Co, Cr, Pt, …) sont en substitution. La diffusion des éléments du superalliage dans la phase γ-Ni se fait selon un mécanisme lacunaire.

B.1.4.4. Effet du platine

Des études menées par Minamino *et al.* [109] et Bouchet *et al.* [110] dans β-(Ni,Pt)Al ont montré que le platine se substitue au nickel sur le sous-réseau de nickel. Cependant, la diffusion du platine diffère de celle du nickel dans β-NiAl. Le platine diffuse lentement près de la composition stœchiométrique alors que sa diffusion s'accélère lorsque l'on s'écarte de la stœchiométrie [109]. Pour la composition stœchiométrique, les auteurs suggèrent un mécanisme par défauts triples. Dans β-NiAl riche en nickel, ils proposent un mécanisme pont antistructure impliquant une lacune et un défaut anti-site pour la diffusion du nickel et du platine alors que dans β-NiAl riche en aluminium, la diffusion du platine a lieu par sauts vers les plus proches voisins, par des lacunes du sous-réseau de nickel.

L'interdiffusion entre un aluminiure β-(Ni,Pt)Al ou γ'-Ni_3Al riche en platine et un superalliage provoque respectivement la formation de la phase γ'-Ni_3Al riche en platine et γ-Ni. On retrouve également ces deux phases dans les revêtements γ-γ' riches en platine. De manière identique à β-NiAl, le platine se substitue au nickel dans γ' et γ. Le mécanisme prépondérant de la diffusion du platine dans γ-Ni est celui des sauts vers les premiers voisins, ceci étant confirmé par Stana *et al.* [111] qui ont étudié la diffusion du nickel et du platine dans une solution solide de γ-$Ni_{97}Pt_3$ (at.%) à l'aide de la technique XPCS (X-ray Photon Correlation Spectroscopy). En revanche, de manière similaire à β-(Ni,Pt)Al, les défauts structurels diffèrent dans γ' en fonction de la sous ou sur-stœchiométrie de la phase. D'après Jiang et Gleeson [112], il y a présence de :

- un atome de nickel en antisite Ni_{Al} et un atome de platine en substitution sur le sous-réseau du nickel Pt_{Ni} pour les alliages riches en nickel,
- un atome de platine en substitution sur le sous-réseau du nickel Pt_{Ni} pour la stœchiométrie parfaite,
- un atome d'aluminium en antisite Al_{Ni} et un atome de platine en substitution sur le sous-réseau du nickel Pt_{Ni} pour les alliages riches en aluminium.

B.1.4.5. Dans α-NiPtAl

Le diagramme ternaire Ni-Al-Pt à 1100°C [23] montre que l'interdiffusion entre du platine et des phases riches en nickel et en aluminium peut conduire à la formation de la phase ternaire α-NiPtAl de structure quadratique $L1_0$. Très peu de papiers reportent les caractéristiques cristallographiques de cette phase et les mécanismes de diffusion entrant en jeu [22, 23, 113].

Les limites de son domaine de stabilité sur le diagramme ternaire à 1100°C restent incertaines mais la phase α allie un fort taux de platine et une teneur en aluminium du même ordre que celle de γ'. La solubilité du platine dans α-NiPtAl à 1100°C est reportée par Meininger *et al.* [22] comme étant comprise entre 37 et 50 at.% à température ambiante, alors que pour Hayashi *et al.* [23] elle peut atteindre un maximum de 60 at.% et un minimum de 33 at.% à 1150°C. Ces derniers ont également étudié l'équilibre entre α et β, γ' ou γ à 1150°C par diffraction des rayons X à haute température assisté par le rayonnement synchrotron. Ils en déduisent que l'aluminium occupe les coins de la maille $L1_0$, le platine se trouve sur les faces prismatiques et le nickel se positionne sur les sites faces centrées du plan basal. A haute température, les paramètres de maille peuvent être confondus avec ceux de la martensite. Or, ce n'est pas le cas à température ambiante. A des températures supérieures à 1000°C, les paramètres de maille a et b augmentent rapidement alors que le paramètre c diminue de manière drastique (Figure I-9). Cette évolution est probablement liée à une transition ordre/désordre : soit les atomes de platine bougent sur le sous-réseau de nickel, soit un désordre local a lieu au niveau des atomes positionnés sur les sommets de la maille [23]. Ceci pourrait également être attribué à la formation d'un composé quaternaire interstitiel. Le volume de la maille, quant à lui, augmente de manière presque linéaire avec la température, ceci étant vérifié pour deux compositions de phase α [23].

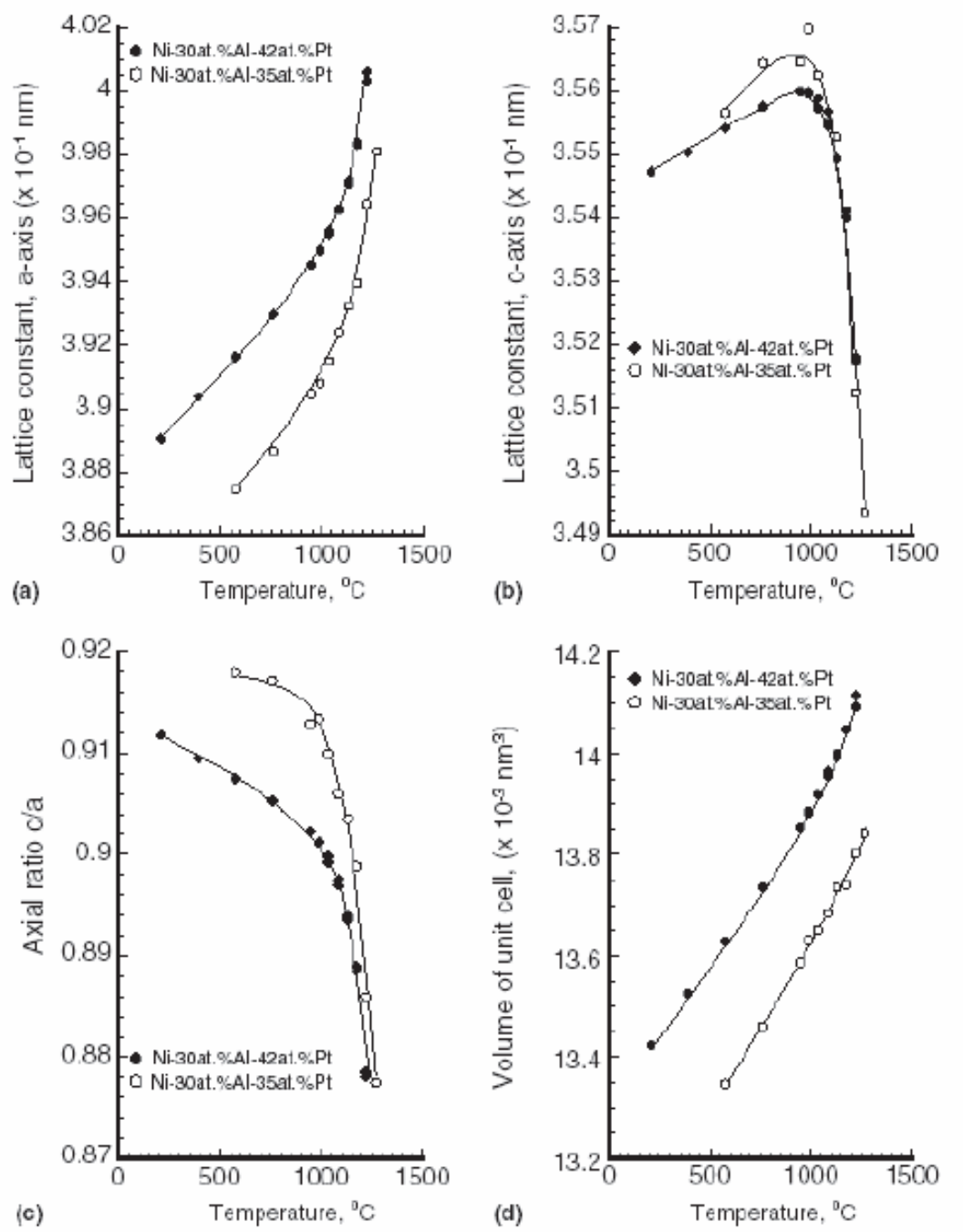


Figure I-9 : Evolution des paramètres de maille a et c, du ratio c/a et du volume de la maille pour deux compositions d'alliage de phase α (at.%) : Ni30Al42Pt et Ni30Al35Pt [23]

Carlin [113] a également étudié l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration en platine. Bien que le paramètre de maille « a » augmente avec la teneur en platine dans la phase, le rapport c/a reste constant à 92%. Des coefficients d'expansion thermique ont pu être déterminés à partir d'un alliage de composition Ni30Al42Pt (at.%) pour chaque direction (a et c). Ils sont répertoriés dans le Tableau I-3. A partir des données fournies sur la variation de volume de la maille en fonction de la température (Figure I-9.d) et en utilisant l'équation $\frac{\Delta V}{V} = 3.\alpha_L.\Delta T$, on obtient un coefficient de dilatation linéaire positif. Il vaut 17 x 10^{-6} K^{-1}, d'après le calcul entre 200 et 1200°C.

Tableau I-3 : Evolution des coefficients d'expansion thermique (CTE) avec la température déterminés pour un alliage α de composition Ni30Al42Pt (at.%) [113]

x 10^{-6} K^{-1}	200-1000 °C	1000-1200°C
a	19	70
c	3,9	-58

La phase α présente une température de fusion de l'ordre de 1440°C [113], ce qui témoigne d'une phase relativement réfractaire et d'une diffusion lente des espèces au sein de celle-ci. De plus, la température de fusion étant proche de celle du nickel, cela laisse penser que les coefficients de diffusion dans cette phase sont du même ordre de grandeur que ceux dans le nickel. Mais, ils pourraient aussi être plus faibles du fait de la complexité de la structure par rapport à celle du nickel.

Plus récemment, Saint Ramond *et al.* [114] ont utilisé cette phase α pour réaliser des revêtements protecteurs et Boidot *et al.* [5, 53, 80] l'ont utilisée comme précurseur de la phase γ' pour obtenir des revêtements γ-γ' riches en platine par frittage flash.

B.1.5. Coefficients de diffusion

La détermination des coefficients de diffusion dans les phases rencontrées dans les systèmes barrière thermique ont fait l'objet de nombreuses études. Les Figure I-10 et Figure I-11 présentent les coefficients de diffusion du nickel, aluminium et platine respectivement dans γ' et γ. A 1100°C, le coefficient d'autodiffusion du platine vaut environ 9.10^{-17} et 5.10^{-15} m^2/s [115]. A cette même température, d'après les valeurs moyennes obtenues à partir des données représentées sur les graphes d'Arrhenius, l'espèce la plus rapide dans γ' est le nickel alors que dans γ, c'est l'aluminium qui diffuse le plus vite (Tableau I-4). Les coefficients de diffusion dans la phase γ-Pt et β-NiAl sont également indiqués.

Tableau I-4 : Coefficients de diffusion à 1100°C de Ni, Al, Pt et Cr dans les phases γ-Ni [106, 116-119], γ-Pt [115, 120, 121], γ'-Ni_3Al [107, 117, 122-124] et β-NiAl [98, 101, 109]

En m^2/s	Dans γ-Ni	Dans γ-Pt	Dans γ'-Ni_3Al	Dans β-NiAl
Ni	$2,0.10^{-15}$	Max $1,7.10^{-14}$	$7,0.10^{-16}$	$6,8.10^{-16}$
Al	$8,0.10^{-15}$	$5,6.10^{-15}$	$3,0.10^{-16}$	$1,4.10^{-14}$
Pt	$8,0.10^{-16}$	Max. $5,0.10^{-15}$	$4,0.10^{-16}$	$3,3.10^{-16}$
Cr	$6,0.10^{-15}$	-	$1,5.10^{-15}$	-

Lorsque l'influence d'un premier élément A sur le gradient de potentiel chimique d'un second élément B souhaite être prise en compte, notamment pour des essais de simulation d'interdiffusion, il est indispensable de connaitre les coefficients de diffusion croisés intrinsèques hors-diagonaux $\overline{D}_{AB}$ dans le référentiel du réseau cristallin. La matrice de diffusion donnée par Sundman *et al.* [89] concerne les coefficients d'interdiffusion du système ternaire Ni-Al-Pt de type γ à 1150°C (Tableau I-5.a). Ces données ont été obtenues en utilisant la base de données de mobilités de DICTRA 2002 et des données thermodynamiques de Lu *et al.* [27]. Hayashi *et al.* [125], lors de leur étude d'interdiffusion à partir de couples de diffusion ternaires Ni-Al-Pt de type γ-γ et γ'-γ', ont utilisé le modèle COSIM, développé par Nesbitt *et al.* [126] pour simuler les profils de concentration obtenus

expérimentalement à 1150°C. Ils utilisent les valeurs citées dans le Tableau I-5.b pour un couple de diffusion de type γ.

Tableau I-5 : Matrice des coefficients de diffusion en m²/s à 1150°C a. d'après Sundman *et al.* [89] et b. d'après Hayashi *et al.* [125]

a.

i \ j	Al	Pt
Al	$5{,}9.10^{-14}$	$-1{,}2.\ 10^{-14}$
Pt	$-1{,}6.\ 10^{-14}$	$1{,}7.\ 10^{-14}$

b.

i \ j	Al	Pt
Al	$5{,}5.10^{-14}$	$-2{,}5.10^{-14}$
Pt	$-0{,}54.10^{-14}$	$1{,}2.10^{-14}$

Dans le cadre de la modélisation de la diffusion entre un superalliage à base de nickel et son revêtement protecteur riche en aluminium et platine, il est nécessaire de disposer des coefficients de diffusion dans le système Ni-Cr-Al. En effet, le chrome étant un élément en forte concentration dans les superalliages à base de nickel, il peut jouer un rôle non négligeable dans la diffusion des autres espèces. Les coefficients de diffusion du chrome dans le nickel pur [127] et dans γ'-Ni_3Al [128] sont regroupés sur les graphiques de type Arrhenius (Figure I-12). Nesbitt et Heckel [129] ont déterminé expérimentalement les coefficients d'interdiffusion dans le système Ni-Cr-Al à partir de deux couples de diffusion après 100h à 1100°C. Les données sont regroupées dans la matrice de diffusion du Tableau I-6. Aucune donnée relative au système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt n'est en revanche répertoriée dans la littérature.

Tableau I-6 : Matrice de diffusion du système Ni-Cr-Al à 1100°C en m²/s [129]

i \ j	Al	Cr
Al	$1{,}61.10^{-14}$	$0{,}35.10^{-14}$
Cr	$1{,}02.10^{-14}$	$0{,}8.10^{-14}9$

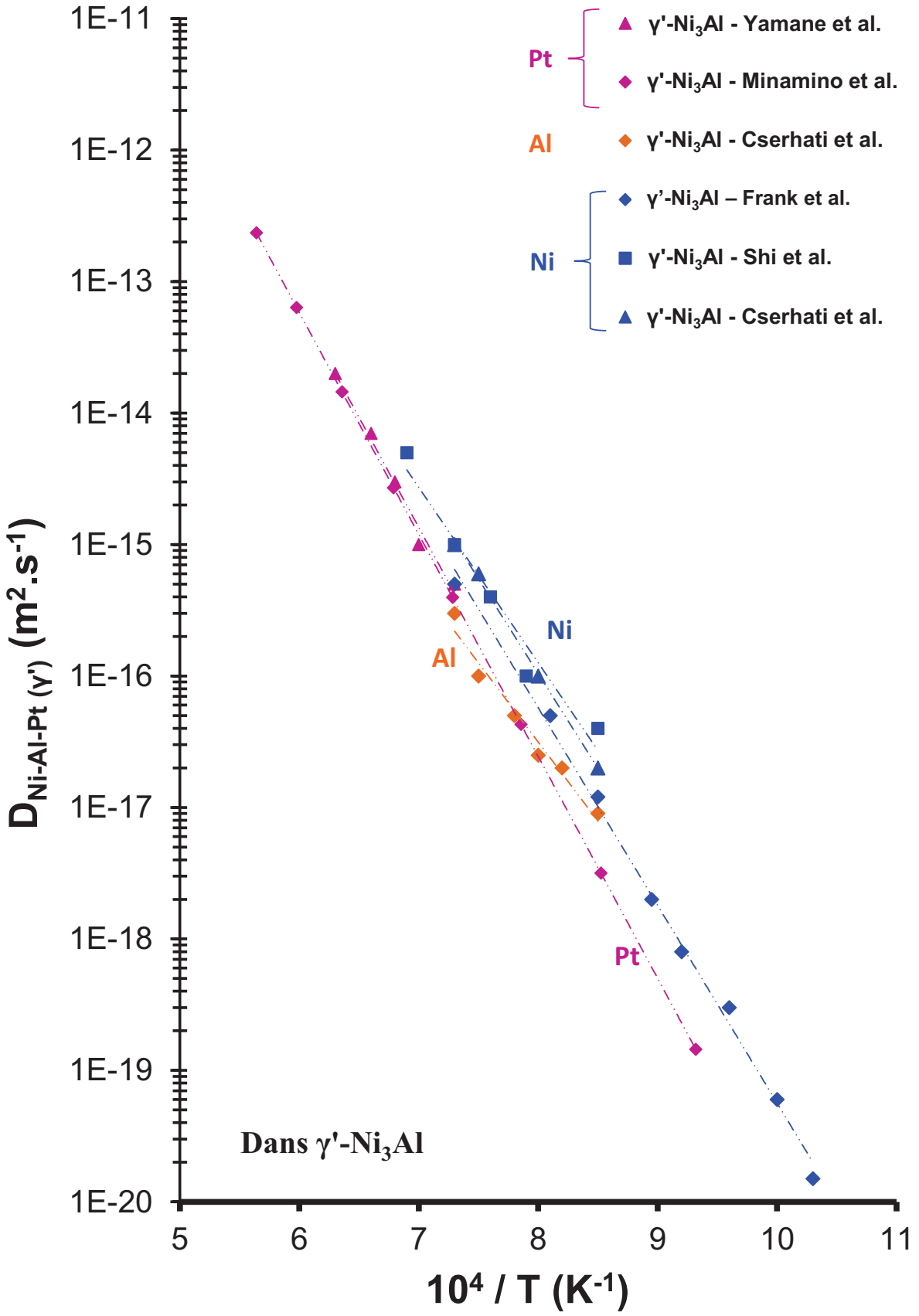


Figure I-10 : Coefficients de diffusion du nickel, aluminium et platine dans les phases γ'-Ni_3Al d'après Shi *et al.* [107], Yamane *et al.* [122], Minamino *et al.* [117], Cserhati *et al.* [123], Frank *et al.* [124]

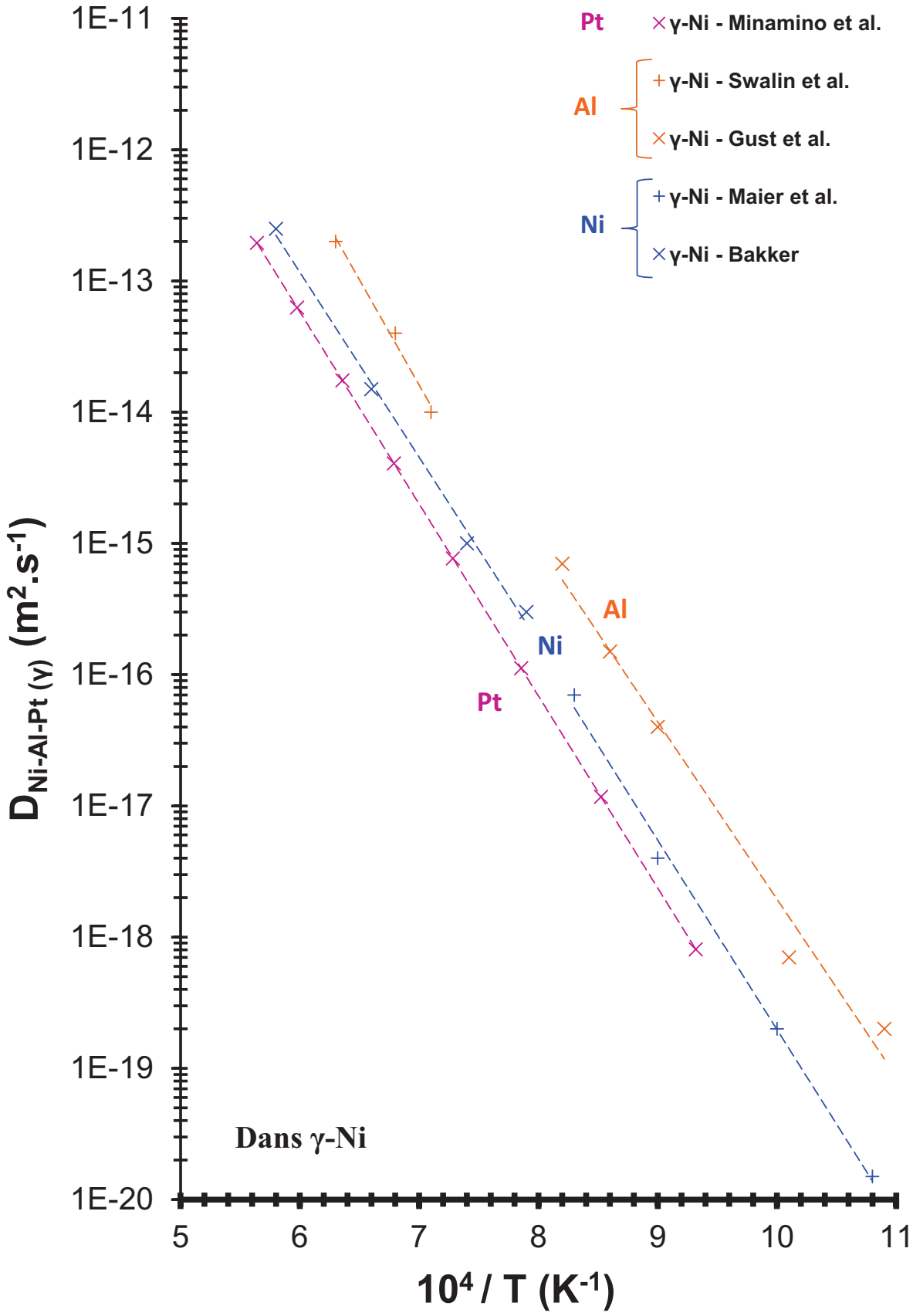


Figure I-11 : Coefficients de diffusion du nickel, aluminium et platine dans γ-Ni d'après Bakker [106], Minamino *et al.* [117], Swalin et Martin [116], Gust *et al.* [118], Maier *et al.* [119]

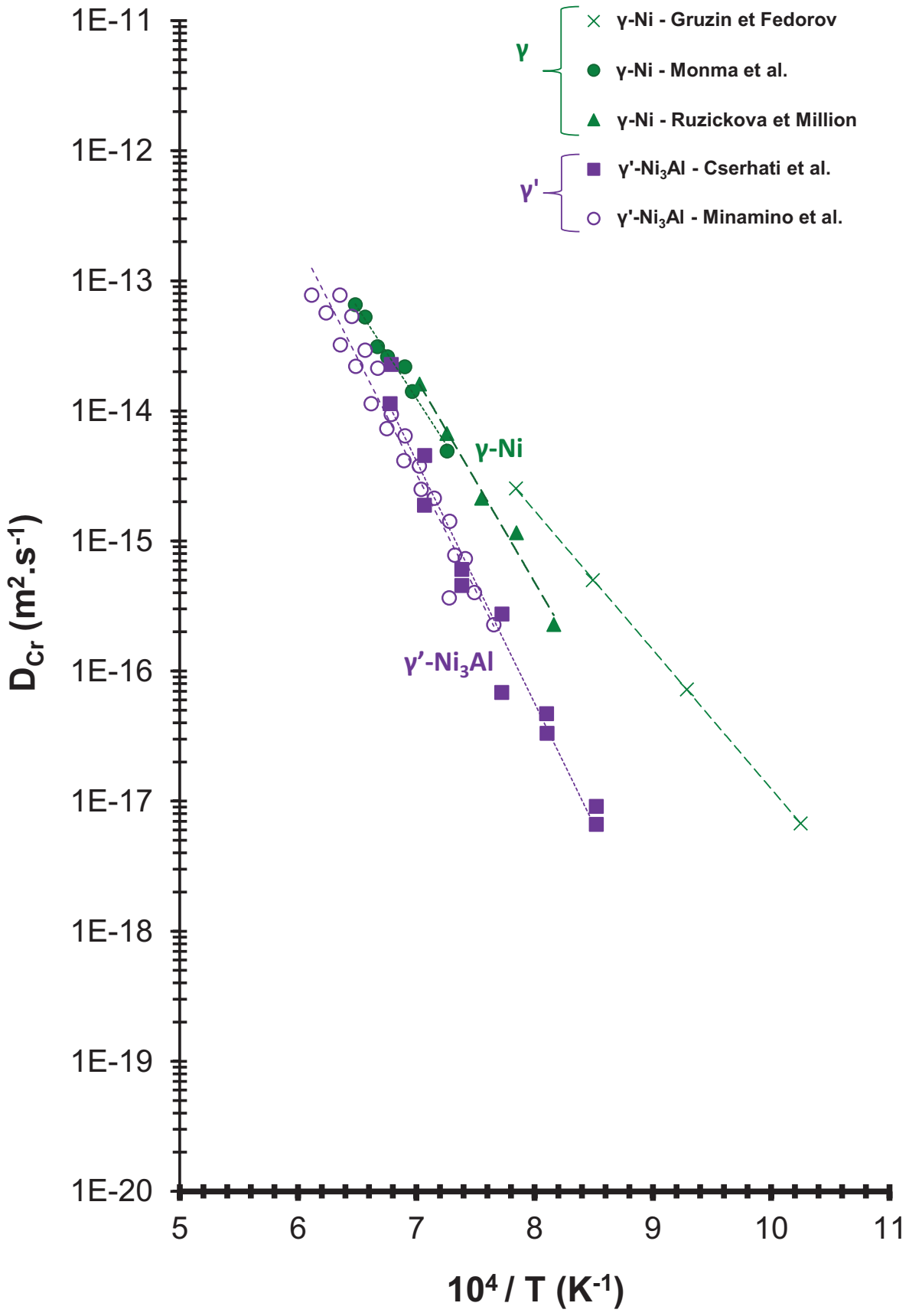


Figure I-12 : Coefficients de diffusion du chrome dans γ-Ni pur [127] et coefficients de diffusion du traceur chrome dans γ'-Ni_3Al [128]

La diffusion dans tous ces systèmes s'effectue selon un mécanisme lacunaire. La concentration en lacunes à l'équilibre est utile pour la modélisation. Peu de données sont reportées dans la littérature. Toutefois, Kraftmakher a déterminé les concentrations en lacunes dans le nickel pur pour des températures proches de la température de fusion [130]. En se basant sur ce rapport, Pérusin [131] a pu estimer la concentration en lacunes à l'équilibre dans le nickel pur à $1{,}7.10^{-3}$ à 1100°C.

B.1.6. Chemins de diffusion

En toute rigueur, la prévision de la diffusion dans les systèmes ternaires nécessite la connaissance des interactions thermodynamiques entre les éléments chimiques. De plus, dans le système Ni-Al-Pt (Cr), on sait par exemple que le platine a un effet très fort sur l'activité de l'aluminium [132]. Si on mesure les concentrations des espèces dans un échantillon entre une composition A et une composition B d'un système ternaire et que l'on trace l'ensemble de ces concentrations sur un diagramme de phase ternaire isotherme, on obtient un chemin de diffusion entre les compositions terminales A et B. Ces chemins de diffusion permettent de mieux comprendre l'évolution des concentrations dans un échantillon et l'apparition de phases intermédiaires. La diffusion entre A et B n'est généralement pas une ligne droite AB sur le diagramme ternaire. A partir de l'analyse théorique des lois de diffusion dans les systèmes ternaires, en prenant en compte les interactions thermodynamiques (coefficients de diffusion croisés) mais en négligeant les changements de volume, la variation des coefficients de diffusion avec les concentrations et la présence de lacunes, Kirkaldy et Brown [133] ont démontré 17 règles s'appliquant aux chemins de diffusion dans les systèmes ternaires et à leur représentation sur les diagrammes d'équilibre. La plupart d'entre elles s'appliquent à un couple de diffusion semi-infini monophasé. Certaines règles sont utilisées pour définir les systèmes multiphasés avec des interfaces planes. Seulement quelques-unes concernent les systèmes multiphasés contenant des zones biphasées et des interfaces non planes. Les auteurs introduisent également le concept de chemin de diffusion virtuel [91] qui donne une méthode permettant d'évaluer les différentes possibilités de chemins de diffusion dans un couple de diffusion, et ainsi de prévoir les zones de précipitation et leur morphologie. Certaines règles sont présentées maintenant.

Les premières règles concernent la représentation des chemins de diffusion sur les diagrammes d'équilibre dans des espaces monophasés. Kirkaldy et Brown démontrent que ces chemins sont invariants dans le temps (stationnaires) puisque les équations de diffusion peuvent être normalisées. La conséquence de ceci est que les informations sur la cinétique de diffusion (l'évolution des concentrations dans le temps) ne sont pas contenues dans les chemins de diffusion. Ils démontrent également que les chemins de diffusion ne sont pas modifiés lorsque les coefficients de diffusion des espèces varient tous dans les mêmes proportions. Ceci s'explique en particulier par la conservation de la masse. Une des premières règles importantes concernant le chemin de diffusion entre deux solutions terminales est que celui-ci est uniquement défini par ces deux points A et B (Figure I-13). Il croise obligatoirement et au moins une fois la ligne joignant ces deux compositions. Si les coefficients de diffusion hors-diagonale ($\overline{D}_{ij}$) sont négligeables devant les termes diagonaux ($\overline{D}_{ii}$), alors le chemin de diffusion croise le segment AB en son milieu. Si, de plus, les coefficients de diffusion diagonaux sont égaux, alors le chemin de diffusion est identifié par le

segment [AB]. D'une façon plus générale, le chemin de diffusion, pour un système dont les coefficients de diffusion sont constants, sera représenté par une ligne droite lorsque :

$$D_{21}(C_{10}-C_{11})^2 - D_{12}(C_{20}-C_{21})^2 = (D_{11}-D_{22})(C_{10}-C_{11})(C_{20}-C_{21}) \qquad \textbf{Équation I-16}$$

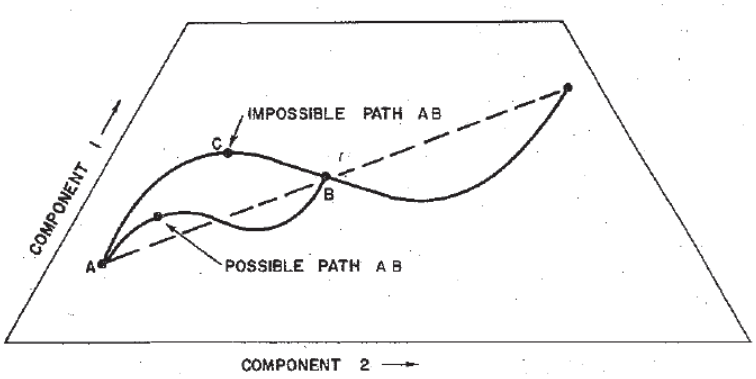
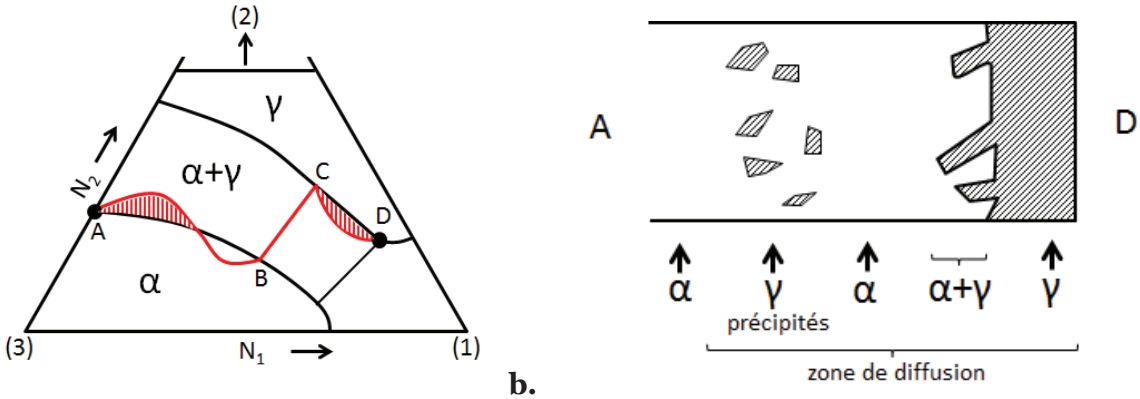


Figure I-13 : Tracé d'un chemin de diffusion entre deux compositions A et B [91]

Kirkaldy et Brown poursuivent leur analyse avec les milieux biphasés. Ils montrent qu'un chemin de diffusion qui coupe une région biphasée en suivant une conode révèle la présence d'une interface plane dans laquelle la spécificité de l'équilibre local est donnée par la conode. Enfin, selon la forme du chemin de diffusion, il est possible de prévoir si la précipitation est sous forme de précipités isolés ou colonnaires. On peut également prévoir une interface non plane en utilisant le chemin de diffusion virtuel. Pour ce faire, on calcule le chemin de diffusion à partir des données de diffusion dans le domaine monophasé que l'on extrapole au domaine biphasé, puis on analyse la forme du chemin de diffusion d'après les 17 règles établies précédemment. Il est aussi possible de tracer tous les chemins éventuels en l'absence de données de diffusion. Par exemple, d'après le chemin de diffusion virtuel entre A et D (BC= conode) sur la Figure I-14, on s'attend à une zone α contenant des précipités de γ isolés pour les concentrations voisines de A parce que la zone de sursaturation (zone hachurée près de A) correspond à une incursion dans le domaine biphasé sans traverser ce même domaine. On s'attend également à une interface irrégulière pour les concentrations voisines de D parce que le domaine de sursaturation (zone hachurée) à proximité du point D touche la conode en C.



a. **b.**

Figure I-14 : a. Section isotherme d'un diagramme ternaire ; b. Chemin de diffusion virtuel ABCD [85], d'après Kirkaldy et Fedak (1962)

B.2. Interdiffusion revêtement/susbtrat

Le revêtement et le superalliage à base de nickel possèdent des compositions chimiques différentes, générant des gradients de potentiels chimiques au sein du matériau. Une zone d'interdiffusion est présente dès l'élaboration du revêtement à haute température. Le couple revêtement/superalliage et le traitement thermique appliqué vont jouer sur l'épaisseur de cette zone d'interdiffusion [134, 135] ou zone additionnelle [29]. Elle est généralement plus fine pour les MCrAlYs que pour les aluminiures de nickel modifiés platine. Dans les systèmes revêtus γ-γ' riches en platine, il est plus difficile de parler de zone d'interdiffusion puisqu'il est constitué des mêmes phases que le superalliage. Toutefois, nous parlerons de zone d'interdiffusion pour la zone située entre le superalliage possédant des précipités fins (cubes ou radeaux) de γ' et le revêtement externe contenant des gros grains de γ' riches en platine.

B.2.1. Transformations de phases dans le revêtement et dans le superalliage

A haute température, tous les éléments du superalliage et du revêtement interdiffusent, ce qui aboutit à des changements de phases. La consommation en aluminium du revêtement, d'une part pour former l'alumine protectrice, et d'autre part due à l'interdiffusion avec le substrat conduit à une déplétion du revêtement en cet élément. L'appauvrissement en aluminium des revêtements entraine des transformations de phases, β → γ' → γ, pour les revêtements β-NiAl et MCrAlY. Pour les γ-γ' riches en platine, le superalliage contenant 60 à 75 % de γ', les transformations de phases dépendront également de la répartition des éléments d'alliage γ ou γ'-gènes, et en particulier du platine qui est γ'-gène.

Pour les aluminiures de nickel modifiés platine initialement monophasés β-(Ni,Pt)Al, la phase γ'-Ni_3Al commence par se former au niveau des joints de grains de β, qui constituent des chemins de diffusion privilégiés [136-140]. Puis γ' apparait dans tout le revêtement. D'après Tolpygo et Clarke [141], la transformation β → γ' par perte d'aluminium conduit à une réduction de volume de l'ordre de 37-38%, si on calcule ce changement de volume en ne prenant en compte que la variation du volume molaire. Cependant, Vialas *et al.* [142] ont calculé que cette réduction de volume est de seulement 16% lorsque la transformation est due à un appauvrissement en aluminium. Par contre, lorsqu'elle est due à un enrichissement en nickel, la transformation génère une augmentation de volume de 20%. Dans tous les cas, la perte d'aluminium diminue le réservoir nécessaire pour entretenir la croissance de l'alumine-α en surface du revêtement. Cette transformation de phase apparait également dans les MCrAlYs au cours du temps et conduit à la formation d'une microstructure triphasée β/γ'/γ [143] ou biphasée γ'/γ pour des températures supérieures à 900°C [144]. Pour les revêtements γ-γ' riches en platine, le platine diffuse vers le superalliage. L'aluminium diffuse en premier lieu vers la surface du revêtement où il est consommé par oxydation. Le nickel et les éléments contenus dans le superalliage diffusent aussi vers la surface. Ces nombreux flux expliquent l'évolution de la composition du revêtement. La formation d'une couche monophasée γ-Ni en surface des revêtements vieillis, pour tous les types de revêtements, est toujours due à la consommation préférentielle de l'aluminium pour former le TGO. Mais la composition de cette couche, contenant du chrome, du titane, du tantale … dépend de l'ensemble des flux.

Lors de l'élaboration des revêtements β-(Ni,Pt)Al sur des superalliages de 3ème et 4ème générations contenant du rhénium et ruthénium, une zone de réaction secondaire (SRZ) se

forme [145] par un processus simultané de recristallisation et de réaction cellulaire [145-147]. Cette réaction cellulaire transforme la microstructure biphasée γ/γ' du superalliage en une structure polycristalline à gros grains γ' contenant des précipités γ et TCP [148]. En revanche, les revêtements γ-γ' riches en platine ne semblent pas affecter par ce phénomène [149].

B.2.2. Effet de l'ajout d'éléments sur l'interdiffusion

L'ajout de platine ou d'un élément du groupe des platinoïdes est connu pour améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde au revêtement. De nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet de l'ajout de ces éléments sur l'interdiffusion et les transformations de phases. Limiter l'interdiffusion en utilisant des barrières de diffusion a également fait l'objet d'une série d'étude.

B.2.2.1. Effet du platine

Initialement, le platine a été utilisé dans les sous-couches d'adhérence des systèmes barrière thermique pour ses capacités à améliorer l'adhérence de l'alumine [34] et la résistance à la corrosion [150, 151]. En 2003, Bouchet *et al.* [152] ont modélisé les profils de diffusion dans des couples de diffusion ternaires de type β-(Ni,Pt)Al/β-(Ni,Pt)Al. Ils ont montré qu'en présence de platine le coefficient de diffusion de l'aluminium augmente et en ont conclu que cela pouvait expliquer l'effet bénéfique du platine sur l'oxydation. Mais, ce sont Gleeson *et al.* [26, 153] qui en 2004 puis 2005 ont expliqué l'effet du platine par la diminution de l'activité de l'aluminium, ce qui provoque un flux plus important d'aluminium vers la surface. Cet effet thermodynamique a ensuite été mesuré par Copland en 2005 pour les compositions de type β [154] et en 2007 pour les compositions de type γ' [132].

Pour les aluminiures de nickel modifiés platine et les revêtements γ-γ' riches en platine, la première étape d'élaboration consiste en un dépôt d'une couche de platine. Du fait de sa grande affinité chimique avec l'aluminium, ce dépôt initial de platine augmente le gradient d'activité d'aluminium entre le gaz et la surface et augmente de fait la cinétique de transfert de l'aluminium vers la surface [89]. Autrement dit, une quantité plus importante d'aluminium est incorporée dans le revêtement [29, 155]. Après dépôt de platine sur un revêtement NiCoCrAlYTa, Vande Put *et al.* [61] observent cette remontée de l'aluminium qui aboutit à la formation de martensite en surface du revêtement. De plus, le dépôt de platine limiterait la diffusion des éléments d'alliage réfractaires présents dans le substrat (W, Ta, Mo, Re) lors de l'aluminisation, d'après Jackson et Rairden [37]. Mais, cela n'a pas été vérifié dans les travaux de Zhang *et al.* [156, 157].

L'interdiffusion entre le platine et des matériaux massifs ou revêtements NiAl présentant les phases β, γ' ou γ ont fait l'objet de nombreux travaux. L'interdiffusion Pt/γ-Ni(Al) et Pt/γ'-Ni_3Al a été étudiée par Divya *et al.* [158] après 100h à 1200°C. Les coefficients d'interdiffusion effectifs moyens calculés pour le nickel et l'aluminium augmentent avec la concentration en platine. Ceci s'expliquerait par les lacunes présentes dans les mailles de γ et γ'. Dans γ', l'énergie de formation d'une lacune sur le sous-réseau de nickel diminue à cause de l'addition du platine. La concentration en lacunes augmente sur ce même sous-réseau favorisant les mécanismes de diffusion lacunaires. La diffusion de l'aluminium est alors favorisée puisqu'elle s'effectue par un échange entre un atome d'aluminium et une lacune du

sous-réseau de nickel. L'interdiffusion entre le platine et β-NiAl à 1150°C pendant 30h conduit à la formation de deux phases intermédiaires Pt_3Al et α-$NiPt_2Al$ dont la croissance est contrôlée uniquement par la diffusion [159].
Selon Divya *et al.* [158], les coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium augmentent également en présence de platine dans le superalliage à base de nickel, CMSX-4.

B.2.2.2. Effet de l'iridium

Les études sur l'addition du platine ont été menées en parallèle avec celles sur l'ajout d'autres platinoïdes, pour des raisons stratégiques et économiques. Certaines études concernent l'ajout d'iridium aux revêtements de diffusion puisqu'il présente un haut point de fusion (2447°C) et une bonne stabilité chimique. L'iridium élargit le domaine de stabilité de β-NiAl vers des concentrations plus faibles en aluminium (Figure I-15). Mais il semble limiter l'apport en aluminium sous la surface et conduire à de l'oxydation interne excessive lorsqu'il y a des fissures dans le revêtement [160]. Il dilate la maille de β-NiAl, tout comme le platine. L'iridium est très soluble dans γ et γ' [161, 162] et partitionne majoritairement dans γ, contrairement au platine qui partitionne préférentiellement dans γ'. De plus, dans γ', l'iridium occupe les sites d'aluminium. En comparant des massifs et des revêtements d'iridium, Kuppusami et Murakami montrent que les revêtements possèdent des contraintes résiduelles de traction puisque le paramètre de maille de l'iridium dans le revêtement est plus faible que celui de l'iridium massif [8]. On retrouve ces mêmes contraintes dans le cas de l'ajout de platine. L'analyse par la méthode $\sin^2\varphi$ sur les plans (321) et (420) donne des contraintes dans le plan de l'ordre de 0,4 GPa pour un revêtement de platine de 5 µm d'épaisseur après traitement de diffusion [163].

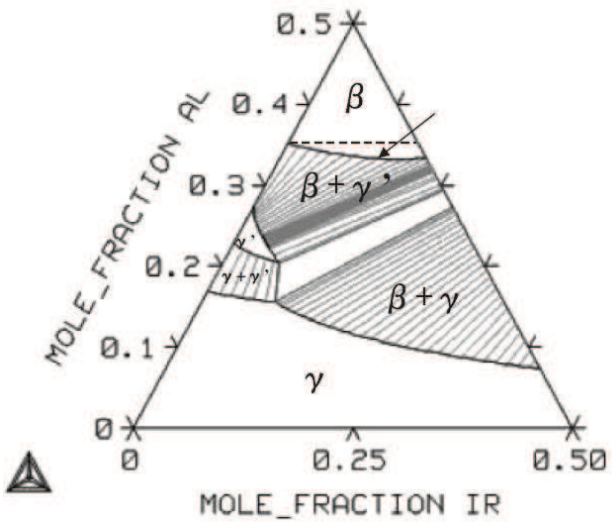


Figure I-15 : Diagramme ternaire Ni-Al-Ir [160] calculé par Thermocalc à 1100°C à partir de la base de données établie par Abe *et al.* [164]

D'après Kuppusami et Murakami [8], l'ajout d'iridium aux aluminiures de nickel permet d'améliorer légèrement la résistance à l'oxydation des systèmes en augmentant la concentration en aluminium sous la surface du revêtement d'un facteur 1,4. Au vu des profils de concentration et d'après la même équipe, l'iridium ralentirait aussi l'interdiffusion et la remontée des éléments d'alliages vers la surface, retardant ainsi la dégradation du

revêtement β-NiAl modifiés par l'iridium [165]. Cependant, ils ont constaté une augmentation de la précipitation de phases fragiles TCP dans la zone d'interdiffusion.

Ces mêmes auteurs ont combiné l'ajout de platine et d'iridium à un revêtement β-NiAl [160, 166, 167]. Pour cela, ils ont déposé sur des superalliages à base de nickel et avant aluminisation des films de Pt-Ir de différentes compositions (0, 32, 46, 83 et 100 at.% d'iridium). Ainsi, ils montrent que l'ajout d'iridium augmente la dureté en surface des systèmes TMS-82+ revêtus d'un aluminiure de nickel modifié platine et iridium obtenu par pulvérisation [166]. Après 100h à 900°C exposé en milieu corrosif, le revêtement élaboré à partir d'un dépôt Pt-46Ir (at.%) montre le meilleur comportement avec une attaque moins sévère que celle du revêtement platine seul [160]. En revanche, si la teneur en iridium est trop élevée et de fait celle de platine trop faible, la couche d'oxyde s'écaille plus tôt. Une idée similaire est retrouvée lorsque le comportement en oxydation cyclique à 1200°C a été étudié pour ces mêmes revêtements. En effet, l'ajout initial de 30 à 50 at.% d'iridium avec le complément en platine à un aluminiure de nickel modifié platine conduit à une amélioration notable de la tenue en oxydation cyclique à 1200°C [167]. Par contre, si la teneur en iridium excède 80 at.%, des porosités internes se forment et abaissent la résistance à l'oxydation. Plus récemment, Galetz *et al.* [168] ont constaté que l'ajout d'iridium à un revêtement β-(Ni,Pt)Al conduit à une distribution uniforme du platine dans le revêtement. De la même manière que pour les revêtements β-NiAl modifiés platine, il a également été montré que l'ajout de hafnium améliore le comportement en oxydation cyclique des revêtements β-NiAl modifiés Pt+Ir [169].

En termes d'interdiffusion, l'iridium semble ralentir la diffusion dans les revêtements de type β-(Ni,Pt)(Al,Ir) comparativement aux revêtements β-(Ni,Pt)Al [167]. Selon Karunaratne *et al.* [170], l'interdiffusion de l'iridium avec le nickel est approximativement cinq fois plus faible que celle du platine avec le nickel entre 1100°C et 1300°C. Kuppusami et Murakami notent également que la diffusion des éléments d'alliage du cœur du matériau vers la surface est ralentie voire empêchée en présence d'aluminiures de nickel modifiés iridium et tantale (obtenus par co-déposition par pulvérisation magnétron). L'enrichissement en nickel vers la surface étant retardé, cela limite la transformation β → γ' et évite l'écaillage prématuré de la couche d'oxyde responsable d'une faible résistance à l'oxydation [171]. Malgré ces éléments, l'effet de l'iridium sur la formation de l'alumine-α et sur l'interdiffusion n'est pas aussi bien défini que celui du platine. Des problèmes subsistent notamment quant à sa sublimation en IrO_3 pour des températures comprises entre 1073 et 1973 °C (800 et 1700 K) [172].

B.2.2.3. Effet des éléments du superalliage

Lors d'un maintien à haute température, les éléments du superalliage diffusent du substrat vers le revêtement. Ils peuvent atteindre la surface et perturber la formation ou l'adhérence de la couche d'alumine protectrice. C'est le cas notamment du titane et du tantale. Une observation intéressante de Haynes *et al.* [42] est la remontée du titane dans un revêtement γ-γ' riche en platine. Ils notent une concentration de 1,9 at.% de titane dans le revêtement contre 1,4 at.% dans le superalliage après 1000 cycles à 1150°C. Ce phénomène a également été observé par Tawancy *et al.* [173, 174] pour des revêtements γ-γ' riches en platine et par Vande Put *et al.* pour des NiCoCrAlYTa modifiés platine [175]. De manière similaire, le tantale diffuse vers l'extérieur pour former des oxydes riches en tantale de type rutile $TiTaO_4$ [175, 176]. La formation de ces oxydes non protecteurs au sein et au-dessus de la couche

d'alumine [177] est néfaste pour la résistance à l'oxydation du matériau et peut provoquer la fissuration de l'alumine [178]. Vande Put *et al.* [61] suggèrent que les remontées de ces deux éléments peuvent être dues à une diminution de leur activité par le platine, comme pour l'aluminium.

Dans les superalliages à base de nickel, le chrome est un élément présent en grande quantité. Le chrome, tout comme les éléments γ-gènes (Mo, Re, Ru) peut précipiter pour former des phases TCP qui dégradent les propriétés mécaniques. Un phénomène important montré par Hayashi *et al.* [153] est que le gradient de concentration du chrome est opposé de celui du platine. En augmentant l'activité de l'aluminium dans le substrat [129], le chrome augmenterait le flux d'aluminium vers la surface. De plus, le chrome est connu pour favoriser la formation de l'alumine [63] et pour améliorer la tenue en corrosion [2].

D'autres éléments sont rajoutés aux superalliages à base de nickel dans le but de renforcer la matrice γ-Ni : il s'agit des éléments réfractaires. Cependant, le tungstène et le molybdène ont un effet négatif sur le comportement en oxydation des systèmes barrière thermique et sur l'adhérence de la couche d'oxyde [30]. En termes d'interdiffusion, ces éléments diffusent plus ou moins vite vers la surface du revêtement. Karunaratne *et al.* [179] ont mis en évidence que la cinétique d'interdiffusion avec le nickel entre 900 et 1300°C était la plus élevée pour le tantale et la plus faible pour le rhénium. Ils obtiennent après 1050h à ces températures des interfaces planes et n'observent pas de porosité de type Kirkendall.

Dans le cas de revêtements aluminiures de nickel modifiés tantale, Kuppusami et Murakami suggèrent que le tantale agit comme barrière de diffusion, limitant la remontée des éléments du superalliage et l'appauvrissement en aluminium sous la surface [171].

B.2.2.4. Barrières de diffusion et « equilibrium coatings »

Précédemment, il a été montré que la durée de vie des revêtements protecteurs était souvent liée à l'appauvrissement en aluminium du revêtement. En l'absence de barrière thermique, ce réservoir en aluminium doit être suffisant pour maintenir une concentration en aluminium sous le TGO suffisante pour reformer de l'alumine en cas d'écaillage. Pour limiter cet appauvrissement en aluminium et contrer la remontée du titane et des éléments réfractaires du superalliage vers la surface, des barrières de diffusion peuvent être utilisées. Il s'agit principalement de déposer une couche intermédiaire entre le superalliage et le revêtement protecteur. Cela peut être envisagé de plusieurs manières.

L'alumine-α a été testée comme barrière de diffusion entre un superalliage à base de nickel et un revêtement NiCoCrAlY [180]. Il s'agit d'une excellente barrière de diffusion qui ne réagit pas avec son environnement et qui est stable à toutes les températures étudiées. Mais, son principal désavantage est qu'il s'agit d'une zone fragile. Un autre inconvénient majeur est l'impossibilité de réaliser une aluminisation sur un superalliage revêtu d'alumine.

Il est possible de former des barrières de diffusion à partir de dépôt dense d'une couche enrichie en éléments réfractaires [181]. Un dépôt de phase σ composé de rhénium, tungstène, chrome et nickel sur le superalliage TMS-82+ avant aluminisation pour former un aluminiure de nickel contenant du zirconium a été étudié par Narita *et al.* [182]. Cette phase a été choisie car elle possède une température de fusion élevée et est à l'équilibre avec la

phase γ du superalliage. Avec cette barrière de diffusion riche en rhénium, les auteurs montrent qu'après 100h à 1150°C la diffusion de l'aluminium à travers la barrière de diffusion est négligeable. En présence de barrière de diffusion, la couche d'oxyde formée se compose exclusivement d'alumine-α, à l'inverse du système sans barrière de diffusion qui montre des oxydes mixtes Al_2O_3-α, $NiAl_2O_4$ et NiO.

En 2003, Wu *et al.* [183] étudient l'effet d'une barrière de diffusion Ir-Ta sur la tenue en oxydation cyclique d'un superalliage à base de nickel, le TMS-75. Après 10 cycles de 20h à 1100°C, ils montrent que l'ajout combiné d'iridium et de tantale diminuent la cinétique de croissance du TGO mais également la diffusion vers la surface des éléments d'alliage, majoritairement le nickel.

Une barrière de diffusion de type Ni-W a été développée sur un système MCNG/β-(Ni,Pt)Al par Bacos *et al.* [184] et étudiée par Cavaletti *et al.* [185, 186] afin de former une zone externe biphasée contenant des précipités de α-W dans une matrice de γ-Ni. Après 100h à 1100°C, la déplétion en aluminium et les transformations de phase responsables de la formation d'une SRZ sont retardées par rapport au système sans barrière de diffusion. Après 600h à 1100°C, la barrière de diffusion a joué son rôle en diminuant l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement protecteur. En revanche, après 900h à cette même température, la barrière de diffusion n'est plus efficace car les précipités de α-W se sont dissous.

Toujours dans le but de réduire cette interdiffusion entre le superalliage et le revêtement, des revêtements généralement monophasés γ ou γ' présentant les mêmes activités chimiques en aluminium que dans le superalliage ont été développés et sont appelés EQ Coating pour « Equilibrium Coating » [149, 187, 188]. Ils sont nommés de la sorte puisqu'ils sont en équilibre thermodynamique avec le superalliage à base de nickel sur lequel ils sont déposés. L'objectif de ces revêtements présentant les mêmes activités chimiques que le superalliage est de limiter le plus possible le gradient de potentiel chimique. Ainsi, après un traitement thermique de diffusion de 300h à 1100°C, Sato *et al.* [187] et Kawagishi *et al.* [188] observent moins d'interdiffusion entre le revêtement EQ (γ ou γ') et le substrat TMS82+ par rapport à leur système de référence, TMS82+ revêtu Ni10Al22Cr (% pds). Ils dénotent aussi l'absence de SRZ dans le cas des EQ coatings.

B.2.3. Porosité de type Kirkendall

L'interdiffusion entre deux espèces ou entre un revêtement et un substrat de composition chimique différente peut générer la formation de porosité de Kirkendall, liée à une sursaturation locale en lacunes due aux différences de flux entre les espèces.

B.2.3.1. Effet Kirkendall

Pendant de nombreuses années, les scientifiques ont cru que la diffusion n'avait lieu que par des mécanismes d'échanges directs entre les atomes. Ainsi, l'interdiffusion entre deux espèces A et B imposait que la somme des flux des espèces valait zéro, soit

$$J_A + J_B = 0 \quad \text{et} \quad D_A = D_B \qquad \textbf{Équation I-17}$$

Or, en 1947, Ernest Kirkendall en collaboration avec Smigelskas publient leurs résultats sur l'interdiffusion à haute température entre le cuivre et le zinc [87] dans lesquels ils montrent que l'interface entre ces deux phases se déplace. Ils démontrent que ce déplacement ne peut être expliqué uniquement par les différences de volume molaire des deux espèces, mais par un mécanisme de diffusion lacunaire qui s'accompagne de création de lacunes d'un côté de l'échantillon et d'annihilation de l'autre. Ainsi, lors de l'interdiffusion A/B, puisque les coefficients de diffusion intrinsèques $\overline{D}_A$ et $\overline{D}_B$ sont différents, les flux seront également différents ($|J_A| \neq |J_B|$). Le flux net de matière dans le sens A → B, $\Delta J = |J_A| - |J_B|$ varie avec la position x et doit s'annuler aux extrémités de l'échantillon. Or, ceci n'est possible que si un flux de défauts ponctuels vient contrebalancer les flux des espèces A et B. C'est pourquoi, pour respecter la conservation du nombre de sites par unité de volume, un flux de lacunes J_l est rajouté dans l'équation de conservation des sites :

$$J_A + J_B + J_l = 0 \qquad \textbf{Équation I-18}$$

Ce flux de lacunes compense le déséquilibre entre les flux des espèces A et B (Figure I-16). Il varie également avec la position x. Les lacunes peuvent être créées grâce aux sources de lacunes ou annihilées grâce aux puits de lacunes présents dans le système (dislocations, joints de grains …).

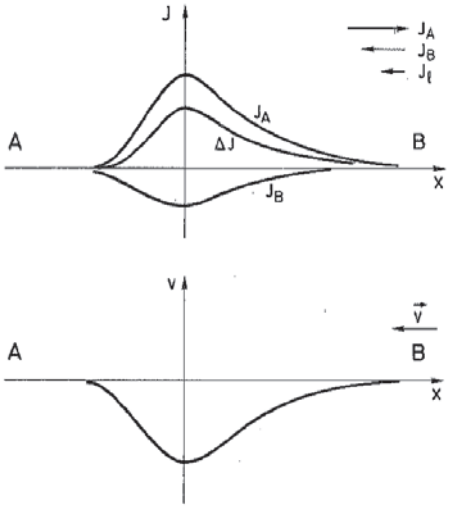


Figure I-16 : Interdiffusion A/B, avec l'hypothèse $D_A > D_B$ en tout point [85]

Depuis sa découverte, l'effet Kirkendall a été observé dans des alliages métalliques (Ti/Ni, Ni/Al, Ti/Al, Ag/Zn), des céramiques frittées et dans les couches minces (Co/Si) [189, 190]. On le retrouve également dans les études sur l'analyse des défauts et de la diffusion dans les solides ($Ni_{65}Al_{35}/Ni_{85}Al_{15}$, $Ni_{72}Al_{28}/Ni_{78}Al_{22}$) [190]. Expérimentalement, des marqueurs inertes sont introduits au niveau de l'interface initiale entre les phases. Lorsqu'il n'y a pas formation de pores, les marqueurs se déplacent dans la direction du constituant le plus rapide et le suivi de leur déplacement au cours du temps permet de mettre en évidence l'effet Kirkendall.

Une des conséquences majeures de l'effet Kirkendall est la formation de pores par coalescence des lacunes résultant de la différence de flux entre les espèces métalliques. Van Loo *et al.* ont analysé quantitativement les flux de lacunes et la migration de l'interface pendant l'interdiffusion d'un système biphasé avec transformations de phases [191]. En

utilisant le modèle numérique COSMIC [192], ils ont mis en évidence l'importance des sources et puits de lacunes et insistent sur la nécessité de prendre en compte les lacunes dans les réactions interfaciales pour déterminer la vitesse de déplacement du plan de Kirkendall.

B.2.3.2. Injection de lacunes dues à l'oxydation

Lors de l'oxydation à haute température, des lacunes peuvent être injectées dans le matériau [193] et provoquer une sursaturation en lacunes dans le métal. L'une des plus anciennes références sur la formation des cavités par effet Kirkendall lors de l'oxydation est celle de Golightly *et al.* en 1976 [194]. La formation de porosités est observée à l'interface métal/oxyde quand celle-ci ne peut pas se déplacer librement pour accommoder la consommation du métal. Cela peut être dû à plusieurs causes, par exemple lorsque la couche d'oxyde ne peut pas se déformer plastiquement [195] dans les coins des échantillons ou à cause d'hétérogénéités dans la couche d'oxyde. Oquab *et al.* l'ont démontré pour le système β-(Ni,Pt)Al [196]. Le calcul de la quantité de lacunes générée par la croissance cationique d'une couche d'oxyde montre que celle-ci est généralement bien supérieure à la concentration d'équilibre en lacunes dans le métal (nickel) [197]. Lors de l'oxydation du nickel pur, Peraldi *et al.* montrent quantitativement qu'une partie des lacunes est injectée dans le métal et parcourt certainement de grandes distances avant d'être annihilée [198]. Pérusin *et al.* étudient également l'injection de lacunes pendant l'oxydation du nickel pur [199]. En oxydant une seule face d'un échantillon, ils montrent qu'une petite partie des lacunes créées du fait de l'oxydation s'accumule dans les sillons formés par gravage thermique au niveau des joints de grains de la face opposée de l'échantillon. Lorsque les deux faces sont oxydées, les lacunes provoquent la formation de petits pores au niveau des joints de grains au cœur du matériau.

Les lacunes injectées dans le matériau peuvent être annihilées de différentes manières. Un premier mode concerne la montée de dislocations dans le cœur du métal, ce qui correspond à une déformation plastique. Pieraggi *et al.* ont décrit ces mécanismes de mouvements de dislocations à l'interface métal/oxyde qui permettent l'annihilation de lacunes [200, 201]. Bobeth *et al.* [202] ont proposé un traitement analytique de ce modèle, avec une partie des lacunes annihilées à l'interface métal/oxyde et le reste dans le cœur du matériau. Peraldi *et al.* observent une annihilation des lacunes par montée de dislocations lors de l'oxydation du nickel pur, conduisant à un rétrécissement de l'échantillon [198]. Un deuxième mécanisme d'annihilation des lacunes est la germination et/ou croissance de cavités [196, 199].

Plus récemment, le code EKINOX [203] a été enrichi afin de prévoir la formation de pores suite à l'oxydation et à l'interdiffusion d'alliages de type Ni-Cr. Le modèle combine l'injection de lacunes à l'interface métal/oxyde et les flux de lacunes dus à l'interdiffusion, i.e. l'effet Kirkendall. Les auteurs démontrent que l'évolution dans le temps de la concentration en lacunes est fortement dépendante de ces deux phénomènes : pour des temps courts, l'injection de lacunes due à la croissance de l'oxyde est prépondérante tandis que l'effet Kirkendall l'emporte pour des temps plus longs.

Les lacunes ont une vitesse de diffusion très élevée par rapport aux autres espèces, elles peuvent donc diffuser dans le matériau sur de grandes distances avant d'être annihilées. Du fait de l'augmentation de la concentration en lacunes due à l'oxydation, la diffusion des éléments en substitution peut être très fortement accélérée. Cela pourrait avoir des conséquences sur les évolutions microstructurales du matériau, mais aussi accélérer le fluage

lors de l'injection de lacunes par croissance cationique de la couche d'oxyde. Dryepondt *et al.* l'ont démontré expérimentalement avec le superalliage à base de nickel MC2 non revêtu flué à 1150°C [204]. Mais, diverses causes, autres que l'effet Kirkendall et l'oxydation peuvent éventuellement aboutir à la formation de porosité. Cela sera décrit dans le chapitre V.

C. Comportement en oxydation des systèmes barrière thermique

En service, les systèmes barrière thermique sont maintenus à haute température et sous atmosphère oxydante ce qui provoque la formation d'une couche d'alumine-α à l'interface sous-couche/barrière thermique. Néanmoins, d'autres oxydes peuvent se former. La nature de ces oxydes est influencée par la composition de la sous-couche et celle du substrat. Ces effets sont présentés maintenant.

C.1. Nature des oxydes formés

Pour apporter un caractère protecteur au système, la couche d'oxyde formée doit avoir une croissance lente. Pour cela, le mécanisme de croissance doit être contrôlé par la diffusion à travers la couche d'oxyde. La cinétique de croissance résultante est décrite par une loi parabolique [205] :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p . t \qquad \textbf{Équation I-19}$$

Avec Δm la variation de masse, S l'aire de la surface de l'échantillon, t le temps et k_p la constante de vitesse parabolique.

Dans cette équation, le régime transitoire et les processus interfaciaux ne sont pas considérés. Or, il est nécessaire de les prendre en compte pour décrire la cinétique d'oxydation lorsqu'il y a croissance de différents oxydes et notamment formation des alumines de transition pour les systèmes aluminoformeurs. Une loi parabolique complète a donc été proposée prenant en compte ce régime transitoire [206] :

$$t = A + B\left(\frac{\Delta m}{S}\right) + C\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \qquad \textbf{Équation I-20}$$

Avec A et B des constantes qui dépendent des conditions initiales du régime parabolique, de la nature protectrice ou non du premier oxyde formé et d'un éventuel contrôle partiel de la cinétique par des réactions interfaciales. C est une constante indépendante du régime transitoire et des phénomènes interfaciaux. Elle est toujours égale à l'inverse de la constante de vitesse parabolique « pure », c'est-à-dire la constante parabolique qui ne dépend que de la diffusion dans la couche d'oxyde.

Avant d'évoluer vers un état d'équilibre chimique local, Young [195] indique que tous les oxydes susceptibles de se former le font lors des premiers instants à haute température. Pour les systèmes aluminoformeurs de type β-NiAl, il s'agit des oxydes Al_2O_3, $NiAl_2O_4$, NiO qui peuvent se former selon les réactions décrites en Équation I-21, Équation I-22 et Équation I-23. La formation du spinelle $NiAl_2O_4$ a notamment été observée par Doychak *et al.* [67] pour des oxydations courtes à 800°C de β-NiAl.

$$2\,Al + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3 \qquad \textbf{Équation I-21}$$

$$Ni + Al_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 = NiAl_2O_4 \qquad \textbf{Équation I-22}$$

$$Ni + \frac{1}{2}O_2 = NiO \qquad \textbf{Équation I-23}$$

Lorsque l'alumine, qui est l'oxyde le plus stable, ne peut pas se former en surface pour des raisons cinétiques ou parce que l'activité en aluminium à la surface est devenue insuffisante, les oxydes initialement moins stables $NiAl_2O_4$ et NiO peuvent croître. L'oxygène en solution dans le métal peut alors provoquer l'oxydation interne. Des précipités de l'oxyde le plus stable, dans ce cas l'alumine, se forment alors dans la matrice métallique sous la couche d'oxyde externe [205].

Pettit a séparé sur une carte d'oxydation les différents domaines de formation de ces oxydes pour un alliage binaire Ni-Al, en fonction de la température et de la concentration en aluminium sous 0,1 atm d'oxygène pur (Figure I-17). Le domaine I correspond à la formation d'une couche externe de NiO avec des précipités internes d'alumine et de spinelle $NiAl_2O_4$. Le domaine II indique la formation d'une couche d'alumine discontinue suivie de la formation d'une couche externe de NiO et de spinelles. Le domaine III représente les alliages formant une couche d'alumine continue. Les zones hachurées représentent des zones de transition relativement larges.

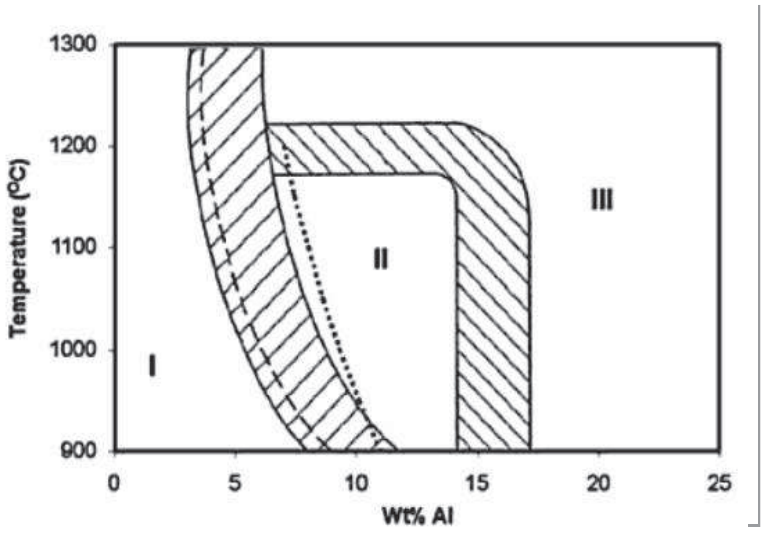


Figure I-17 : Carte d'oxydation d'alliages binaires Ni-Al [207]

D'après le second critère de Wagner [208], la concentration en aluminium sous la surface doit être suffisante pour que l'oxydation externe de cet élément l'emporte sur l'oxydation interne. Selon cette idée, la concentration critique en aluminium permettant la formation d'une couche d'alumine est comprise entre 6 et 13 at.% pour un alliage NiAl oxydé à 1200°C. Ceci est en accord avec les données à 1050°C de Vialas [209] qui a déterminé par analyse chimique élémentaire (EDS) des valeurs de concentrations en aluminium sous la surface pour un système CMSX-4/β-(Ni,Pt)Al. Après 35 cycles de 300h, l'oxydation catastrophique (ou breakaway) n'a toujours pas eu lieu. La teneur critique en aluminium sous la couche d'oxyde est estimée à 7 at.%.

C.2. Effet du substrat

Nous avons vu précédemment que la microstructure et la composition des superalliages n'ont cessé de progresser depuis de nombreuses années. Cependant, les éléments contenus dans ces superalliages diffusent à haute température dans la sous-couche d'adhérence et affectent le comportement en oxydation des systèmes barrière thermique.

C.2.1. Chrome

Le chrome, troisième élément majoritaire des superalliages à base de nickel, apporte une bonne résistance à la corrosion à chaud [2, 210]. Il permet également d'abaisser la teneur critique en aluminium nécessaire à la formation d'une couche continue d'alumine [211]. Une concentration en aluminium minimale de 3 at.% est alors nécessaire pour un alliage Ni-Cr-Al sous 0,1 atm à 1100°C [211]. On parle de 'third element effect' [195].

C.2.2. Titane

La diffusion rapide du titane contenu dans le superalliage vers la surface de la sous-couche a souvent été observée [176-178]. La remontée de cet élément peut conduire à la formation de TiO_2 en surface de l'alumine. Cela augmente la cinétique de croissance de l'oxyde [212] et favorise son écaillage prématuré [173, 213]. Sa concentration au sein du superalliage doit donc rester faible pour conserver un bon comportement en oxydation. D'autres études ont également montré que le titane accélère la transformation de l'alumine-θ en alumine-α [176, 214]. En 2009, Haynes *et al.* [42] ont observé une modification de la microstructure de l'alumine formée à 1150°C sur un système CMSX-4/γ-γ' riche en platine (revêtement élaboré sans aluminisation). Ils l'ont attribuée à la remontée du titane depuis le superalliage jusqu'à la surface. Van de Put *et al.* [175] ont aussi observé cette remontée du titane dans des revêtements NiCoCrAlYTa modifiés platine. Quelles que soient les conditions d'essais (durée du cycle, atmosphère), Lance *et al.* [215] ont montré qu'une faible teneur en aluminium et une forte teneur en titane dans le superalliage diminuent la durée de vie de 30 à 40% d'un revêtement NiCoCrAlYHfSi.

C.2.3. Tantale

Dans les revêtements NiCoCrAlY, le tantale est ajouté dans le but de contrer l'effet négatif du titane sur la résistance à l'oxydation. Le tantale piège le titane en formant des carbures de type (Ta,Ti)C avec le carbone provenant du superalliage [16, 216]. S'il n'y a pas de carbone disponible, le titane et le tantale s'associent pour former des oxydes de type rutile $(Ti,Ta)O_2$ [178]. Selon Vialas *et al.* [176], la croissance rapide de l'oxyde $(Ti,Ta)O_2$ et la forte augmentation de volume liée à sa formation (PBR de 2,6 pour TiO_2/NiAl) génèrent des contraintes qui peuvent être responsables de la dégradation des systèmes « superalliages à base de nickel/aluminiures de nickel modifiés platine ».

C.2.4. Eléments réfractaires

Dans la zone d'interdiffusion entre le superalliage et son revêtement de type aluminiure de nickel modifié platine, des précipités riches en chrome, rhénium, molybdène et/ou tungstène

peuvent se former du fait de la faible solubilité de ces éléments dans la phase β. Il s'agit des phases dites TCP [209]. Ces phases sont fragiles et donc néfastes pour le comportement mécanique du superalliage. De tels précipités n'ont pas été observés pour les revêtements γ-γ' riches en platine.

C.2.5. Impuretés

Comme décrit par Warnes et Punola [217], des impuretés telles que le soufre, le bore et le phosphore peuvent être introduites au cours de la fabrication des systèmes lors :

- de l'élaboration du superalliage,
- du procédé électrolytique de dépôt de platine [156],
- du procédé d'aluminisation [217, 218].

Le soufre, bien qu'il soit en faible quantité, est connu pour ségréger à la surface des alliages à base de nickel [219] et favoriser l'écaillage de la couche d'oxyde [72, 157, 220, 221]. D'après Grabke *et al.*, le soufre ségrége au niveau des surfaces libres telles que les pores et les fissures, réduit leur énergie de surface et favorise leur formation et croissance [222]. Ceci est confirmé par Rivoaland *et al.* [223] qui observent que le soufre ségrége à la surface des pores nanométriques dans du NiAl(001) durant les premiers instants de la croissance de la couche d'oxyde. Plusieurs études relatent également la ségrégation de soufre à l'interface métal/oxyde [220, 224, 225]. Hou et Stringer l'ont mise en évidence par spectroscopie Auger [220], Molins *et al.* [225] lors d'observation en microscopie électronique en transmission et Gheno *et al.* [224] par spectrométrie de masse des ions secondaires. En ségrégeant à l'interface métal/oxyde, le soufre diminue directement l'adhérence entre ces deux couches et provoque un écaillage prématuré de la couche d'oxyde [226] et la fin de vie du système [72, 157]. Cette réduction d'énergie a en effet été prédite par Carling *et al.* suite à leurs calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [227]. L'effet du platine sur la ségrégation du soufre a de plus été étudiée par Cadoret dans sa thèse en comparant deux alliages modèles monocristallins $Ni_{50}Al_{50}$ et $Ni_{40}Al_{50}Pt_{10}$ (at.%) [228]. Les essais réalisés à 750°C sur ces deux matériaux ont montré que les phénomènes de ségrégation se produisaient dès les premiers instants du recuit à haute température. La concentration maximale en soufre est atteinte après seulement 6 minutes à 750°C. Ainsi, pour éviter l'introduction de soufre lors de l'élaboration des superalliages, des traitements de désulfuration sont réalisés [229-231].

De la même manière que le soufre, il apparait que le carbone a un effet néfaste sur la tenue à l'oxydation. La formation de carbures de chrome Cr_7C_3 a été observée par Fisher *et al.* [232] au niveau des joints de grains d'un alliage Ni50Al2Cr après 500h à 550°C, pouvant fragiliser le matériau. D'autres carbures parfaitement stables, tels que TiC et TaC peuvent se former et modifier la microstructure des revêtements MCrAlYs [233, 234]. Enfin, d'après Tolpygo *et al.* [235], en formant des carbures très stables avec des éléments réactifs, le carbone peut empêcher ces derniers de piéger le soufre dans le métal et de venir ségréger aux joints de grains de l'oxyde (cf. partie I.C.4).

C.3. Effet du platine

L'effet thermodynamique du platine sur l'aluminium et son influence sur la diffusion ont été précédemment décrits dans la partie B.2.2.1. Cela explique pourquoi le platine améliore la résistance à l'oxydation des revêtements de type β-NiAl. Mais d'autres effets du platine ont été observés.

A ce jour, son influence positive sur l'adhérence de la couche d'oxyde est expérimentalement bien connue [26, 157, 212, 236]. Wu *et al.* [237] expliquent cette résistance à l'écaillage entre autres par la diminution ou l'absence de pores de type Kirkendall [238, 239]. Du fait de la diminution de l'activité de l'aluminium par le platine [26], le flux d'aluminium vers l'interface métal/oxyde augmente, ce qui a pour conséquence de diminuer le flux de lacunes vers cette même interface et de générer moins de cavités interfaciales.

De plus, le platine diminue la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde [157, 236] et améliore ainsi l'adhérence de la couche d'oxyde avec le substrat. Cadoret *et al.* [239] ont noté une diminution de la ségrégation du soufre par XPS d'au moins 60% à 750°C. Ces mêmes auteurs ont prouvé que le platine retarde la transformation allotropique de l'alumine-θ en alumine-α [228]. Ce ralentissement permet une meilleure accommodation des contraintes générées par cette transformation [236, 240] mais augmente la cinétique d'oxydation [236].

Pour les γ-γ', l'ajout de platine apporte le caractère alumino-formeur dont ils ne disposent pas. Dans γ', le platine ségrége aux surfaces libres orientées (100), (110) et (111) sur le réseau du nickel augmentant le ratio Al:Ni en surface [112, 241, 242]. Dans ce cas, à concentration en aluminium constante, l'activité du nickel diminue ce qui favorise la formation d'alumine [112]. Pour γ, en présence de platine, la formation d'alumine est possible avec seulement 10 at.% d'aluminium contre 32 at.% pour un alliage binaire Ni-Al [243].

C.4. Effet des éléments réactifs

Dans le but d'augmenter la durée de vie des systèmes barrière thermique et leur tenue à haute température, des éléments réactifs tels que le hafnium (Hf), l'yttrium (Y), le zirconium (Zr) ou le lanthane (La) peuvent être rajoutés soit à la sous-couche d'adhérence soit au superalliage. Pour être bénéfique, l'élément réactif doit posséder une affinité avec l'oxygène plus élevée que celle de l'élément qui forme la couche protectrice. Ces éléments, bien que présents en très faible quantité (typiquement 0,1%), peuvent améliorer le comportement en oxydation isotherme et cyclique de façon spectaculaire [244]. Leur effet bénéfique a été découvert et breveté par Griffiths et Pfeil en 1937 [245] sur des alliages de nickel. Les revues de Whittle, Stringer et Pint résument tous les effets des éléments réactifs [244, 246-248] :

- ils ralentissent la cinétique de croissance de la couche d'oxyde car soit ils ségrégent au niveau des joints de grains de l'alumine [212, 240, 249, 250], soit ils empêchent la diffusion de l'aluminium du substrat vers la surface [251, 252],
- ils suppriment la formation de cavités à l'interface métal/oxyde [244, 253],
- ils améliorent l'adhérence du TGO sur le substrat [244],
- ils forment des « pegs ». En effet, en cas de surdopage (« overdoping »), des oxydes riches en ces éléments réactifs (pegs) peuvent se former à l'interface métal/oxyde. Ils augmentent localement la cinétique d'oxydation mais représentent un ancrage mécanique avec le substrat [254, 255]. Cependant, cela semble dépendre de

l'élément réactif ajouté [256]. L'effet des pegs reste à ce jour controversé. Leur formation est considérée comme bénéfique par Whittle [244] alors que d'autres études ont montré leur influence négative sur la tenue à l'oxydation [257-259],

- de la même manière que le platine, ils retardent la transformation de l'alumine-θ en alumine-α [214, 260, 261].

C.5. Cavités interfaciales liées à l'oxydation

A l'interface métal/oxyde, des cavités peuvent se former suite à l'injection de lacunes lors de la croissance cationique des alumines de transition [239] ou par effet Kirkendall du fait de la différence de vitesses de diffusion des éléments [262]. Ces cavités seront décrites dans le chapitre V, partie A.3.

D. Mécanismes de dégradation des systèmes barrière thermique

La durée de vie des systèmes barrière thermique est fortement dépendante des sollicitations mécaniques et environnementales rencontrées par le système. Les dommages par compaction (FOD pour Foreign Object Damage) ou les dépôts de CMAS (pour Calcium-Magnésium-Alumino-Silicates) issus de l'entrée de sable et de poussière dans le moteur peuvent être responsables d'une dégradation de la barrière thermique entrainant la fin de vie du système. Or, en service, le système barrière thermique est aussi soumis à un endommagement du fait de l'oxydation à haute température. Dans ce cas, la ruine du système a lieu généralement suite à l'écaillage de la barrière thermique. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de cet écaillage : contraintes thermiques et mécaniques, ségrégation du soufre, rumpling … Ces points clés sont détaillés maintenant.

Suite à sa première classification en 2001, Evans *et al.* [263] ont publié une nouvelle description des mécanismes de dégradation qu'ils classent comme extrinsèques ou intrinsèques (Figure I-18). D'une part, les dommages par compaction et les dépôts de CMAS [264, 265] appartiennent à la famille des mécanismes dits extrinsèques puisqu'ils sont dus à des facteurs extérieurs au système. D'autre part, trois mécanismes intrinsèques ont été identifiés. Le premier concerne les ondulations de surface liées à la déformation simultanée de l'oxyde et de la sous-couche appelées rumpling. Ces ondulations pénètrent localement dans le revêtement (majoritairement dans les β-NiAl modifiés ou non par le platine) et exposent la surface à de l'écaillage. Le second mécanisme relève d'une rupture proche de l'interface métal/oxyde qui intervient en deux temps : la délamination s'initie d'abord à l'interface métal/oxyde puis se propage à travers le TGO [266]. Ces deux premiers mécanismes se produisent généralement avant la perte du caractère alumino-formeur de la sous-couche. Le troisième mécanisme concerne quant à lui la formation de pores dans le revêtement après des temps très longs d'exposition.

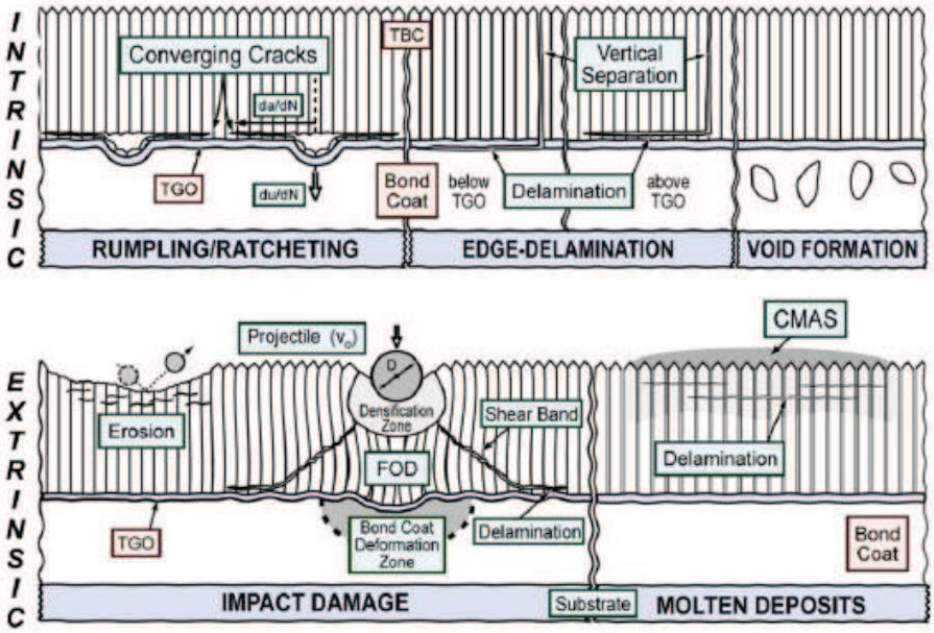


Figure I-18 : Classification des mécanismes de dégradation des systèmes barrière thermique, d'après Evans *et al.* [263]

D.1. Contraintes mécaniques

La mise sous contrainte du TGO est liée à trois phénomènes distincts : la transformation des alumines de transition en alumine-α, la croissance de l'oxyde et la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'oxyde et le métal, en plus des contraintes externes appliquées sur la pièce.

La transformation des alumines γ et θ en alumine-α s'accompagne d'une réduction de volume de respectivement 8,2% et 9,7% [266]. Ces dernières peuvent générer des contraintes de tension de l'ordre de 700 MPa [267] et provoquer la fissuration de la couche d'oxyde [268]. Des contraintes liées à la croissance de la couche d'oxyde apparaissent également, du fait de la différence de volume entre l'oxyde formé et le métal consommé. Ceci est décrit par le rapport de Pilling-Bedworth (PBR) défini de la manière suivante :

$$PBR = \frac{V_{oxyde}}{V_{métal\ consommé}} \qquad \textbf{Équation I-24}$$

Le volume d'oxyde étant généralement supérieur à celui du volume de métal consommé (sauf pour Mg/MgO), l'oxyde se retrouve soumis à des contraintes de compression. Dans le cas d'alumine-α formée sur β-NiAl, la valeur du PBR est 1,77. Enfin, la différence de coefficient d'expansion thermique entre la couche d'oxyde (environ 10 x 10^{-6} K^{-1}) et la sous-couche métallique (environ 15 x 10^{-6} K^{-1}) entrainent, lors du refroidissement, des contraintes de compression dans le plan au sein du TGO [269, 270]. Ces contraintes sont comprises entre -3,5 et -6 GPa après oxydation à 1100°C [270]. Comme tout film fin soumis à des contraintes de compression, le TGO va chercher à relaxer ces contraintes. Birks *et al.* [271] indiquent que les contraintes de compression dans la couche d'oxyde peuvent être accommodées de trois manières différentes (Figure I-19):

- par cloquage (buckling) (a),
- par fissuration (b),
- par déformation plastique du substrat et de l'oxyde (c).

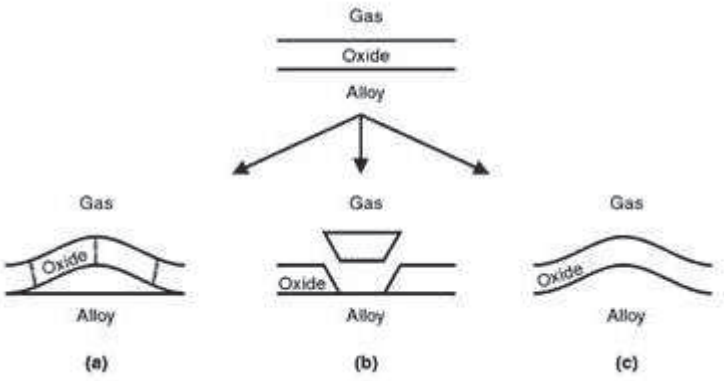


Figure I-19 : Accommodation des contraintes de compression dans la couche d'oxyde d'après Birks *et al.* [271]

D.2. Effet du soufre

Comme indiqué dans la partie C.2.5, le soufre est connu pour ségréger aux joints de grains de l'oxyde et favoriser l'écaillage prématuré de la couche d'oxyde. Or, pour l'application barrière

thermique, aucun écaillage n'est toléré. Réduire au maximum la quantité de soufre introduit lors de l'élaboration des systèmes barrière thermique s'avère donc nécessaire.

D.3. Rumpling

La déformation conjointe de l'oxyde et de la sous-couche est régulièrement observée dans les systèmes barrière thermique après cyclage thermique. Elle se traduit par d'importantes ondulations de la surface du revêtement et du TGO : on parle alors de rumpling.

Ces ondulations modifient la microstructure de la barrière thermique sus-jacente et développent des contraintes au sein même de cette couche. Malgré sa souplesse, la barrière thermique EBPVD possède tout de même une rigidité suffisante pour supprimer le flambage du TGO pour de faibles déformations (SSB pour Small Scale Buckling). En effet, Tolpygo *et al.* [272] ont montré que lorsque la barrière thermique s'est écaillée, le revêtement se déforme davantage. Lorsque les contraintes générées par l'oxydation et le cyclage thermique sont trop importantes, des fissures horizontales sont créées à la base des colonnes [136, 272]. Ces fissures croissent et coalescent lors du cyclage thermique, conduisant à l'écaillage de la barrière thermique.

Le rumpling apparait comme le mécanisme principal entrainant la ruine du système barrière thermique pour un revêtement β-(Ni,Pt)Al [21, 273-276]. Parmi les causes prépondérantes du rumpling, il faut citer les contraintes due à la croissance du TGO et à la transformation β-martensitique. Le fluage de la sous-couche sous l'effet de ces contraintes va accélérer la dégradation [136, 277, 278]. La transformation β-martensitique a lieu pour un revêtement contenant la phase β pauvre en aluminium. Celle-ci se transforme en martensite de structure $L1_0$ lors du refroidissement avec un changement de volume de l'ordre de 2% pour un aluminiure de nickel modifié platine [278]. Balint et Hutchinson [279] ont montré grâce à leur modèle analytique, que diminuer de 200°C la boucle d'hystérésis des transformations de phases réduirait drastiquement le rumpling de ces revêtements. Ces mêmes auteurs ont étendu leur modèle pour étudier l'influence de l'épaisseur du revêtement sur les ondulations [274]. Ces dernières atteignent un maximum pour une épaisseur proche de 100 µm. Cela s'explique par deux raisons. Un revêtement fin n'est pas en mesure de se déformer et d'accommoder les ondulations du TGO. Pour un revêtement épais, les déformations induites dans le substrat par le cyclage thermique entrainent un niveau de contraintes plus faible dans le revêtement.

Le phénomène de rumpling est illustré sur la Figure I-20. Vialas *et al.* [280] montrent que, déposé sur un superalliage SCB, un revêtement initialement β-(Ni,Pt)Al pauvre en aluminium avec environ 30 at.% et rapidement transformé en γ/γ' (Figure I-20.a), conduit à la formation de peu d'ondulations de surface contrairement au revêtement β standard contenant 52 at.% d'aluminium (Figure I-20.b) sur le même substrat.

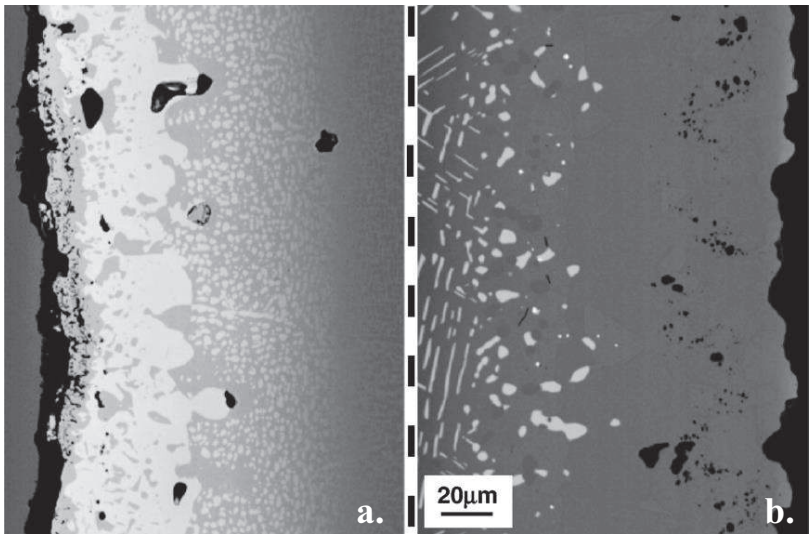


Figure I-20 : Ondulations de surface sur a. un revêtement β-(Ni,Pt)Al pauvre en aluminium et b. un revêtement β-(Ni,Pt)Al standard [280] déposé sur SCB après 6 cycles de 300 h à 1050°C

Pour diminuer ou supprimer le rumpling sur les β-(Ni,Pt)Al, Tryon *et al.* [281] proposent de remplacer le platine par du ruthénium, ce dernier se substituant au nickel dans la structure B2. Plus récemment, ils ont proposé de former un revêtement hybride, un aluminiure de nickel modifié Ru/Pt [282]. Ce revêtement hybride offre potentiellement toutes les propriétés recherchées dans un système barrière thermique :

- le platine apporte un revêtement de type β-(Ni,Pt)Al qui donne une protection suffisante contre l'oxydation à haute température,
- le ruthénium améliore la résistance au fluage du revêtement et supprime le phénomène de rumpling.

La présence de hafnium dans le superalliage combinée à une faible teneur en carbone permet également de limiter le rumpling [235]. Une couche d'alumine plus lisse a en effet été observée par Yamaguchi *et al.* [169] sur des revêtements de type β-(Ni,Pt)Al contenant de l'iridium et du hafnium. Mais, l'ajout d'iridium à un revêtement β-(Ni,Pt)Al limite aussi les phénomènes de rumpling car l'iridium permet une bonne distribution du platine dans le revêtement [168].

Pour les systèmes barrière thermique comprenant un revêtement biphasé γ-γ' riche en platine, la transformation β-martensite n'a pas lieu de se produire et le rumpling ne représente pas la cause majeure de dégradation des systèmes. Ces revêtements peuvent tout de même présenter un peu de déformation due aux contraintes de compression présentes dans la couche d'oxyde [54]. Dans la plupart des études sur les revêtements γ-γ' riches en platine, la rupture du système a lieu à l'interface TGO/sous-couche [41]. Ceci tendrait à montrer que le problème des revêtements γ/γ' devient l'adhérence de la couche d'alumine sur un revêtement qui se transforme en γ en surface au cours du temps. La phase γ dissout en effet, en grandes quantités les éléments du superalliage, dont les éléments néfastes comme le titane.

E. Comparaison entre les revêtements γ-γ' riches en platine, les revêtements β-(Ni,Pt)Al et les MCrAlYs modifiés platine

Les revêtements γ-γ' riches en platine, β-(Ni,Pt)Al et MCrAlYs modifiés platine sont utilisés pour protéger les superalliages à base de nickel contre l'oxydation à haute température car ils forment une couche d'alumine protectrice, stable, continue et adhérente. Néanmoins, lors de leur maintien à haute température, des différences de comportement apparaissent et des mécanismes de dégradation différents sont identifiés. La composition chimique, la microstructure et les procédés d'élaboration dédiés à chaque type de revêtement sont à l'origine de ces différences.

E.1. Elaboration et microstructure

Les revêtements γ-γ' riches en platine sont étudiés et utilisés comme alternatives aux aluminiures de nickel β modifiés platine, [39, 40]. De la même manière que les β-(Ni,Pt)Al, la première étape d'élaboration de ces revêtements consiste en un dépôt électrolytique de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion du platine. Cependant, contrairement aux β-(Ni,Pt)Al qui nécessitent une teneur en aluminium élevée (minimum 37 at.%), les revêtements γ-γ' riches en platine peuvent être obtenus uniquement à partir de ce dépôt de platine et du traitement thermique consécutif [41, 51, 283]. En diminuant l'activité de l'aluminium, le platine provoque sa remontée depuis le superalliage vers la surface [26]. L'enrichissement en aluminium permet la formation de la phase γ'-Ni_3Al et le platine élargit le domaine de stabilité de cette même phase. En général, comme pour les revêtements β-(Ni,Pt)Al, 7 µm de platine sont déposés [42, 51]. Cependant, certains travaux ont montré qu'il est possible d'obtenir les revêtements γ-γ' riches en platine à partir d'un dépôt de platine de 5 µm [284], voire seulement 3 µm [45]. L'aluminisation indispensable à l'obtention des revêtements β-(Ni,Pt)Al peut être tout de même réalisée pour les revêtements γ-γ' riches en platine mais en prenant soin de changer les conditions opératoires pour déposer moins d'aluminium [21, 44]. L'efficacité de cet ajout d'aluminium sur les performances en oxydation des revêtements γ-γ' riches en platine a récemment été démontrée par Selezneff *et al.* [54] lorsque les systèmes barrière thermique étaient élaborés par Spark Plasma Sintering. Mais, la suppression de l'étape d'aluminisation en plus de la réduction de l'épaisseur de dépôt de platine représente des gains économiques potentiels pour les industriels.

En termes de microstructure et de composition chimique, chaque sous-couche présente ses propres caractéristiques, fortement dépendantes du procédé d'élaboration choisi. Du fait de l'utilisation d'une APVS, les aluminiures de nickel modifiés platine β-(Ni,Pt)Al sont composés d'une zone externe monophasée β-NiAl riche en platine. Il s'agit de la sous-couche disposant du plus grand réservoir en aluminium et de la concentration en aluminium sous l'oxyde la plus élevée (minimum 37 at.%). Comme leur nom l'indique, les revêtements γ-γ' riches en platine présentent une microstructure biphasée γ-γ', avec éventuellement une couche continue de γ'-Ni_3Al riche en platine en surface du revêtement. Cette dernière est le fruit d'une remontée conséquente d'aluminium vers la surface et éventuellement d'une aluminisation courte. Ces revêtements étant composés des mêmes phases que le superalliage à base de nickel, une meilleure compatibilité chimique et mécanique est obtenue.

E.2. Comportement en interdiffusion, oxydation et corrosion à haute température

Les trois types de revêtements sont susceptibles de former une couche d'alumine stable et continue pour protéger le matériau contre l'oxydation. Mais les revêtements γ-γ' riches en platine présentent des intérêts par rapport aux β-(Ni,Pt)Al en termes d'interdiffusion et de déformation (rumpling). Par contre, sur le long terme, on peut craindre le fait qu'ils contiennent un réservoir en aluminium inférieur aux revêtements β-(Ni,Pt)Al.

En possédant la même structure cristallographique que le superalliage à base de nickel, les revêtements γ-γ' riches en platine ne présentent pas de transformation martensitique. Cela limite le phénomène de rumpling, même si la transformation martensitique n'en est pas la seule cause [54, 237, 285]. Il faut noter qu'en 2004, l'étude de Gleeson *et al.* [26], reprise récemment dans son brevet en 2014 [286], montre que l'alliage γ-γ' riche en platine de composition Ni22Al30Pt présente des ondulations après 100h à 1150°C sous air alors qu'il n'y a pas de transformation martensitique. Selezneff *et al.* observent également du rumpling sur les systèmes AM1/γ-γ' riche en platine élaborés par SPS et dopés au Zr, Hf, Ag, Y ou Si mais en plus faible proportion par rapport à un système revêtu β-(Ni,Pt)Al (Figure I-21) [54]. D'après la modélisation du rumpling faite par Balint *et al.* [279], cela peut être dû à l'absence de transformation martensitique mais aussi à une couche d'alumine moins contrainte et/ou à une meilleure résistance au fluage de la microstructure γ-γ' riche en platine par rapport au β-(Ni,Pt)Al. Ces deux derniers points restent à démontrer.

Un autre avantage des revêtements γ-γ' riches en platine est qu'ils ne forment généralement pas de phases TCP [158, 285], ni de SRZ par interdiffusion avec les superalliages de 3ème et 4ème génération. La formation des phases TCP est due au rejet des éléments lourds et du chrome par la phase β. Mais, après des durées très longues d'oxydation, le revêtement β se transforme en γ-γ' et les précipités de la zone d'interdiffusion se redissolvent [142]. Pour améliorer leur résistance à l'oxydation à haute température, des éléments réactifs peuvent être incorporés en plus grande quantité puisqu'ils sont plus solubles dans γ que dans β [41, 51].

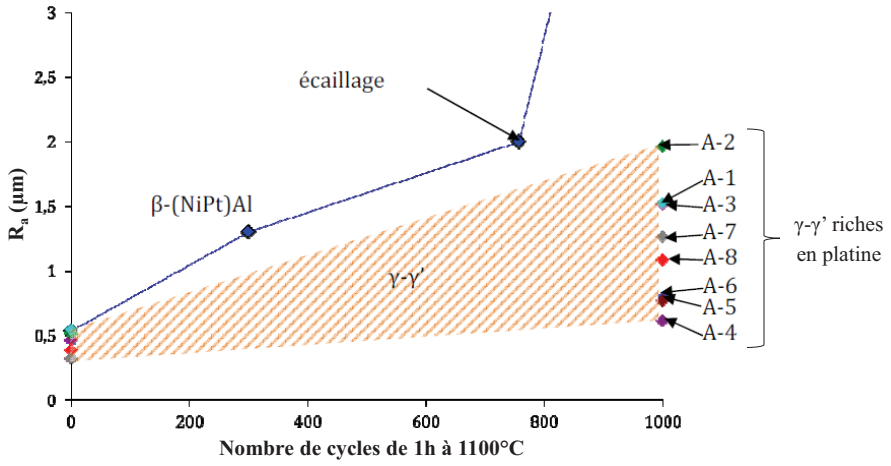


Figure I-21 : Rugosité en fonction du nombre de cycles à 1100°C [54]

Les revêtements γ-γ' riches en platine peuvent avoir une meilleure tenue à l'oxydation à haute température que les β-(Ni,Pt)Al [26, 287, 288] et apporter un gain en durée de vie pour

les systèmes barrière thermique. Des questions demeurent cependant quant à leur élaboration (l'étape d'aluminisation est-elle réellement nécessaire ?), à leur comportement en fluage, à leur température de transition ductile-fragile et à leur capacité à être de bons alumino-formeurs à long terme du fait d'un réservoir initial en aluminium plus faible.

Dans sa revue bibliographique, Vialas [289] a comparé les aluminiures de nickel β modifiés platine et les MCrAlYs en termes de comportement en corrosion à haute température. Elle met l'accent sur les MCrAlYs et :

- leur tenue à la corrosion du fait de leur concentration en chrome plus élevée,
- leur température de transition ductile-fragile plus faible accordant une meilleure tolérance aux contraintes,
- leur mode d'élaboration permettant un revêtement plus épais et plus résistant dans le temps.

Deodeshmukh *et al.* ont quant à eux comparé le comportement en corrosion de type I et II de revêtement γ-γ' modifiés platine et hafnium, β-(Ni,Pt)Al et γ+β-CoCrAlY [49]. Ils démontrent que les revêtements γ-γ' modifiés platine et hafnium et β-(Ni,Pt)Al sont les plus performants en corrosion de type II (100h à 705°C). La faible résistance des revêtements γ+β-CoCrAlY est attribuée à la formation d'un eutectique Na_2SO_4-$CoSO_4$ (T_{fusion} = 565°C) et à leur propension à former une couche d'oxyde moins protectrice que les deux autres types de revêtements. En corrosion de type I (200h à 900°C), les revêtements γ-γ' modifiés platine et hafnium sont toujours très résistants mais ce sont les revêtements γ+β-CoCrAlY qui ont une meilleure résistance que les β-(Ni,Pt)Al. La teneur en chrome plus élevée dans les revêtements γ-γ' modifiés platine et hafnium (7 at.% contre 2 at.% dans les β-(Ni,Pt)Al) et la formation d'une couche d'alumine-α lisse lors d'une pré-oxydation [290] expliquent ce très bon comportement.

F. Modélisation mathématique et numérique de l'oxydation et de l'interdiffusion

Modéliser consiste à identifier les mécanismes qui contrôlent le comportement d'un système et à discuter toutes les hypothèses qui sont nécessaires à la description qualitative et quantitative de ce comportement. Simuler consiste à résoudre les équations issues de la modélisation en utilisant des outils mathématiques et/ou numériques. Ainsi, dans le but de quantifier et illustrer ce qui se passe à haute température, et depuis les premiers modèles développés par Wagner pour l'oxydation [291], l'utilisation des méthodes numériques est devenue prépondérante. Les modèles sont nombreux ; certains traitent l'oxydation simple, d'autres l'interdiffusion entre un revêtement et un substrat et d'autres allient ces deux phénomènes. L'objectif ici n'est pas de lister tous les modèles existants mais plutôt de se focaliser sur certains qui pourraient être utiles pour la modélisation relative à ces travaux de thèse.

F.1. Modélisation des cinétiques d'oxydation

F.1.1. Modèles d'oxydation simples

D'après [292], l'une des premières publications sur l'oxydation sèche des métaux partue en 1923 par Pilling et Bedworth, exprime déjà l'idée qu'un contrôle diffusionnel est responsable d'une cinétique d'oxydation parabolique [293] (**Équation I-19**) Dans les années 1930, Wagner a modélisé ce phénomène de contrôle diffusionnel de la cinétique d'oxydation en traitant le cas des métaux purs [291]. Il a poursuivi cette idée et a traité dans un second modèle l'oxydation d'alliages puis le cas du contrôle mixte des cinétiques d'oxydation [294]. Puis, l'idée d'un contrôle partiel de la cinétique d'oxydation par les réactions à l'interface métal/oxyde a été proposée [200, 295, 296]. Pour les couches suffisamment épaisses, leur croissance est contrôlée par la diffusion des cations et anions à travers la couche d'oxyde ce qui conduit à une loi de croissance parabolique. Wagner relie cette cinétique parabolique à la diffusion sous gradient de potentiel électrochimique ainsi qu'à la nature et quantité de défauts dans l'oxyde.

La théorie de Wagner [208, 297] donne deux critères pour que la couche d'alumine se forme :

- la concentration en aluminium doit être suffisante pour que l'oxydation externe de l'aluminium l'emporte sur l'oxydation interne [205],

$$N_{Al}^{(*)} = \left(\frac{\pi . g_{Al_2O_3}}{2\nu} \frac{V_{NiAl}.}{V_{Al_2O_3}} \frac{N_O^{(s)} . \overline{D}_O}{\overline{D}_{Al}} \right)^{1/2} \qquad \textbf{Équation I-25}$$

- le flux d'aluminium vers la surface doit être suffisant pour soutenir le flux d'aluminium incorporé dans l'oxyde [298],

$$\left(N_{Al}^{(*)} - N_{Al,i} \right) = \frac{2V_{NiAl}}{V_{Al_2O_3}} \left(\frac{\pi k_p}{2\widetilde{D}_{Al}} \right)^{1/2} \qquad \textbf{Équation I-26}$$

Avec $N_{Al}^{(*)}$ la concentration critique en aluminium pour former de l'alumine, $N_O^{(s)}$ la concentration en oxygène à la surface, $N_{Al,surf}$ la concentration en aluminium à l'interface métal/oxyde, $g_{Al_2O_3}$ la fraction volumique critique d'oxyde (≈0,3), $\nu = 1{,}5$ pour l'alumine, V_{NiAl} et $V_{Al_2O_3}$les volumes molaires respectifs de l'aluminiure de nickel et de l'alumine, $\overline{D}_O$ et $\overline{D}_{Al}$ les coefficients de diffusion intrinsèques de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alliage, $\widetilde{D}_{Al}$ le coefficient de diffusion chimique de l'aluminium dans l'alliage et k_p la constante de vitesse de croissance parabolique de l'alumine.

Ceci s'ajoute au critère thermodynamique : l'alumine doit être plus stable que les autres oxydes, à la pression partielle d'oxygène et à la température données et pour l'activité d'aluminium correspondant à la composition de surface de l'alliage.

Comme déjà expliqué dans la partie C.1, une loi parabolique complète (Équation I-20) décrivant la cinétique d'oxydation dans le cas où la croissance est contrôlée par la diffusion et éventuellement par les réactions interfaciales peut être utilisée [206].

Ainsi, il est possible de simuler numériquement les phénomènes d'oxydation et leur cinétique. Bien que certains points aient déjà été traités, il reste à ce jour des progrès à faire quant à la prise en compte de la dissolution d'oxygène dans le métal, des réactions interfaciales et de la croissance d'un ou plusieurs oxydes.

F.1.2. Modèles d'oxydation cyclique

Dans le cadre d'une application des matériaux dans les turbines haute pression des moteurs d'avions, les essais expérimentaux d'oxydation cyclique permettent de simuler de façon simplifiée les phases de décollage et atterrissage en plus des périodes de croisière. Ils consistent en une succession de paliers à haute température d'une durée prédéfinie comprenant une chauffe rapide et séparés par des périodes de refroidissement rapide. La consommation d'aluminium par oxydation lors des maintiens à haute température mais aussi par écaillage partiel ou total de la couche d'oxyde lors des phases de refroidissement est loin d'être négligeable. Dans le cas d'alliages revêtus, à la consommation d'aluminium par oxydation et écaillage s'ajoute une perte d'aluminium du revêtement par interdiffusion. La modélisation de la consommation totale en aluminium est donc un point important dans la prédiction de la durée de vie des systèmes.

Afin de déterminer plus aisément cette fin de vie, plusieurs modèles ont été développés pour ajuster les cinétiques d'oxydation cyclique obtenues expérimentalement. Parmi les modèles précurseurs, on retrouve celui de Whittle datant de 1972 [299] pour un alliage de type AB et celui de Smialek pour un alliage modèle NiAl [300]. Le modèle de Whittle [299] est le premier modèle simple et pertinent couplant cinétique d'oxydation cyclique et diffusion. Il considère que la croissance de la couche d'oxyde est parabolique pendant les paliers à haute température et que la totalité de la couche d'oxyde s'écaille à chaque refroidissement. Cela entraine une vitesse constante de consommation en élément d'alliage protecteur et une diminution progressive de cette teneur sous la couche d'oxyde. Celui de Smialek [300] permet de déterminer les valeurs des constantes paraboliques k_p et de fractions d'oxyde écaillé k_s, à partir d'un ajustement itératif des courbes $\frac{\Delta m}{S} = f(t)$ expérimentales. Ce modèle a ensuite été développé à la NASA par Lowell *et al.* [301] sous le nom de COSP (Cyclic

Oxidation Spalling Program). Ce modèle numérique permet de faire varier les paramètres de croissance et d'écaillage de la couche d'oxyde et de déterminer la masse d'oxygène consommé par l'oxydation, la consommation de métal due à l'écaillage et l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps. Le modèle couple une approche analytique simplifiée et un calcul de l'écaillage par la technique de Monte-Carlo. Pour ce faire, Lowell *et al.* font trois hypothèses :

- à une température donnée, la vitesse de croissance de l'oxyde est uniquement fonction de l'épaisseur de l'oxyde et de la composition de sa phase,
- l'écaillage est une fonction de l'épaisseur de l'oxyde à chaque cycle,
- la croissance et l'écaillage peuvent être approximés par une épaisseur homogène moyenne d'oxyde formé.

Poquillon et Monceau avec le modèle p-k_p [302] puis Smialek avec le modèle DICOSM [303] ont développé deux versions simplifiées du modèle COSP. Le modèle p-k_p, simple et statistique, est basé sur deux grandes hypothèses :

- la croissance locale de l'oxyde est parabolique et le k_p est constant sur l'intervalle d'ajustement. 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 à l'interface métal/oxyde avec une probabilité constante sur l'intervalle d'ajustement. L'écaillage ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Remarquons que la probabilité d'écaillage peut également être vue comme la proportion de la couche d'oxyde qui s'écaille à chaque cycle. Cette probabilité est introduite dans le modèle par le paramètre p.

Poquillon *et al.* ont par ailleurs trouvé une solution analytique à la pente finale de la courbe de variation de masse. Ce modèle permet également de calculer la quantité d'aluminium consommé en fonction du nombre de cycles. Les mêmes auteurs [304] ont proposé de reporter les résultats sur des diagrammes de performance, retranscrivant la résistance à l'oxydation cyclique, avec k_p et p respectivement en échelle logarithmique des abscisses et des ordonnées. Des courbes d'iso-consommation en aluminium sont rajoutées sur ces cartes pour mieux visualiser la perte d'aluminium de l'échantillon et une meilleure comparaison des matériaux [304] (Figure I-22). Cette idée a été reprise par Smialek qui a proposé un modèle permettant de normaliser les courbes de variation de masse lors de l'oxydation cyclique ainsi que la quantité de métal consommé [303]. Tout comme le modèle p-k_p, il introduit deux paramètres k_p and F_A, respectivement la constante de vitesse parabolique et la fraction de surface écaillée qu'il juge constante. Par contre, il considère que l'écaillage se produit dans les régions où la couche d'oxyde est la plus épaisse.

Récemment, le modèle p-k_p a été utilisé par Cavaletti [305] pour étudier l'efficacité d'une barrière de diffusion et par Yun *et al.* [306] pour étudier l'effet du soufre sur la tenue à l'oxydation cyclique à 1100°C de superalliages à base de nickel. Via leur carte de performance, ces derniers visualisent bien le changement de cinétique aux environs de 70 cycles et soulignent une augmentation du k_p quelle que soit la teneur initiale en soufre.

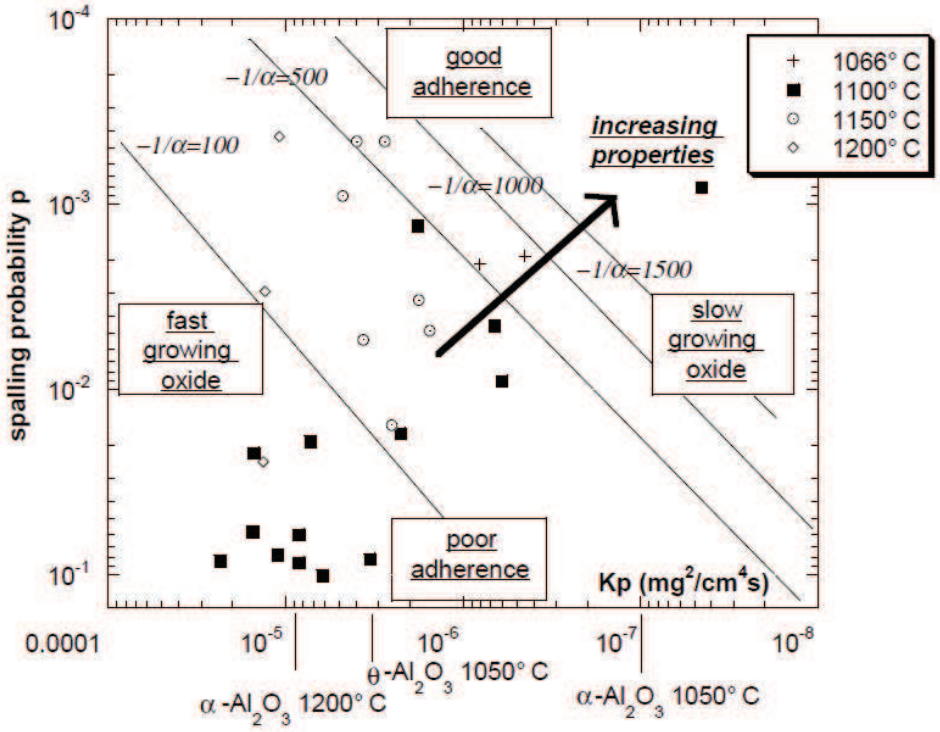


Figure I-22 : Carte de performance p-k_p de superalliages à base de nickel après essai d'oxydation cyclique à des températures comprises entre 1066 et 1200°C [304]

F.2. Modélisation de l'interdiffusion

F.2.1. Modèles analytiques simples de diffusion

Certains modèles analytiques simples traitent de l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat. C'est le cas du modèle de Susan et Marder [307] qui considère que la durée de vie d'un revêtement Ni-Al composite (γ/γ') sur un substrat de nickel est contrôlée uniquement par la diffusion. Ainsi, ils modélisent l'interdiffusion à partir de la seconde loi de Fick et prennent en compte un revêtement d'épaisseur finie sur un substrat semi-infini.

Pour estimer la profondeur de diffusion du platine dans le cas de superalliages à base de nickel revêtus γ-γ' riches en platine, Zhang *et al.* [43] utilisent le modèle le plus simple de diffusion basé sur une loi de Fick : $\Delta x = 2\sqrt{Dt}$, avec t le temps d'exposition, D le coefficient de diffusion du platine dans la phase concernée (pour du platine dilué) et Δx la profondeur de pénétration du platine. Pour ces mêmes systèmes, Boidot [80] et Selezneff [5] ont utilisé la solution analytique de la seconde loi de Fick, soit :

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad \textbf{Équation I-27}$$

Avec Q la quantité d'atomes de platine déposés à la surface, t le temps d'exposition, D le coefficient de diffusion du platine dans l'alliage et x la profondeur de diffusion. Le coefficient de diffusion du platine dans l'alliage utilisé pour ce dernier modèle est un coefficient de diffusion effectif permettant de prendre en compte la microstructure biphasée du superalliage. Il est défini suivant une loi de mélange simple :

$$\overline{D}_{Pt\,(\gamma-\gamma')} = 0{,}7\overline{D}_{Pt\,(\gamma')} + 0{,}3\,\overline{D}_{Pt\,(\gamma)} \qquad \textbf{Équation I-28}$$

Zhang *et al.* [43] trouvent un accord raisonnable entre les profondeurs de diffusion de platine mesurées expérimentalement et calculées d'après le modèle après des recuits longs. La modélisation utilisant le coefficient de diffusion du platine dans γ est en meilleur accord avec les données expérimentales plus l'interdiffusion est longue et la température élevée. Néanmoins, il semblerait que l'interdiffusion du platine avec le nickel soit beaucoup plus rapide que l'interdiffusion entre le platine et un alliage γ/γ' [5]. Selezneff [5] émet l'hypothèse que le coefficient de diffusion du platine dans le superalliage est plus élevé que celui dans le nickel pur.

D'autres modèles cherchent à prédire l'évolution de la concentration en élément protecteur dès l'élaboration du revêtement. En effet, les traitements thermiques pour obtenir le revêtement, bien que courts, sont réalisés à haute température et initient les phénomènes d'interdiffusion. Brossard *et al.* [308] ont utilisé une loi simple de diffusion pour prédire l'évolution de la concentration en aluminium au cours du traitement thermique consécutif à l'aluminisation d'un substrat de type NiCr. Ils considèrent des coefficients de diffusion dépendants de la température et de la phase dans laquelle les éléments diffusent. Les résultats simulés sont cohérents avec ceux obtenus expérimentalement. En revanche, le modèle ne permet pas de prédire le profil de concentration en aluminium lors du second palier à haute température.

F.2.2. Modèles d'interdiffusion : effets thermodynamiques

Pour simuler l'interdiffusion revêtement-substrat, le logiciel DICTRA couplé à une base de données thermodynamiques de type CALPHAD à travers le logiciel Thermocalc est couramment employé. Le couplage Thermocalc/Dictra permet de vérifier si thermodynamiquement le calcul est possible avant de le lancer. Il permet également de déterminer les gradients de potentiels chimiques qui sont les véritables forces motrices pour le transport de matière. Hoglund et Agren [309] ont utilisé DICTRA pour modéliser l'interdiffusion dans les couples Ni-Pd et Fe-Pd. Ils ont pu identifier la position du plan de Kirkendall en fonction du temps et par conséquent sa vitesse de déplacement pour définir la position des cavités. De la même manière, Wu *et al.* [310] ont utilisé ce couplage Thermocalc/Dictra pour simuler l'évolution de la microstructure au cours du temps dans le cas de couples de diffusion Ni-Al-Cr mono ou biphasés.

La simulation numérique de l'interdiffusion platine/alliage γ-Ni(Al), en prenant en compte l'effet du platine sur l'activité de l'aluminium, a également été faite via le couplage Dictra/Thermocalc par Sundman *et al.* [89]. Dans un premier temps, le calcul numérique fait appel aux données thermodynamiques de Thermocalc [23, 27] pour déterminer les potentiels chimiques de chaque espèce. Puis des données de diffusion indépendantes sont considérées. Ainsi, il est possible de reproduire qualitativement la remontée de l'aluminium en surface qui est observée expérimentalement. Cependant, l'accord quantitatif n'est pas correct. Les auteurs attribuent cela à la microstructure nanométrique du dépôt initial de platine, qui augmenterait la diffusion. Pour améliorer leurs simulations, les auteurs doivent multiplier par 10 les coefficients de diffusion dans le platine.

F.3. Modélisation de l'oxydation et de l'interdiffusion

Peu de modèles traitent à la fois l'oxydation et l'interdiffusion. Généralement, ils font appel à deux modèles différents, chacun dédié à un phénomène.

F.3.1. Modèles analytiques

Le modèle p-k_p-β [311] est une extension du modèle p-k_p. Il prend en compte les consommations en aluminium dues à l'oxydation et à la diffusion vers le substrat. Il permet de calculer de manière itérative et à chaque cycle la masse d'aluminium restante dans le revêtement. Les pertes d'aluminium dues à l'interdiffusion entre le superalliage et le revêtement sont considérées dans le modèle grâce au coefficient β.

F.3.2. Modèles en éléments finis

Poquillon *et al.* [312] ont proposé un modèle en deux dimensions de type éléments finis pour des alliages revêtus couplant un modèle de cinétique d'oxydation cyclique comme condition aux limites à la surface du revêtement et un modèle de diffusion. Ce modèle permet de prendre en compte l'influence de précipités à l'interface revêtement/superalliage sur l'interdiffusion. Pour cela, un coefficient de pénalisation est appliqué aux coefficients de diffusion dans la zone où les précipités agissent comme barrière de diffusion. Un exemple de résultats obtenus est présenté sur la Figure I-23.

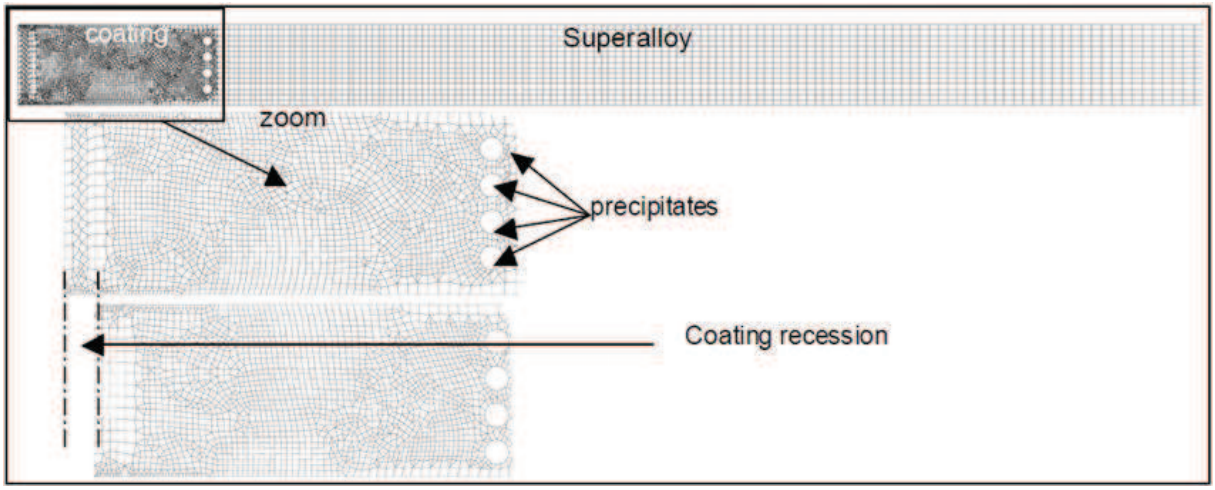


Figure I-23 : Représentation des précipités à l'interface superalliage / revêtement et de la récession du revêtement sur le maillage utilisé pour la simulation 2D en éléments finis [312]

F.3.3. Modèles en différences finies

Dès 1967, Whittle *et al.* [313, 314] proposent un modèle basé sur une simple loi de Fick pour traiter la diffusion tout en considérant l'oxydation comme une condition aux limites. Le flux sortant de soluté incorporé dans la couche d'oxyde vaut :

$$j_B^{met\,I} = -C_M^{met}.\widetilde{D}.(\nabla x_B)^I \qquad \textbf{Équation I-29}$$

Avec C_M^{met} la concentration molaire de sites métalliques dans le métal, $\widetilde{D}$ le coefficient de diffusion chimique de l'espèce B dans le métal et $(\nabla x_B)^I$ le gradient de concentration de l'espèce B à l'interface métal/oxyde.

A la Nasa, Nesbitt *et al.* ont utilisé le même principe que Whittle mais en apportant quelques améliorations. Ils ont couplé le modèle COSIM au modèle COSP [301, 315] pour modéliser respectivement l'interdiffusion et l'oxydation. Il s'agit d'un modèle en différences finies en une dimension. Ce dernier se base sur une loi de Fick modifiée prenant en compte les coefficients de diffusion intrinsèques $\overline{D}_{ij}$ [315]. Cette équation s'écrit sous la forme (cf. Partie I.B.1.2):

$$J_i = -\sum_{j=1}^{n} \overline{D}_{ij} \nabla c_j \qquad \textbf{Équation I-30}$$

Dans ce modèle pour lequel COSIM et COSP sont couplés, Nesbitt *et al.* tiennent compte des transformations de phases qui ont lieu aux interfaces revêtement/oxyde et revêtement/superalliage (β→ martensite ou β→γ') mais également de la consommation du métal responsable de la récession de l'interface revêtement/oxyde. Le programme est utilisé pour prédire à la fois la durée de vie du revêtement après oxydation cyclique et les profils de concentrations. Afin d'étudier l'influence de la teneur en chrome sur la teneur minimale en aluminium nécessaire pour former une couche d'alumine, Nesbitt [316] considère au maximum trois éléments chimiques, soit nickel, aluminium et chrome. Le modèle peut également être employé pour étudier l'effet sur la durée de vie des systèmes de :

- l'épaisseur du revêtement,
- la composition du superalliage ou du revêtement,
- la présence d'une barrière de diffusion entre le revêtement et le superalliage.

Hayashi *et al.* l'ont quant à eux utilisé pour simuler les profils de concentration dans des couples de diffusion γ-γ et γ'-γ' en présence de nickel, aluminium et platine [125].

Le modèle développé par Chan *et al.* au Centre des Matériaux pour Turbines à Combustion (MCCT, San Antonio, USA) à l'EPRI [317], appelé COATLIFE, analyse les mêmes phénomènes que le modèle COSIM-COSP, soit l'oxydation, l'écaillage et la diffusion de l'aluminium du revêtement vers le superalliage. La calibration et validation du modèle ont été réalisées grâce à des données d'oxydation cyclique de revêtements aluminiures de nickel modifiés ou non par le platine et des MCrAlYs déposés sur le superalliage GTD 111. Son apport est de modéliser l'écaillage par une approche mécanique prenant en compte les contraintes d'origine thermique [318].

Nijdam *et al.* [319-321] se sont intéressés à la modélisation thermodynamique et cinétique de l'oxydation, dans un premier temps dans les alliages ternaires monophasés puis dans les systèmes multiphasés et multicomposants. Ils cherchaient à reproduire les phénomènes qui ont lieu dans les revêtements MCrAlYs. Expérimentalement, des alliages NiCrAl monophasés γ et biphasés γ+β dont la proportion de phase β varie ont été oxydés de manière isotherme à 1100°C. Le modèle utilise le code de diffusion DICTRA et le logiciel thermodynamique THERMOCALC pour quantifier les changements de composition et de phase dus à la croissance d'une couche d'oxyde. Il est basé sur des solutions analytiques et fait appel à Thermocalc pour calculer les potentiels chimiques des espèces. Le modèle réussit à la fois à

prédire les profils de concentration en aluminium et chrome dans les alliages biphasés et la récession de l'interface γ/γ+β pour l'alliage contenant une faible proportion de β. Ces résultats sont en bon accord avec ceux déterminés expérimentalement. Ce modèle a ensuite été étendu à l'oxydation cyclique et à l'ajout d'éléments d'alliages. Une approche similaire a été appliquée aux aciers en liant la base de données thermodynamiques ChemApp avec le programme COMSOL [322].

Un dernier modèle plus récent est présenté ici. Il s'agit du modèle numérique EKINOX développé au CEA [203, 323, 324]. Il traite des cinétiques d'annihilation des lacunes à l'interface métal/oxyde, mais également dans le matériau massif. EKINOX est un programme en une dimension qui repose sur des simulations explicites à l'échelle mésoscopique des flux de lacunes cationiques et anioniques dans l'oxyde et des flux de défauts dans le métal. Le couplage avec Thermocalc est utilisé pour les données thermodynamiques. La diffusion, contrôlée par un mécanisme lacunaire, est décrite par la première loi de Fick. Desgranges *et al.* [323] ont développé ce code pour l'oxydation d'un métal puis l'ont appliqué au cas du nickel pur et d'alliages NiCr [324]. La sursaturation en lacunes obtenue dans le métal due à l'injection de lacunes diminue progressivement de l'interface métal/oxyde vers le cœur du matériau. Ce modèle a également permis d'étudier la déplétion en chrome et la formation de pores lors de l'oxydation à 1000°C d'alliages Ni30Cr [203]. Ce dernier modèle est le premier capable de calculer la sursaturation en lacunes, due à la fois à l'injection de lacunes lors de l'oxydation et à l'interdiffusion avec l'effet Kirkendall dans la zone de déplétion en chrome et l'élimination de lacunes sur des puits répartis dans l'alliage.

L'élimination des lacunes et plus particulièrement la formation de pores à l'interface métal/oxyde peut également être prédite à partir du modèle proposé par Gesmundo et Hou pour les systèmes $NiAl/Al_2O_3$ [325].

Dans le cadre de cette thèse, un modèle proche d'EKINOX développé au début des années 90 pour des oxydes [326] puis adapté à l'interdiffusion de couples β-(Ni,Pt)Al [327] puis à l'interdiffusion et à l'oxydation de systèmes « superalliages revêtus » lors du programme de recherche européen Allbatros [328] sera modifié afin de prévoir la position éventuelle des pores dans les systèmes revêtus, ternaires Ni-Al-Pt et quaternaires Ni-Al-Cr-Pt.

Références du chapitre I

[1] Sims, C.T., N.S. Stoloff, and W.C. Hagel, *Superalloys II (extrait)*, in (1987), Wiley-Interscience, p.640.

[2] Durand-Charre, M., *The microstructure of superalloys*. 1997: Gordon and Breach Science Publishers. 124.

[3] Piearcey, B.J. and B.E. Terkelsen, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol.**239**, (1967), p.1143-1150.

[4] Gell, M., D.N. Duhl, and A.F. Giamei, in *Superalloys 1980*, (1980), in Champion, Pennsylvania, TMS.

[5] Selezneff, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).

[6] Davidson, J.H., A. Fredholm, T. Khan, and J.-M. Théret, Vol.**A1**, (1985).

[7] Pessah-Simonetti, M.C., P., Materials Science and Engineering, Vol.**A254**, (1998), p.1-12.

[8] Kuppusami, P. and H. Murakami, Surface & Coatings Technology, Vol.**186**, (2004), p.377-388.

[9] Caron, P. and T. Khan, Aerospace Science and Technology, Vol.**3**, (1999), p.513-523.

[10] O'Hara, K.S., W.S. Walston, E.W. Ross, and R. Darolia, Vol.**US005482789A**, (1996).

[11] Smialek, J.L., D.T. Jayne, J.C. Schaeffer, and W.H. Murphy, Thin Solid Films, (1994), p.285-292.

[12] Smialek, J.L., Transactions of the ASME, Vol.**120**, (1998), p.370-374.

[13] Goward, G.W. and L.W. Cannon, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.**110**, (1988), p.150-154.

[14] Goward, G.W., Surface and Coatings Technology, Vol.**108-109**, (1998), p.73-79.

[15] Goward, G.W. and D.H. Boone, Oxidation of Metals, Vol.**3**, (1971), p.475-495.

[16] Mevrel, R., Materials Science and Engineering, Vol.**A120**, (1989), p.13-24.

[17] Nicholls, J.R., MRS Bulletin Sept2003, (2003), p.659-670.

[18] Bandyopadhyay, J. and K.P. Gupta, Cryogenics, Vol.**17**, (1977), p.345-347.

[19] Rao, P.V.M., K.S. Murthy, S.V. Suryanarayana, and S.V.N. Naidu, Physica Status Solidi a-Applied Research, Vol.**133**, (1992), p.231-235.

[20] Dutchak, Y.I. and V.G. Chekh, russian journal of physical chemistry, translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii, Vol.**55**, (1981), p.1326-1328.

[21] Zhang, Y., J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, and W.Y. Lee, Surface & Coatings Technology, Vol.**163**, (2003), p.19-24.

[22] Meininger, H. and M. Ellner, Journal of Alloys and Compounds, Vol.**353**, (2003), p.207-212.

[23] Hayashi, S., S.I. Ford, D.J. Young, D.J. Sordelet, M.F. Besser, and B. Gleeson, Acta Materialia, Vol.**53**, (2005), p.3319-3328.

[24] Rosen, S. and J.A. Goebel, Transactions of the metallurgical society of AIME, Vol.**242**, (1968), p.722-724.

[25] Noebe, R.D., R.R. Bowman, and M.V. Nathal, NASA Technical Memorandum 105598 (1992).

[26] Gleeson, B., W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, Materials Science Forum, Vol.**461-464**, (2004), p.213-222.

[27] Lu, X.-G., B. Sundman, and J. Agren, Calphad, Vol.**33**, (2009), p.450-456.

[28] Grushko, B., D. Kapush, V. Konoval, and V. Shemet, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol.**50**, (2011), p.99-108.

[29] Benoist, J., K.F. Badawi, A. Malié, and C. Ramade, Surface and Coatings Technology, Vol.**182**, (2004), p.14-23.

[30] Wood, J.H. and E.H. Goldman, *Protective Coatings*, in *Superalloys II*, N.S.S. C.T. Sims, W.C. Hagel, (1987), Wiley, New York, p.359-384.

[31] Angenete, J. and K. Stiller, Surface and Coatings Technology, Vol.**150**, (2001), p.107-118.

[32] Rickerby, D.S., Materials & manufacturing processes, Vol.**7**, (1992), p.495-526.

[33] Feuerstein, A., J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, and N. Hitchman, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.**17**, (2008), p.199-213.

[34] Cape, A.T., Vol.**US003107175**, (1963).

[35] Wu, W.T., A. Rahmel, and M. Schorr, Oxidation of Metals, Vol.**22**, (1984), p.59-81.
[36] Tawancy, H.M., N. Sridhar, N.M. Abbas, and D.S. Rickerby, Journal of Materials Science, Vol.**35**, (2000), p.3615-3629.
[37] Jackson, M.R. and J.R. Rairden, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**8a**, (1977), p.1697-1707.
[38] Benoist, J., K.F. Badawi, A. Malié, and C. Ramade, Surface and Coatings Technology, Vol.**194**, (2005), p.48-57.
[39] Nagaraj, A., W.B. Connor, R.W. Jendrix, D.J. Wortman, and L.W. Plemmons, (1995).
[40] Rickerby, D.S., S.R. Bell, and R.G. Wing, (1997).
[41] Bouhanek, K., O.A. Adesanya, F.H. Stott, P. Skeldon, D.G. Lees, and G.C. Wood, Materials Science Forum, Vol.**639**, (2001), p.369.
[42] Haynes, J.A., B.A. Pint, Y. Zhang, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.816-819.
[43] Zhang, Y., J.P. Stacy, B.A. Pint, J.A. Haynes, B.T. Hazel, and B.A. Nagaraj, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2008), p.417-421.
[44] Stacy, J.P., Y. Zhang, B.A. Pint, J.A. Haynes, B.T. Hazel, and B.A. Nagaraj, Surface & Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.632-636.
[45] Pint, B.A., J.A. Haynes, and Y. Zhang, Surface and Coatings Technology, Vol.**205**, (2010), p.1236-1240.
[46] Swadźba, R., J. Wiedermann, M. Hetmańczyk, L. Swadźba, B. Witala, G. Moskal, B. Mendala, and Ł. Komendera, Materials and Corrosion, Vol.**65**, (2013), p.319-323.
[47] Audigié, P., S. Selezneff, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournes, S. Hamadi, and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**81**, (2014), p.33-45.
[48] Swadźba, R., J. Wiedermann, L. Swadźba, M. Hetmańczyk, B. Witala, U. Schulz, and T. Jung, Surface & Coatings Technology, Vol.**260**, (2014), p.2-8.
[49] Deodeshmukh, V., N. Mu, B. Li, and B. Gleeson, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3836-3840.
[50] Gleeson, B., B. Li, D. Sordelet, and W.J. Brindley, Vol.**A3**, (2006).
[51] Zhang, Y., B.A. Pint, J.A. Haynes, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**200**, (2005), p.1259-1263.
[52] Boidot, M., S. Selezneff, D. Oquab, C. Estournès, and D. Monceau, (2009).
[53] Monceau, D., D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault, and Y. Cadoret, Surface and Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.771-778.
[54] Selezneff, S., M. Boidot, J. Hugot, D. Oquab, C. Estournès, and D. Monceau, Surface and Coatings Technology, Vol.**206**, (2011), p.1558-1565.
[55] Cadoret, Y., C. Estournès, D. Monceau, and D. Oquab, (2010).
[56] Nicholls, J.R., Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, Vol.**52**, (2000), p.28-35.
[57] Goti, R., M. Betaille Francoual, E. Hourcastagné, B. Viguier, and F. Crabos, Oxidation of Metals, (2012).
[58] Joo, D., S.-H. Park, Y.-G. Jung, J.-H. Lee, C.-H. Ye, and K.-H. Lee, Materials Science Forum, Vol.**544-545**, (2007), p.721-724.
[59] Myoung, S.-W., S.-H. Park, P.-H. Lee, Y.-G. Jung, D. Joo, K.-H. Lee, and U. Paik, Progress in Organic Coatings, Vol.**61**, (2008), p.316-320.
[60] Rouaix-Vande Put, A., D. Oquab, A. Raffaitin, and D. Monceau, Corrosion Science, (2012).
[61] Vande Put, A., M.-C. Lafont, D. Oquab, A. Raffaitin, and D. Monceau, Surface and Coatings Technology, Vol.**205**, (2010), p.717-727.
[62] Fritscher, K., M. Schmücker, C. Leyens, and U. Schulz, in *4th international symposium on high temperature corrosion*, (1996), Les Embiez,
[63] Brumm, M.W. and H.J. Grabke, Corrosion Science, Vol.**33**, (1992), p.1677-1690.
[64] Garriga-Majo, D.P., B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, and J.F. Walker, International Journal of Inorganic Materials, Vol.**1**, (1999), p.325-336.

[65] Smialek, J. and R. Gibala, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**14A**, (1983), p.2143-2161.
[66] Moseley, P.T., K.R. Hyde, B.A. Bellamy, and G. Tappin, Corrosion science, Vol.**24**, (1984), p.547--565.
[67] Doychak, J., J.L. Smialek, and T.E. Mitchell, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**A20**, (1989), p.499-518.
[68] Rybicki, G.C. and J. Smialek, Oxidation of Metals, Vol.**31**, (1989), p.275--304.
[69] Prasanna, K.M.N., A.S. Khanna, R. Chandra, and W.J. Quadakkers, Oxidation of Metals, Vol.**46**, (1996), p.465-480.
[70] Alvarado-Orozco, J.M., R. Morales-Estrella, M.S. Boldrick, J.L. Ortiz-Merino, D.G. Konitzer, G. Trapaga-Martinez, and J. Munoz-Saldana, Oxidation of Metals, Vol.**78**, (2012), p.269-284.
[71] Monceau, D., F. Crabos, A. Malie, and B. Pieraggi, High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2, Vol.**369-372**, (2001), p.607-614.
[72] Haynes, J.A., M.J. Lance, B.A. Pint, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**146 –147**, (2001), p.140 –146.
[73] Tolpygo, V.K., D.R. Clarke, and K.S. Murphy, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**32A**, (2001), p.1467-1478.
[74] Spitsberg, I. and K. More, Materials Science and Engineering, Vol.**A417**, (2006), p.322-333.
[75] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Surface & Coatings Technology, Vol.**200**, (2005), p.1276-1281.
[76] Hesnawi A., Hefei Li, Zhaohui Zhou, Shengkai Gong, and H. Xu, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2007), p.6793-6796.
[77] Stecura, S., NASA TM-78976, National Aeronautics and Space Administration, (1978).
[78] Bansal, G.K. and A.H. Heuer, Acta Metallurgica, Vol.**20**, (1972), p.1281-1289.
[79] Monceau, D., D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, and N. Ratel-Ramond, Materials Science Forum, Vol.**654-656**, (2010), p.1826-1831.
[80] Boidot, M., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).
[81] Troczynski, T. and Q. Yang, (2001).
[82] Viazzi, C., J.P. Bonino, and F. Ansart, Surface and Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3889-3893.
[83] Viazzi, C., **Thèse**, Université Paul Sabatier, (2007).
[84] Pin, L., F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maoult, V. Vidal, and P. Lours, Journal of the European Ceramic Society, Vol.**33**, (2013), p.269-276.
[85] Philibert, J., *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*, ed. M.d. physique. 1990, Paris: Les éditions de Physique. 472.
[86] Kirkendall, E.O., Trans. AIME, Vol.**147**, (1942), p.104.
[87] Smigelskas, A.D. and E.O. Kirkendall, Trans. AIME, Vol.**171**, (1947), p.130-134.
[88] Desgranges, C., **Thèse**, Université Paris XI Orsay, (1998).
[89] Sundman, B., S. Ford, X.G. Lu, T. Narita, and D. Monceau, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol.**30**, (2009), p.602-607.
[90] Hart, E.W., Acta Met., Vol.**5**, (1957), p.597-597.
[91] Kirkaldy, J.S. and D.J. Young, *Diffusion in the Condensed State*, ed. T.I.o. Metals. 1987: The Institute of Metals. 527.
[92] Kirkaldy, J.S. and G.R. Purdy, Canadian Journal of Physics, Vol.**47**, (1969), p.865-871.
[93] Kulkarni, K.N., A.M. Girgis, L.R. Ram-Mohan, and M.A. Dayananda, Philosophical Magazine, Vol.**87**, (2007), p.853-872.
[94] Elcock, E.W. and C.W. McCombie, Physical Review, Vol.**109**, (1958), p.605-606.
[95] Kogachi, M. and T. Haraguchi, Materials Science and Engineering, Vol.**A312**, (2001), p.189-195.
[96] Divinski, S. and C. Herzig, Intermetallics, Vol.**8**, (2000), p.1357-1368.
[97] Kim, S.M., Y. Takeda, and M. Kogachi, Scripta Materialia, Vol.**34**, (1996), p.1845-1850.
[98] Frank, S., S.V. Divinski, U. Södervall, and C. Herzig, Acta Materialia, Vol.**49**, (2001), p.1399-1411.

[99] Divinski, S.V. and C. Herzig, Defect and Diffusion Forum, Vol.**203-205**, (2002), p.177-192.
[100] Shankar, S. and L.L. Seigle, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**9A**, (1978), p.1467-1476.
[101] Nakamura, R., K. Fujita, Y. Iijima, and M. Okada, Acta Materialia, Vol.**51**, (2003), p.3861-3870.
[102] Le Pevedic, S., **Thèse**, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2007).
[103] Yasuda, H.Y., H. Nakajima, and M. Koiwa, Defect and diffusion Forum, Vol.**95-98**, (1993), p.823-830.
[104] Hoshino, K., S.J. Rothman, and R.S. Averback, Acta Metallurgica, Vol.**36**, (1988), p.1271-1279.
[105] Hancock, G.F., Physica Status Solidi (a), Vol.**7**, (1971), p.535-540.
[106] Bakker, H., Physica status solidi B, Vol.**28**, (1968), p.569-576.
[107] Shi, Y., G. Frohberg, and H. Wever, Physica Status Solidi a-Applied Research, Vol.**152**, (1995), p.361-375.
[108] Watanabe, M., Z. Horita, D.J. Smith, M.R. McCarney, T. Sano, and M. Nemoto, Acta metall. mater., Vol.**42**, (1994), p.3389-3396.
[109] Minamino, Y., Y. Koizumi, N. Tsuji, M. Morioka, K. Hirao, and Y. Shirai, Science and Technology of Advanced Materials, Vol.**1**, (2000), p.237-249.
[110] Bouchet, R., **Thèse**, Université Paris XI, (2004).
[111] Stana, M., M. Leitner, M. Ross, and B. Sepiol, Journal of Physics-Condensed Matter, Vol.**25**, (2013).
[112] Jiang, C. and B. Gleeson, Acta Materialia, Vol.**55**, (2007), p.1641-1647.
[113] Carlin, M., **Thèse**, School of Applied Sciences, Cranfield University, (2007).
[114] Saint Ramond, B., M. Silva, J.R. Nicholls, and M. Carlin, Vol.**EU Patent 20040292489 20041020, French patent 20030012619 20031028, US Patent Application 20050132717**, (2007).
[115] Rein, G., H. Mehrer, and K. Maier, Physica Status Solidi a-Applied Research, Vol.**45**, (1978), p.253-261.
[116] Swalin, R.A. and A. Martin, J. Metals, Vol.**8**, (1956), p.567-572.
[117] Minamino, Y., H. Yoshida, S.B. Jung, K. Hirao, and T. Yamane, Vol.**143-147**, (1997), p.257-262.
[118] Gust, W., M.B. Hintz, A. Lodding, H. Odelius, and B. Predel, Physica Status Solidi A, Vol.**64**, (1981), p.187-194.
[119] Maier, K., H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle, Physica status solidi B, Vol.**78**, (1976), p.689-698.
[120] Peterson, N.L., Advanced Metals Research Corporation, (1960), p.60-793.
[121] Bergner, D. and K. Schwartz, Neue Hutte, Vol.**23**, (1978), p.210-212.
[122] Yamane, T., K. Hisayuki, H. Yoshida, Y. Minamino, H. Araki, and K. Hirao, Journal of Materials Science, Vol.**34**, (1999), p.1835-1838.
[123] Cserhati, C., A. Paul, A.A. Kodentsov, M.J.H. van Dal, and F.J.J. van Loo, Intermetallics, Vol.**11**, (2003), p.291-297.
[124] Frank, S., U. Södervall, and C. Herzig, Intermetallics, Vol.**5**, (1997), p.221-227.
[125] Hayashi, S., D.J. Sordelet, L.R. Walker, and B. Gleeson, Materials Transactions, Vol.**49**, (2008), p.1550-1557.
[126] Nesbitt, J.A. and J.F. Lei, in *Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III*, (1999),
[127] Jonsson, B., Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol.**24**, (1995), p.21-27.
[128] Campbell, C.E., Acta Materialia, Vol.**56**, (2008), p.4277-4290.
[129] Nesbitt, J.A. and R.W. Heckel, Metallurgical Transactions A, Vol.**18A**, (1987), p.2075-2086.
[130] Kraftmakher, Y., Physics Reports, Vol.**299**, (1998), p.79-188.
[131] Pérusin, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
[132] Copland, E., Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol.**28**, (2007), p.38-48.
[133] Kirkaldy, J.S. and L.C. Brown, Canadian Metallurgical Quaterly, Vol.**2**, (1963).
[134] Mazars, P., D. Manesse, and C. Lopvet, in *31st ASME International Gas Turbine*, (1986), Düsseldorf,

[135] Anton, R., J. Birkner, N.Czech, and W. Stamm, Materials Science Forum, Vol.**369-372**, (2001), p.719-726.
[136] Mumm, D.R., A.G. Evans, and I.T. Spitsberg, Acta Materialia, Vol.**49**, (2001), p.2329-2340.
[137] Molins, R. and P.Y. Hou, Surface and Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3841-3845.
[138] Chen, M.W., R.T. Ott, T.C. Hufnagel, P.K. Wright, and K.J. Hemker, Surface and Coatings Technology, Vol.**163-164**, (2003), p.25-30.
[139] Chen, M.W., K.J.T. Livi, P.K. Wright, and K.J. Hemker, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**34A**, (2003), p.2289-2299.
[140] Stiger, M.J., N.M. Yanar, M.G. Topping, F.S. Pettit, and G.H. Meier, (1999).
[141] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**48**, (2000), p.3283-3293.
[142] Vialas, N. and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**68**, (2007), p.223-242.
[143] Mumm, D.R. and A.G. Evans, Acta Materialia, Vol.**48**, (2000), p.1815-1827.
[144] Raffaitin, A., F. Crabos, E. Andrieu, and D. Monceau, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3829-3835.
[145] Suzuki, A. and C.M.F. Rae, Journal of Physics: Conference Series, Vol.**165**, (2009), p.1-6.
[146] Matsuoka, Y., Y. Aoki, K. Matsumoto, T. Suzuki, K. Chikugo, and K. Murakami, Superalloys 2004, Vol.**édité par K.A. Green et al., TMS, Warrendale, PA**, (2004), p.637-642.
[147] Das, D.K., K.H.S. Murphy, S. Ma, and T. Pollock, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**39**, (2008), p.1647-1657.
[148] Walston, W.S., J.C. Schaeffer, and W.H. Murphy, Superalloys 1996, Vol.**édité par R.D. Kissinger et al.**, (1996), p.9-18.
[149] Kawagishi, K., H. Harada, A. Sato, and K. Matsumoto, *EQ coating: A new concept for SRZ-free coating systems*, in *Superalloys 2008*, R.C. Reed, et al., (2008), p.761-768.
[150] Bungradt, K., G. Lehnert, and H.W. Meinhardt, (1974).
[151] Streiff, R., D.H. Boone, and L.J. Purvis, Memoires Et Etudes Scientifiques De La Revue De Metallurgie, Vol.**80**, (1983), p.471-471.
[152] Bouchet, R. and R. Mevrel, Calphad, Vol.**27**, (2003), p.295-303.
[153] Hayashi, S., W. Wang, D.J. Sordelet, and B. Gleeson, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, Vol.**36A**, (2005), p.1769-1775.
[154] Copland, E., (2005).
[155] Jackson, J., M. Donachie, M. Gell, and R. Henricks, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**8**, (1977), p.1615-1620.
[156] Zhang, Y., W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, and P.K. Liaw, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**30A**, (1999), p.2679-2687.
[157] Haynes, J.A., Y. Zhang, W.Y. Lee, B.A. Pint, I.G. Wright, and K.M. Cooley, in *Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III*, (1999), The Minerals, Metals and Materials Society.
[158] Divya, V.D., U. Ramamurty, and A. Paul, Philosophical Magazine, Vol.**92**, (2012), p.2187-2214.
[159] Gong, W.-y., L.-j. Zhang, H.-x. Wei, and C.-g. Zhou, Progress in Natural Science: Materials International, Vol.**21**, (2011), p.221-226.
[160] Wu, Y.N., A. Yamaguchi, H. Murakami, and S. Kuroda, Materials Transactions, Vol.**47**, (2006), p.1918-1921.
[161] Murakami, H., Y. Koizumi, T. Yokokawa, Y. Yamabe-Mitarai, T. Yamagata, and H. Harada, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, Vol.**250**, (1998), p.109-114.
[162] Murakami, H., T. Honma, Y. Koizumi, and H. Harada, *Distribution of platinum group metals in Ni-base single-crystal superalloys*, in *Superalloys 2000*, (2000), p.747-756.
[163] Benoist, J., T. Girardeau, P. Goudeau, K.F. Badawi, and A. Traverse, Surface and Coatings Technology, Vol.**161**, (2002), p.202-209.
[164] Abe, T., C. Kocer, M. Ode, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai, K. Hashimoto, and H. Onodera, Calphad, Vol.**32**, (2008), p.686-692.
[165] Wu, F., H. Murakami, and H. Harada, Materials Transactions, Vol.**44**, (2003), p.1675-1678.

[166] Suzuki, A., M. Harada, Y.N. Wu, and H. Murakami, Materials Transactions, Vol.**46**, (2005), p.1760-1763.
[167] Suzuki, A., Y.N. Wu, A. Yamaguchi, H. Murakami, and C.M.F. Rae, Oxidation of Metals, Vol.**68**, (2007), p.53-64.
[168] Galetz, M.C., X. Montero, and H. Murakami, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, Vol.**63**, (2012), p.921-928.
[169] Yamaguchi, A., H. Murakami, S. Kuroda, and H. Imai, Materials Transactions, Vol.**48**, (2007), p.2422-2426.
[170] Karunaratne, M.S.A. and R.C. Reed, Acta Materialia, Vol.**51**, (2003), p.2905-2919.
[171] Kuppusami, P. and H. Murakami, Materials Science and Engineering A, Vol.**452-453**, (2006), p.254-261.
[172] Asadian, M., *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. Edited by Nikolai Kolesnikov and Elena Borisenko ed. The Influence of Atmosphere on Oxides Crystal Growth. Vol. Chapter 6 2012: InTech.
[173] Tawancy, H.M., A.I. Mohamed, N.M. Abbas, R.E. Jones, and D.S. Rickerby, Journal of Materials Science, Vol.**38**, (2003), p.3797-3807.
[174] Tawancy, H. and L.M. Al-Hadhrami, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.**133**, (2011), p.042101-6.
[175] Vande Put, A., D. Oquab, E. Péré, A. Raffaitin, and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**75**, (2011), p.247-279.
[176] Vialas, N. and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**66**, (2006), p.155-189.
[177] Göbel, M., A. Rahmel, M. Schutze, M. Schorr, and W.T. Wu, Materials at High Temperatures, Vol.**12**, (1994), p.301-309.
[178] Littner, A. and M. Schütze, in *Corrosion Science in the 21st Century*, (2003),
[179] Karunaratne, M.S.A., P. Carter, and R.C. Reed, Materials Science and Engineering, Vol.**A281**, (2000), p.229-233.
[180] Muller, J. and D. Neuschutz, Vacuum, Vol.**71**, (2003), p.247-251.
[181] Narita, T., Canadian Metallurgical Quaterly, Vol.**50**, (2011), p.278-290.
[182] Narita, T., F. Lang, K.Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa, and S. Hayashi, Oxidation of Metals, Vol.**68**, (2007), p.343-363.
[183] Wu, F., H. Murakami, and A. Suzuki, Surface & Coatings Technology, Vol.**168**, (2003), p.62-69.
[184] Bacos, M.P. and P. Josso, Vol.**FR 2881439**, (2006).
[185] Cavaletti, E., S. Mercier, D. Boivin, M.P. Bacos, P. Josso, and D. Monceau, Materials Science Forum, Vol.**595-598**, (2008), p.23-32.
[186] Cavaletti, E., S. Naveos, S. Mercier, P. Josso, M.P. Bacos, and D. Monceau, Surface & Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.761-765.
[187] Sato, A., H. Harada, and K. Kawagishi, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**37A**, (2006), p.789-790.
[188] Kawagishi, K., A. Sato, and H. Harada, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol.**60**, (2008), p.31-35.
[189] Bastin, G.F. and G.D. Rieck, Mettalurgical Transactions, Vol.**5**, (1974), p.1817-1826.
[190] Paul, A., **Thèse**, Eindhoven University of Technology, (2004).
[191] Van Loo, F.J.J., B. Pieraggi, and R.A. Rapp, Acta. metall. mater., Vol.**38**, (1990), p.1769-1779.
[192] Tenney, D.R. and J. Unnam, NASA Technical Memorandum 78636n, (1978).
[193] Barret, P., J.C. Colson, and M. Lambertin, C. R. Acad. Sc., Vol.**C**, (1972), p.927-930.
[194] Golightly, F.A., F.H. Stott, and G.C. Wood, Oxidation of Metals, Vol.**10**, (1976), p.163-.
[195] Young, D.J., *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier Corrosion Series, ed. T. Burstein. 2008, Amsterdam: Elsevier.
[196] Oquab, D., N. Xu, D. Monceau, and D.J. Young, Corrosion Science, Vol.**52**, (2010), p.255–262.
[197] Pieraggi, B. and R.A. Rapp, Acta. metall., Vol.**36**, (1988), p.1281-1289.

[198] Peraldi, R., D. Monceau, and B. Pieraggi, *Evolution of scale microstructure as a function of scale oxide thickness during oxidation of nickel at 700 degrees C*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2*, (2001), p.189-196.
[199] Perusin, S., B. Viguier, D. Monceau, L. Ressier, and E. Andrieu, Acta Materialia, Vol.**52**, (2004), p.5375-5380.
[200] Pieraggi, B., R.A. Rapp, and J.P. Hirth, Oxidation of Metals, Vol.**44**, (1995), p.63-79.
[201] Hirth, J.P., B. Pieraggi, and R.A. Rapp, Acta. metall. mater., Vol.**43**, (1995), p.1065-1073.
[202] Bobeth, M., M. Gutkin, W. Pompe, and A.E. Romanov, phys. st. sol., Vol.**165**, (1998), p.165-184.
[203] Desgranges, C., F. Lequien, E. Aublant, M. Nastar, and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**79**, (2013), p.93-105.
[204] Dryepondt, S., D. Monceau, F. Crabos, and E. Andrieu, Acta Materialia, Vol.**53**, (2005), p.4199-4209.
[205] Young, D.J., *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier Corrosion Series, ed. T. Burnstein. 2008, Amsterdam: Elsevier.
[206] Monceau, D. and B. Pieraggi, Oxidation of Metals, Vol.**50**, (1998), p.477-493.
[207] Pettit, F.S., Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol.**239**, (1967), p.1296-1305.
[208] Wagner, C., Zeitschrift für Elektrochemie, Vol.**63**, (1959), p.772-790.
[209] Vialas, N., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
[210] Meier, G.H. and F.S. Pettit, Surface and Coatings Technology, Vol.**39-40**, (1989), p.1–17.
[211] Giggins, C.S. and F.S. Pettit, Journal of Electrochemical Society, Vol.**118**, (1971), p.1782-1790.
[212] Pint, B.A., J.A. Haynes, K.L. More, I.G. Wright, and C. Leyens, in *Superalloys 2000, TMS*, (2000), Warrendale, PA,
[213] N'Gandu Muamba, J.M. and R. Streiff, Materials Science and Engineering A, Vol.**120**, (1989), p.391-405.
[214] Pint, B.A., M. Treska, and L.W. Hobbs, Oxidation of Metals, Vol.**47**, (1997), p.1.
[215] Lance, M.J., K.A. Unocic, J.A. Haynes, and B.A. Pint, Surface & Coatings Technology, Vol.**260**, (2014), p.107-112.
[216] Fox, P. and G.J. Tatlock, Materials Science and Technology, Vol.**5**, (1989), p.816-827.
[217] Warnes, B.M. and D.C. Punola, Surface & Coatings Technology, Vol.**94-5**, (1997), p.1-6.
[218] Lee, W.Y., Y. Zhang, I.G. Wright, B.A. Pint, and P.K. Liaw, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**29A**, (1998), p.833-841.
[219] Hancock, P., Material Science Technologies, Vol.**3**, (1987), p.536-544.
[220] Hou, P.Y. and J. Stringer, Oxidation of Metals, Vol.**38**, (1992), p.323-345.
[221] Funkenbusch, A.W., J.G. Smeggil, and N.S. Bornstein, Mettalurgical Transactions A, Vol.**16A**, (1985), p.1164-1166.
[222] Grabke, J., D. Wiemer, and H. Viefhaus, Applied Surface Science, Vol.**47**, (1991), p.243-250.
[223] Rivoaland, L., V. Maurice, P. Josso, M.P. Bacos, and P. Marcus, Oxidation of Metals, Vol.**60**, (2003), p.159-178.
[224] Gheno, T., D. Monceau, D. Oquab, and Y. Cadoret, Oxidation of Metals, Vol.**73**, (2010), p.95-113.
[225] R. Molins, I.R., P. Hou, Materials Science and Engineering A, Vol.**454-455**, (2007), p.80-88.
[226] Cadoret, Y., M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, and S. Zanna, Materials Science Forum, (2004).
[227] Carling, K.M. and E.A. Carter, Acta Materialia, Vol.**55**, (2007), p.2791-2803.
[228] Cadoret, Y., (2004).
[229] Smialek, J.L., D.T. Jayne, J.C. Schaeffer, and W.H. Murphy, in *International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films*, (1994), San Diego, California,
[230] Smialek, J.L., Transactions of the ASME, Vol.**1996**, (1996), p.1-7.
[231] Hou, P.Y. and J.L. Smialek, Scripta Materialia, Vol.**33**, (1995), p.1409-1416.
[232] Fischer, R., L.T.F. Eleno, G. Frommeyer, and A. Schneider, Intermetallics, Vol.**14**, (2006), p.156-162.

[233] Huntz, A.M., Materials Science & Engineering A, Vol.**87**, (1987), p.251-260.
[234] Huntz, A.M., A. Boumaza, G. Moulin, and J.L. Lebrun, in *Advanced Materials and Processing Techniques for Structural Applications*, (1987), Paris (France),
[235] Tolpygo, V.K., K.S. Murphy, and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**56**, (2008), p.489-499.
[236] Cadoret, Y., D. Monceau, M. Bacos, P. Josso, V. Maurice, and P. Marcus, Oxidation of Metals, Vol.**64**, (2005), p.185-205.
[237] Wu, R.T., X. Wang, and A. Atkinson, Acta Materialia, Vol.**58**, (2010), p.5578-5585.
[238] Zhang, Y., J.A. Haynes, W.Y. Lee, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, and P.K. Liaw, Metallurgical and materials Transaction A, Vol.**32A**, (2001), p.1727-1741.
[239] Cadoret, Y., M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, and S. Zanna, *Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*, (2004), Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, p.247-254.
[240] Pint, B.A., I. Wright, W. Lee, Y. Zhang, K. Prübner, and K. Alexander, Materials Science and Engineering A, Vol.**A245**, (1998), p.201-211.
[241] Qin, F., C. Jiang, J.W. Anderegg, C.J. Jenks, B. Gleeson, D.J. Sordelet, and P.A. Thiel, Surface Science, Vol.**601**, (2007), p.376-380.
[242] Jiang, C. and B. Gleeson, Scripta Materialia, Vol.**55**, (2006), p.433-436.
[243] Gleeson, B., N. Mu, and S. Hayashi, Journal of Materials Science, Vol. **44**, (2009), p.1704-1710.
[244] Whittle, D.P. and J. Stringer, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Vol.**295**, (1980), p.309-329.
[245] Griffiths, W.T. and L.B. Pfeil, Vol.**GB459848A**, (1937).
[246] Stringer, J., Materials Science and Engineering A, Vol.**120-121**, (1989), p.129-137.
[247] Pint, B.A., Oxidation of Metals, Vol.**45**, (1996), p.1-37.
[248] Pint, B.A., in *Proc. of the J. Stringer Symposium*, (2001),
[249] Unocic, K.A. and B.A. Pint, Surface and Coatings Technology, Vol.**205**, (2010), p.1178-1182.
[250] Unocic, K.A., C.M. Parish, and B.A. Pint, Surface and Coatings Technology, Vol.**206**, (2011), p.1522-1528.
[251] Pint, B.A. and L.W. Hobbs, Oxidation of Metals, Vol.**61**, (2004), p.273-292.
[252] Heuer, A.H., D.B. Hovis, J.L. Smialek, and B. Gleeson, Journal of the American Ceramic Society, Vol.**94**, (2011), p.146-153.
[253] Hamadi, S., **Thèse**, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2009).
[254] Hindam, H. and D.P. Whittle, Journal of the Electrochemical Society: Accelerated Brief Communications, (1982), p.1147-1149.
[255] N'Gandu Muamba, J.M. and R. Streiff, Materials Science and Engineering, Vol.**88**, (1987), p.111-121.
[256] Guo, H., D. Wang, H. Peng, S. Gong, and H. Xu, Corrosion Science, Vol.**78**, (2014), p.369-377.
[257] Lau, H., C. Leyens, U. Schulz, and C. Friedrich, Surface & Coatings Technology, Vol.**165**, (2003), p.217-223.
[258] Toscano, J., R. Vaβen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, and W.J. Quadakkers, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3906-3910.
[259] Vande Put, A., D. Oquab, and D. Monceau, Materials Science Forum, Vol.**595-598**, (2008), p.213-221.
[260] Peng, X., D.R. Clarke, and F. Wang, Oxidation of Metals, Vol.**60**, (2003), p.225-240.
[261] Hayashi, S. and B. Gleeson, Oxidation of Metals, Vol.**71**, (2009), p.5-19.
[262] Brumm, M.W. and H.J. Grabke, Corrosion Science, Vol.**34**, (1993), p.547.
[263] Evans, A.G., D.R. Clarke, and C.G. Levi, Journal of the European Ceramic Society, Vol.**28**, (2008), p.1405-1419.
[264] Borom, M.P., C.A. Johnson, and L.A. Peluso, Surface and Coatings Technology, Vol.**86-87**, (1996), p.116-126.

[265] Krämer, S., S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, and A.G. Evans, Materials Science and Engineering: A, Vol.**490**, (2008), p.26-35.
[266] Lipkin, D.M., D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, and W. Pompe, Corrosion Science, Vol.**39**, (1997), p.231-242.
[267] Hou, P.Y., A.P. Paulikas, and B.W. Veal, Materials Science Forum, Vol.**461-464**, (2004), p.671-680.
[268] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Materials at High Temperatures, Vol.**17**, (2000), p.59-70.
[269] Evans, A.G., D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit, Progress in Materials Science, Vol.**46**, (2001), p.505-553.
[270] Lipkin, D.M. and C. D.R., Oxidation of Metals, Vol.**45**, (1996), p.267-280.
[271] Birks, N., G.H. Meier, and F.S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. Edition: 2 ed. 2006: Cambridge University Press. 338.
[272] Tolpygo, V.K., D.R. Clarke, and K.S. Murphy, Surface & Coatings Technology, Vol.**188-189**, (2004), p.62-70.
[273] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**52**, (2004), p.5129-5141.
[274] Balint, D.S., T. Xu, J.W. Hutchinson, and A.G. Evans, Acta Materialia, Vol.**54**, (2006), p.1815-1820.
[275] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Scripta Materialia, Vol.**57**, (2007), p.563-566.
[276] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2009), p.3278-3285.
[277] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**52**, (2004), p.5115-5127.
[278] Chen, M.W., M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, and K.J. Hemker, Acta Materialia, Vol.**51**, (2003), p.4279-4294.
[279] Balint, D.S. and J.W. Hutchinson, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.**53**, (2005), p.949-973.
[280] Vialas, N. and D. Monceau, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3846-3851.
[281] Tryon, B., F. Cao, K.S. Murphy, C.G. Levi, and T.M. Pollock, Journal of Metals, Vol.**58**, (2006), p.53-59(7).
[282] Tryon, B., K.S. Murphy, J.Y. Yang, C.G. Levi, and T.M. Pollock, Surface and Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.349-361.
[283] Zhang, Y., D.A. Ballard, J.P. Stacy, B.A. Pint, and J.A. Haynes, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3857-3861.
[284] Audigié, P., A. Rouaix-Vande Put, and D. Monceau, Rapport interne fin CDD Snecma), (2012), p.23.
[285] Izumi, T., N. Mu, L. Zhang, and B. Gleeson, Surface & Coatings Technology, Vol. **202**, (2007), p.628-631.
[286] Gleeson, B.M. and D.J. Sordelet, Vol.**US 8 821 654 B2**, (2014).
[287] Haynes, J.A., B.A. Pint, Y. Zhang, and I.G. Wright, Surface & Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.730.
[288] Wu, R.T., K. Kawagishi, H. Harada, and R.C. Reed, Acta Materialia, Vol.**56**, (2008), p.3622-3629.
[289] Vialas, N., (2004).
[290] Deodeshmukh, V. and B. Gleeson, Surface and Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.643-647.
[291] Wagner, C., Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie, Vol.**B21**, (1933), p.25-41.
[292] Poquillon, D. and D. Monceau, *Modélisation numérique et aspects prévisionnels*, in *Oxydation-Corrosion et comportement des matériaux métalliques à haute température*, (2002), Hermès, p.1-77.
[293] Pilling, N. and R. Bedworth, J. Inst. Met., Vol.**29**, (1923), p.529-591.
[294] Wagner, C., Corrosion Science, Vol.**10**, (1970), p.641-647.
[295] Killeen, J.C., A.F. Smith, and R.K. Wild, Corrosion Science, Vol.**16**, (1976), p.551-559.

[296] Pieraggi, B. and R.A. Rapp, Journal of the Electrochemical Society, Vol.**140**, (1993), p.2844-2850.
[297] Wagner, C., J. of the Electrochem. Soc., (1952), p.369-380.
[298] Moulin, P., A.M. Huntz, and P. Lacombe, Acta Metallurgica, Vol.**28**, (1980), p.745-756.
[299] Whittle, D.P., Oxidation of Metals, Vol.**4**, (1972), p.171-179.
[300] Smialek, J.L., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**9A**, (1978), p.309-319.
[301] Lowell, C.E., C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, and H.B. Probst, Oxidation of Metals, Vol.**36**, (1991), p.81-112.
[302] Poquillon, D. and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**59**, (2003), p.409-431.
[303] Smialek, J.L., Acta Materialia, Vol.**52**, (2004), p.2111-2121.
[304] Poquillon, D. and D. Monceau, in *TMS Annual Meeting*, (2003), San Diego, TMS.
[305] Cavaletti, E., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2009).
[306] Yun, D.W., S.M. Seo, H.W. Jeong, and Y.S. Yoo, Corrosion Science, (2014).
[307] Susan, D.F. and A.R. Marder, Acta Materialia, Vol.**49**, (2001), p.1153-1163.
[308] Brossard, J.M., B. Panicaud, J. Balmain, and G. Bonnet, Acta Materialia, Vol.**55**, (2007), p.6586-6595.
[309] Höglund, L. and J. Agren, Acta Materialia, Vol.**49**, (2001), p.1311-1317.
[310] Wu, K., Y.A. Chang, and Y. Wang, Scripta Materialia, Vol.**50**, (2004), p.1145-1150.
[311] Monceau, D., Communication privée, (2009).
[312] Poquillon, D., N. Vialas, and D. Monceau, *Numerical modelling of diffusion coupled with cyclic oxidation. Application to alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Pts 1 and 2*, (2008), Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, p.159-168.
[313] Whittle, D.P., D.J. Evans, D.B. Scully, and G.C. Wood, Acta Met., Vol.**15**, (1967), p.1421-1430.
[314] Whittle, D.P., G.C. Wood, D.J. Evans, and D.B. Scully, Acta Metallurgica, Vol.**15**, (1967), p.1747-1755.
[315] Smialek, J.L., J.A. Nesbitt, C.A. Barret, and C.E. Lowell, (2000).
[316] Nesbitt, J.A., Journal of the Electrochemical Society, Vol.**136**, (1989), p.1518-1527.
[317] Chan, K.S., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**28**, (1997), p.411-422.
[318] Cheruvu, N.S., K.S. Chan, and G.R. Leverant, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol.**122**, (2000), p.50-54.
[319] Nijdam, T.J., L.P.H. Jeurgens, and W.G. Sloof, Vol.**51**, (2003), p.5295-5307.
[320] Nijdam, T.J., L.P.H. Jeurgens, and W.G. Sloof, Acta Materialia, Vol.**53**, (2005), p.1643- 1653.
[321] Nijdam, T.J. and W.G. Sloof, Acta Materialia, Vol.**56**, (2008), p.4972-4983.
[322] Auinger, M., R. Naraparaju, H.-J. Christ, and M. Rohwerder, Oxidation of Metals, Vol.**76**, (2011), p.247-258.
[323] Desgranges, C., N. Bertrand, K. Abbas, D. Monceau, and D. Poquillon, *Numerical model for oxide scale growth with explicit treatment of vacancy fluxes*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*, (2004), Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, p.481-488.
[324] Bertrand, N., C. Desgranges, M. Nastar, G. Girardin, D. Poquillon, and D. Monceau, *Chemical Evolution in the Substrate due to oxidation: A Numerical Model with Explicit Treatment of Vacancy Fluxes*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Pts 1 and 2*, (2008), p.463-472.
[325] Gesmundo, F. and P.Y. Hou, Oxidation of metals, Vol.**59**, (2003), p.63-81.
[326] Monceau, D., C. Petot, and G. Petotervas, Solid State Ionics, Vol.**45**, (1991), p.231-237.
[327] Ibegazène, F., **Thèse**, Université Paris XI, Orsay, (2000).
[328] Monceau, D., Réunion plenière projet européen FP6-ALLBATROS, 28 Novembre 2001, Toulouse.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

A. MATERIAUX 77

A.1. MATERIAUX POUR L'ETUDE DU COMPORTEMENT EN OXYDATION CYCLIQUE 77

A.1.1. Les superalliages 77

A.1.2. Les sous-couches d'adhérence 77

A.1.3. La barrière thermique 78

A.2. MATERIAUX POUR ETUDIER L'INTERDIFFUSION 78

A.2.1. Matériaux modèles et superalliages 79

A.2.2. Revêtements de platine 79

B. ESSAIS A HAUTE TEMPERATURE 80

B.1. CYCLAGE THERMIQUE 81

B.2. ESSAIS D'INTERDIFFUSION DE COURTE DUREE 82

C. CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES MATERIAUX 83

C.1. ANALYSE STRUCTURALE 83

C.1.1. Diffraction des rayons X : de l'ambiante à 1100°C 83

C.1.2. Spectroscopies Raman et de fluorescence 85

C.2. CARACTERISATION DE L'ETAT DE SURFACE 86

C.3. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES ET ANALYSES CHIMIQUES 86

C.3.1. Préparation métallographique 86

C.3.2. Microscopie optique 86

C.3.3. Microscopie électronique à balayage, analyses EDS, cartographies X 87

C.3.4. Microsonde de Castaing 88

C.4. CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DE LA POROSITE 89

C.4.1. Faisceau ionique focalisé FIB 89

C.4.2. Tomographie à rayons X assistée par le rayonnement Synchrotron 90

D. SYNTHESE 91

A. Matériaux

A.1. Matériaux pour l'étude du comportement en oxydation cyclique

Afin de comparer la tenue à l'oxydation cyclique des revêtements γ-γ' riches en platine à celle des systèmes de référence β-(Ni,Pt)Al, des systèmes « superalliages revêtus » sont élaborés sur un même superalliage à base de nickel de première génération, l'AM1. Trois types de revêtements sont étudiés : γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al. Le superalliage nu est également testé en oxydation cyclique pour quantifier le gain apporté par les revêtements γ-γ' riches en platine. De plus, des systèmes barrière thermique complets contenant ces types de sous-couche sont testés pour étudier leur durée de vie en cyclage thermique ainsi que les mécanismes responsables de leur dégradation.

A.1.1. Les superalliages

Le substrat de base utilisé pour les essais d'oxydation est un superalliage à base de nickel de première génération, l'AM1 [1]. Il s'agit d'un AM1 dont la composition a été optimisée. Il est dopé en hafnium et contient une faible teneur en soufre. La majorité des échantillons sont usinés dans des barreaux issus des coulées X7661 et X7663. Néanmoins, des échantillons provenant de coulées plus anciennes ont également été utilisés. Quelle que soit la coulée, les échantillons ont respectivement une concentration en hafnium et soufre aux environs de 570 ppm et 0,12 ppm (pds). La composition chimique moyenne des différentes coulées d'AM1 est indiquée dans les Tableaux II-1 et II-2.

Tableau II-1 : Composition chimique moyenne des différentes coulées d'AM1

	Ni	Al	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
pds. %	Base	5,2	7,5	6,6	1,2	7,9	5,5	2,0
at. %		11,6	8,7	6,7	1,5	2,6	1,8	1,3

Tableau II-2 : Teneurs moyennes en éléments mineurs des différentes coulées d'AM1

	C	N	O	Si	S	Zr	Hf
ppm pds	23	3	2	77	0,12	25	570

A.1.2. Les sous-couches d'adhérence

La sous-couche d'adhérence de type γ-γ' riche en platine [2] est la sous-couche principalement étudiée dans ce travail. Son élaboration débute par un dépôt électrolytique de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion puis d'une aluminisation « flash » en phase vapeur. Cette dernière consiste en une Aluminisation en Phase Vapeur de Snecma (APVS) interrompue [3].

Dans le but d'étudier l'influence de la composition chimique sur la tenue à l'oxydation cyclique de ces systèmes, différents paramètres d'aluminisation « flash » sont testés. On parlera de la 1ère et 2ème série de sous-couches d'adhérence γ-γ' riches en platine (nommées respectivement « S1 » et « S2 »). Certains systèmes sont élaborés sans aluminisation « flash » : on parlera des sous-couches de type γ-γ' Pt seul. Dans le but de comparer la tenue à l'oxydation de ces sous-couches γ-γ' riches en platine avec celle des systèmes actuellement

utilisés par Snecma, des sous-couches de référence de type aluminiure de nickel modifié platine β-(Ni,Pt)Al sont élaborées [4]. Leur élaboration comprend un dépôt électrolytique de platine, un traitement thermique de diffusion du platine et une APVS. Les microstructures de référence des trois sous-couches à l'issue de ces trois étapes sont présentées à la Figure II-1. Plus de détails sur les conditions d'élaboration, la composition chimique et la microstructure des sous-couches seront donnés dans le chapitre III.

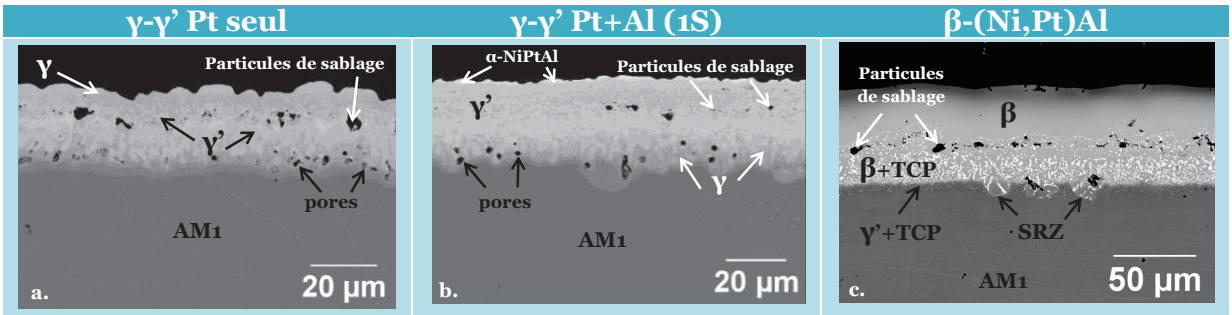


Figure II-1 : Microstructures de référence des trois sous-couches étudiées en oxydation cyclique à 1100°C (images MEB, mode BSE)

A.1.3. La barrière thermique

Des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche d'adhérence γ-γ' riche en platine (1ère et 2ème séries), γ-γ' Pt seul et β-(Ni,Pt)Al sont également étudiés. La barrière thermique, en zircone stabilisée avec 8 pds.% d'yttrine, est déposée par dépôt physique en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition EBPVD) au Ceramic Coating Center (CCC, Châtellerault, France). La microstructure typique d'un système barrière thermique de type AM1/γ-γ' Pt+Al/BT EBPVD est présentée à la Figure II-2.

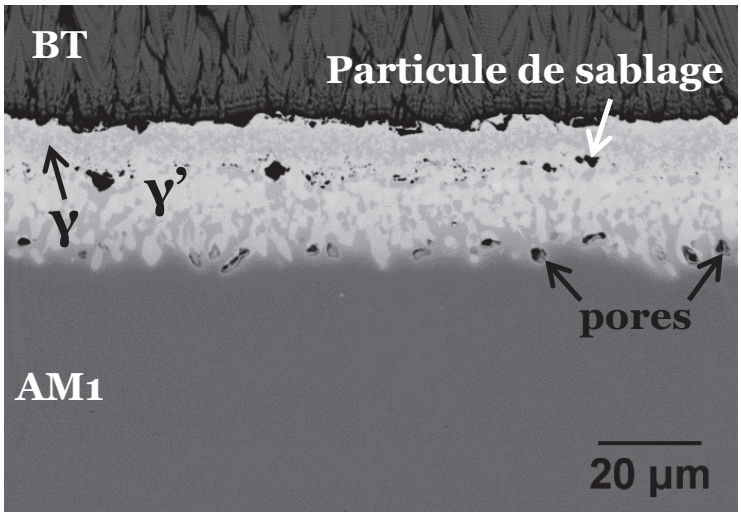


Figure II-2 : Microstructure de référence d'un système barrière thermique de type AM1/γ-γ' Pt+Al/BT EBPVD (image MEB, mode BSE)

A.2. Matériaux pour étudier l'interdiffusion

Dans le but d'appréhender l'interdiffusion entre le platine et le superalliage à base de nickel dans les systèmes barrière thermique, plusieurs systèmes sont considérés. Dans un premier

temps, des substrats modèles, binaire et ternaire, sont étudiés afin de s'affranchir de l'effet des éléments d'alliage sur l'interdiffusion avec le platine et ainsi de simplifier le travail de modélisation.

A.2.1. Matériaux modèles et superalliages

Pour étudier l'interdiffusion avec le platine, les alliages modèles Ni13Al et Ni11Al10Cr (at.%) sont élaborés par fusion sous vide avec chauffage par induction (Vacuum Induction Melting VIM) respectivement à l'institut Jean Lamour (IJL, Nancy, France) et au National Institute for Materials Science (NIMS, Tsukuba, Japon). Lorsque les morceaux de métaux purs sont fondus, le courant est arrêté et le métal est coulé dans une lingotière en cuivre refroidie à l'eau. Un recuit de 1h à 1100°C sous air est ensuite réalisé pour homogénéiser la microstructure. Il est suivi d'une trempe à l'air pour éviter la précipitation de la phase γ'. Le choix des compositions chimiques sera justifié dans le chapitre IV. La microstructure initiale de chaque alliage y sera également présentée.

Dans le but de corréler les données de diffusion obtenues sur les systèmes modèles à celles des systèmes BT industriels, l'interdiffusion Pt/superalliage à base de nickel est également étudiée. Trois superalliages ont été sélectionnés : l'AM1, superalliage de première génération contenant du titane et du hafnium, le CMSX-4, superalliage de deuxième génération contenant du rhénium, du titane et du hafnium et le René N5, de deuxième génération également contenant du rhénium, du hafnium mais pas de titane. Leur composition chimique est indiquée dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Composition chimique des superalliages à base de nickel utilisés pour l'étude de l'interdiffusion avec le platine (at.%)

Superalliage	Ni	Al	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf	Re
AM1	Base	11,6	8,7	6,7	1,5	2,6	1,8	1,3	0,02	-
CMSX-4		12,6	7,6	9,3	1,3	2,2	2,0	0,4	0,03	1,0
René N5		13,9	8,1	8,2	-	2,3	1,6	1,3	0,07	1,0

A.2.2. Revêtements de platine

Deux procédés sont utilisés pour obtenir le revêtement de platine sur les substrats modèles et les superalliages : le dépôt électrolytique et le frittage flash (ou spark plasma sintering SPS). Avant tout dépôt électrolytique, la surface est préalablement sablée avec des particules de corindon pour favoriser l'accroche du dépôt. Le dépôt de platine est ensuite obtenu soit à partir d'un bain électrolytique de Snecma (Châtellerault, France), soit à partir d'une technique de laboratoire utilisée au NIMS (Tsukuba, Japon). Les conditions de dépôt, à savoir la nature du précurseur, les densités de courant, le temps de dépôt, le pH ou la température diffèrent entre ces deux techniques. Néanmoins, dans chaque cas, il en résulte un dépôt de platine similaire en termes de morphologie, d'épaisseur (5 ± 2 µm) et de rugosité arithmétique R_a (de l'ordre de 0,50 ± 0,04 µm).

Afin d'obtenir des couples de diffusion platine/substrat modèle avec une interface plus nette et moins rugueuse que ceux obtenus à l'aide du procédé électrolytique et donc plus facilement exploitables pour la modélisation, des feuilles métalliques de platine d'épaisseur 5,0 ± 1,2 µm sont assemblées au substrat modèle par SPS [5, 6]. La pureté des feuilles de platine, fournies par Goodfellow, est de 99,95%. Les impuretés Cu, Fe, Pd, Rh, Si, Zr, etc., sont en

concentrations inférieures à 20 ppm pds. L'appareil SPS utilisé est un Dr Sinter 2080 (Sumitomo Coal Mining Co., Japon) disponible à la plateforme nationale de frittage flash (PNF2, Toulouse). Il permet de fritter un échantillon grâce au passage d'un courant de forte intensité mais de faible voltage simultanément à l'application d'une pression. Le courant est appliqué par pulses selon la fréquence 12/2 recommandée par le fabricant. Cette séquence correspond à 12 pulses de 3 ms suivis de deux temps morts de 3 ms chacun. Des feuilles de graphite (Papyex) de 200 µm d'épaisseur sont positionnées entre l'échantillon et la matrice, elle-même en graphite, afin d'assurer un bon contact électrique et de protéger la matrice. Le choix du cycle de température et de pression à appliquer lors du SPS est un élément crucial puisqu'au-delà d'une certaine température la diffusion des éléments chimiques nickel, aluminium et platine a lieu et peut générer des changements de phases que nous ne désirons pas à l'état initial. Afin de souder la feuille de platine au substrat modèle Ni13Al, le cycle de température et de pression illustré à la Figure II-3 est utilisé. Il comprend un palier à 600°C en même temps qu'une pression de 8,1 MPa est appliquée. Le refroidissement se fait sous vide à une vitesse initiale d'environ 80°C/min. Une analyse réalisée par diffraction des rayons X après SPS révèle que la feuille de platine initiale est orientée préférentiellement selon la direction (110), due au procédé de laminage utilisé par le fournisseur.

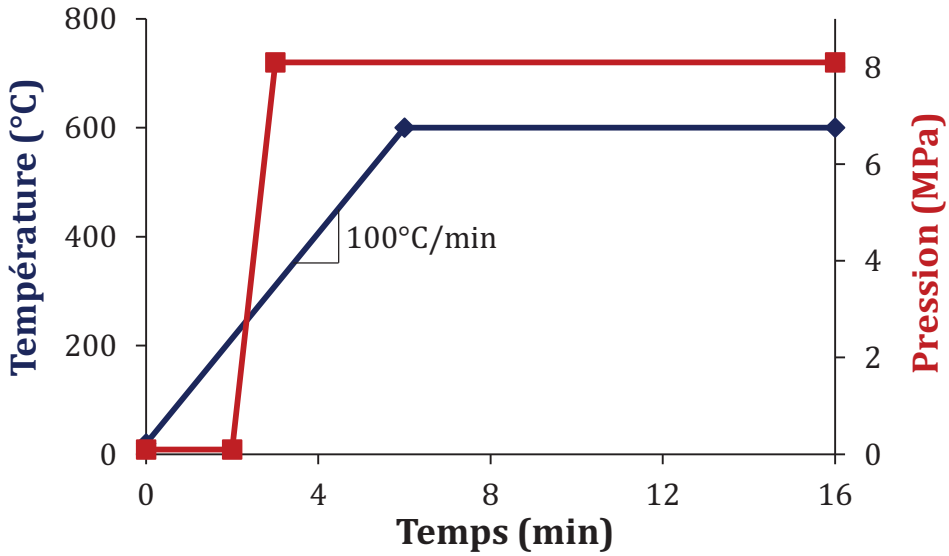


Figure II-3 : Profil de température et de pression d'un cycle SPS pour la réalisation du couple alliage modèle/feuille de platine

L'effet de l'iridium sur l'interdiffusion avec le substrat Ni11Al10Cr est également étudié. Pour cela, un revêtement duplex de 2 µm de Pt et 3 µm de Pt-25Ir (at.%) est déposé par voie électrolytique, selon la procédure utilisée au laboratoire au NIMS. Plus de détails seront fournis dans le chapitre IV.

B. Essais à haute température

Dans cette étude, deux types d'essais sont principalement réalisés. Des essais d'oxydation cyclique sur systèmes revêtus avec et sans barrière thermique sont menés pour déterminer les mécanismes de dégradation des revêtements γ-γ' riches en platine et leur durée de vie vis-à-vis de l'application recherchée. Des essais d'interdiffusion de courte durée sont effectués

pour évaluer l'effet du platine dès les premiers instants à haute température. Deux dispositifs distincts sont utilisés.

B.1. Cyclage thermique

Un banc de cyclage thermique est utilisé pour la détermination des cinétiques d'oxydation cyclique et pour les essais de durée de vie des systèmes AM1 revêtus avec et sans barrière thermique. Tous les essais d'oxydation cyclique sont réalisés à 1100°C sous air du laboratoire. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type S au sommet de la tige centrale en alumine supportant les plateaux et les porte-échantillons. Un cycle consiste en une montée rapide à 1100°C en moins de 5 minutes, d'un maintien à cette température pendant 60 minutes, chauffe comprise, et d'un refroidissement forcé jusqu'à la température ambiante sous air comprimé filtré pendant 15 minutes. Ce banc d'essai a été thermiquement calibré sur les installations utilisées chez Snecma-Villaroche pour une comparaison directe des résultats.

Deux types de géométrie d'échantillons sont utilisés : des cylindres de 40 mm de hauteur et 8 mm de diamètre pour les systèmes revêtus sans barrière thermique et des pions de 2 mm d'épaisseur et de 24,5 mm de diamètre avec un chanfrein sur la face supérieure pour les systèmes barrière thermique complets (Figure II-4). L'écaillage de la barrière thermique est suivi par analyse d'image sur la face supérieure qui est aussi la face opposée à la face gravée.

Les échantillons cylindriques percés au niveau de l'une de leurs extrémités sont suspendus à des plateaux en FeCrAl-ODS grâce à des fils de FeCrAlY et une tige en alumine servant de goupille (Figure II-5). Les fils de FeCrAlY et les plateaux en FeCrAl-ODS ont été pré-oxydés respectivement 50h à 1100°C dans un four résistif Carbolite et 40 cycles à 1100°C dans le banc de cyclage avant leur utilisation. Les pastilles revêtues de barrière thermique sont quant à elles positionnées dans des porte-échantillons en brique réfractaire élaborés au CIRIMAT et adaptés à la géométrie des échantillons. Des plateaux en SiC servent de soutien pour ces porte-échantillons (Figure II-5).



Figure II-4 : a. Image d'une éprouvette cylindrique pour la détermination de la cinétique d'oxydation cyclique, b. Image d'une pastille pour la détermination de la durée de vie des systèmes barrière thermique en cyclage thermique

Les échantillons cylindriques, non revêtus de barrière thermique, sont retirés périodiquement du banc pour être pesés et/ou analysés par diffraction des rayons X et spectroscopie RAMAN. Trois pesées par échantillon sont réalisées grâce à une balance de précision (modèle ME215-P de la marque SARTORIUS). Un fil de FeCrAlY servant de référence est également cyclé et pesé périodiquement afin de corriger les variations de masse des échantillons de celles des fils les supportant. Les pastilles revêtues de barrière thermique sont retirées périodiquement du banc pour être photographiées afin de déterminer par

analyse d'image la fraction de surface écaillée de barrière thermique. Le logiciel ImageJ est utilisé à cet effet.

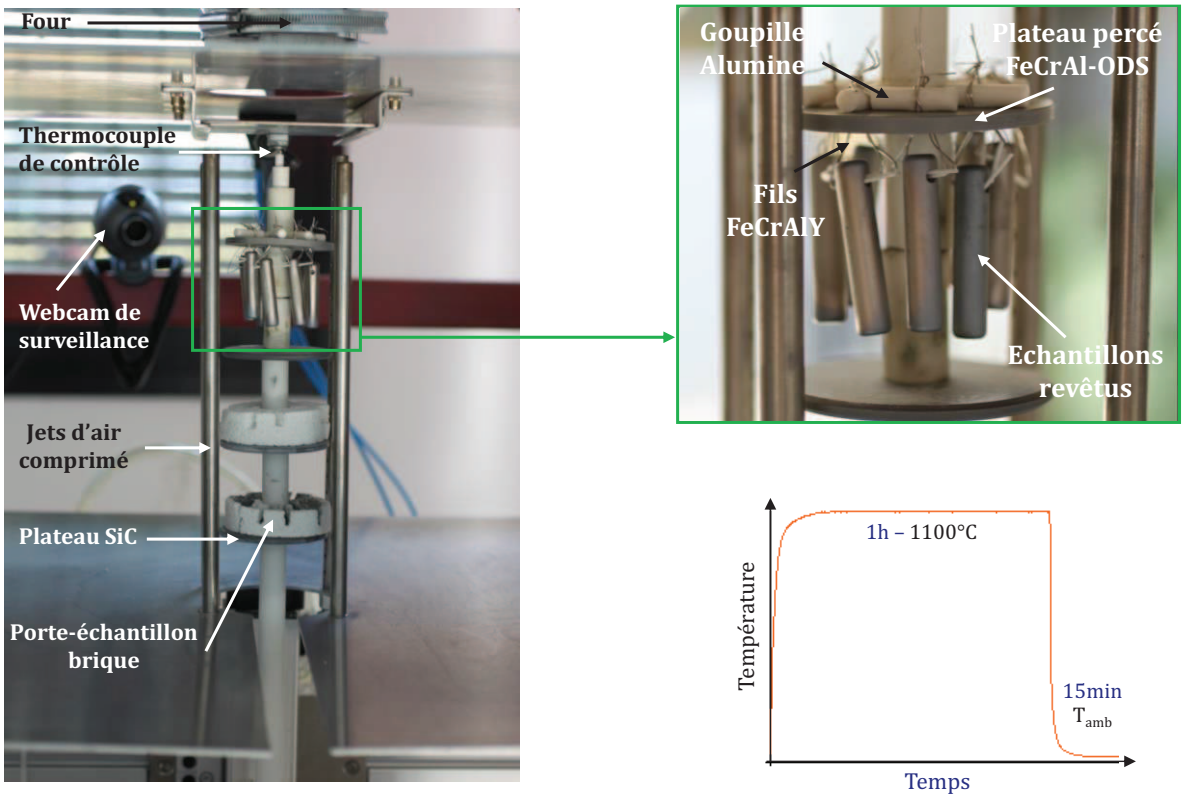


Figure II-5 : Dispositif de cyclage thermique à 1100°C et cycle de température correspondant

B.2. Essais d'interdiffusion de courte durée

Les essais d'interdiffusion de courte durée sont réalisés à l'aide d'un banc d'oxydation cyclique qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée (vide, argon, air + H_2O, argon hydrogéné …) pendant toute la durée de l'essai, chauffage et refroidissement compris, de façon statique ou dynamique (sous flux). Le banc est schématisé en Figure II-6. Le chauffage est assuré par un four résistif. La température dans le four est contrôlée à l'aide d'un thermocouple S. Un système de refroidissement à eau permet de refroidir le côté pompe de l'installation et de refroidir plus rapidement les échantillons après traitement thermique.

Les essais d'interdiffusion sont réalisés à 1100°C sous vide avec un balayage d'argon (P=5,8x10^{-3} mbar). Les échantillons sont maintenus dans une barquette en alumine par des crochets en platine. Afin de capter l'oxygène restant dans l'atmosphère, des copeaux de zirconium sont positionnés dans la barquette de part et d'autre de l'échantillon. La barquette contenant l'échantillon est ensuite insérée automatiquement dans le four grâce à un moteur d'entrainement. Il faut moins d'une minute pour que l'échantillon entre dans le four et environ 5 min pour atteindre la température de 1100°C (soit plus de 200°C/min de montée en température). Une fois cette température atteinte, le temps de début de palier est noté. Les essais d'interdiffusion sont de courtes durées typiques des étapes d'élaboration, de traitement thermique et des premières heures d'utilisation des systèmes : de 1 minute à 10 heures de palier à 1100°C. Les échantillons sont ensuite refroidis très rapidement sous vide

d'argon. Il faut environ 10 minutes pour que l'échantillon passe de 1100°C à 150°C. La mise à l'air n'est effectuée que lorsque la température dans l'enceinte est inférieure à 150°C.

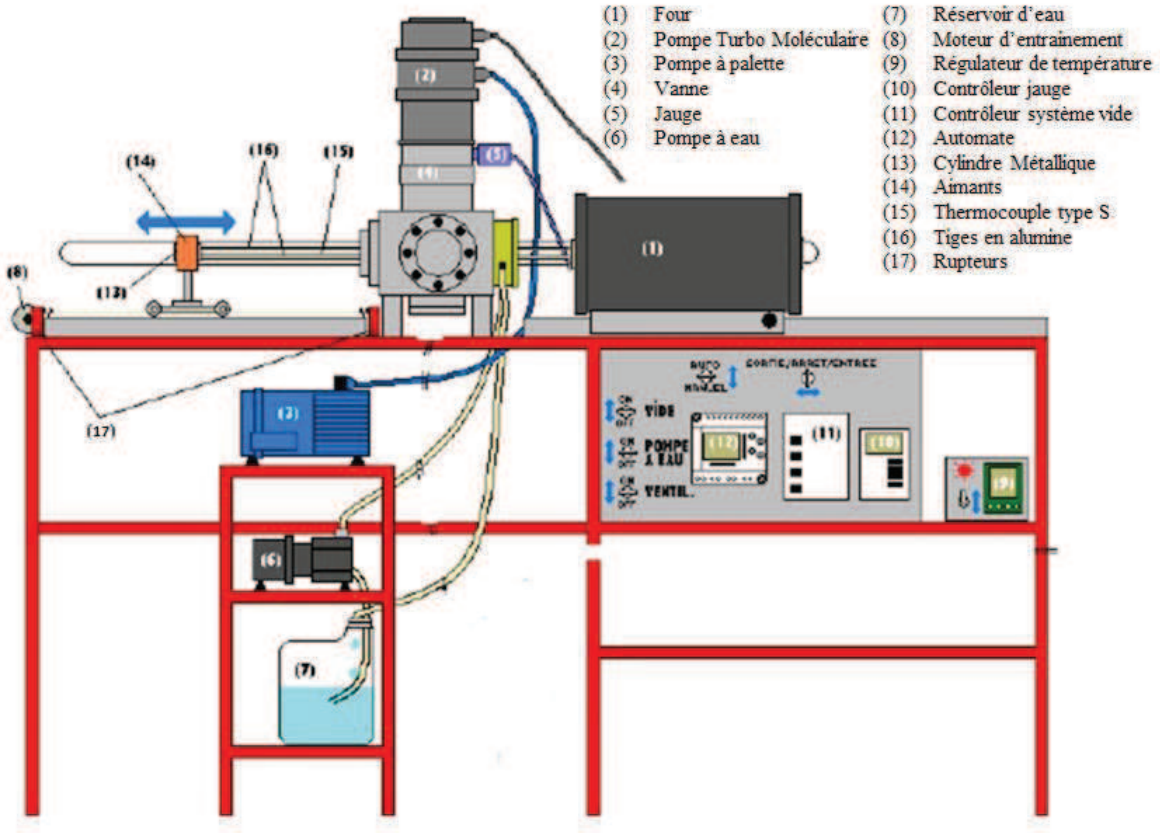


Figure II-6 : Dispositif utilisé pour les essais d'interdiffusion de courte durée

Au NIMS, les essais d'interdiffusion sont réalisés selon une autre procédure. Les échantillons sont scellés dans des ampoules en quartz sous vide partiel d'argon. Ces ampoules sont ensuite placées dans un four résistif à 1100°C pendant 1, 15 et 60 minutes. La vitesse de montée en température est d'environ 200°C/min et le refroidissement de l'ampoule se fait à l'air. Les échantillons sont ensuite retirés de l'ampoule et analysés.

C. Caractérisations microstructurales des matériaux

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées in-situ ou post-mortem pour examiner les différents systèmes étudiés. Ces techniques sont décrites maintenant.

C.1. Analyse structurale

C.1.1. Diffraction des rayons X : de l'ambiante à 1100°C

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'identification des phases présentes dans le matériau étudié et dans la couche d'oxyde. Elle permet également de suivre l'évolution du paramètre de maille et les changements de phases au cours du temps dans les systèmes platine/substrat. Pour des analyses à température ambiante, trois appareils sont utilisés : un SEIFERT 3000TT, un BRUKER D8-2, tous deux installés au CIRIMAT, et un Rigaku RINT-

2500, au NIMS. Quel que soit l'appareil, les analyses sont faites avec une anticathode en cuivre ($K\alpha_1$: λ=1,54056 Å ; $K\alpha_2$: λ=1,54439 Å).

L'analyse de la surface des sous-couches est effectuée en mode θ-θ entre 20 et 80° (en 2θ) avec un pas de 0,05° et un temps par pas de 6s. Les couches d'oxyde sont analysées avec une incidence fixe et faible de 8°, un angle de Bragg entre 20 et 80° (en 2θ), un pas de 0,05° et un temps par pas de 10 à 20s. Un porte-échantillon en plexyglas a été spécialement fabriqué pour les analyses de la couche d'oxyde sur les échantillons cylindriques (Figure II-7.a).

Ces analyses effectuées à température ambiante ne permettent pas de suivre en temps réel les phénomènes de diffusion à haute température que nous cherchons à caractériser. Afin d'étudier les premiers instants d'interdiffusion entre le platine et le substrat modèle Ni13Al, des analyses de diffraction des rayons X in-situ sont réalisées sur des pastilles revêtues sous vide primaire (P_{O_2}=2,0x10^{-1} mbar) à 1100°C à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8. La température est contrôlée par un thermocouple de type S directement soudé à la surface de l'échantillon. Les analyses sont effectuées en mode θ-θ entre 20 et 80° (en 2θ), avec un pas de 0,05° et un temps par pas de 0,6s. Chaque acquisition dure 13 minutes et 40 secondes. Les cycles temps-température réalisés lors de ces analyses sont présentés en Figure II-7.b. Une première acquisition est réalisée à température ambiante pour vérifier la nature des phases avant exposition à haute température. Une fois la chauffe terminée, une attente de 100 secondes est respectée avant la première acquisition à 1100°C afin de s'assurer que la température de consigne est bien atteinte. Le même principe est appliqué après refroidissement avec un maintien de 500 secondes avant l'acquisition finale à température ambiante. Les temps de palier à 1100°C varient de 15 minutes à 10 heures.

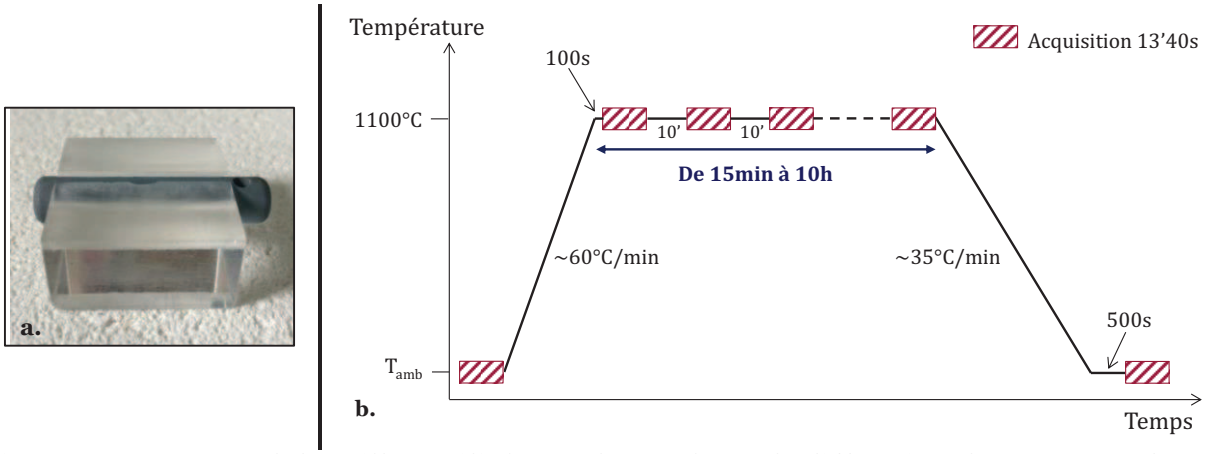


Figure II-7 : a. Porte-échantillon utilisé pour les analyses de diffraction des rayons X des échantillons cylindriques AM1/γ-γ' riches en platine, b. Cycle temps-température réalisé lors des analyses DRX in-situ à haute température du système Ni13Al/Pt

Plusieurs logiciels sont utilisés pour l'indexation des diffractogrammes : Match[1], DIFFRAC.Eva[2] et Carine Crystallography[3]. Le Tableau II-4 décrit les données cristallographiques des phases constituant les systèmes étudiés.

[1] Crystal Impact (2003). Match. http://www.crystalimpact.com/.
[2] Bruker (2010). DIFFRAC.EVA. http://www.bruxer-axs.com/.
[3] Boudias, C. and D. Monceau (1989-2015). CaRIne crystallography. http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr/

Tableau II-4 : Phases du revêtement ou de la sous-couche d'adhérence et de la couche d'oxyde, utilisées pour l'indexation des diagrammes de diffraction

	Phase	Système cristallin	Paramètres de maille (Å)		
			a	b	c
Revêtement ou sous-couche d'adhérence	γ-Pt	Cubique	3,920	-	-
	γ-Ni	Cubique	3,524	-	-
	γ'-Ni_3Al	Cubique	3,566	-	-
	β-NiAl	Cubique	2,886	-	-
	α-NiPtAl	Tétragonal	3,940	-	3,500
Oxyde	α-Al_2O_3	Hexagonal	4,758	-	12,990
	$NiAl_2O_4$	Cubique	8,053	-	-
	$TiTaO_4$	Tétragonal	4,645	-	3,020
	TiO_2	Tétragonal	4,594	-	2,958
	NiO	Cubique	4,170	-	-

C.1.2. Spectroscopies Raman et de fluorescence

Par définition, la spectroscopie Raman est une technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge qui permet l'étude des vibrations des liaisons entre les atomes d'une molécule. Lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement, quel qu'il soit, il est alors sujet à différents phénomènes de diffusion. En d'autres termes, lorsqu'il est traversé par une lumière de longueur d'onde connue, le milieu étudié réémet des photons mais avec une fréquence identique voire légèrement modifiée par rapport à celle de l'onde incidente suivant la nature cristallographique de la phase rencontrée. L'effet Raman ne concerne qu'une très petite fraction des photons incidents et correspond à des phénomènes de diffusion inélastique. Deux cas sont décrits en fonction de la fréquence de la lumière diffusée :

- lorsqu'elle est plus faible que la fréquence initiale, il y a création d'un photon : on parle de diffusion Raman Stokes,
- lorsqu'elle est plus élevée que la fréquence initiale, il y a absorption d'un photon : on parle de diffusion Raman Anti-Stokes.

En spectroscopie de fluorescence, les molécules sont excitées et passent de leur état électronique fondamental à un niveau vibrationnel plus riche en énergie que ceux de la diffusion Raman. En s'entrechoquant, les molécules perdent de l'énergie, ramenant la molécule excitée à un état vibrationnel le plus bas de l'état électronique excité. Elles reviennent ensuite à leur état fondamental par l'émission d'un photon caractéristique de la structure de la phase.

Dans cette étude, la spectroscopie Raman et de fluorescence sont utilisées pour l'identification des couches d'oxyde sur certains systèmes sans barrière thermique. L'avantage de la spectroscopie de fluorescence est d'identifier rapidement la nature de l'alumine : α, θ, γ. L'analyse d'un échantillon ne nécessite aucune préparation et elle est non destructive. L'appareil utilisé est un spectromètre RAMAN Labram HR 800 de la marque Horiba Yvon Jobin, équipé d'un microscope confocal. Les analyses sont effectuées avec un laser de longueur d'onde 532 nm et un objectif x10.

C.2. Caractérisation de l'état de surface

Les mesures de rugosité des échantillons cylindriques avant et après oxydation cyclique sont réalisées par interférométrie optique en lumière blanche à l'aide d'un dispositif de la marque ZYGO (modèle New View 100). Cet appareil dispose d'un interféromètre de Mirau et fonctionne selon le principe d'interférence optique. Le déphasage entre les deux ondes issues de l'onde incidente est analysé par le logiciel MetroPro et une image 3D de la zone étudiée est générée. Plusieurs paramètres rendant compte de l'état de surface de l'échantillon comme le R_a, R_z, R_{ms}, peuvent être déterminés. La surface analysée a pour dimension 530 x 700 µm² et la résolution latérale est de 1 µm. Avec un objectif x10, la profondeur d'analyse peut atteindre 100 µm sans que la résolution verticale de 10 nm ne soit affectée. Pour supprimer les effets de courbure des cylindres, une correction via le logiciel MetroPro est effectuée. Cinq mesures par échantillon sont réalisées afin de déterminer la rugosité arithmétique R_a des systèmes nus et revêtus.

Pour évaluer rapidement la topographie de surface suite au dépôt électrolytique de platine sur les échantillons modèles Ni11Al10Cr, un second appareil est utilisé au NIMS. Il s'agit d'un appareil portable SURFTEST SJ-210 de la marque Mitutoyo. Une pointe diamant balaye la surface de l'échantillon, retranscrit le profil de rugosité et en détermine la rugosité arithmétique R_a. Dans ce cas, six mesures par échantillon sont effectuées.

C.3. Observations microscopiques et analyses chimiques

C.3.1. Préparation métallographique

Pour les échantillons issus des essais d'oxydation cyclique, afin d'éviter le phénomène de « Desktop Spalling » [7] et par conséquent une délamination à l'interface TGO/sous-couche due à la vapeur d'eau après un temps de repos de parfois plusieurs heures, les échantillons sont conservés dans des dessiccateurs une fois l'essai terminé. Afin de conserver la barrière thermique et la couche d'oxyde lors de la découpe, les échantillons revêtus de barrière thermique sont pré-enrobés dans une résine époxy G1-GATAN polymérisant à 50°C. Une fois ce pré-enrobage terminé, l'échantillon est découpé à l'aide d'une microtronçonneuse, Secotom-50 (Struers) avec une vitesse d'avance réduite, de 0,05 mm/s, pour limiter les risques de décollement. L'échantillon est ensuite enrobé à chaud dans une résine phénolique. Le polissage des coupes transverses est réalisé avec une polisseuse automatique TegraPol-21 (Struers). Un pré-polissage au disque diamanté est effectué jusqu'à obtenir la planéité des échantillons. Trois étapes de polissage s'ensuivent sur feutre au diamant 9, 3 et 1 µm.

Pour les échantillons sans barrière thermique et ceux issus des essais d'interdiffusion, une procédure similaire est utilisée. Seul le pré-enrobage avec la résine époxy G1-GATAN n'est pas réalisé.

C.3.2. Microscopie optique

Un microscope optique de la marque NIKON (modèle Eclipse MA200) est utilisé pour des vues d'ensemble des échantillons et pour déterminer la taille de grains des substrats modèles après attaque électrolytique aux trois acides (13% de H_3PO_4, 45% de H_2SO_4, et de 42% de

HNO_3) sous 5V pendant 30s. Cette attaque est dite positive et consomme la matrice γ-Ni ce qui permet également de mettre en évidence les précipités γ'-Ni_3Al.

C.3.3. Microscopie électronique à balayage, analyses EDS, cartographies X

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet une analyse morphologique et chimique d'échantillons à l'échelle micrométrique. L'appareil principalement utilisé est un LEO 435VP possédant un détecteur d'électrons secondaires (mode SE pour Secondary Electrons) et un détecteur d'électrons rétrodiffusés (mode BSE pour Back Scattered Electrons). Il est couplé à un spectromètre à dispersion en énergie des rayons X (diodes Si-Li) de type IMIX de PGT permettant l'analyse des éléments chimiques. Des conditions de travail particulières doivent être respectées pour la réalisation d'analyses quantitatives : une tension d'accélération de 15kV, une distance de travail de 19 mm et un courant de sonde de 1500 nA. Cette valeur est mesurée à l'aide d'une cage de Faraday fixée sur le porte-échantillon et d'un picoampèremètre. La quantification se fait à partir de témoins réels. Pour s'affranchir des effets de matrice, une correction de type ZAF (numéro atomique Z, absorption A, fluorescence F) est appliquée.

Avant toute observation, les échantillons en coupe transverse enrobés dans la résine phénolique non conductrice sont métallisés à l'argent pendant 30 à 40s par pulvérisation cathodique. Trois zones par échantillon sont analysées selon les schémas présentés à la Figure II-8. Des mesures d'épaisseur sont effectuées sur chaque zone de l'échantillon afin d'obtenir une valeur moyenne (cf. chapitres III et IV). Des images en mode SE et BSE du revêtement et de la couche d'oxyde sont réalisées à différents grandissements.

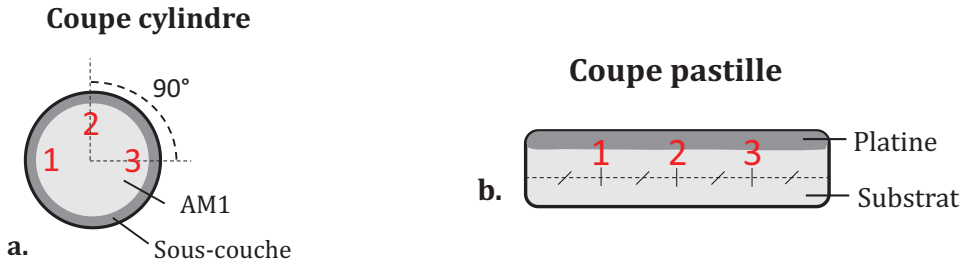


Figure II-8 : Schémas des zones analysées en MEB selon la géométrie de l'échantillon : a. cylindre, b. pastille

Les analyses chimiques sont de deux sortes : des pointés dans les phases d'intérêt ou des zones rectangulaires de 215 µm de long et 15 µm de haut pour moyenner les concentrations dans les zones biphasées γ et γ'. Cependant, selon la microstructure observée, les dimensions de cette fenêtre peuvent être ajustées. Il est important de noter que la précision de la mesure est théoriquement moindre lorsqu'un volume biphasé est analysé comparativement à un volume monophasé. Néanmoins, cette différence n'a pas été quantifiée.

La profondeur de pénétration des électrons secondaires et rétrodiffusés peut être estimée à partir de simulations de Monte-Carlo via le logiciel CASINO[4]. Les simulations sont réalisées pour les trois principales phases rencontrées dans cette étude, en tenant compte de la composition chimique de chaque phase : α-NiPtAl de composition Ni20Al42Pt, γ'-Ni_3Al riche

[4] CASINO, Université de Sherbrooke, (2011), http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/index.html

en platine de composition Ni25Al30Pt et γ-Ni(Al,Pt) de composition Ni8Al20Pt (at.%). Une épaisseur de 500 nm déposée sur le substrat modèle Ni13Al (at.%) est considérée. Les images (Figure II-9) représentent la trajectoire des électrons secondaires en bleu et des électrons rétrodiffusés en rouge pour une analyse ponctuelle à 15 kV. La profondeur de pénétration des électrons rétrodiffusés est la même quelle que soit la phase traversée. Très peu d'électrons secondaires atteignent le substrat modèle. De plus, le volume analysé est plus faible pour la phase la plus dense, la phase α-NiPtAl. Aucune différence notable n'est cependant soulignée entre les phases γ et γ'. Pour la suite du manuscrit, la nature de la zone analysée (pointé ou rectangle) sera précisée lorsque des résultats EDS seront fournis.

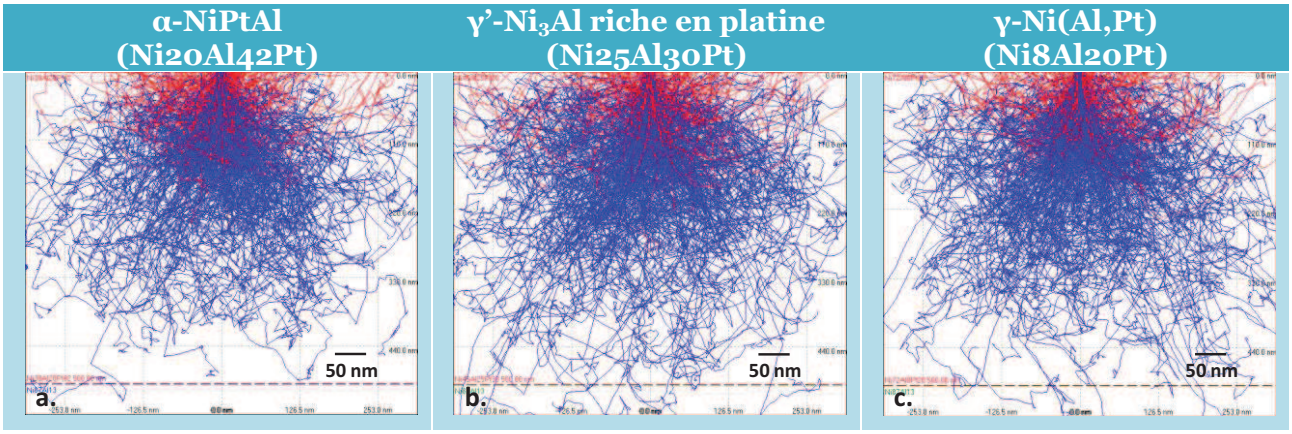


Figure II-9 : Simulations Monte-Carlo (logiciel CASINO) de la pénétration des électrons secondaires (bleus) et rétrodiffusés (rouge) à travers 500 nm de phase a. α-NiPtAl, b. γ'-Ni_3Al riche en platine et c. γ-Ni(Al,Pt) déposée sur le substrat modèle Ni13Al (at.%)

Un second microscope JEOL JSM6400 est également utilisé pour obtenir des cartographies élémentaires X et des profils chimiques à l'aide d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector), modèle X-Max, 50 mm^2, de la marque Oxford Instruments. Lors du séjour au NIMS, un troisième appareil JEOL JSM6010-LA est utilisé pour les observations microstructurales des échantillons modèles Ni11Al10Cr revêtus de platine.

C.3.4. Microsonde de Castaing

Afin de modéliser l'interdiffusion entre le platine et les matériaux modèles, il est nécessaire de disposer de profils de concentrations précis. C'est dans cet objectif que des analyses sont réalisées à la microsonde de Castaing. Il s'agit d'une technique permettant d'obtenir la composition chimique avec une précision relative de l'ordre de 1% pour les éléments majeurs et de plusieurs pourcents pour les éléments à l'état de trace. Le volume sondé est d'environ 1 μm^3. L'analyse de la composition se fait à l'aide de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy WDS) contrairement à l'analyse chimique élémentaire (Energy Dispersive Spectromeréalisée lors des observations MEB qui repose sur une analyse de dispersion de l'énergie.

Trois appareils sont utilisés : un SX 50 et un SX Five FE de la société CAMECA respectivement du laboratoire Geosciences Environnement de Toulouse (GET) et de la plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing (Toulouse), et un système JEOL au NIMS (Japon). Seuls les deux premiers dispositifs seront détaillés puisqu'ils sont majoritairement employés. Le modèle SX50 dispose de trois spectromètres à dispersion de

longueur d'onde et d'une caméra optique pour l'imagerie. Les zones analysées sont localisées à posteriori, par des observations MEB en mode SE. Le modèle SX Five FE dispose, quant à lui, de cinq spectromètres WDS, d'un détecteur d'électrons secondaires et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés facilitant grandement l'imagerie simultanément à l'analyse.

Dans tous les cas, la procédure utilisée est la même. Avant toute analyse, les échantillons doivent être métallisés au carbone pour améliorer la conductivité électrique de la surface et éviter tout phénomène de charge dû au faisceau d'électrons. De plus, une calibration avec témoins réels est préalablement effectuée pour chaque élément chimique analysé. Trois profils par échantillon sont réalisés perpendiculairement à la surface, depuis la surface du revêtement vers le cœur de l'échantillon. Ces analyses sont effectuées sur une longueur minimale de 50 µm avec des pointés espacés de 1 ou 2 µm. Des analyses ponctuelles à cœur sont également réalisées pour vérifier la composition du substrat. La tension d'accélération est de 15 kV associée à un courant de 20 nA, pour une précision de l'ordre de 300 ppm par élément chimique.

C.4. Caractérisation microscopique de la porosité

La présence de pores à l'interface revêtement riche en Pt/substrat est constatée tant sur les systèmes barrière thermique avant et après oxydation que sur les systèmes modèles revêtus de platine après quelques instants à haute température. Afin de comprendre leur formation, des observations plus fines de ces pores sont nécessaires. Deux techniques sont alors utilisées : la microscopie électronique à balayage disposant d'un faisceau ionique focalisé (Focalised Ion Beam FIB) et la tomographie à rayons X assistée par le rayonnement Synchrotron.

C.4.1. Faisceau ionique focalisé FIB

Le principe de fonctionnement du FIB est semblable à celui d'un MEB conventionnel. En complément du faisceau d'électrons, un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium, est utilisé pour interagir avec la surface de l'échantillon à observer. L'appareil utilisé, Helios 600i (FEI) de la plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing (Toulouse), est un microscope à double faisceaux combinant un canon à électron à émission de champ (FEG) et une colonne ionique à ions gallium pouvant débiter jusqu'à 65 nA de courant. L'échantillon est incliné à 52° empêchant la mise en position du détecteur d'électrons rétrodiffusés TLD-B. Seuls les détecteurs d'électrons secondaires TLD et Everhart Thornley peuvent être utilisés. Le faisceau d'ions gallium sert à abraser localement l'échantillon sur une zone de dimensions données. Une image MEB est ensuite réalisée avec le faisceau d'électrons secondaires. Cette procédure est répétée en abrasant à chaque fois une couche d'épaisseur constante. La technique FIB est donc par définition destructive. Elle est très efficace pour l'observation morphologique des pores puisqu'elle nettoie les pores encombrés par les résidus de polissage.

L'appareil est également équipé d'un spectromètre EDS-3D permettant de réaliser des cartographies d'éléments chimiques en trois dimensions. Ce spectromètre a été utilisé uniquement en 2D pour déceler une éventuelle ségrégation chimique autour de la porosité. Pour cela, la tension d'accélération de la colonne électronique est de 5 kV et le courant de sonde de 0,17 nA.

C.4.2. Tomographie à rayons X assistée par le rayonnement Synchrotron

La tomographie est une technique non destructive qui permet de représenter le volume d'un objet en trois dimensions à partir d'une multitude d'images en deux dimensions prises sur 360°. Dans le cadre de ce travail, la technique la plus adaptée aux observations des pores est la tomographie à rayons X (Figure II-10). Elle est basée sur le principe d'absorption/transmission de photons X. Les différences d'intensités des photons X, absorbées ou transmises, permettent de modéliser l'échantillon par différents niveaux de gris. Ce contraste d'image est directement lié aux différences de densité atomique de chaque phase présente dans le matériau. La résolution de l'image dépend fortement de la taille de l'échantillon à analyser. Plus l'échantillon est petit et de forme symétrique, plus la résolution sera élevée.

Pour pouvoir bien distinguer les pores à l'interface entre le superalliage et le revêtement, tous deux constitués des mêmes phases γ et γ', un faisceau avec une gamme d'énergie élevée est nécessaire. Les analyses sont donc réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) via la tomographie à rayons X assistée par le rayonnement Synchrotron. Des paquets d'électrons sont accélérés progressivement dans un accélérateur linéaire puis dans un accélérateur circulaire (booster synchrotron) jusqu'à une énergie de 6 GeV. Ces électrons sont ensuite transférés dans l'anneau de stockage où ils circulent pendant des heures à énergie constante. Ils produisent des faisceaux de lumière synchrotron, très intenses, qui alimentent environ 40 lignes de lumière dans le hall d'expériences.

En pratique, la ligne ID 15A, dédiée à l'étude des matériaux, a été utilisée avec un faisceau polychromatique (blanc) contenant des énergies entre 20 et 60 keV. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Benoit Malard du CIRIMAT.

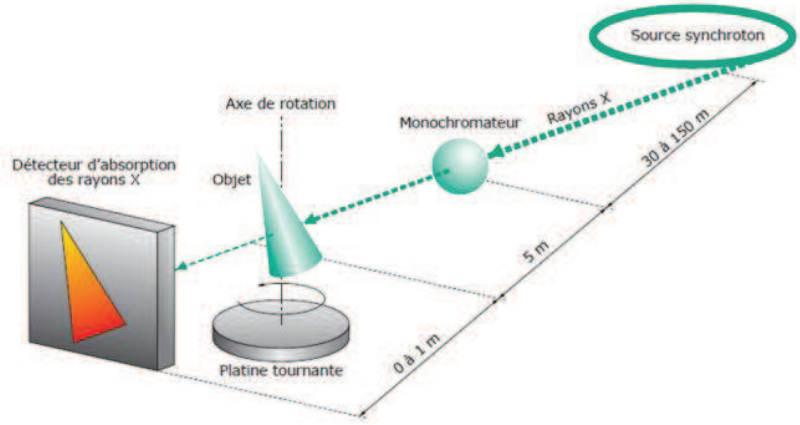


Figure II-10 : Schéma de principe de la tomographie à rayons X Synchrotron [8]

Une fois l'analyse effectuée, le plus gros du travail reste la reconstruction du volume à partir des images en deux dimensions. Pour cela, le logiciel ImageJ et le module projection et visualisation 3D sont utilisés. Après expérimentation, 2000 images de 1555 x 1555 pixels sont obtenues. Le choix est fait de ne traiter que 300 images sur une zone rétrécie de l'échantillon (rectangle de 927 µm de long x 258 µm de large). Après avoir corrigé certains artefacts (bruit dû au faisceau, images non alignées, etc) et retouché les images (contraste, seuillage, etc), des représentations 2D et 3D de l'échantillon sont créées. La résolution est de 1,3 μm^3/voxel.

D. Synthèse

Les Tableaux II-5 et II-6 récapitulent tous les systèmes dont l'oxydation cyclique et l'interdiffusion à 1100°C ont été étudiés.

Tableau II-5 : Synthèse des systèmes étudiés en oxydation cyclique à 1100°C (S1 = 1ère série, S2 = 2ème série)

OXYDATION CYCLIQUE					
Substrat	**Sous-couche d'adhérence**	**Composition cible Pt/Al (µm)**	**Barrière thermique**	**Géométrie**	**Nombre d'échantillons**
AM1	- - - -	- - - -	- - - -	Cylindre	3
	γ-γ' Pt seul	5/0			3
	γ-γ' Pt+Al (1ère et 2ème séries)	5/2			4
		5/5 (S1)			4
		5/5 (S2)			3
	β-(Ni,Pt)Al	5/22			3
	γ-γ' Pt seul	5/0	EBPVD	Pastille	4
	γ-γ' Pt+Al (1ère et 2ème séries)	5/2			3
		5/5 (S1)			3
		5/5 (S2)			4
		7/2			4
		7/5			4
	β-(Ni,Pt)Al	7/22			3

Tableau II-6 : Synthèse des systèmes étudiés en interdiffusion à 1100°C

INTERDIFFUSION				
Substrat	**Epaisseur du dépôt de platine (et iridium*)**	**Procédé de dépôt**	**Elaborateur**	**Nombre d'échantillons**
Ni13Al	5,0 ± 2,0 µm	électrolytique	SNECMA	5
	5,0 ± 1,2 µm	SPS	CIRIMAT	2
Ni11Al10Cr	5,0 ± 2,0 µm	électrolytique	NIMS	4
	5,0 ± 1,2 µm	SPS	CIRIMAT	2
	2 µm ± 0,8 µm Pt + 3 µm ± 1,2 µm Pt-25Ir*	électrolytique	NIMS	2
AM1	5,0 ± 2,0 µm	électrolytique	SNECMA	1
CMSX-4				1
René N5				1

Références du chapitre II

[1] Davidson, J.H., A. Fredholm, T. Khan, and J.-M. Théret, Vol.**A1**, (1985).
[2] Rickerby, D.S., S.R. Bell, and R.G. Wing, (1997).
[3] Benoist, J., K.F. Badawi, A. Malié, and C. Ramade, Surface and Coatings Technology, Vol.**182**, (2004), p.14-23.
[4] Cape, A.T., Vol.**US003107175**, (1963).
[5] Boidot, M., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).
[6] Selezneff, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).
[7] Smialek, J.L., Surface & Coatings Technology, Vol.**206**, (2011), p.1577-1585.
[8] Maire, E., L. Salvo, P. Cloetens, and M. Di Michiel, Techniques de l'ingénieur, Vol.**IN 20**, (2004), p.1-10.

Chapitre III : Comportement en oxydation cyclique à haute température des revêtements γ-γ' riches en platine

A. SYSTEMES NON REVETUS DE BARRIERE THERMIQUE 95

A.1. CARACTERISATION DES SYSTEMES APRES ELABORATION 95
A.1.1. Superalliage monocristallin AM1 95
A.1.2. Revêtements γ-γ' Pt seul 96
A.1.3. Revêtements γ-γ' Pt+Al 97
A.1.4. Revêtements β-(Ni,Pt)Al 99
A.1.5. Synthèse 101
A.2. CINETIQUES D'OXYDATION CYCLIQUE DES REVETEMENTS γ-γ' RICHES EN PLATINE 103
A.3. QUANTIFICATION DES CINETIQUES D'OXYDATION CYCLIQUE A L'AIDE DU MODELE p-k_P 107
A.4. NATURE ET MORPHOLOGIE DE LA COUCHE D'OXYDE 112
A.5. EVOLUTION CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE DU REVETEMENT 116
A.5.1. Après 3000 cycles 116
A.5.2. Revêtements γ-γ' Pt+Al (5/5 et 5/2) après 5500 et 10000 cycles 122
A.5.3. Systèmes en fin de vie 126
A.6. COMPARAISON DES REVETEMENTS γ-γ' RICHES EN PLATINE ET DE L'AM1 NON REVETU 127
A.7. DISCUSSION 131
A.7.1. Mécanismes de dégradation 131
A.7.2. Effet de l'ajout d'aluminium lors de l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine 133
A.7.3. Effet de la composition du superalliage 134

B. SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE COMPLETS 138

B.1. CARACTERISATION DES SYSTEMES APRES ELABORATION 138
B.2. ECAILLAGE DES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 142
B.3. CARACTERISATION DES SYSTEMES EN FIN DE VIE 146
B.4. DISCUSSION : EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SOUS-COUCHES γ-γ' RICHES EN PLATINE SUR LEUR RESISTANCE AU CYCLAGE THERMIQUE 147

C. SYNTHESE 151

Lors de la thèse de Selezneff [1] réalisée au laboratoire, une composition cible de revêtements γ-γ' riches en platine élaborés par SPS montrant de très bonnes performances en oxydation cylique a été identifiée. Un premier objectif de ce travail consiste à élaborer cette sous-couche à partir de procédés conventionnels. Dans la littérature, les revêtements γ-γ' riches en platine sont principalement obtenus par simple diffusion d'une couche de platine électrodéposée sur le superalliage. Dans cette étude, un dépôt électrolytique de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion et une d'aluminisation courte, ou « flash », sont envisagés : on parle alors de revêtements γ-γ' Pt+Al.

Bien qu'ils soient étudiés depuis presque une vingtaine d'années, les essais de tenue à l'oxydation cyclique de ces systèmes sont rares pour des durées de plus de 1000 cycles de 1h à 1100°C. Pour quantifier au mieux le gain apporté par ces revêtements, leur comportement en oxydation cyclique longue durée est comparé à celui du superalliage nu (AM1), de revêtements γ-γ' Pt seul et de systèmes de référence contenant un revêtement β-(Ni,Pt)Al. Des systèmes barrière thermique contenant ces différents types de sous-couches et une barrière thermique EBPVD sont élaborés puis testés en oxydation cyclique à 1100°C. Ce chapitre s'attache à décrire les cinétiques d'oxydation cyclique de ces revêtements et à identifier les mécanismes de dégradation associés aux systèmes barrière thermique contenant ce type de sous-couche. L'influence du platine et de l'aluminium sur leurs performances est également étudiée.

A. Systèmes non revêtus de barrière thermique

Tous les systèmes non revêtus de barrière thermique se présentent sous la forme de cylindres de 40 mm de hauteur et 8 mm de diamètre. Ils sont tous élaborés sur le même superalliage monocristallin à base de nickel, l'AM1 dopé en hafnium. La microstructure du revêtement γ-γ' est généralement séparée en deux zones : la zone externe située au-dessus des particules de sablage et la zone d'interdiffusion entre les particules de sablage et le front de diffusion du platine. Les épaisseurs de chaque zone des revêtements indiquées dans cette partie correspondent à une moyenne de trois séries de dix mesures réalisées sur trois zones distinctes de l'échantillon, soit un total de 30 mesures pour l'obtention d'une valeur moyennée. Notez que nous avons choisi de ne considérer que l'épaisseur totale du revêtement est celle de la zone externe et de la zone d'interdiffusion.

A.1. Caractérisation des systèmes après élaboration

A.1.1. Superalliage monocristallin AM1

L'AM1 non revêtu, composé des phases γ et γ', est testé en oxydation cyclique à 1100°C. Il est dopé en hafnium et contient peu de soufre (Tableaux II-1 et II-2 pour la composition de l'alliage). Trois échantillons nommés A1, A2, A3 sont élaborés. L'échantillon A1 est caractérisé non oxydé, comme référence. La Figure III-1 présente la microstructure biphasée γ-γ' de l'alliage après une attaque positive avec une solution de $CuSO_4$ à 0,5% sous 6V pendant 5 secondes. Après attaque, la phase γ est dissoute, seuls les cubes de γ' sont observés. Cette microstructure est le résultat de plusieurs traitements thermiques : une remise en solution, un recuit de précipitation contrôlé et un recuit d'homogénéisation [2]. Les échantillons A2 et A3 sont lancés en cyclage thermique, bruts d'élaboration.

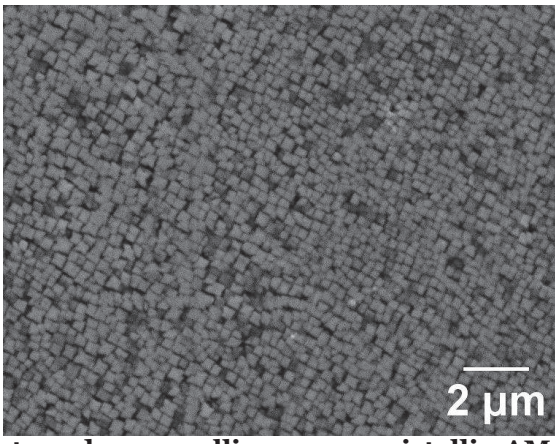


Figure III-1 : Microstructure du superalliage monocristallin AM1 dopé en hafnium après attaque positive avec une solution de $CuSO_4$ à 0,5%

A.1.2. Revêtements γ-γ' Pt seul

Dans la littérature [3-5], les revêtements γ-γ' riches en platine sont principalement élaborés à partir d'un dépôt électrolytique de 7 µm de platine suivi d'un traitement thermique de diffusion à haute température. Lors de ce recuit, le platine diffuse dans le superalliage et les éléments d'alliage vers la surface. De par son effet sur l'aluminium, le platine favorise sa remontée du superalliage vers la surface, conduisant à la formation d'une phase γ'-Ni_3Al riche en platine. Pour cette étude, les échantillons cylindriques sont sablés avant dépôt avec des particules de corindon. Le revêtement γ-γ' Pt seul est élaboré sur de l'AM1 dopé en hafnium à partir d'un dépôt électrolytique de 5 µm de platine suivi d'un traitement thermique de 1h à 1100°C sous vide. Une épaisseur de 5 µm est choisie pour faire le lien avec les compositions cibles issues de la thèse de Selezneff [1]. Trois échantillons nommés P1, P2, P3 sont élaborés.

A partir de la variation de masse, il est possible de calculer l'épaisseur équivalente de dépôt de platine s'il avait été dense. Cela permet de comparer avec les compositions cibles obtenues par SPS à partir de feuilles métalliques de platine et d'aluminium de 5 et 2 µm d'épaisseur. D'après ce calcul, les échantillons P1, P2 et P3 ont respectivement reçu une épaisseur équivalente de 5,2, 5,4 et 5,4 µm de platine. L'échantillon P2 est choisi comme référence pour caractériser la microstructure initiale. Il a subi 1 cycle de 1h à 1100°C sous air afin d'avoir son dernier traitement thermique à la même température que les deux autres, puis a été caractérisé par diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et de fluorescence et microscopie électronique à balayage.

D'épaisseur moyenne 23 ± 2 µm, le revêtement γ-γ' Pt seul est composé :

- d'une zone externe principalement monophasée γ (a=3,663Å), d'épaisseur 6 ± 1 µm,
- et d'une zone d'interdiffusion biphasée γ-γ', d'épaisseur 17 ± 2 µm.

De nombreux pores sont constatés à l'interface revêtement/substrat.

Les compositions chimiques des phases γ et γ' sont déterminées par EDS (Tableau III-1), à partir respectivement des pointés 1 et 2. La composition de la zone biphasée γ-γ' est quant à elle, une moyenne faite dans la zone d'interdiffusion en excluant les pores et les particules de sablage. Les analyses en spectroscopie de fluorescence révèlent la présence d'alumine-α en surface du revêtement. Cette fine couche d'oxyde a pu se former lors des deux heures passées

à 1100°C (une heure lors du traitement thermique sous vide et une heure lors du recuit sous air). Aucune trace d'alumine de transition ou de spinelle n'est décelée.

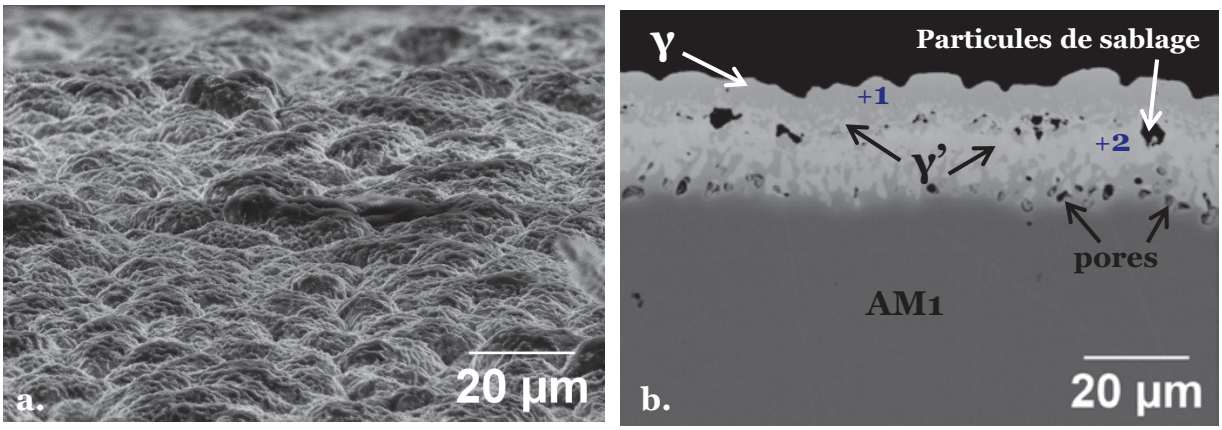


Figure III-2 : Images MEB du revêtement γ-γ' Pt seul de référence après 1 cycle à 1100°C : a. surface inclinée (mode SE), b. coupe transverse (mode BSE)

Tableau III-1 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt seul de référence après 1 cycle à 1100°C

(at.%)	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
γ (1)	51,9	7,3	15,7	13,4	6,8	0,9	0,2	1,7	2,1
γ' (2)	49,4	16,3	20,2	3,5	3,3	2,0	3,6	1,4	0,3
γ-γ'	50,4	15,0	19,6	4,0	4,1	1,9	2,7	1,2	1,1

A.1.3. Revêtements γ-γ' Pt+Al

Deux compositions de revêtements γ-γ' riches en platine, une riche en platine et une riche en aluminium, élaborées par frittage flash lors de précédents travaux [1] avaient été obtenues via un empilement de feuilles métalliques de :

- 5 µm de platine et 5 µm d'aluminium pour la composition Ni-28Al-17Pt (at.%),
- 5 µm de platine et 2 µm d'aluminium pour la composition Ni-30Pt-25Al (at.%).

Par la suite, ces deux compositions seront nommées de la manière suivante : épaisseur équivalente de platine déposé (µm)/épaisseur équivalente d'aluminium déposé (µm) (Tableau III-5), soit 5/5 pour la composition la plus riche en aluminium et 5/2 pour la composition la plus riche en platine.

Afin d'obtenir ces deux compositions à partir de procédés conventionnels, quatre échantillons par système sont préparés. Un dépôt électrolytique de 5 µm de platine est réalisé suivi d'un traitement thermique de diffusion du platine de 1h à 1100°C sous vide et d'une aluminisation en phase vapeur « flash » (cf. chapitre II). La quantité d'activateur lors de l'aluminisation « flash » est ajustée dans le but de déposer dans un cas l'équivalent de 5 µm d'aluminium et dans l'autre 2 µm.

Les résultats d'épaisseur équivalente de platine montrent que les conditions choisies pour le dépôt électrolytique sont adaptées : 5,4 ± 0,2 µm de platine ont bien été déposés. En revanche, les conditions choisies pour l'aluminisation « flash » ne permettent pas d'obtenir l'épaisseur d'aluminium souhaitée. La quantité d'aluminium déposée est plus faible que l'objectif (Tableau III-5). Les échantillons PA5/5-1, -2, -3, -4 et PA5/2-1, -2, -3, -4 sont

respectivement le fruit de la composition cible 5/5 et 5/2, les systèmes PA5/5-4 et PA5/2-4 ayant été choisis comme référence. Suite à un défaut d'élaboration, l'échantillon 5,2/2,2 (PA5/5-3) ne sera pas présenté dans ce chapitre. Son comportement sera décrit dans l'Annexe 1.

Les microstructures de référence de chaque composition cible sont analysées après 1 cycle à 1100°C (Figure III-3). Les épaisseurs des revêtements valent 27,2 ± 2,3 µm et 28,8 ± 2,4 µm respectivement pour les compositions 5/2 et 5/5. Pour la composition 5/2, on observe la phase γ en équilibre avec des précipités de γ' au-dessus des particules de sablage puis une zone biphasée γ-γ' d'épaisseur 19,2 ± 2,5 µm. Pour la composition plus riche en aluminium, le revêtement est composé d'un fin liseré de phase α-NiPtAl sous la surface puis d'une zone monophasée γ' et d'une zone biphasée γ-γ' d'épaisseur 17,6 ± 2,3 µm. Les compositions chimiques des zones biphasées γ-γ' des systèmes de référence des deux types de revêtements γ-γ' Pt+Al (5/5 et 5/2) sont indiquées dans le Tableau III-2.

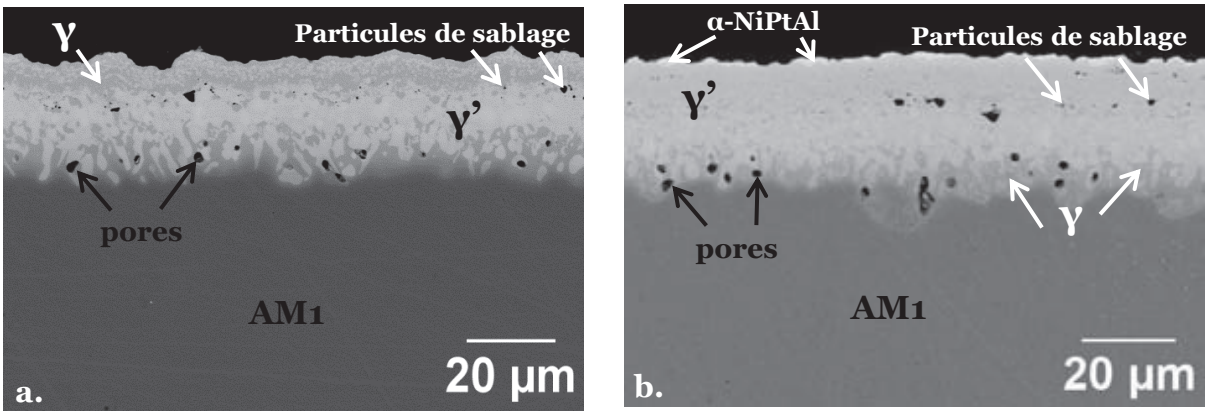


Figure III-3 : Images MEB en coupe transverse des revêtements γ-γ' Pt+Al à l'état de référence après 1 cycle à 1100°C : a. référence 5/2 (échantillon 5,5/1,4) ; b. référence 5/5 (échantillon 5,6/2,6) (mode BSE)

Tableau III-2 : Composition chimique des zones biphasées γ-γ' des revêtements γ-γ' Pt+Al 5/2 et 5/5 à l'état de référence après 1 cycle à 1100°C

(at.%)	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
γ-γ' (5/2)	49,1	15,5	15,8	8,2	5,3	1,2	1,8	1,0	2,0
γ-γ' (5/5)	41,7	28,7	13,5	6,4	4,0	1,0	1,9	1,2	1,7

Puisque l'objectif visé pour l'épaisseur d'aluminium n'a pas été atteint, une deuxième série (S2) de trois échantillons de revêtements γ-γ' Pt+Al est élaborée. 7 µm de platine sont déposés électrolytiquement contre 5 précédemment. Les paramètres utilisés lors de l'aluminisation « flash » sont ajustés pour déposer plus d'aluminium et un cément plus riche en aluminium est utilisé. Les trois échantillons sont nommés PA7/5-1, PA7/5-2, PA7/5-3, ce dernier étant la référence.

Après 1 cycle à 1100°C, la microstructure peut être divisée en trois zones (Figure III-4). Au-dessus des particules de sablage, deux zones se distinguent. D'après les analyses chimiques (Tableau III-3), la zone externe en gris clair est biphasée β-γ' et présente une épaisseur

moyenne de 6,4 ± 1,1 µm. La phase supposée β est en réalité de la martensite. Elle a été détectée par diffraction des rayons X en mode θ-θ avec des paramètres de maille de a=3,84Å, c=3,47Å et c/a=0,90. Les lattes observées en extrême surface et caractéristiques de la martensite confirment la nature de cette phase. Puis une couche monophasée γ' est visible sous la zone martensite+γ'. Elle présente d'ailleurs une composition chimique relativement proche de l'objectif recherché. Sous les particules d'alumine, on trouve une zone biphasée γ-γ' d'épaisseur 24,2 ± 1,9 µm.

Notons également la présence de précipités blancs, riches en tungstène, molybdène et tantale au niveau de l'interface martensite+γ'/γ'. A l'exception du molybdène, ces éléments γ'-gènes, peu solubles dans les phases β et martensite, précipitent. D'autres précipités blancs sont visibles dans le superalliage. Riches en tungstène, molybdène, tantale et chrome, ces précipités sont des phases TCP, probablement fragilisantes.

Quelles que soient les conditions choisies pour l'aluminisation « flash », de nombreux pores sont observés à l'interface revêtement/superalliage, du côté γ' riche en platine. Du côté de la couche d'oxyde, les analyses en spectroscopie Raman et de fluorescence révèlent la présence d'alumine-α et de spinelle de type $NiAl_2O_4$.

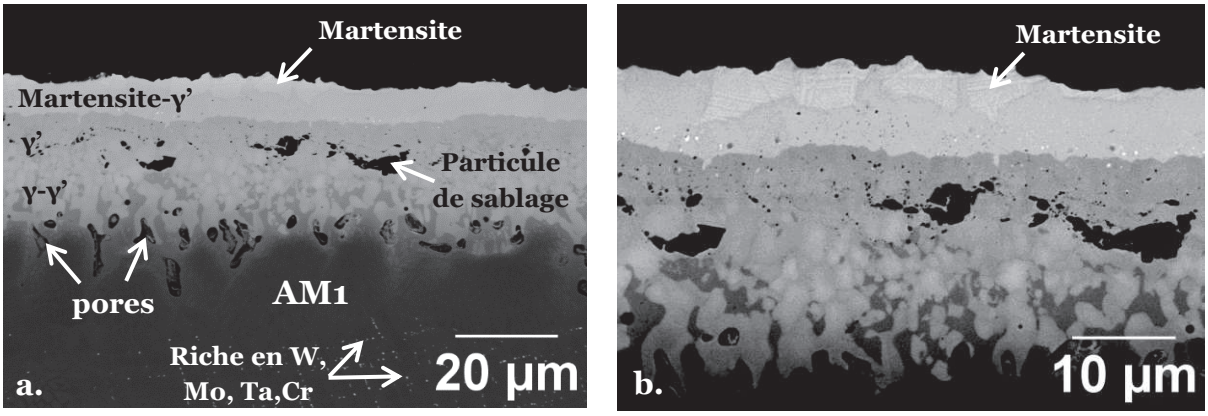


Figure III-4 : Images MEB en coupe transverse du revêtement γ-γ' Pt+Al de référence issu de la deuxième série d'élaboration, après 1 cycle à 1100°C : référence 7/5 (échantillon 6,9/4,3). La figure b. est un agrandissement de la figure a. (mode BSE)

Tableau III-3 : Composition chimique de chaque zone du revêtement γ-γ' Pt+Al de référence (série 2-échantillon 6,9/4,3) après 1 cycle à 1100°C

(at.%)	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
Martensite-γ'	32,9	32,0	24,3	7,0	3,0	0,1	0,0	0,0	0,8
Martensite	30,1	36,0	23,8	6,4	2,4	0,3	0,2	0,0	0,8
γ'	43,5	22,9	19,1	5,6	4,6	1,0	1,2	0,9	1,3
γ/γ'	47,3	18,3	18,5	4,3	4,4	1,8	3,5	0,8	1,2

A.1.4. Revêtements β-(Ni,Pt)Al

Pour quantifier au mieux le gain apporté par les revêtements γ-γ' riches en platine, leur comportement en oxydation cyclique est comparé à celui de systèmes constitués d'un revêtement aluminiure de nickel modifié platine β-(Ni,Pt)Al qui constitue le système de référence pour l'application visée.

Avant dépôt, les échantillons cylindriques sont sablés avec des particules de corindon. La sous-couche β-(Ni,Pt)Al est élaborée sur de l'AM1 dopé en hafnium à partir d'un dépôt électrolytique de 5 µm de platine suivi d'un traitement thermique de 1h à 1100°C sous vide et d'une APVS. Trois échantillons sont élaborés, ils sont nommés B1, B2, B3, l'échantillon B1 ayant été choisi comme référence.

Après 1 cycle à 1100°C, la microstructure est composée de la surface vers le cœur (Figure III-5) :

- d'une zone externe, au-dessus des particules de sablage, monophasée β-(Ni,Pt)Al avec un paramètre de maille de 2,892Å et une épaisseur de 29,5 ± 2,8 µm,
- d'une zone d'interdiffusion d'épaisseur 33,1 ± 3,3 µm, sous les particules de sablage, composée de la phase β dans laquelle de nombreuses phases TCP riches en chrome, tantale, tungstène et molybdène ont précipité,
- d'un fin liseré de 4,6 ± 1,2 µm composé de la phase γ'-Ni_3Al avec de nombreuses phases TCP,
- de quelques zones de réaction secondaire (SRZ) à l'interface revêtement/superalliage, synonyme de recristallisation cellulaire et néfastes pour la tenue mécanique du système [6].

Les compositions chimiques de chaque zone déterminées par EDS sont reportées dans le Tableau III-4.

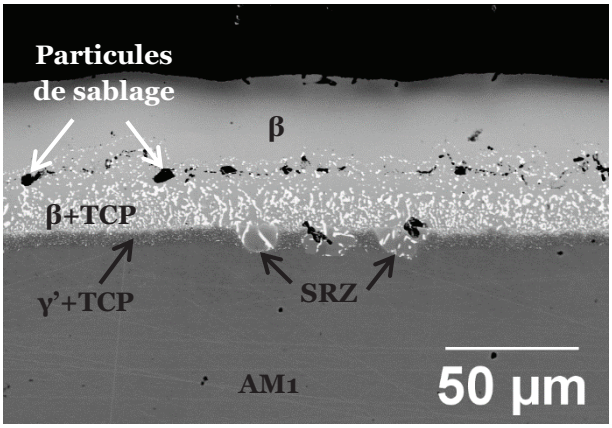


Figure III-5 : Image MEB en coupe transverse du revêtement β-(Ni,Pt)Al de référence après 1 cycle à 1100°C (mode BSE)

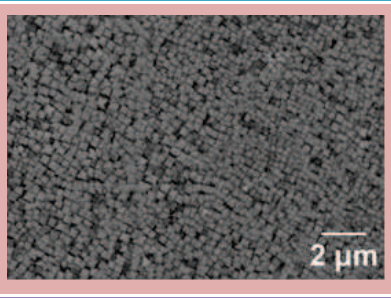
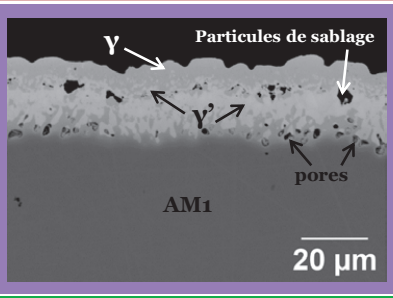
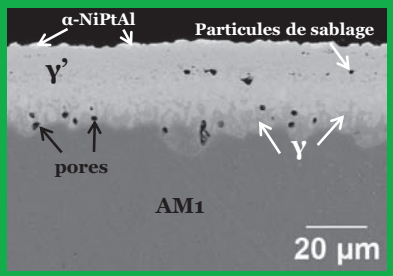
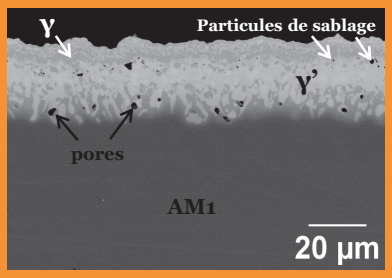
Tableau III-4 : Composition chimique des phases du revêtement β-(Ni,Pt)Al de référence après 1 cycle à 1100°C

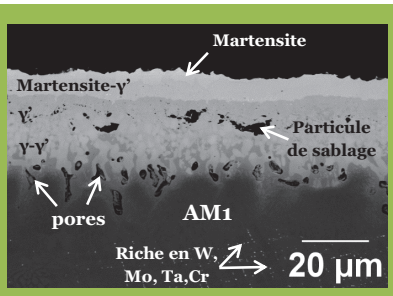
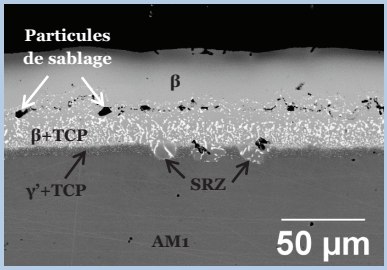
(at.%)	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
β	42,4	44,8	6,7	2,2	2,8	0,2	0,4	0,2	0,3
β+TCP	40,1	30,8	7,2	8,2	5,5	1,3	3,1	2,5	1,3
γ'+TCP	56,8	16,9	1,2	8,7	6,7	1,9	3,5	3,0	1,3

A.1.5. Synthèse

Le Tableau III-5 récapitule tous les systèmes non revêtus de barrière thermique testés en oxydation cyclique à 1100°C. Les compositions cibles et les microstructures de référence de chaque catégorie de système sont également rappelées. Afin d'alléger les notations des systèmes, la dénomination suivante est choisie: A pour AM1, P pour Pt, PA pour Pt+Al et B pour β-(Ni,Pt)Al. Pour la suite du manuscrit, les systèmes revêtus γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al seront nommés de la sorte : épaisseur équivalente de platine/épaisseur équivalente d'aluminium (µm).

Tableau III-5 : Synthèse des systèmes non revêtus de barrière thermique

Nom Echantillons	Paramètres de dépôt	Revêtement visé	Pt déposé (µm)	Al déposé (µm)	Microstructure de référence après 1 cycle à 1100°C
A1 (référence)	-	-	-	-	
A2					
A3					
P1	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide	γ-γ' Pt seul **5/0**	5,2	-	
P2 (référence)			5,4	-	
P3			5,4	-	
PA(5/5)-1	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Aluminisation flash (série 1, avec activateur)	γ-γ' Pt + Al (série 1) **5/5**	5,2	2,7	
PA(5/5)-2			5,2	2,5	
PA(5/5)-3 (défaut)			5,2	2,2	
PA(5/5)-4 (référence)			5,6	2,6	
PA(5/2)-1	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Aluminisation flash (série 1, sans activateur)	γ-γ' Pt + Al (série 1) **5/2**	5,5	2,2	
PA(5/2)-2			5,6	2,1	
PA(5/2)-3			5,5	1,3	
PA(5/2)-4 (référence)			5,5	1,4	

Nom Echantillons	Paramètres de dépôt	Revêtement visé	Pt déposé (µm)	Al déposé (µm)	Microstructure de référence après 1 cycle à 1100°C
PA(7/5)-1	- Dépôt électrolytique de Pt : 7 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Aluminisation flash (série 2, cément plus riche en aluminium)	γ-γ' Pt + Al (série 2) 7/5	7,0	4,5	
PA(7/5)-2			6,9	5,0	
PA(7/5)-3 (référence)			6,9	4,3	
B1 (référence)	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - APVS	β-(Ni,Pt)Al	4,9	21,8	
B2			5,1	22,3	
B3			4,8	22,4	

Pour mieux visualiser les différences de composition, tous les systèmes revêtus, avec et sans barrière thermique, étudiés en oxydation cyclique à 1100°C sont représentés sur la carte ci-dessous en fonction de leurs épaisseurs équivalentes en platine et aluminium (Figure III-6).

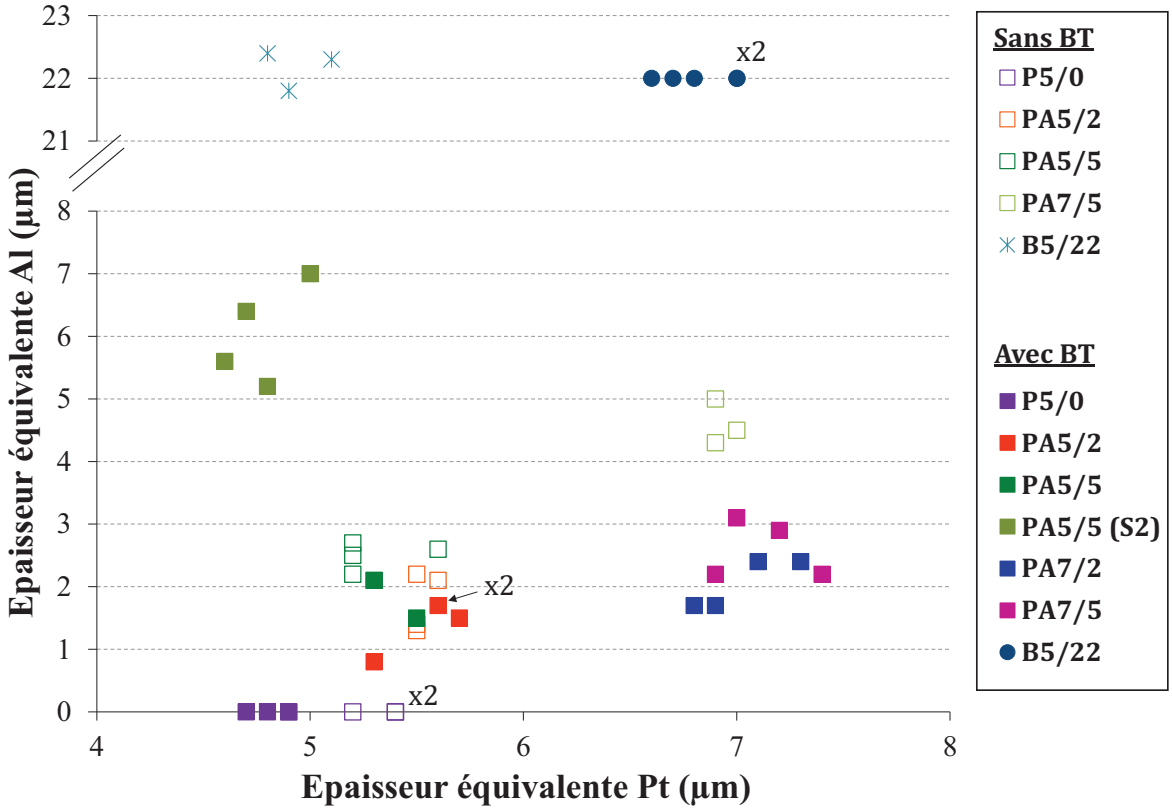


Figure III-6 : Carte Pt-Al de tous les systèmes revêtus avec et sans barrière thermique étudiés en oxydation cyclique à 1100°C

A.2. Cinétiques d'oxydation cyclique des revêtements γ-γ' riches en platine

Des essais d'oxydation cyclique de longue durée à 1100°C sont effectués sur tous les systèmes décrits précédemment (Tableau III-5). Deux échantillons minimum de chaque système sont oxydés. Puis un échantillon de chaque système est retiré après 3000, 5500 ou 10000 cycles afin d'être examiné.

L'évaluation de la variation de masse des systèmes au cours du cyclage thermique à 1100°C sous air du laboratoire se fait à l'aide de pesées régulières des échantillons (tous les 20-50 cycles jusqu'à 750 cycles puis tous les 150-200 cycles). Les variations de masse nettes (NMG), c'est-à-dire sans la masse des écailles, sont tracées en fonction du nombre de cycles à 1100°C. Une variation de masse positive est le signe global d'un enrichissement en oxygène liée à l'oxydation du métal, malgré un écaillage possible de la couche d'oxyde. Le critère de fin de vie de - 20 mg/cm² est donné par Snecma. Notons qu'il correspond à la perte de plus de trois fois la masse d'aluminium ajoutée pour obtenir nos revêtements β-(Ni,Pt)Al de référence, ou à la perte de plus de dix fois celle ajoutée pour obtenir les revêtements γ-γ' Pt+Al. Les courbes obtenues pour les quatre systèmes sont rassemblées sur la Figure III-7. Pour mieux visualiser les différences de comportement, un agrandissement est fait sur les 500 premiers cycles (Figure III-8).

Tous les systèmes contenant une sous-couche γ-γ' Pt+Al présentent un régime transitoire avec une cinétique d'oxydation rapide qui dure de 10 à 20 cycles maximum. Bien que leur écaillage ait commencé avant, ils commencent à perdre de la masse vers 400 cycles mais la perte reste lente et faible. Si l'on se concentre sur les 500 premiers cycles, les systèmes γ-γ' Pt+Al sont les moins performants des quatre systèmes étudiés du fait de leur écaillage plus important. Le superalliage nu et le système revêtu β-(Ni,Pt)Al ont un comportement similaire avec une cinétique d'oxydation parabolique contrôlée par la croissance de l'alumine-α. Parmi tous les systèmes, c'est la sous-couche γ-γ' Pt seul qui présente un régime transitoire plus long et qui semble s'oxyder le plus rapidement.

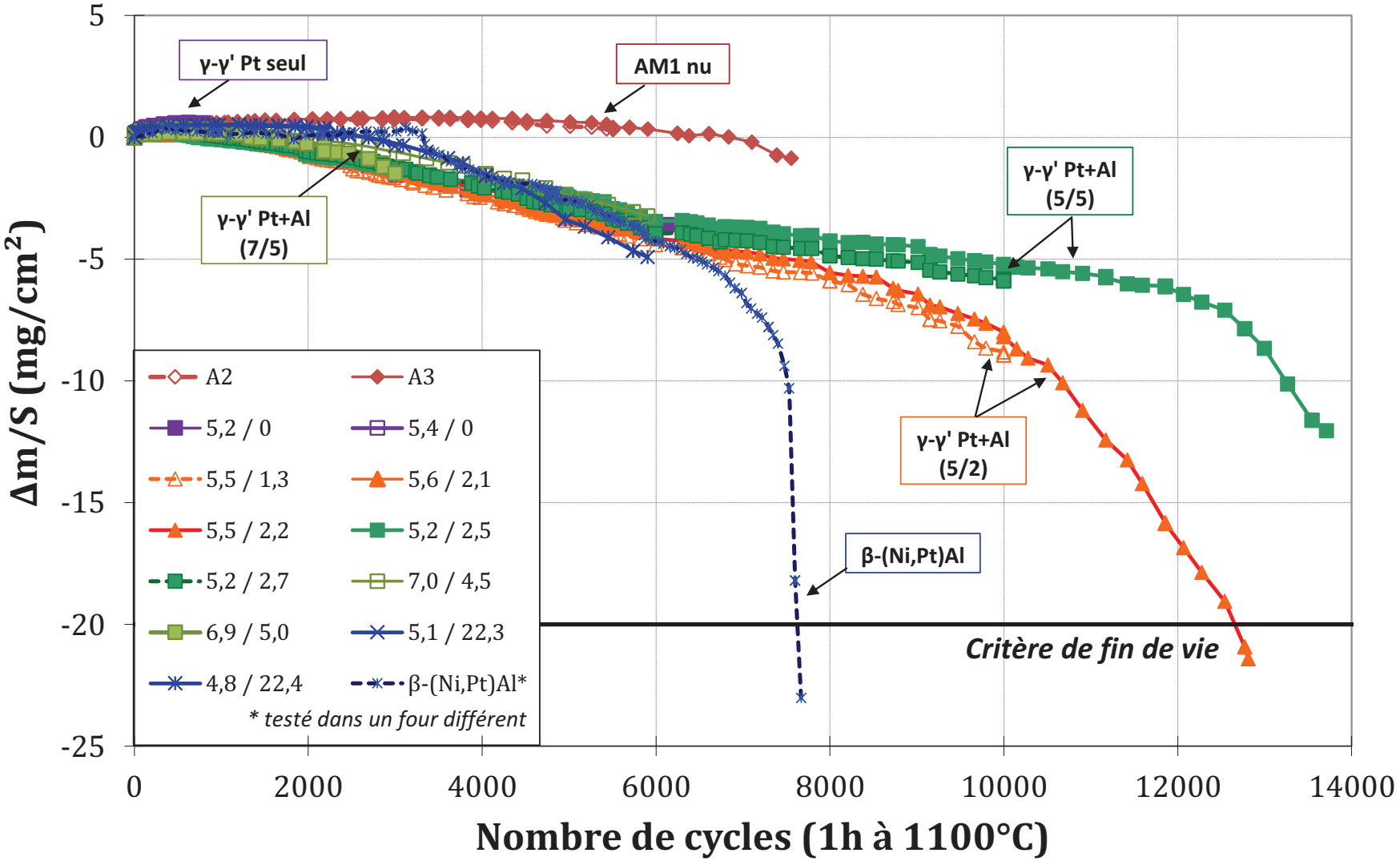


Figure III-7 : Variation de masse de tous les systèmes nus et revêtus au cours du cyclage thermique à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé

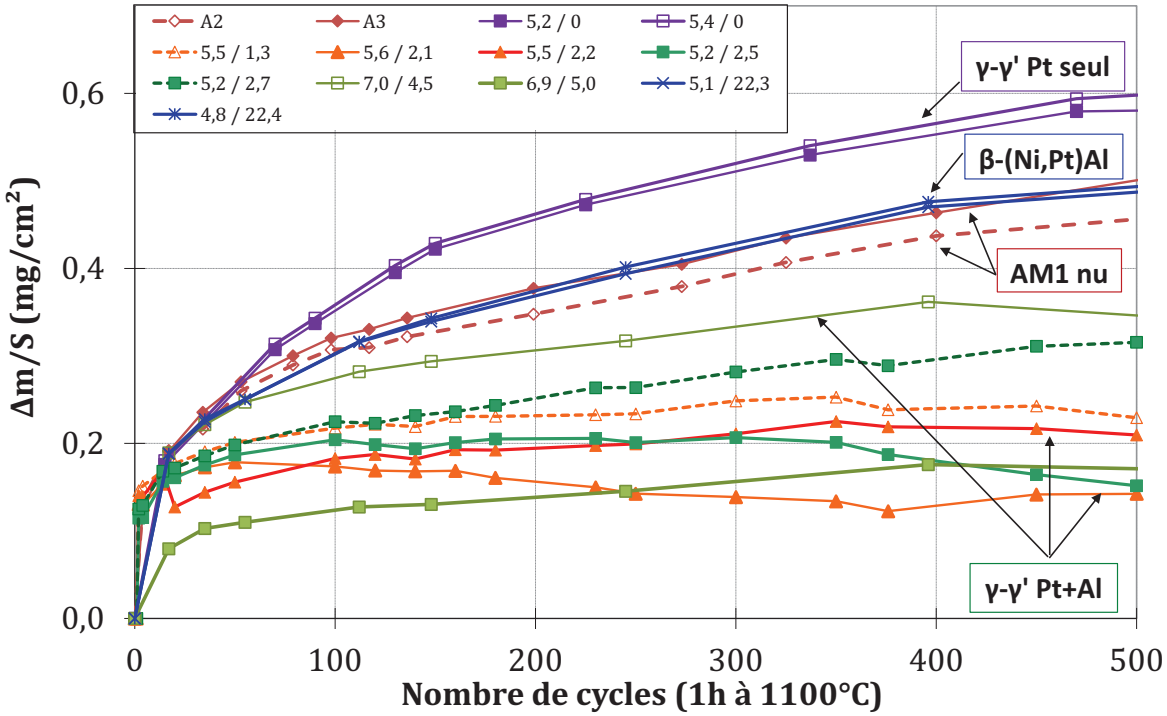
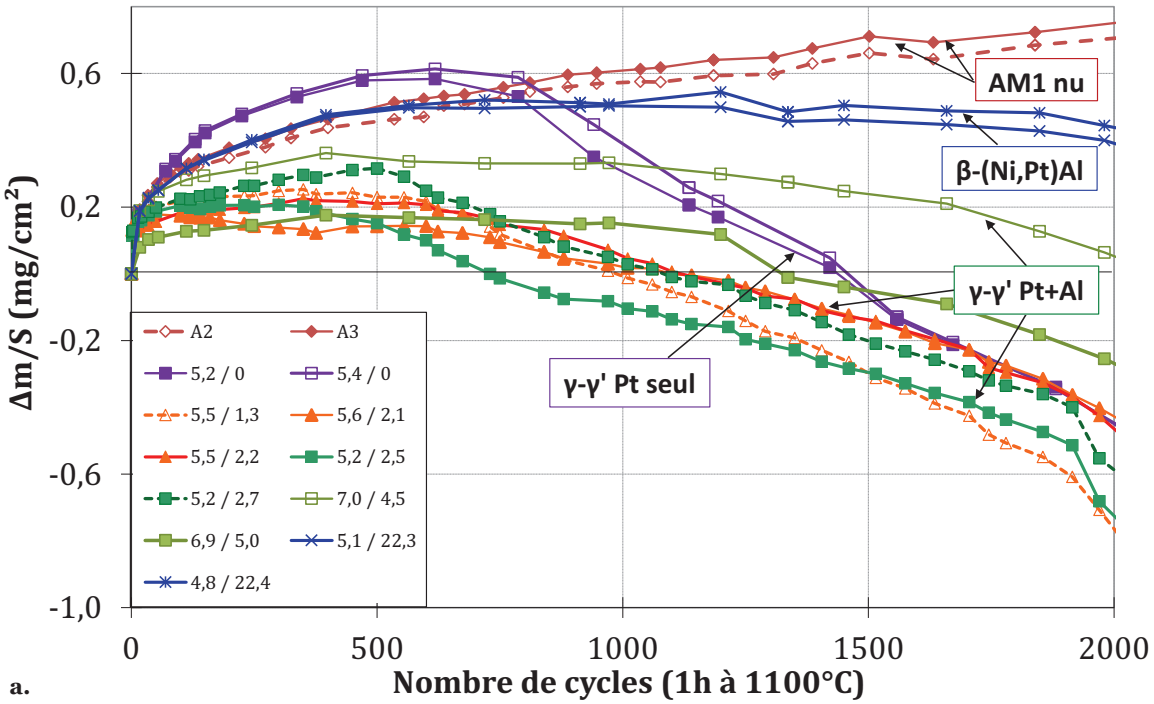


Figure III-8 : Variation de masse de tous les systèmes nus et revêtus jusqu'à 500 cycles à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé

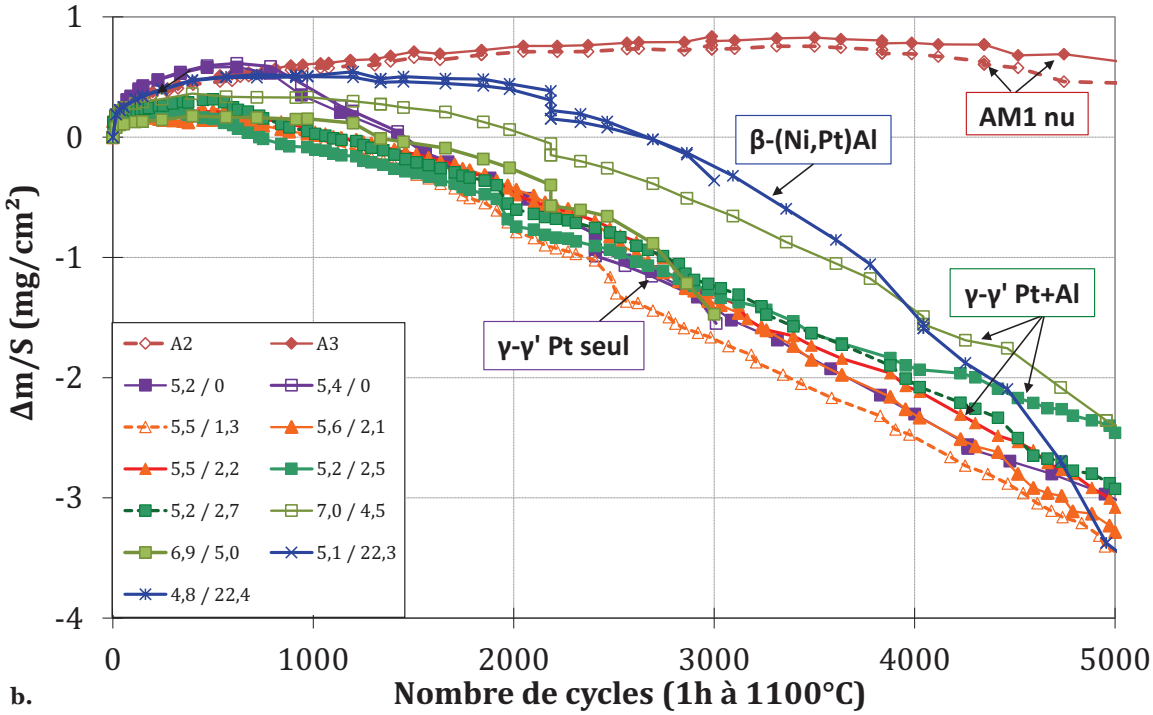
Les courbes de variation de masse obtenues jusqu'à 2000 cycles (Figure III-9.a) et 5000 cycles (Figure III-9.b) montrent que l'AM1 nu se comporte très bien comparé à tous les systèmes AM1 revêtus. Le système β-(Ni,Pt)Al se comporte également mieux que les systèmes γ-γ' Pt+Al jusqu'à 3000 cycles. Leur début de perte de masse s'est initié après 1200 cycles, contre 400 cycles pour les revêtements γ-γ' Pt+Al et 620 cycles pour les revêtements γ-γ' Pt seul. Cependant, une fois initiée, la perte de masse est plus prononcée que celle des revêtements γ-γ' Pt+Al et γ-γ' Pt seul. Le changement abrupt de pente synonyme de changement de cinétique d'oxydation cyclique appelé aussi « breakaway » est clairement visible après 3800 cycles. Il peut être lié à un changement de nature d'oxyde comme montré par Littner *et al.* [7] sur β-(Ni,Pt)Al. La variation de masse passe de 0,5 mg/cm² après 1200 cycles à -3,4 mg/cm² après 5000 cycles. Les revêtements γ-γ' Pt seul ont eux aussi une perte de masse nette légèrement plus rapide que celle des revêtements γ-γ' Pt+Al.

L'échantillon 5,6/2,1 est retiré du cyclage après 5500 cycles pour être examiné. Il semblerait que cette durée corresponde à un changement de cinétique puisque, quelques cycles plus tard, vers 6000 cycles, deux comportements se distinguent entre les sous-couches γ-γ' Pt+Al. En effet, les systèmes 5/2 ont une perte de masse légèrement plus marquée que les systèmes 5/5. Après 10000 cycles, aucun phénomène d'écaillage catastrophique et de « breakaway » n'est détecté. Le critère de fin de vie étant de -20 mg/cm², à 10000 cycles, les échantillons sont encore loin de cette valeur (Figure III-7). Une variation de masse de -5,9 mg/cm² et -8,7 mg/cm² est trouvée, respectivement pour les systèmes 5,2/2,7 et 5,5/1,3. L'écaillage catastrophique du système 5,5/2,2 apparait quelques cycles plus tard, vers 10500 cycles. Ce même système atteint le critère de fin de vie après 12656 cycles.

Au regard de la courbe de variation de masse d'un système AM1/β-(Ni,Pt)Al testé dans un autre four mais avec exactement le même cycle thermique, les revêtements γ-γ' Pt+Al sont plus performants que les β-(Ni,Pt)Al avec un écaillage catastrophique se produisant plus tard et de manière moins prononcée en fin de vie (Figure III-7). Un gain de durée de vie d'environ 65% est apporté par le revêtement γ-γ' Pt+Al (échantillon 5,5/2,2) comparé au système de référence. Par contre, ils montrent des pertes de masse plus tôt, ce qui pourrait être problématique pour un système barrière thermique complet.



a.



b.

Figure III-9 : Variation de masse des systèmes nus et revêtus jusqu'à a. 2000 cycles et b. 5000 cycles à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé

A.3. Quantification des cinétiques d'oxydation cyclique à l'aide du modèle p-k_p

Le modèle p-k_p est utilisé pour ajuster les courbes expérimentales de variation de masse après les essais d'oxydation cyclique (cf. chapitre I, partie F.1.2). Il se base sur une analyse statistique pour quantifier les cinétiques d'oxydation cyclique à l'aide de deux paramètres : la probabilité d'écaillage p et la constante de vitesse parabolique k_p.

Grâce à un logiciel de type tableur, le modèle p-k_p est utilisé de manière itérative pour ajuster les courbes expérimentales de variation de masse au cours du temps. Un couple de valeurs p-k_p est déterminé pour chaque système après un certain nombre de cycles. Toutefois, pour des durées longues (supérieures à 5000 cycles), un unique couple de valeurs p-k_p ne suffit pas pour décrire la cinétique. Des déviations apparaissent entre la courbe expérimentale et la courbe simulée. Il est alors possible d'utiliser deux à trois couples de valeurs successifs pour décrire les cinétiques après 5000 et 10000 cycles. La Figure III-10 illustre l'ajustement de la cinétique d'oxydation cyclique de l'échantillon 5,5/1,3 après 10000 cycles à 1100°C. Compte tenu du changement de cinétique observé après 7350 cycles, un second couple de valeur p-k_p est nécessaire pour ajuster l'ensemble de la courbe.

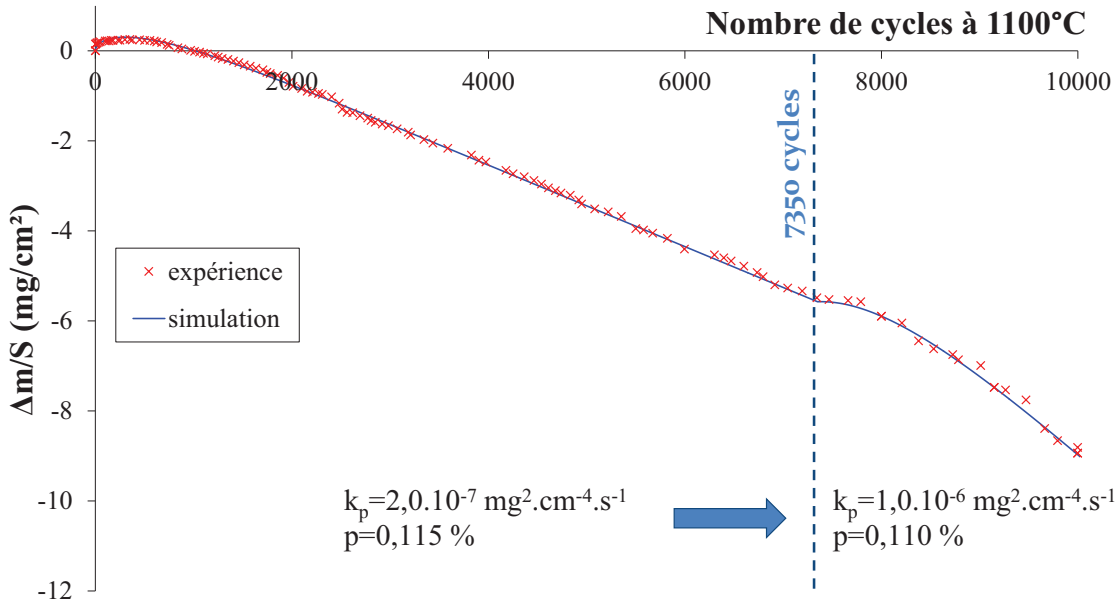


Figure III-10 : Exemple d'ajustement par le modèle « p-k_p » de la courbe de variation de masse en fonction du nombre de cycles de l'échantillon 5,5/1,3 après 10000 cycles à 1100°C. Deux couples de valeurs p-k_p sont utilisés

Pour un nombre de cycles donné, les couples de valeurs p-k_p sont rassemblés sur des cartes de performance. Il s'agit de représenter en échelle logarithmique la probabilité d'écaillage p en fonction de la constante de vitesse parabolique k_p. Les lignes d'isoconsommation en aluminium sont également reportées en pointillés bleus. Elles permettent une lecture et une comparaison rapide des performances des systèmes, pour un même nombre de cycles. En effet, un échantillon qui, d'après son couple de valeur p-k_p, serait positionné sur la ligne d'isoconsommation égale à 0,5 mg/cm² est deux fois plus performant qu'un échantillon positionné sur la ligne d'isoconsommation égale à 1 mg/cm². Lorsque plusieurs couples de

valeurs p-k_p sont utilisés pour ajuster la courbe, le nombre de cycles correspondant au changement de cinétique est précisé sur la carte de performance et une flèche indique dans quel sens lire les données.

Une carte de performance p-k_p est tracée après 1000 cycles à 1100°C (Figure III-11). Elle permet de confirmer le très bon comportement de l'AM1 en raison de ses faibles valeurs de k_p ($9{,}5.10^{-8}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) et de p (0,02%). Bien qu'ils aient une constante de vitesse parabolique légèrement supérieure à celle de l'AM1 nu, les systèmes revêtus β-(Ni,Pt)Al montrent de bonnes performances jusqu'à 1000 cycles. Ils sont, pour ce nombre de cycles, plus performants que les revêtements γ-γ' Pt+Al qui ont une probabilité d'écaillage supérieure (p_{moyen} = 0,10%). Cette valeur reste néanmoins très faible. La carte de performance met aussi en avant l'oxydation plus rapide des revêtements γ-γ' Pt seul par rapport à tous les autres systèmes étudiés ($k_p \simeq 4{,}2.10^{-7}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$). D'après les courbes d'isoconsommation en aluminium, après 1000 cycles, les revêtements γ-γ' Pt seul sont deux à trois fois moins performants que le superalliage AM1 nu.

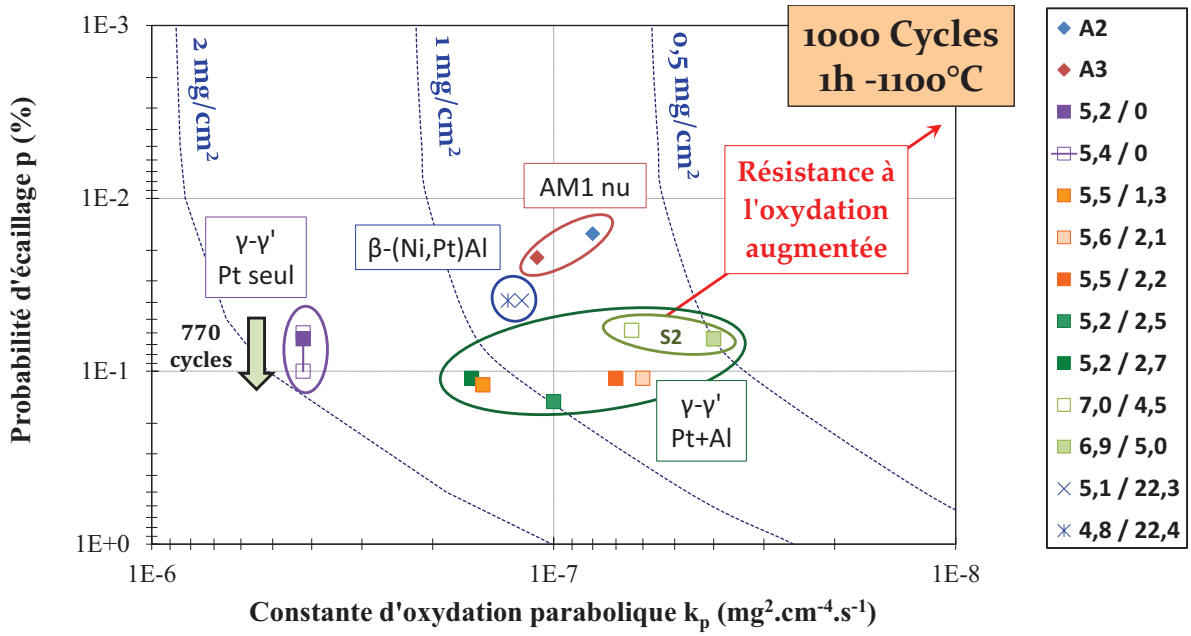


Figure III-11 : Carte de performance « p-k_p » de tous les systèmes étudiés après 1000 cycles à 1100°C (S2 = 2ème série de revêtements γ-γ' Pt+Al)

L'épaisseur de la couche d'oxyde peut également être déterminée à partir du modèle p-k_p. Les données p, k_p et e_{oxyde} issues du modèle sont reportées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Couples de valeurs p-k_p de chaque système et épaisseur d'oxyde estimée à partir du modèle après 1000 cycles à 1100°C (S1 = 1ère série, S2 = 2ème série)

Système	Echantillon		p (%)	k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	e_{oxyde} calculée (µm)
AM1 nu	A2		0,016	$8,0.10^{-8}$	2,7
	A3		0,022	$1,1.10^{-7}$	3,2
γ-γ' Pt seul	5,2 / 0		0,065	$4,2.10^{-7}$	5,4
	5,4 / 0	[0 ; 770]	0,060	$4,2.10^{-7}$	5,4
		[770 ; 1000]	0,100	$4,2.10^{-7}$	
γ-γ' Pt+Al (S1)	5,2 / 2,7		0,110	$1,6.10^{-7}$	3,0
	5,2 / 2,5		0,150	$1,0.10^{-7}$	2,1
	5,5 / 2,2		0,110	$7,0.10^{-8}$	2,0
	5,5 / 1,3		0,120	$1,5.10^{-7}$	2,8
	5,6 / 2,1		0,110	$6,0.10^{-8}$	1,8
γ-γ' Pt+Al (S2)	7,0 / 4,5		0,058	$6,4.10^{-8}$	2,2
	6,9 / 5,0		0,065	$4,0.10^{-8}$	1,7
β-(Ni,Pt)Al	5,1 / 22,3		0,039	$1,2.10^{-7}$	3,1
	4,8 / 22,4		0,039	$1,3.10^{-7}$	3,3

Après 1000 cycles, les performances en oxydation cyclique des systèmes étudiés sont comparées à celles disponibles dans la littérature (Figure III-12). Le modèle p-k_p est appliqué aux courbes de variation de masse d'alliages modèles Ni-Al avec ou sans platine et/ou élément réactif après 1000 cycles d'une heure à 1100°C [4, 8]. Ces alliages, de compositions diverses, ont été élaborés à l'Oak Ridge National Laboratory (ORNL) par fusion à l'arc. Un marqueur carré correspond à un alliage de type γ-γ', un marqueur rond correspond à un alliage de type β-NiAl avec ou sans platine et hafnium.

Tous les systèmes représentés sur cette carte de performance sont alumino-formeurs. Après 1000 cycles, les systèmes AM1/γ-γ' riches en platine testés au laboratoire ont des constantes de vitesse paraboliques faibles mais des probabilités d'écaillage plus élevées comparées aux alliages modèles. L'AM1 étant dopé en hafnium, les k_p issus de nos essais expérimentaux correspondent à ceux des alliages modèles contenant ce même élément réactif. En revanche, la plus grande probabilité d'écaillage pour nos systèmes est difficile à expliquer par les teneurs en platine et hafnium qui sont similaires entre tous les systèmes. Les alliages de l'ORNL sont des massifs dans lesquels il est plus facile de contrôler la teneur en soufre que dans un revêtement. Bien que présent en faible quantité, le soufre ségrége à l'interface métal/oxyde et diminue l'adhérence de la couche d'oxyde [9, 10]. Les alliages modèles de l'ORNL ne sont pas non plus sujets à la remontée en surface d'éléments « néfastes » du superalliage. On pense notamment au titane qui conduit à la formation d'oxyde non protecteur de type $TiTaO_4$ et favorise ainsi l'écaillage [11].

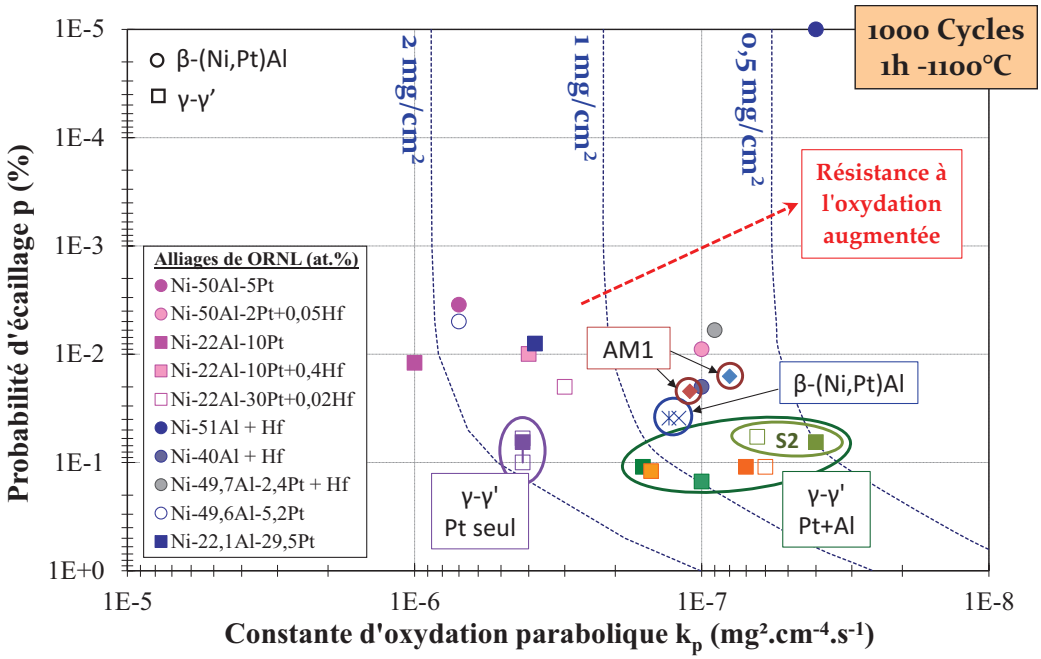


Figure III-12 : Comparaison des performances en oxydation cyclique après 1000 cycles à 1100°C entre les systèmes étudiés au laboratoire et les alliages modèles de type Ni-Al avec ou sans platine et hafnium [4, 8]

Après 3000 cycles à 1100°C, les valeurs des couples p-k_p des systèmes sont proches de celles après 1000 cycles pour les systèmes γ-γ' Pt seul et pour la plupart des systèmes γ-γ' Pt+Al (S1) (Figure III-13). Cela signifie que le régime d'oxydation cyclique de ces systèmes est stationnaire jusqu'à 3000 cycles. L'AM1 nu montre toujours des performances supérieures par rapport à tous les systèmes revêtus. Par contre, pour les systèmes β-(Ni,Pt)Al et γ-γ' Pt+Al (S2), deux à trois couples de valeurs p-k_p sont nécessaires pour modéliser la cinétique. Une déviation apparait aux environs de 2200 cycles pour les échantillons β-(Ni,Pt)Al et 7,0/4,5. Deux changements de cinétique sont constatés pour l'échantillon 6,9/5,0 après 1200 et 2185 cycles.

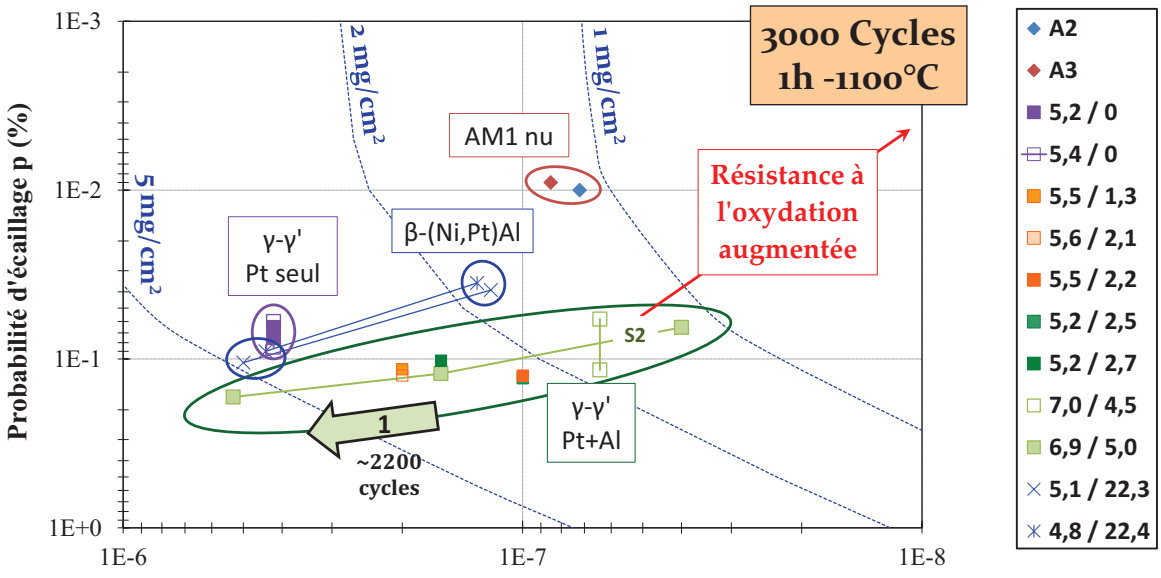


Figure III-13 : Carte de performance « p-k_p » de tous les systèmes étudiés après 3000 cycles à 1100°C

Après 10000 cycles à 1100°C, deux à trois couples de valeurs p-k_p sont utilisés pour les systèmes revêtus γ-γ' Pt+Al (S1), (Figure III-14). Les changements de pente sur la courbe de variation de masse apparaissent à 5400 et 6300 cycles. Les valeurs théoriques de p, k_p et e_{oxyde} pour chaque intervalle de temps sont reportées dans le Tableau III-7. De manière générale, après 5400 cycles, le k_p reste constant mais la proportion d'écaillage p augmente de 15 à 57 % en fonction des systèmes, tout en restant très faible. Cette tendance générale n'est cependant pas suivie par le système 5,5/1,3 qui, après 5400 cycles, voit son k_p augmenter d'un ordre de grandeur et sa probabilité d'écaillage p rester constante. Après 6300 cycles, un second changement de cinétique est visible pour le système 5,5/2,2. Dans ce cas, le k_p augmente presque d'un ordre de grandeur et la probabilité d'écaillage diminue de 50 %.

Compte tenu des courbes expérimentales de variation de masse, deux comportements semblent se distinguer après 6000 cycles. Cette observation est en accord avec les consommations en aluminium déduites du modèle p-k_p. Après 10000 cycles, les systèmes 5,5/2,2 et 5,5/1,3 ont des consommations en aluminium proches du critère de fin de vie défini par l'industriel, soit -20mg/cm². L'échantillon 5,5/1,3 est retiré du cyclage à 10000 cycles pour être caractérisé. Quant au système 5,5/2,2, sa fin de vie est atteinte quelques temps après, à 12656 cycles. Les systèmes 5,2/2,7 et 5,2/2,5, légèrement plus riches en aluminium, donnent des pertes d'aluminium de l'ordre de -7 mg/cm². D'après les lignes d'isoconsommation en aluminium, ils sont deux à trois fois plus performants que les systèmes 5,5/2,2 et 5,5/1,3. L'échantillon 5,2/2,7 est également retiré du cyclage à 10000 cycles pour être caractérisé. Le système 5,2/2,5 est encore en cours de cyclage lors de la rédaction de ce document.

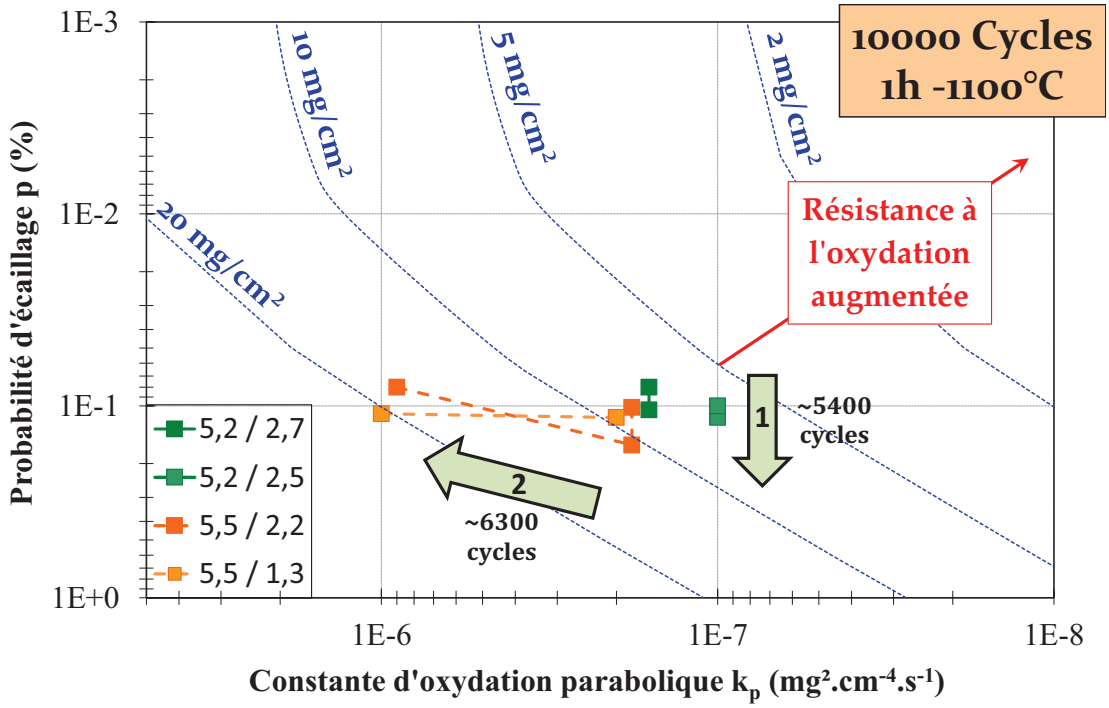


Figure III-14 : Carte de performance « p-k_p » des revêtements γ-γ' Pt+Al après 10000 cycles à 1100°C

Tableau III-7 : Couples de valeurs p-k_p de chaque système et épaisseur d'oxyde estimée à partir du modèle après 10000 cycles à 1100°C

Echantillon	Nombre de cycles	p (%)	k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	e_{oxyde} calculée (µm)
5,2 / 2,7	[0 ; 5400]	0,080	$1,6.10^{-7}$	3,6
	[5400 ; 10000]	0,105	$1,6.10^{-7}$	
5,2 / 2,5	[0 ; 5400]	0,100	$1,0.10^{-7}$	2,7
	[5400 ; 10000]	0,115	$1,0.10^{-7}$	
5,5 / 2,2	[0 ; 5400]	0,102	$1,8.10^{-7}$	8,3
	[5400 ; 6300]	0,160	$1,8.10^{-7}$	
	[6300 ; 10000]	0,080	$9,0.10^{-7}$	
5,5 / 1,3	[0 ; 5400]	0,115	$2,0.10^{-7}$	8,2
	[5400 ; 10000]	0,110	$1,0.10^{-6}$	

A.4. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

Pour connaitre précisément la nature et la morphologie de la couche d'oxyde formée au cours du cyclage thermique à 1100°C, des analyses par diffraction des rayons X et des observations au microscope électronique à balayage sont réalisées. Des analyses par spectroscopie Raman et de fluorescence sont faites pour identifier les oxydes présents, principalement sur l'état de référence lorsque les couches sont nanométriques et difficilement détectables en diffraction.

La diffraction des rayons X en incidente rasante (angle d'incidence 8°) est réalisée sur les échantillons cylindriques à partir d'un porte-objet spécialement élaboré pour ces analyses. Cela limite la zone d'analyse à 4 mm de long x 3 mm de large, pour éviter la courbure du cylindre. La nature de la couche d'oxyde est déterminée pour chaque système après différents nombres de cycles à 1100°C. Un exemple de diagramme de diffraction du système γ-γ' Pt seul (échantillon P3 - 5,4/0) après 3000 cycles est présenté sur la Figure III-15. Pour comparer les systèmes entre eux, les proportions d'oxydes sont calculées de manière approximative à l'aide du logiciel Carine Crystallography qui prend en compte les densités électroniques de chaque phase.

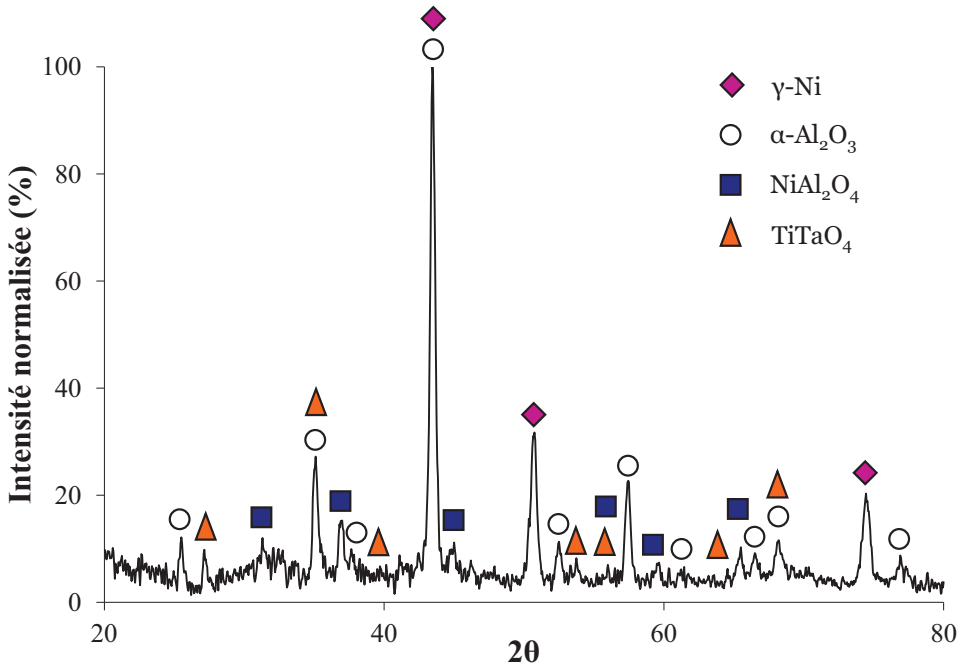


Figure III-15 : Diagramme de diffraction d'un système γ-γ' Pt seul après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 5,4/0)

La **Figure III-16** présente les proportions d'oxydes approximatives des systèmes γ-γ' Pt seul (P5,4/0), γ-γ' Pt+Al (PA6,9/5,0) et β-(Ni,Pt)Al (B5,1/22,3) après 3000 cycles à 1100°C. Pour tous les systèmes, la couche d'oxyde est composée d'environ 90% d'alumine-α. Pour les systèmes γ-γ' Pt seul et β-(Ni,Pt)Al, les 10 autres pourcents correspondent à des oxydes de type spinelle $NiAl_2O_4$ et rutile $TiTaO_4$. Aucun signe de $TiTaO_4$ n'est détecté en diffraction pour le système γ-γ' Pt+Al. Cela suppose une absence totale de cet oxyde sur la zone analysée ou une quantité minime impossible à déceler par cette technique.

L'évolution des proportions d'oxydes au cours du temps est suivie pour l'échantillon PA5,2/2,7 du système γ-γ' Pt+Al (Figure III-17). Le spinelle $NiAl_2O_4$ est détecté très tôt par DRX, après seulement un cycle à 1100°C. La spectroscopie Raman confirme la présence de cet oxyde, en plus de l'alumine-α. Après 3260 cycles, 84% de la couche d'oxyde sont composés d'alumine-α et 16% sont composés de spinelle $NiAl_2O_4$ et rutile $TiTaO_4$. Après 5000, 8000 et 10000 cycles, d'après l'analyse DRX, la nature et les proportions d'oxydes n'évoluent presque pas.

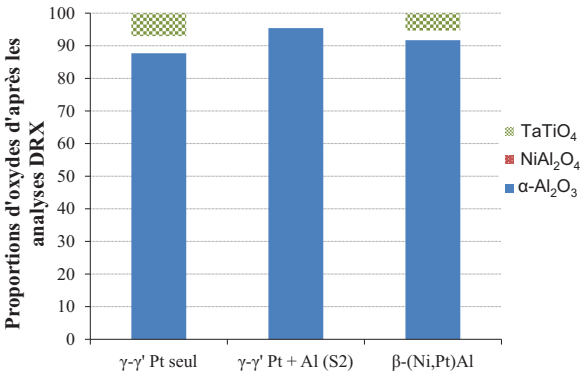


Figure III-16 : Proportions d'oxydes des systèmes γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al après 3000 cycles à 1100°C

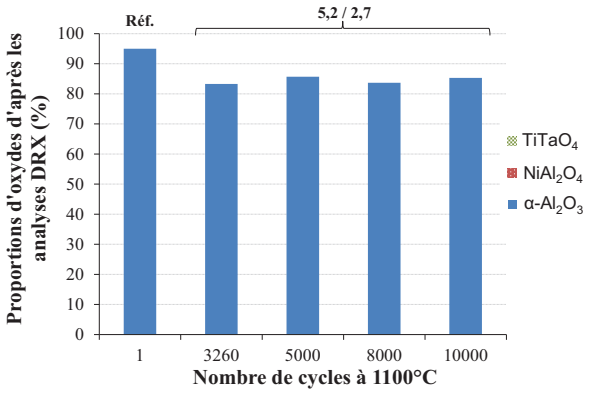


Figure III-17 : Evolution au cours du temps de la couche d'oxyde sur un système γ-γ' Pt+Al (5,2 / 2,7)

Après oxydation cyclique de 3000 cycles à 1100°C, des zones écaillées sont visibles sur tous les systèmes (Figure III-18). Par ailleurs, le système γ-γ' Pt seul montre un écaillage plus important que les deux autres systèmes et des fissures à l'interface TGO/sous-couche. L'écaillage peut être causé par les contraintes d'origine thermique lors du refroidissement. La fissuration de la couche d'oxyde peut aussi être due à la croissance de l'oxyde de type rutile $TiTaO_4$. Mais, ce même type de fissures est retrouvé pour le système γ-γ' Pt+Al qui ne manifeste aucun signe de $TiTaO_4$ sur la zone analysée en diffraction. Ceci est cohérent avec les observations de Vialas sur les systèmes RT22/IN792 et RT22/CMSX-4 [12] qui montrent qu'après oxydation prolongée, la majorité de l'écaillage est liée à la présence de profondes cavités à l'interface métal/oxyde et non à la présence de $TiTaO_4$ pourtant observé sur les deux systèmes.

Après 3000 cycles, la couche d'oxyde du système β-(Ni,Pt)Al est principalement composée d'alumine-α. Des oxydes de type $NiAl_2O_4$ et $TiTaO_4$ sont détectés en surface de l'alumine en faible quantité. Peu de fissures sont observées à l'interface TGO/sous-couche. Par contre, la couche d'oxyde est plus ondulée et son épaisseur variable. Le phénomène de rumpling est connu pour être généralement responsable de la fin de vie des systèmes β-(Ni,Pt)Al [13-15]. La plus forte ondulation de surface de ce système par rapport aux deux autres devrait conduire à une plus grande proportion d'écaillage au cours du temps. Cette hypothèse est en partie vérifiée par le modèle p-k_p qui montre que la probabilité d'écaillage des systèmes β-(Ni,Pt)Al après 3000 cycles est comprise entre celles des systèmes γ-γ' Pt seul et γ-γ' Pt+Al. Par contre, le modèle met bien en évidence l'augmentation de l'écaillage du système β-(Ni,Pt)Al entre 1000 et 3000 cycles puisque la probabilité d'écaillage est multipliée par un facteur 2,6 entre ces deux temps.

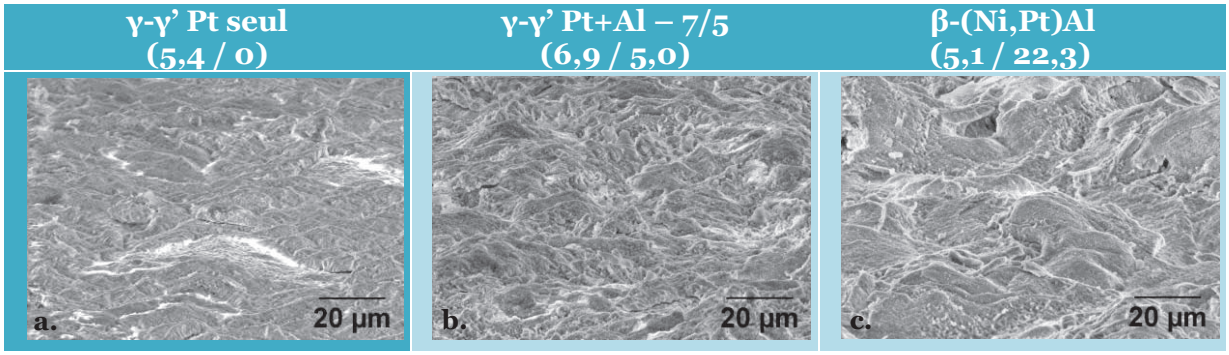


Figure III-18 : Images MEB de la surface inclinée de la couche d'oxyde après 3000 cycles à 1100°C des systèmes a. γ-γ' Pt seul, b. γ-γ' Pt+Al (7/5), c. β-(Ni,Pt)Al (mode SE)

Les échantillons A2 (AM1) et PA5,6/2,1 d'une part puis PA5,2/2,7 et PA5,5/1,3 d'autre part sont respectivement retirés du cyclage thermique après 5500 et 10000 cycles. La Figure III-19 présente les couches d'oxydes formées après 5500 cycles à 1100°C sur ces systèmes. L'échantillon PA5,6/2,1 semble présenter des zones écaillées plus nombreuses et plus larges, ce qui est cohérent avec les pertes de masse enregistrées. Les mêmes oxydes sont mis en évidence par diffraction des rayons X : alumine-α, $NiAl_2O_4$ et $TiTaO_4$. Globalement, la couche d'oxyde formée sur l'AM1 non revêtu est homogène. Mais contrairement aux revêtements γ-γ', des stries sont visibles à l'œil nu sur cet échantillon. Elles sont liées à l'état de surface initial du système, puisqu'un échantillon d'AM1 nu poli P1200 avant cyclage ne manifeste pas ce type d'écaillage (alors qu'il présente une courbe de variation de masse identique à celles des échantillons bruts d'élaboration). Les analyses de diffraction révèlent la présence

d'alumine-α, de spinelle $NiAl_2O_4$ et de rutile $TiTaO_4$ sur l'AM1 nu dès 18 cycles et ce jusqu'à 5500 cycles à 1100°C. Les proportions relatives de chaque oxyde montrent que seul 6% de la couche d'oxyde n'est pas de l'alumine-α après 5500 cycles. Aucun pic correspondant à l'oxyde de nickel NiO n'est identifié.

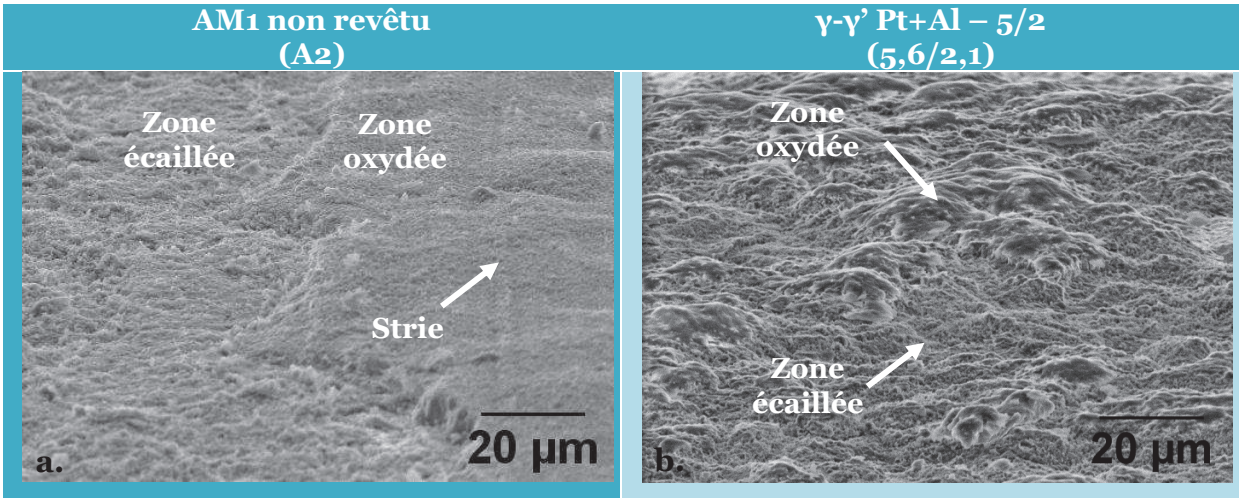


Figure III-19 : Images MEB de la surface inclinée de la couche d'oxyde après 5500 cycles à 1100°C des systèmes a. AM1 non revêtu, b. γ-γ' Pt+Al (PA5,6/2,1) (mode SE)

L'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde est estimée à partir d'une dizaine de mesures effectuées sur trois zones distinctes de chaque échantillon. Après 5500 cycles, l'oxyde du système 5,6/2,1 possède une épaisseur de 4,7 ± 1,3 µm tandis qu'après 10000 cycles, l'épaisseur de la couche d'oxyde du système 5,2/2,7 est estimée à 6,4 ± 1,2 µm. D'après les courbes de variation de masse entre 5500 et 10000 cycles, l'état stationnaire est atteint (pente de la variation de masse en fonction du temps constante), ce qui correspond à une épaisseur moyenne d'oxyde constante d'après les modèles de cinétique d'oxydation cyclique (cf. chapitre I.F.1.2). L'écart d'épaisseur mesuré expérimentalement entre les deux temps d'exposition peut être attribué à la différence de teneur initiale en aluminium entre les deux systèmes (2,1 µm contre 2,7 µm).

La comparaison est ensuite faite avec les épaisseurs estimées à partir du modèle p-k_p (Figure III-20). Un bon accord est trouvé après 5500 cycles. En revanche, pour des durées longues, après 10000 cycles, l'épaisseur estimée est presque deux fois plus faible que celle mesurée expérimentalement. La présence d'autres oxydes de type spinelle peut générer une différence d'épaisseur. Mais, cela semble peu probable puisque d'après les analyses DRX, la couche d'oxyde n'est composée au maximum que de 10% de spinelle ou rutile. Par contre, cette différence d'épaisseur pourrait s'expliquer par le modèle qui considère que, lorsque l'état stationnaire est atteint, la couche d'oxyde croit mais son épaisseur moyenne reste constante à cause de l'écaillage. Il se pourrait éventuellement que deux couples différents de valeurs p et k_p soient obtenus sur la deuxième partie de la courbe de variation de masse, modifiant alors le résultat de l'épaisseur estimée. Il serait intéressant par la suite de vérifier cette hypothèse afin d'affiner ce type de modélisation.

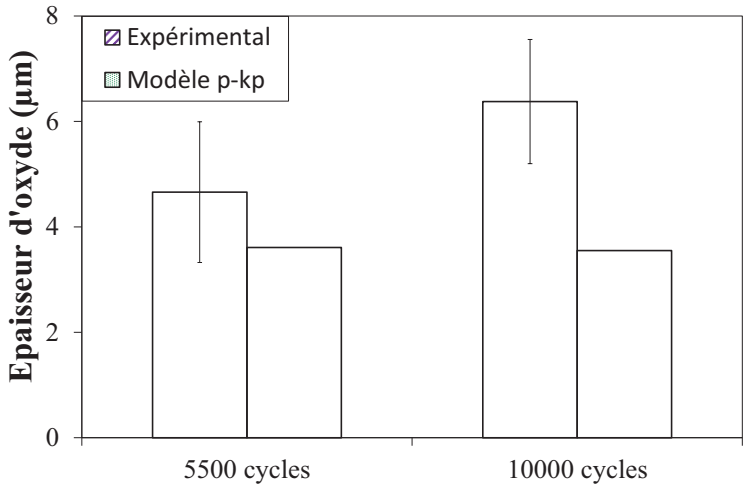


Figure III-20 : Valeurs expérimentales et estimées à partir du modèle p-k_p de l'épaisseur de la couche d'oxyde d'un système γ-γ' Pt+Al après 3000 cycles (échantillon 6,9/5,0), 5500 cycles (échantillon 5,6/2,1) et 10000 cycles (échantillon 5,2/2,7) à 1100°C

A.5. Evolution chimique et microstructurale du revêtement

Du fait à la fois de l'interdiffusion et de l'oxydation, la microstructure et la composition chimique du revêtement évolue au cours du temps. Ces modifications sont suivies par microscopie électronique à balayage et par analyse chimique élémentaire.

Les microstructures des systèmes γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al (série 2) et β-(Ni,Pt)Al sont comparées après 3000 cycles à 1100°C (Figure III-21). Pour rappel, les microstructures de référence ont été décrites dans la partie A.1 de ce chapitre. Puisque les échantillons présentent à l'état de référence de nombreux pores à l'interface revêtement/superalliage, deux micrographies MEB sont reportées pour chaque système : une zone ne contenant pas de pores et une zone contenant des pores. Sur les coupes analysées, le système γ-γ' Pt seul possède plus de ¾ de zones avec pores, le système γ-γ' Pt+Al environ ½, alors que le système β-(Ni,Pt)Al ne montre que quelques pores isolés. Les épaisseurs indiquées dans cette partie A.5 correspondent à une moyenne de trois séries de 10 mesures réalisées sur trois zones sans pore et trois zones avec pores de l'échantillon. Les concentrations issues de l'analyse EDS dans cette même partie sont aussi une moyenne de trois zones rectangulaires de 470 µm de long et 30 µm de large.

A.5.1. <u>Après 3000 cycles</u>

- <u>Système γ-γ' Pt seul :</u>

Après 3000 cycles à 1100°C, le revêtement est toujours composé des phases γ et γ'. L'épaisseur totale du revêtement comprenant la zone d'interdiffusion est estimée à 97,5 ± 18,6 µm. La zone externe de la zone sans pore est composée d'une phase γ-Ni d'épaisseur 14,8 ± 3,0 µm. Une partie de cette zone a été consommée par l'oxydation et l'interdiffusion puisque les particules de sablage positionnées initialement à une profondeur de 6 µm, se situent maintenant en extrême surface du revêtement. Initialement, la zone externe du revêtement était monophasée γ-Ni. Entre 1 et 3000 cycles, cette zone a dû se transformer en γ'-Ni_3Al du fait de la diffusion vers la surface de l'aluminium (cf. chapitre IV). Puis, par oxydation, l'aluminium disponible sous la surface est consommé pour former la couche

d'Al_2O_3. La phase γ' se transforme alors en phase γ à cause de l'appauvrissement en aluminium. Cela suggère que l'effet du platine sur la remontée de l'aluminium permet de stabiliser la phase γ' en surface en moins de 3000h à 1100°C. Cependant, la couche γ contenant 7-10 at.% d'aluminium et 2-4 at.% de platine (Tableau III-8) est encore un bon alumino-formeur. Cela est montré par l'analyse DRX (**Figure III-16**). La zone interne du revêtement, appelée aussi zone d'interdiffusion, est quant à elle biphasée γ-γ'. Elle s'est épaissie du côté du superalliage et a une épaisseur de 82,7 ± 17,3 µm. Cette zone commence à être épaisse pour des parois minces d'aubes (~1 mm d'épaisseur) et pourrait commencer à affecter le comportement mécanique de la pièce.

Des différences de composition chimique sont à noter dans chaque zone du revêtement (Tableau III-8). La concentration en aluminium et platine a diminué entre 1 et 3000 cycles. La concentration en aluminium dans la zone interne du revêtement est passée de 15 à 9,8 at.%. Celle de platine a plus largement diminué en passant de presque 20 at.% après 1 cycle à 2,7 at.% après 3000 cycles. Une teneur de 7,3 at.% d'aluminium sous la surface est encore disponible dans la zone monophasée γ. Cette concentration est suffisante pour apporter une protection et permettre la formation d'alumine-α. Au sein de cette même couche, un enrichissement en chrome et cobalt est observé. Ces éléments diffusent du substrat vers le revêtement, déstabilisant la phase γ'-Ni_3Al au profit de la phase γ-Ni [16].

Tableau III-8 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt seul après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 5,4/0)

(at.%)		Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf
Zone sans pore	γ	61,9	7,3	1,9	13,6	8,3	1,1	1,8	2,1	2,0	0,0
	γ-γ'	63,4	9,8	2,7	9,8	6,9	1,7	2,6	1,4	1,5	0,3
Zone avec pores	γ	60,6	6,6	2,9	14,7	8,3	1,1	1,8	1,9	2,1	0,2
	γ-γ'	61,2	9,6	3,6	10,8	6,9	1,6	2,7	1,7	1,7	0,2

Des différences entre la zone sans pores et la zone avec pores apparaissent en termes d'épaisseur et de concentration. L'épaisseur globale du revêtement est plus faible dans la zone avec pores. Elle atteint 74,1 ± 11,8 µm. Cette différence provient en grande partie de l'épaisseur de la zone γ-γ' qui n'est que de 57,1 ± 11,4 µm tandis que la zone externe γ a une épaisseur similaire à celle de la zone sans pore. La présence des pores limite le départ du platine de la zone externe et l'arrivée du nickel de cette même zone. Par contre, il est surprenant de constater qu'il y a légèrement plus de chrome dans la zone externe en présence de pores. Le chrome ne se comporte donc pas comme le nickel. Cela pourrait être dû au fait que le platine favorise la remontée du chrome vers les zones les plus riches en platine (cf. chapitre IV). Le même phénomène est attendu pour l'aluminium mais il est consommé par l'oxydation.

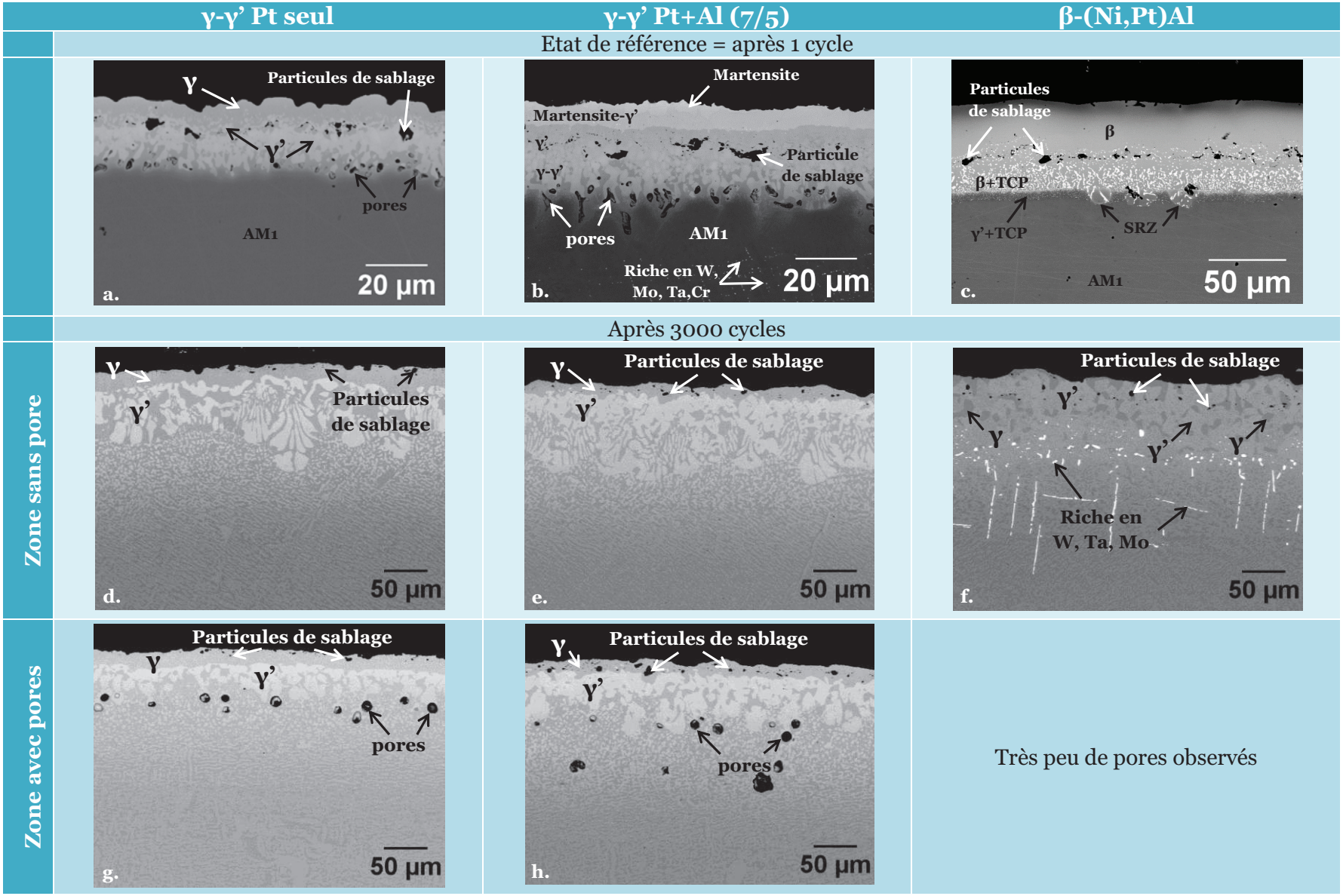


Figure III-21 : Images MEB des systèmes γ-γ' Pt seul, échantillon 5,4/0 (a, d, g), γ-γ' Pt+Al 7/5, échantillon 6,9/5,0 (b, e, h) et β-(Ni,Pt)Al, échantillon 5,1/22,3 (c, f) après 3000 cycles de 1h à 1100°C (mode BSE)

- Système γ-γ' Pt + Al (série 2) :

Après 3000 cycles à 1100°C, le revêtement γ-γ' Pt+Al présente une microstructure similaire à celle du revêtement γ-γ' Pt seul. L'épaisseur de γ est légèrement plus fine que celle du système γ-γ' Pt seul (11,9 ± 5,1 µm contre 14,8 ± 3,0 µm dans la zone sans pore). Par contre, la couche γ met ici en évidence la transformation de la martensite initialement présente en γ'-Ni_3Al puis en γ-Ni. Les analyses chimiques indiquent que des concentrations de 7,1 at.% en aluminium et 2,7 at.% en platine sont encore disponibles sous la surface (Tableau III-9). La zone γ-γ' est plus riche en platine et en aluminium que celle du revêtement γ-γ' Pt seul après le même temps. Ceci est dû aux quantités initiales en ces deux éléments plus élevées, ce qui explique également pourquoi une teneur plus élevée en platine est retrouvée. De plus, en suivant l'idée que le platine augmente la remontée du chrome, cela expliquerait pourquoi une teneur en chrome plus importante est retrouvée en surface (15,5-16 at.% contre 13,7-14,6 at.% dans γ-γ' Pt seul). Par contre, la teneur en aluminium est similaire entre les deux systèmes puisque ce dernier est consommé par l'oxydation. Remarquons que les précipités lamellaires riches en éléments lourds observés à l'état de référence dans le superalliage se sont dissous puisqu'aucune phase TCP n'est observée après 3000 cycles.

Tableau III-9 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt+Al (7/5) après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 6,9/5,0)

(at.%)		Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf
Zone sans pore	γ	59,1	7,1	2,7	15,6	8,6	0,8	1,5	2,2	2,2	0,1
	γ-γ'	62,2	13,3	3,6	7,9	6,0	1,8	2,7	1,2	1,2	0,2
Zone avec pores	γ	57,3	7,3	3,6	16,0	8,7	0,9	1,4	2,5	2,1	0,2
	γ-γ'	60,5	14,0	5,2	7,0	5,3	2,1	3,4	1,5	0,9	0,2

De nombreux pores sont observés à l'interface revêtement/superalliage à l'état de référence et après 3000 cycles à 1100°C. En présence de pores, l'épaisseur totale du revêtement est réduite à 69,4 ± 12,8 µm avec une couche en surface de phase γ d'épaisseur 10,2 ± 5,1 µm. Ces différences d'épaisseur avec la zone sans pore confirment que les pores limitent le départ du platine et favorisent la remontée du chrome. Ceci a déjà été observé pour les revêtements γ-γ' Pt seul

Une attention particulière est ensuite portée à la caractérisation des zones avec pores de ce système après 3000 cycles. D'après les observations à la loupe binoculaire en coupe transverse, l'échantillon présente quatre zones avec pores espacées de 90° (Figure III-22). Cela suggère que l'orientation du substrat influence la formation des pores. En dissolvant la phase γ-Ni, l'attaque électrochimique avec une solution de $CuSO_4$ à 0,5% met en lumière la phase γ'-Ni_3Al dans le revêtement et dans le superalliage. Une orientation commune des cubes de γ' dans chaque zone contenant des pores était recherchée. Or, du fait de l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat, la microstructure du superalliage est modifiée au cours du cyclage. La phase γ' initialement sous forme de cuboïde dans le superalliage coalesce et forme des radeaux. Ce phénomène peut avoir lieu lorsqu'une contrainte est appliquée, notamment lors des essais de fluage [17]. Mais, la diffusion peut aussi en être responsable [18]. La mise en radeau est observée sur les systèmes γ-γ' Pt seul et γ-γ' Pt+Al après 3000 cycles. Pour le système γ-γ' Pt+Al en particulier, des précipités nodulaires puis des précipités lamellaires de γ' sont observés à l'interface revêtement/superalliage. Ces derniers sont orientés à environ 20° par rapport à l'interface

dans les zones sans pore (Figure III-23.a) tandis qu'ils sont parallèles à l'interface dans les zones contenant des pores (Figure III-23.b). Une analyse de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) est réalisée sur cet échantillon en coupe transverse pour déterminer l'orientation cristallographique du superalliage dans les zones avec et sans pores. Dans la zone sans pore, il est orienté [101] dans les directions X et Y, alors que dans la zone avec pores, il est orienté [100] dans ces deux mêmes directions.

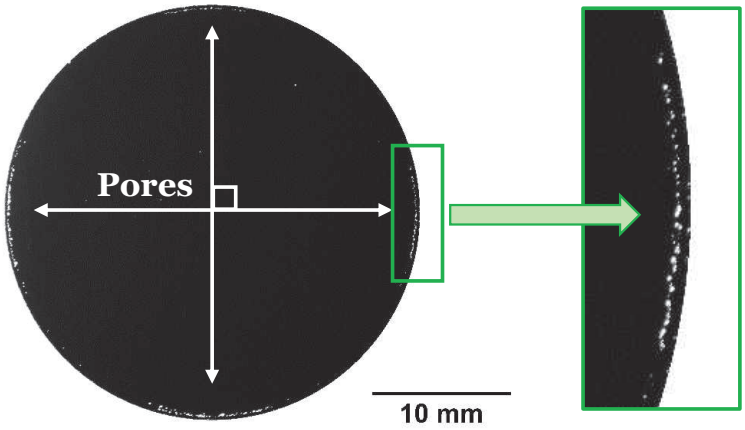


Figure III-22 : Observations à la loupe binoculaire des pores présents dans le système γ-γ' Pt+Al (7/5) après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 6,9/5,0). Les pores apparaissent en blanc et la matière en noir

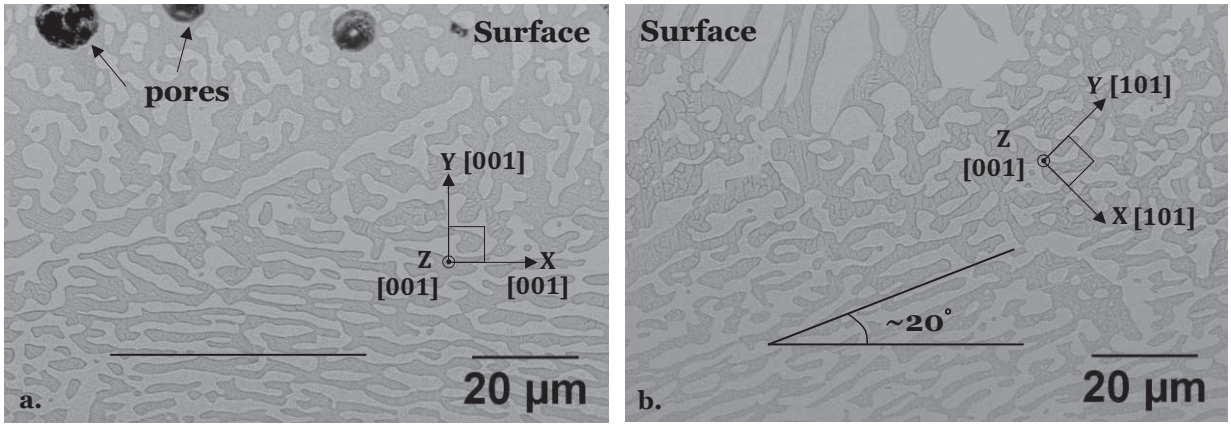


Figure III-23 : Images MEB de l'orientation des radeaux dans a. une zone sans pore et b. une zone avec pores du système γ-γ' Pt+Al (7/5) après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 6,9/5,0, mode BSE)

- Système β-(Ni,Pt)Al :

Initialement, la microstructure de ce système était principalement composée d'une phase β-(Ni,Pt)Al d'épaisseur 62,6 ± 3,3 µm. Après 3000 cycles à 1100°C, seuls quelques restes de phase β sont identifiés en surface du revêtement. Cette dernière s'est transformée en phase γ'-Ni_3Al qui s'est elle-même partiellement transformée en phase γ-Ni. Les grains de γ' sont isolés et dispersés au niveau de l'interface métal/oxyde et dans la partie externe du revêtement d'épaisseur 59,8 ± 9,0 µm. La phase γ-Ni est maintenant la phase majoritaire du revêtement. Une zone monophasée γ contenant des TCP de forme nodulaire et d'épaisseur 38,5 ± 6,1 µm est observée sous la zone biphasée γ-γ'. Des précipités lamellaires riches en tungstène, tantale, molybdène et chrome sont encore présents dans la zone d'interdiffusion.

L'épaisseur totale du revêtement est de 188 ± 13 µm. Les particules d'alumine de sablage sont situées à 20 µm sous la surface contre 35 µm à l'état de référence. Une épaisseur de 15 µm de métal a été consommée en 3000 cycles, ce qui équivaut à près de 1/4 du revêtement initial. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue par le modèle p-k_p qui donne une consommation d'aluminium de -2,97 mg/cm², soit une épaisseur de 11 µm. Cela montre que le métal consommé (essentiellement de l'aluminium) provient de la phase β et de la zone du revêtement située entre la phase β et la surface. Trois pores seulement sont observés dans ce système à l'interface zone d'interdiffusion/substrat.

Les compositions chimiques de chaque zone du revêtement sont données dans le Tableau III-10. Les zones résiduelles de β-(Ni,Pt)Al contiennent encore 35 at.% d'aluminium et 7 at.% de platine. La concentration en aluminium diminue à 21 at.% dans la zone biphasée γ-γ', 19 at.% dans la zone monophasée γ puis 16 at.% à l'interface revêtement/superalliage. La concentration en platine en surface a diminué de plus de la moitié entre 1 et 3000 cycles. Des valeurs comprises entre 3,2 et 1,2 at.% sont détectées de la surface vers le cœur du matériau. Ainsi, globalement, les revêtements β-(Ni,Pt)Al restent beaucoup plus riches en aluminium que les revêtements γ-γ' riches en platine, mais ont des teneurs en platine similaires voire inférieures.

Tableau III-10 : Composition chimique des zones du revêtement β-(Ni,Pt)Al après 3000 cycles à 1100°C (échantillon 5,1/22,3)

(at.%)		Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf
Zone sans pore	β	47,5	34,7	6,9	6,2	3,7	0,6	0,0	0,3	0,2	0,0
	γ-γ'	59,9	21,3	3,1	5,9	5,0	1,3	2,3	0,1	0,8	0,4
	γ + précipités nodulaires	60,4	18,0	2,5	6,3	5,6	1,4	2,5	2,1	0,8	0,3
	γ-γ' + précipités lamellaires	59,9	15,2	1,0	9,5	6,8	1,4	2,6	2,3	1,4	0,0

Ceci est mis en évidence sur la Figure III-24 qui compare les concentrations en aluminium, platine et chrome en surface et dans la zone restante de γ-γ' pour les trois systèmes γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al, après 3000 cycles à 1100°C. La concentration en platine est similaire pour les trois systèmes, en surface et dans la zone biphasée. Par contre, bien que la concentration en aluminium sous la couche d'oxyde soit plus bien faible pour les revêtements γ-γ' comparée aux β-(Ni,Pt)Al, les systèmes sont toujours alumino-formeurs et le breakaway n'est pas initié. En revanche, après le même temps, le chrome remonte presque trois fois plus dans les revêtements γ-γ' par rapport aux revêtements β de référence. Sa concentration en surface est même nettement supérieure à celle du superalliage. Hormis la concentration en aluminium dans la zone biphasée γ-γ' légèrement plus importante pour les revêtements γ-γ' Pt+Al que pour les γ-γ' Pt seul, aucune différence majeure de composition et d'épaisseur (Figure III-25.a) n'est observée entre ces deux revêtements. Par contre, en termes d'épaisseur, le revêtement β-(Ni,Pt)Al est presque deux fois plus épais que les revêtements γ-γ' riches en platine (Figure III-25.b), ce qui peut être un handicap pour la tenue mécanique du système.

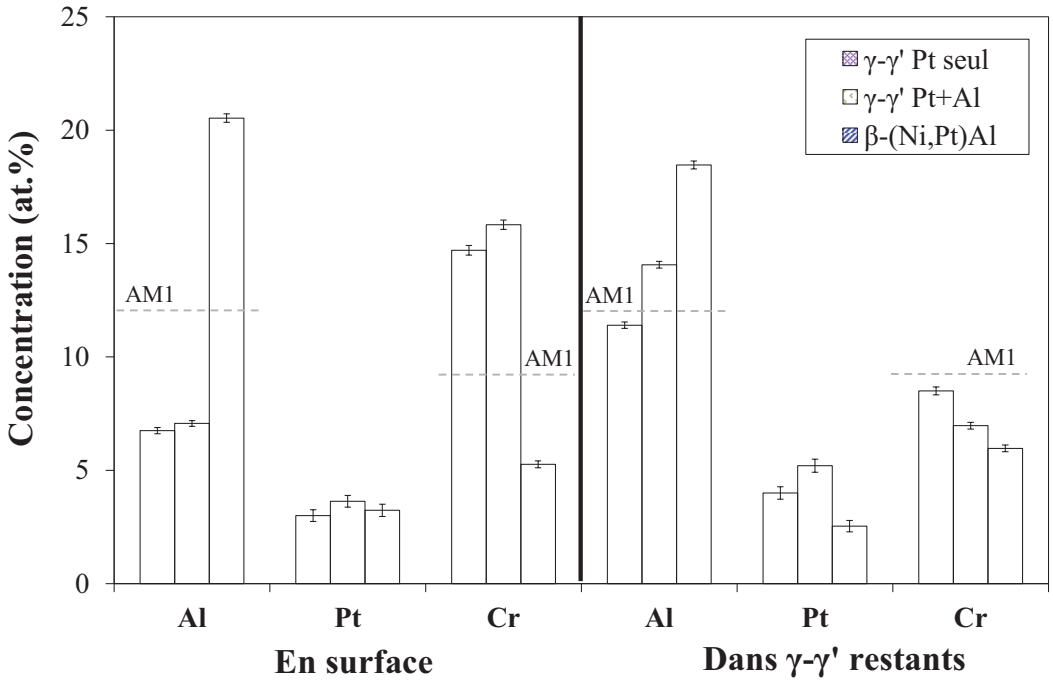


Figure III-24 : Comparaison des teneurs en aluminium, platine et chrome après 3000 cycles à 1100°C pour les systèmes γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al (respectivement, échantillons 5,4/0 ; 6,9/5,0 et 5,1/22,3)

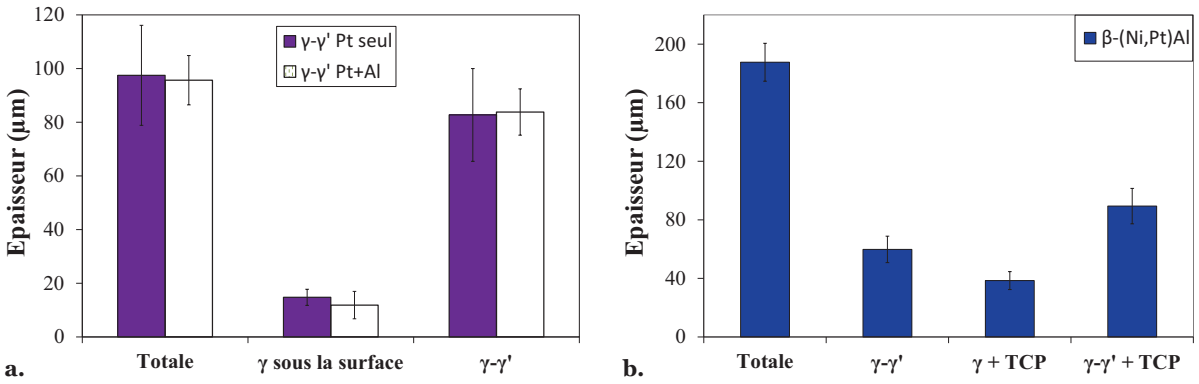


Figure III-25 : Comparaison des épaisseurs de chaque zone du revêtement après 3000 cycles à 1100°C pour les systèmes, a. γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et b. β-(Ni,Pt)Al (respectivement, échantillons 5,4/0 ; 6,9/5,0 et 5,1/22,3)

Un échantillon de chacun de ces trois systèmes est encore en cours de cyclage au moment de la rédaction de ce manuscrit. Par contre, jusqu'à 6000 cycles de 1h à 1100°C, les courbes de variations de masse indiquent que les revêtements γ-γ' Pt+Al ont un meilleur comportement que les revêtements γ-γ Pt seul et β-(Ni,Pt)Al, sur l'AM1 dopé en hafnium.

A.5.2. Revêtements γ-γ' Pt+Al (5/5 et 5/2) après 5500 et 10000 cycles

Pour comprendre l'évolution microstructurale et chimique des revêtements γ-γ' Pt+Al au cours du temps, l'échantillon 5,2/2,7 est retiré du cyclage après 10000 cycles et est comparé à l'échantillon 5,6/2,1 retiré après 5500 cycles (Figure III-26).

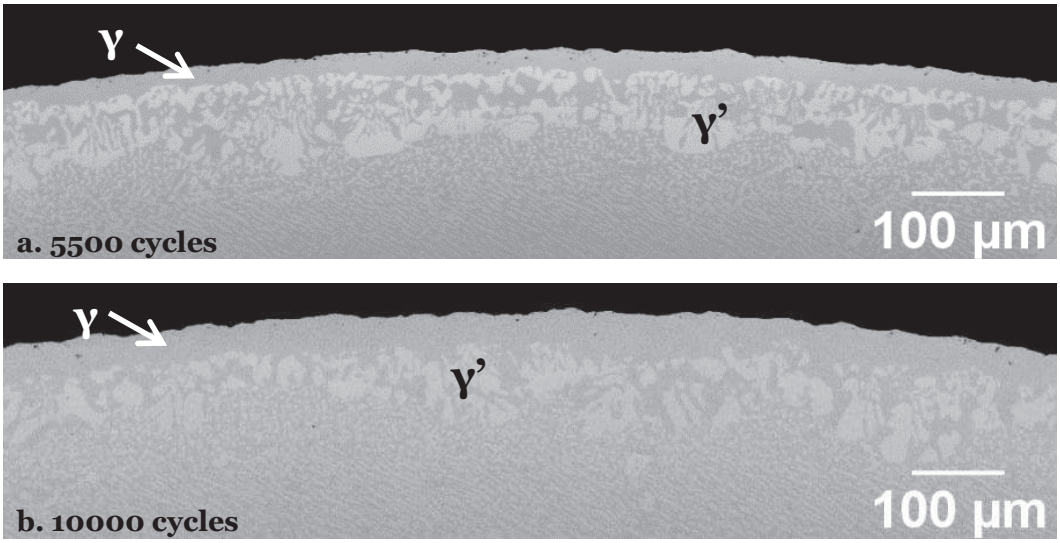


Figure III-26 : Microstructures des revêtements γ-γ' Pt+Al après a. 5500 cycles et b. 10000 cycles à 1100°C, avec respectivement les échantillons 5,6/2,1 et 5,2/2,7 (images MEB, mode BSE)

De manière similaire aux observations faites après 3000 cycles, la microstructure est composée de deux zones : une couche γ en surface du revêtement et une couche biphasée γ-γ'. Les épaisseurs de chaque couche sont comparées sur la Figure III-27. Globalement, l'épaisseur totale du revêtement et celle de la couche biphasée γ-γ' n'ont que peu évolué (légèrement diminué pour la zone γ-γ') entre 5500 et 10000 cycles. La couche γ appauvrie en aluminium sous la surface s'est, quant à elle, épaissie au cours du temps passant de 22,3 ± 5,8 µm après 5500 cycles à 36,4 ± 7,0 µm après 10000 cycles.

Les analyses MEB-EDS révèlent aussi la présence de fins précipités riches en titane et en azote dans la zone γ sous la couche d'oxyde. Une concentration en titane proche de 2,8 at.% est mesurée par EDS dans la phase γ' après 5500 et 10000 cycles. Le superalliage utilisé pour ces essais est l'AM1 dans lequel la concentration de titane est de 1,5 at.%. Les nitrures de titane sont très stables à 1100°C (cf. Annexe 2). Leur présence est la preuve que la couche d'alumine ne joue plus parfaitement son effet barrière de diffusion pour l'azote. Le titane et le tantale diffusent aussi vers la surface pour former des oxydes de type rutile $TiTaO_4$ en surface ou en inclusion dans l'alumine. La présence des nitrures de titane et de l'oxyde $TiTaO_4$ soulignent l'effet néfaste du titane et du tantale pour des applications de longue durée. La résistance à l'oxydation cyclique de l'AM1 nu et revêtu γ-γ' riche en platine est excellente mais pourrait peut-être être améliorée en diminuant les teneurs en titane et tantale dans le superalliage. De plus, une concentration de presque 5 at.% de tantale a été mesurée par EDS dans la phase γ'. Les concentrations en titane et tantale dans le revêtement étant supérieures à celles dans la phase γ' du superalliage (2,1 ± 0,2 at.% pour le titane et 3,7 ± 0,2 at.% pour le tantale [19]), cela montre que le platine doit diminuer leur activité chimique, comme cela a déjà été proposé [20].

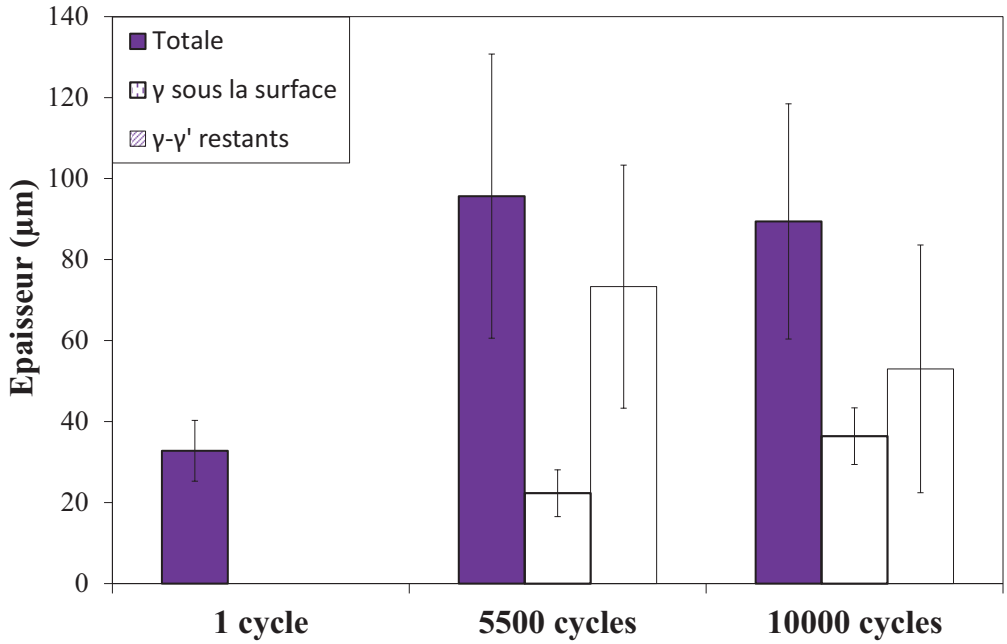


Figure III-27 : Evolution au cours du temps de l'épaisseur de chaque zone du revêtement γ-γ' Pt+Al (échantillons 5,6/2,6 ; 5,6/2,1 et 5,2/2,7 après respectivement 1, 5500 et 10000 cycles à 1100°C)

Les concentrations mesurées par EDS en aluminium, platine et chrome dans chaque zone du revêtement sont reportées sur la Figure III-28. Les données à l'état de référence après 1 cycle et les valeurs dans le superalliage AM1 sont aussi indiquées sur le graphique. Du fait de l'interdiffusion et de l'oxydation, une diminution notable de la concentration en aluminium et platine entre 1 cycle et 5500 cycles est observée. A l'inverse, un enrichissement en chrome apparait en surface et dans les γ-γ' restants du revêtement. Mais, aucune évolution majeure de composition n'est mise en évidence entre 5500 et 10000 cycles. Cela est cohérent avec le fait que le régime cinétique d'oxydation cyclique est pseudo-stationnaire entre 5500 et 10000 cycles. Après 10000 cycles, la teneur en aluminium sous la couche d'oxyde est de 6,5 at.% et près de 9 at.% d'aluminium sont encore détectés dans la zone biphasée γ-γ'. Le breakaway n'a toujours pas débuté.

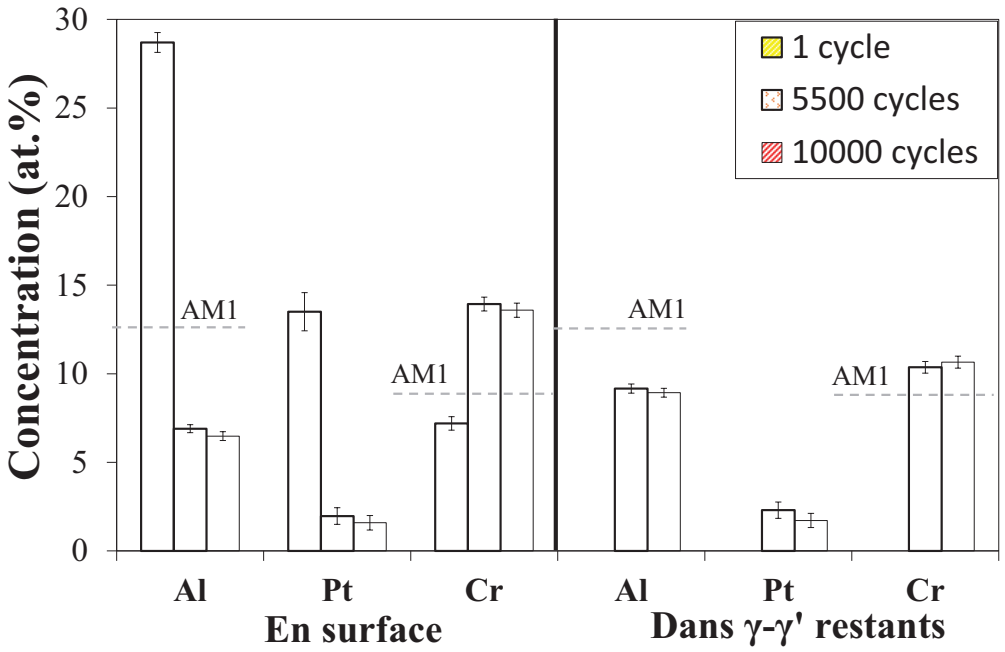


Figure III-28 : Evolution au cours du temps de la concentration en aluminium, platine et chrome dans chaque zone du revêtement γ-γ' Pt+Al (échantillons 5,6/2,6 ; 5,6/2,1 et 5,2/2,7 après respectivement 1, 5500 et 10000 cycles à 1100°C)

Les courbes de variation de masse montrent un changement de comportement entre les différentes sous-couches γ-γ' Pt+Al après 6000 cycles (Figure III-7). Pour mieux comprendre cette différence, un second échantillon (5,5/1,3) est arrêté à 10000 cycles et caractérisé. Sa microstructure est comparée à celle de l'échantillon 5,2/2,7 légèrement plus performant et retiré après le même nombre de cycles (Figure III-29). La différence entre ces deux systèmes est leur quantité initiale en aluminium dans le revêtement : 1,3 µm contre 2,7 µm d'aluminium. Dans les deux systèmes, depuis la surface, on trouve successivement :

- une couche superficielle de γ,
- une couche biphasée γ-γ' contenant des précipités nodulaires de γ,
- une couche γ-γ' avec des radeaux de γ' dont l'orientation dépend de la zone analysée.

Lorsque l'on prend en compte cette dernière couche dans le calcul de l'épaisseur du revêtement, une différence de 50 µm est constatée entre l'échantillon 5,5/1,3 et 5,2/2,7.

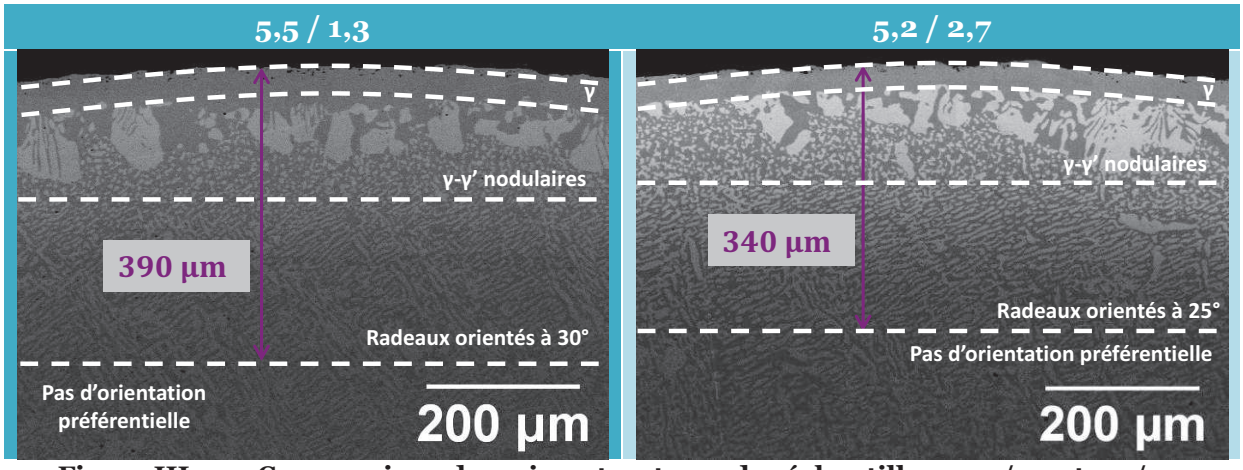


Figure III-29 : Comparaison des microstructures des échantillons 5,5/1,3 et 5,2/2,7 après 10000 cycles à 1100°C (images MEB, mode BSE)

Le Tableau III-11 récapitule les données caractéristiques des deux systèmes après 10000 cycles. Les proportions d'oxyde déterminées par diffraction des rayons X montrent une quantité légèrement supérieure d'alumine-α dans l'échantillon contenant initialement un peu plus d'aluminium. Cela est en accord avec la probabilité d'écaillage la plus élevée et les constantes de vitesse paraboliques les plus grandes estimées par le modèle p-k_p pour l'échantillon le plus pauvre en aluminium (5,5/1,3). Cela pourrait expliquer pourquoi, expérimentalement, une couche d'oxyde plus fine est mesurée pour ce dernier système. La concentration en aluminium sous la couche d'oxyde et la teneur en platine encore disponible dans les γ-γ' sont aussi supérieures dans l'échantillon 5,2/2,7. Ainsi, la concentration initiale en aluminium dans le revêtement influe sur la durée de vie du système « superalliage revêtu γ-γ' riche en platine ». Elle semble être l'unique raison de cette différence de comportement.

Tableau III-11 : Données caractéristiques des échantillons 5,5/1,3 et 5,2/2,7 après 10000 cycles à 1100°C

	5,5 / 1,3				5,2 / 2,7			
Δm/S (mg/cm²)	-8,81				-5,82			
e_{oxyde} (µm)	5,9				6,4			
Proportions d'oxyde (%)	Al_2O_3-α	82,9			Al_2O_3-α	85,3		
	$NiAl_2O_4$	4,9			$NiAl_2O_4$	4,5		
	$TiTaO_4$	12,2			$TiTaO_4$	10,2		
Modèle p-k_p	Intervalle de temps	[0 ; 5400]	[5400 ; 10000]		Intervalle de temps	[0 ; 5400]	[5400 ; 10000]	
p (%)	p	0,115	0,110		p	0,080	0,105	
k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	k_p	$2,0.10^{-7}$	$1,0.10^{-6}$		k_p	$1,6.10^{-7}$	$1,6.10^{-7}$	
Epaisseurs (µm)	Totale + Radeaux	390			Totale + Radeaux	340		
	Totale	66,1			Totale	89,4		
	γ	35,9			γ	36,4		
	γ-γ'	30,1			γ-γ'	53		
Concentrations (at.%)		Al	Pt	Cr		Al	Pt	Cr
	γ	6,1	1,6	13,2	γ	6,3	1,8	13,5
	γ-γ'	8,7	1,8	10,4	γ-γ'	8,2	1,9	11,1

A.5.3. Systèmes en fin de vie

L'échantillon 5,5/2,2 a passé le critère de fin de vie après 12656 cycles. Il a été retiré du cyclage et caractérisé après 12810 cycles. Sa microstructure est très similaire à celle des systèmes après 10000 cycles. On observe une zone monophasée γ sous la surface d'épaisseur 53,1 ± 6,5 µm, une zone biphasée γ-γ' d'épaisseur 48,7 ± 17,1 µm et une zone affectée par la diffusion d'épaisseur 183,3 ± 16,7 µm (Figure III-30). Néanmoins, cette dernière épaisseur a été relativement difficile à estimer à cause des zones où l'orientation des radeaux de γ' n'est pas aussi bien prononcée.

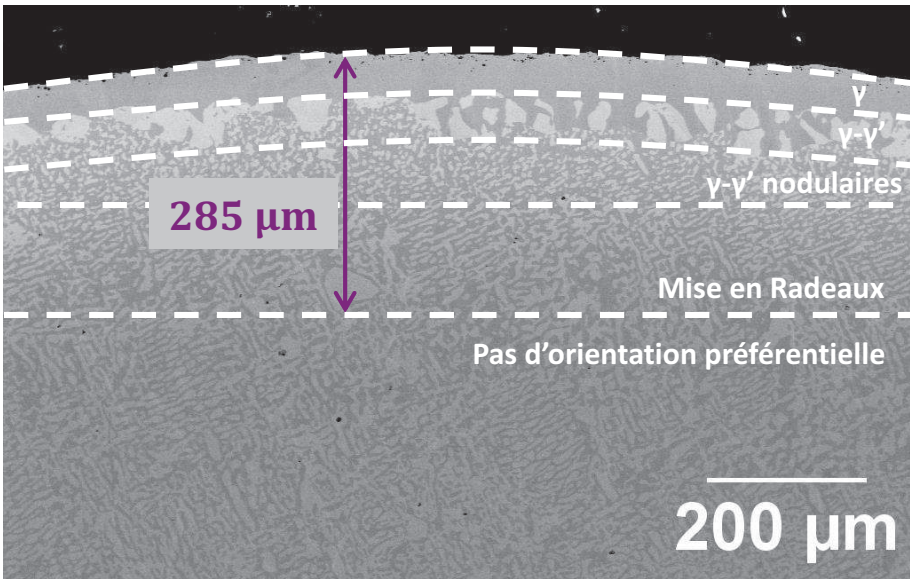


Figure III-30 : Microstructure du revêtement γ-γ' Pt+Al en fin de vie après 12810 cycles à 1100°C (échantillon 5,5/2,2, images MEB, mode BSE)

Les compositions chimiques des zones γ et γ-γ' sont indiquées dans le Tableau III-12. Une concentration moyenne de 5,9 at.% d'aluminium est encore disponible sous la surface, contre 12,2 at.% dans la zone γ-γ'. Cette dernière valeur s'apparente à la concentration en aluminium dans l'AM1. Les concentrations en platine ont également diminué pour atteindre une teneur de 1,5 at.% sous la couche d'oxyde. On note une importante remontée du chrome sous la surface (13 at.%) et des concentrations en titane et tantale supérieures à celles dans le superalliage. Une grande quantité de nitrures de titane est observée sous la surface, ce qui explique l'enrichissement en cet élément dans la zone encore riche en γ'. Par ailleurs, aucun pore n'est constaté à l'interface zone d'interdiffusion/substrat.

Tableau III-12 : Composition chimique des phases du revêtement γ-γ' Pt+Al en fin de vie après 12656 cycles à 1100°C (échantillon 5,5/2,2)

(at.%)	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf
γ	63,6	5,9	1,5	13,0	8,3	1,3	2,3	2,0	2,0	0,1
γ-γ'	65,8	12,2	2,4	5,7	5,4	2,3	4,2	0,6	1,0	0,4

L'échantillon 5,2/2,5 est encore en cours de cyclage au moment de la rédaction de ce manuscrit. Sa fin de vie devrait bientôt être atteinte puisqu'après 13700 cycles, son breakaway semble initié, malgré une variation de masse de seulement -12 mg/cm².

A.6. Comparaison des revêtements γ-γ' riches en platine et de l'AM1 non revêtu

Comme l'indiquent les courbes de variation de masse à 1100°C et la modélisation p-k_p, le revêtement γ-γ' riche en platine n'apporte pas de gain en oxydation cyclique par rapport au substrat AM1 contenant du hafnium et peu de soufre, jusqu'au moins 6000 cycles à 1100°C.

Après 5500 cycles, le superalliage AM1 non revêtu montre la présence de trois zones de microstructures différentes. La Figure III-31 révèle successivement à partir de la surface :

- une zone externe constituée de phase γ de 11,8 ± 5,6 µm d'épaisseur,
- une couche biphasée γ-γ' de 67,8 ± 11,7 µm d'épaisseur avec des gros grains γ',
- une zone affectée par la diffusion constituée d'une matrice γ dans laquelle se trouvent des précipités de γ' sous forme de cubes ou de radeaux orientés parallèlement à la surface.

De manière générale, et ce, malgré l'absence de platine, la microstructure du superalliage après 5500 cycles ressemble beaucoup à celle d'un revêtement γ-γ' Pt+Al après le même nombre de cycles. La couche superficielle γ et la couche biphasée γ-γ' ont des épaisseurs sensiblement similaires à celle d'un revêtement γ-γ' Pt+Al après le même temps d'exposition (Figure III-32). Néanmoins, la couche γ légèrement plus fine pour l'AM1 non revêtu est synonyme d'un plus faible appauvrissement en aluminium du fait de sa cinétique d'oxydation légèrement plus lente. De plus, la diffusion des éléments d'alliages joue sur les paramètres de maille des phases γ et γ', ce qui a pour conséquence de modifier la valeur et/ou le signe du désaccord paramétrique. La morphologie des cubes de γ' est alors modifiée ce qui donne naissance à de gros ilots de γ' sous la surface. Du fait de la diffusion, les cubes de γ' conduisent aussi à une mise en radeaux, plus profondément dans le matériau. Les orientations des radeaux varient en fonction de la zone analysée sur la coupe du cylindre, c'est-à-dire en fonction de l'orientation du substrat. Selon nos observations, ils sont soit orientés à 20-30° par rapport à la surface, soit parallèles à la surface.

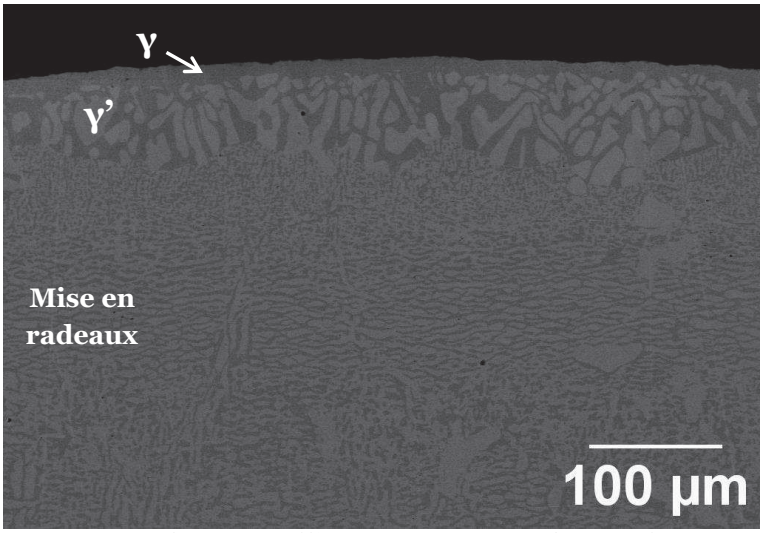


Figure III-31 : Image MEB du superalliage AM1 non revêtu après 5500 cycles à 1100°C (échantillon A2, mode BSE)

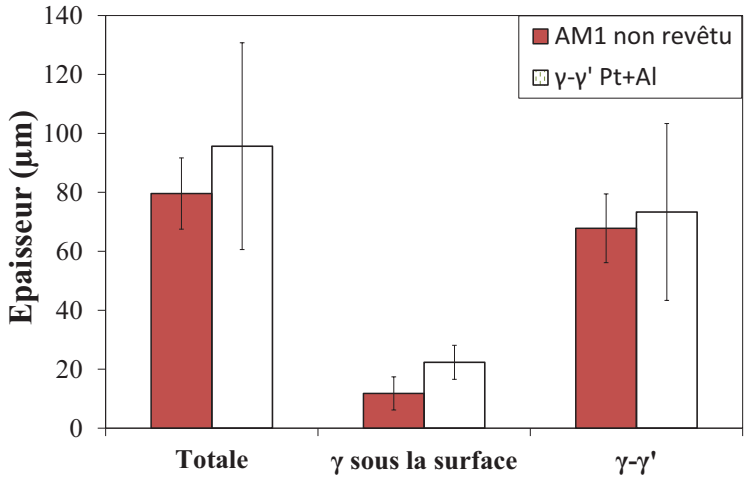


Figure III-32 : Comparaison des épaisseurs de chaque zone entre l'AM1 non revêtu (A2) et le système γ-γ' Pt+Al (5,6/2,1) après 5500 cycles à 1100°C

L'analyse de la couche d'oxyde ne permet pas de mettre en évidence les différences de cinétique entre ces deux systèmes. En dehors des stries décrites dans la partie A.4, la couche d'oxyde formée en surface du superalliage nu est parfaitement adhérente (Figure III-33.a). Aucun oxyde de hafnium n'est observé en microscopie électronique à balayage dans la couche d'oxyde et à l'interface métal/oxyde. Mais une fraction de monocouche atomique aux interfaces peut être suffisante pour diminuer la cinétique d'oxydation. En accord avec les analyses de diffraction des rayons X, la couche d'oxyde est principalement composée d'alumine-α, de spinelle $NiAl_2O_4$ en surface de l'alumine et de fins précipités de $TiTaO_4$ détectés en inclusion et en surface de $NiAl_2O_4$ (Figure III-33.b). Expérimentalement, l'épaisseur d'oxyde est estimée à 6,1 ± 0,7 µm ce qui est cohérent avec le modèle p-k_p qui l'évalue à 6,6 µm. La courbe de variation de masse de l'AM1 non revêtu après 6000 cycles est modélisée à partir de deux couples de valeurs p-k_p (Figure III-34). Un changement de pente abrupt apparait vers 3630 cycles. A partir de ce moment, la constante de vitesse parabolique et la probabilité d'écaillage augmentent tous deux d'un facteur 4. Cela peut indiquer l'initiation du breakaway, c'est-à-dire l'apparition d'un nouvel oxyde qui croit plus vite que l'alumine et qui s'écaille plus. La poursuite des essais viendra confirmer ou infirmer ce résultat.

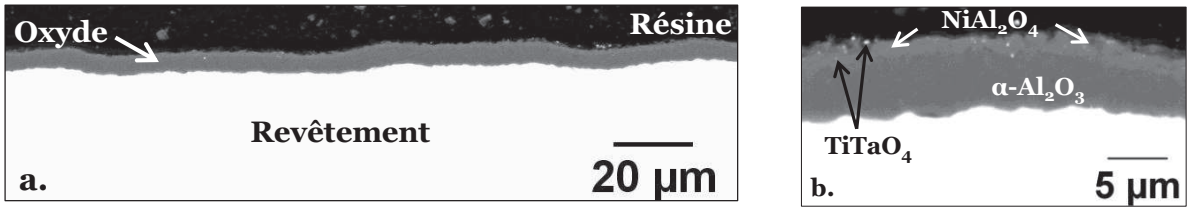


Figure III-33 : Couche d'oxyde formée sur l'AM1 non revêtu après 5500 cycles à 1100°C (échantillon A2, images MEB, mode BSE). La figure b. est un zoom de la figure a.

Les analyses de composition montrent que la couche contenant les gros ilots de γ' contient 10,8 ± 0,8 at.% d'aluminium. Cette teneur est plus élevée que celle mesurée dans le revêtement γ-γ' Pt+Al après le même nombre de cycles. La zone biphasée γ-γ' est aussi plus riche en chrome et cobalt que le superalliage à l'état initial. La composition moyenne mesurée sur trois zones distinctes de l'échantillon est reportée dans le Tableau III-13.

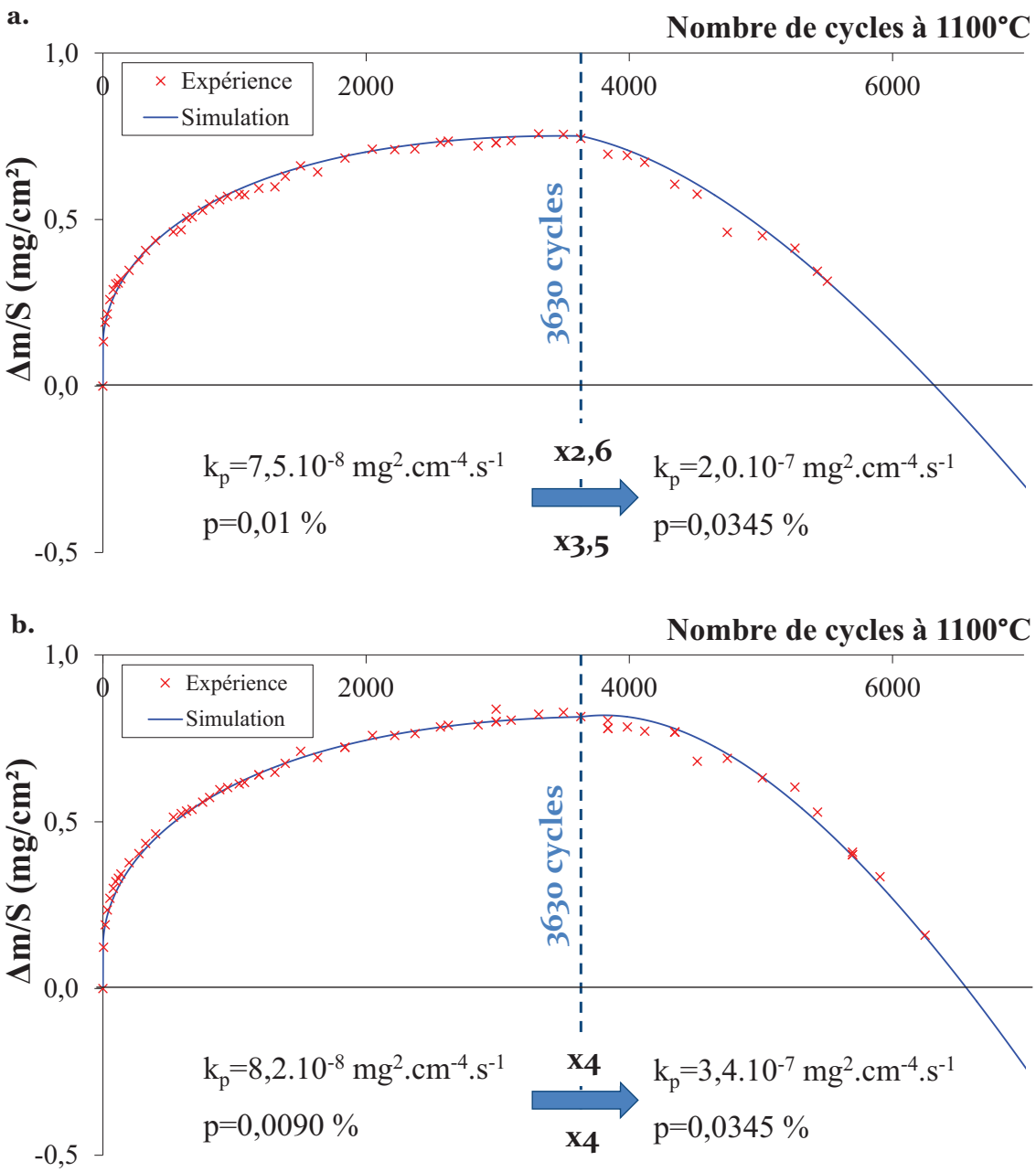


Figure III-34 : Modélisation p-k_p de la cinétique d'oxydation cyclique de l'AM1 non revêtu après a. 5500 cycles (échantillon A2) et b. 6000 cycles (échantillon A3) à 1100°C

Tableau III-13 : Composition chimique moyenne de la couche biphasée γ-γ' de l'AM1 non revêtu (échantillon A2) après 5500 cycles à 1100°C

(at.%)	Ni	Al	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf
γ-γ'	62,8	10,8	11,0	7,4	1,4	2,7	2,1	1,6	0,2
À coeur	62,6	12,5	9,7	6,7	1,5	2,9	2,3	1,4	0,3

A.7. Discussion

A.7.1. Mécanismes de dégradation

D'après les courbes de variation de masse, les performances en oxydation cyclique à 1100°C des quatre systèmes étudiés peuvent être classées de la manière suivante :

AM1 nu > γ-γ' Pt+Al > γ-γ' Pt seul > β-(Ni,Pt)Al pour t ≤ 6000 cycles de 1h à 1100°C.

Lorsque l'on compare la tenue à l'oxydation cyclique de superalliages revêtus, plusieurs critères peuvent être évoqués. Le réservoir en aluminium est très souvent estimé puisqu'il a pour rôle de maintenir une concentration en aluminium sous la surface suffisamment élevée pour permettre la formation de l'alumine-α. Les revêtements β-(Ni,Pt)Al sont à ce titre plus compétitifs que les revêtements γ-γ' riches en platine puisqu'initialement ils contiennent 45 at.% d'aluminium. De plus, la teneur critique en aluminium sous la surface responsable du breakaway est importante puisque c'est à cet endroit que l'aluminium est consommé pour former la couche d'alumine. D'après Vialas [12], la teneur critique en aluminium sous la couche d'oxyde responsable du breakaway des systèmes RT22/CMSX-4 est inférieure à 7 at.%. D'après Selezneff *et al.* [21], pour les systèmes barrière thermique avec un revêtement γ-γ' riche en platine, elle se situe entre 6 et 8 at.%. Après 3000 cycles, le breakaway de nos systèmes revêtus γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al et β-(Ni,Pt)Al n'a pas encore débuté. Une concentration de 20 at.% d'aluminium est encore disponible sous la surface pour les revêtements β-(Ni,Pt)Al contre 7 at.% pour les revêtements γ-γ' riches en platine (Figure III-24). Par contre, la teneur critique en aluminium responsable du breakaway des systèmes γ-γ' Pt+Al vaut en moyenne 5,9 at.% d'après l'échantillon 5,5/2,2 dont la fin de vie a été atteinte après 12656 cycles (Figure III-35).

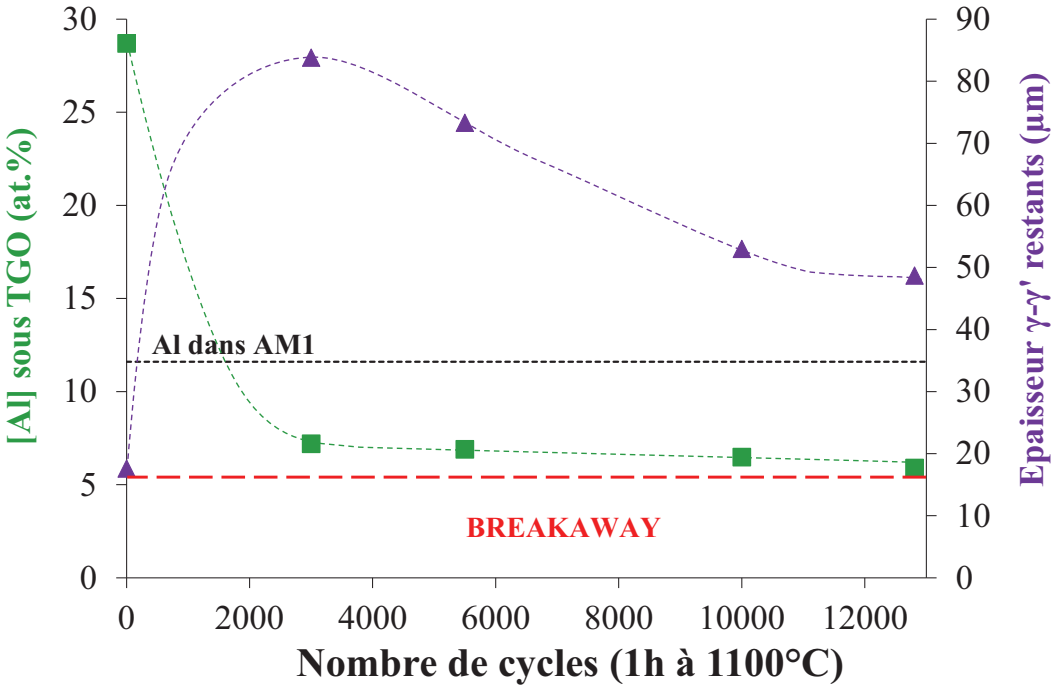


Figure III-35 : Evolution de la concentration en aluminium sous le TGO et de l'épaisseur de la zone γ-γ' restante au cours du cyclage à 1100°C pour les systèmes γ-γ' Pt+Al

De plus, de par la transformation martensitique, les revêtements β-(Ni,Pt)Al sont sujets au rumpling [14] et à un écaillage catastrophique plus précoce que les revêtements de type γ-γ'. Dans cette étude, cela se traduit sur les courbes de variation de masse par une chute importante aux environs de 2000 cycles. Les mesures de rugosité de surface déterminées par interférométrie optique après 3000 cycles confirment une augmentation du R_a supérieure pour l'échantillon β comparée aux échantillons γ-γ' Pt seul et γ-γ' Pt+Al (Figure III-36). Dans les systèmes β-(Ni,Pt)Al, le rumpling peut causer des concentrations de contraintes dans le TGO et augmenter l'écaillage pendant le refroidissement. L'écaillage répété va causer un breakaway à cause de la consommation en aluminium. La rupture du système est alors de type chimique mais accélérée par un phénomène mécanique, le rumpling [22].

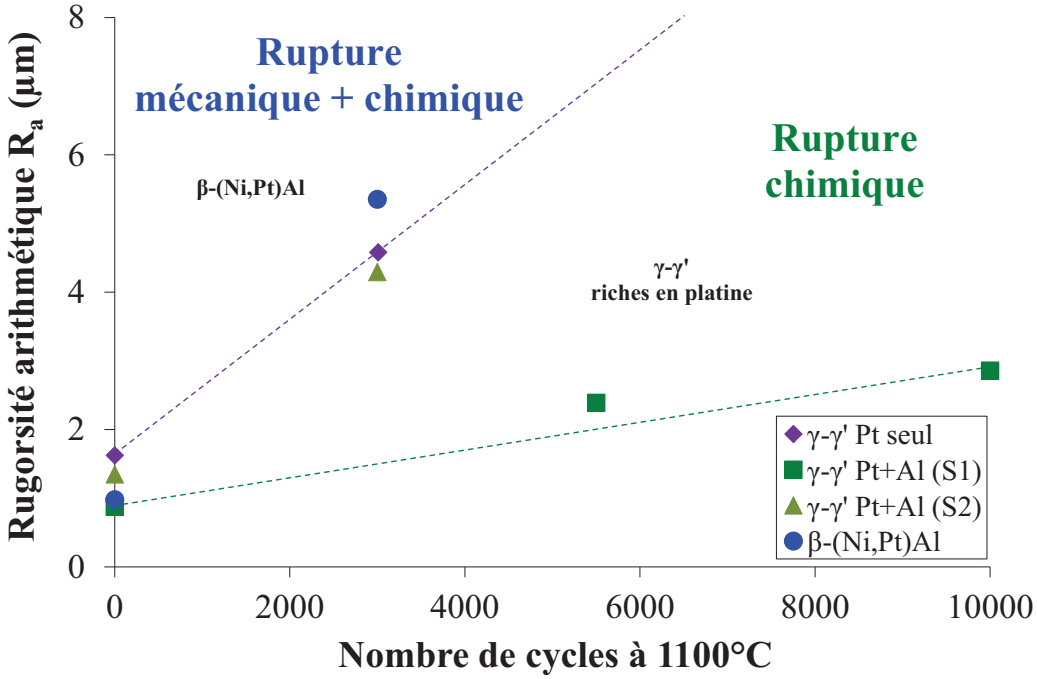


Figure III-36 : Evolution de la rugosité de surface R_a au cours du temps des revêtements γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al (S1 et S2) et β-(Ni,Pt)Al

A l'inverse, les revêtements γ-γ' étant peu soumis aux ondulations de surface, leur fin de vie n'est pas aussi accélérée par le rumpling que celles des revêtements β-(Ni,Pt)Al. Ceci est cohérent avec les courbes de variation de masse qui montrent qu'entre 4000 et 5000 cycles, les courbes des revêtements β-(Ni,Pt)Al et γ-γ' se croisent (Figure III-7). La composition chimique des revêtements γ-γ' riches en platine semble en revanche être un facteur de premier ordre. Les revêtements γ-γ' Pt seul sont moins résistants que les revêtements γ-γ' Pt+Al. En comparant tous les systèmes γ-γ' Pt+Al, plus la teneur initiale en aluminium est élevée, plus la durée de vie du système est allongée. Notons que la plupart de ces systèmes comptent 5 µm de platine contre 7 ± 2 µm habituellement dans les systèmes industriels. Une réduction de 2 µm d'épaisseur ne semble pas influer sur la durée de vie (Figure III-9). La faible différence de teneur initiale en platine constatée entre tous les échantillons γ-γ' étudiés (de 5,2 à 5,5 µm) ne peut pas être corrélée à la durée de vie des systèmes. Par contre, ces résultats confirment une fin de vie induite par un phénomène chimique, on peut parler de « Chemically induced Failure ». Ainsi, l'ajout d'aluminium lors de l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine est donc primordial pour améliorer la tenue à l'oxydation cyclique des « superalliages revêtus » (sans BT). Cela explique également pourquoi les

revêtements γ-γ' Pt seul sont moins performants que les revêtements γ-γ' Pt+Al. On s'interrogera dans la partie B de ce chapitre sur l'efficacité de cet ajout d'aluminium sur les performances en oxydation cyclique des systèmes barrière thermique complets.

En outre, l'oxydation et l'interdiffusion entre le revêtement et le substrat sont responsables de l'appauvrissement en aluminium et platine dans le revêtement. Tous deux conduisent à la formation d'une couche monophasée γ-Ni sous la couche d'oxyde. La diffusion des éléments d'alliages, tels que le chrome et le cobalt, du superalliage vers le revêtement favorise la formation de la phase γ. La présence de cette phase appauvrie en aluminium sous la surface est à l'origine de la fin de vie du système. Elle conduit à la formation d'alumine-α mais aussi à des oxydes moins protecteurs et à croissance plus rapide tels que le spinelle $NiAl_2O_4$ et le rutile $TiTaO_4$. La formation de ce dernier en surface de l'alumine est le signe d'une diffusion du titane et du tantale vers l'interface oxyde/gaz. Les moins bonnes performances des revêtements γ-γ' Pt seul peuvent également être attribuées à la présence de cet oxyde $TiTaO_4$. En effet, le platine seul permet une remontée plus importante des éléments d'alliages, tels que le chrome, le titane et le tantale, ces derniers permettant la formation de l'oxyde rutile $TiTaO_4$ en surface de l'alumine. Il semblerait donc que le revêtement γ-γ' Pt seul ait un effet « amplificateur » pour l'effet néfaste du titane et du tantale qui se retrouvent ségrégés en surface.

Comme déjà dit, le breakaway des systèmes aluminoformeurs à base de nickel se caractérise par une accélération de la perte de masse, qui peut être reliée à la formation d'un nouvel oxyde [7]. La modélisation p-k_p montre qu'un unique couple de valeurs p-k_p ne permet pas d'ajuster correctement la cinétique d'oxydation cyclique entre 0 et 10000 cycles. Ainsi, en fonction de la cinétique obtenue, deux à trois couples de valeurs sont utilisés. Dans un premier temps, le k_p reste constant mais la proportion d'écaillage p augmente d'un facteur 2. Puis, le k_p augmente d'un facteur 10 à chaque changement de pente et la proportion d'écaillage diminue à nouveau au maximum d'un facteur 2 (Figure III-14). Il est supposé que la proportion d'écaillage p augmente du fait de la dégradation de l'interface métal/oxyde au cours du temps, comme cela a été montré pour les systèmes barrière thermique [23] et/ou de l'augmentation des contraintes. Si l'écaillage s'accentue, un phénomène de breakaway peut survenir localement avec la formation d'un nouvel oxyde à croissance plus rapide, expliquant l'augmentation du k_p dans un second temps. Comme le k_p correspondant à un spinelle est 10 ou 100 fois plus grand que celui correspondant à l'alumine-α, il suffit d'une toute petite proportion de la surface de l'échantillon affectée pour expliquer les variations de k_p observées. Cela n'a pas pu être observé avec les analyses DRX.

Notons que le cyclage thermique des échantillons est arrêté une fois le critère de fin de vie de -20 mg/cm² atteint. A ce stade, aucun signe d'oxyde de nickel NiO n'est détecté. La concentration en aluminium de 5,9 at.% sous la couche d'oxyde est donc encore suffisante pour empêcher sa formation.

A.7.2. Effet de l'ajout d'aluminium lors de l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine

Comme indiqué précédemment, la fin de vie des revêtements γ-γ' riches en platine est directement liée à leur composition chimique. La teneur en élément protecteur, ici l'aluminium, est un facteur primordial pour la durée de vie de ces systèmes. D'après les

courbes de variation de masse, l'ajout d'aluminium aux revêtements γ-γ' riches en platine dès leur élaboration allonge leur durée de vie. En effet, bien que la fin de vie des revêtements γ-γ' Pt seul n'ait pas encore été atteinte, les revêtements γ-γ' Pt+Al sont déjà plus performants après 6000 cycles que ceux obtenus uniquement à partir d'un dépôt électrolytique de platine.

La durée de vie est également corrélée à la quantité d'aluminium ajouté. Pour quantifier l'apport de l'ajout d'aluminium dès l'élaboration sur la durée de vie en oxydation cyclique des revêtements γ-γ' riches en platine, le modèle p-k_p est utilisé. Il donne la quantité d'aluminium consommé au cours du cyclage (Figure III-37). Cette quantité est dépendante du ou des couple(s) de valeur(s) p-k_p utilisé(s) pour ajuster la courbe expérimentale. Pour des durées d'essais relativement courtes par rapport à l'application recherchée, la quantité d'aluminium déposée lors de l'élaboration n'a pas d'influence sur la tenue à l'oxydation. En revanche, à partir de 5000 cycles, l'influence est plus marquée. Plus la quantité d'aluminium déposée lors de l'aluminisation « flash » est importante, moins sa consommation est rapide. Après 10000 cycles, une perte d'aluminium de -12,2 mg/cm² est estimée pour l'échantillon avec 1,3 µm d'aluminium contre -6,3 mg/cm² pour l'échantillon avec 2,5 µm d'aluminium. Cela est cohérent avec le fait que l'aluminium ajouté retarde l'accélération de la cinétique d'oxydation cyclique et du breakaway. Il semblerait qu'il y ait un effet « mémoire » de l'ajout d'aluminium dès l'élaboration.

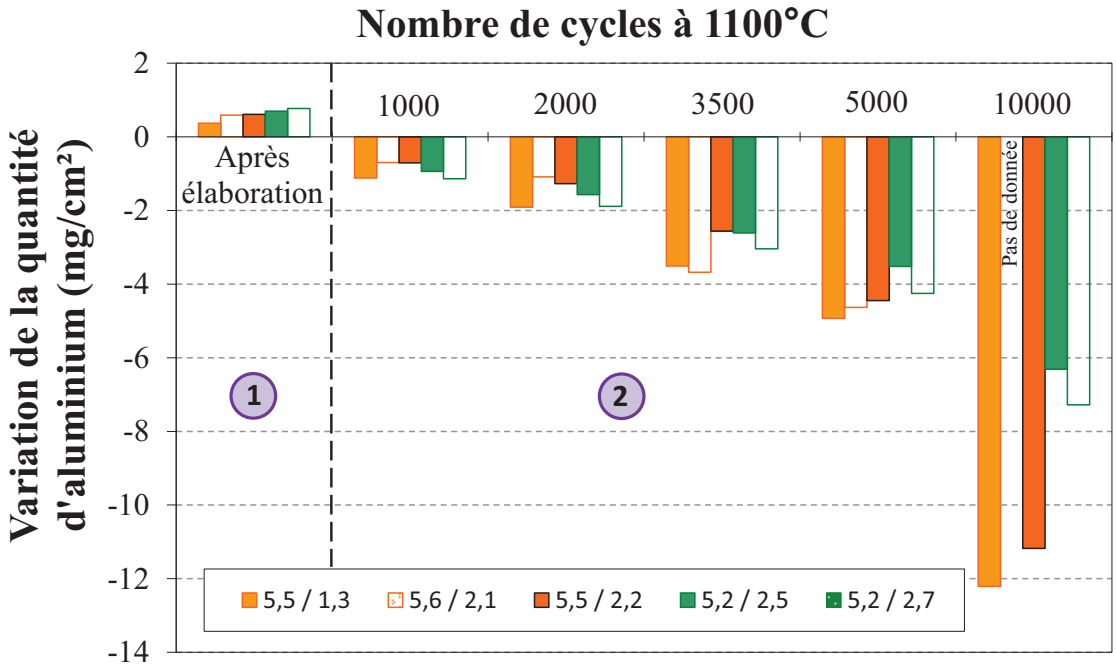


Figure III-37 : 1. Gain de masse après aluminisation et 2. Consommation en aluminium des revêtements γ-γ' Pt+Al (S1) au cours du cyclage à 1100°C, calculée à partir du modèle p-k_p

A.7.3. Effet de la composition du superalliage

L'influence du superalliage sur les performances en oxydation cyclique de systèmes revêtus a été très largement étudiée dans la littérature, particulièrement pour les revêtements de type β-(Ni,Pt)Al et les MCrAlYs. La teneur en soufre dans le superalliage joue un rôle prépondérant dans la dégradation du système barrière thermique. En ségrégeant à l'interface

métal/oxyde, le soufre diminue l'adhérence de la couche d'oxyde et favorise son écaillage. Mais du fait de sa très faible concentration, le soufre est relativement difficile à doser. Haynes *et al.* ont détecté par GDMS (Glow-Discharge Mass Spectrometry) un pic de 30 ppm pds de soufre à cœur du revêtement CVD β-(Ni,Pt)Al déposé sur du René N5 et Selezneff [1] a détecté une plus faible concentration (30 ppm atomique) dans un revêtement γ-γ' Pt seul élaboré par SPS sur de l'AM1. Même s'il est présent en faible quantité, il est important de piéger le soufre pour éviter sa ségrégation. Une solution consiste à rajouter des éléments réactifs (Hf, Y, Zr ...), ces derniers étant aussi capables de piéger le carbone [24]. De plus, les éléments réactifs jouent un rôle sur la cinétique de croissance de l'alumine-α et favorisent l'adhérence de la couche d'oxyde.

Pour mieux comprendre le très bon comportement de l'AM1 utilisé dans cette étude (appelé ici AM1-4), le modèle p-k_p a été appliqué à des données de la littérature sur des superalliages non revêtus présentant différents taux de soufre et de hafnium [25, 26]. Les courbes expérimentales de variation de masse de chaque superalliage sont présentées sur la Figure III-38 jusqu'à un maximum de 500 cycles à 1100°C. La carte de performance p-k_p (Figure III-39) met une nouvelle fois en avant le très bon comportement de l'AM1 dopé en hafnium. Il présente une probabilité d'écaillage plus faible que celles des autres superalliages mais surtout un k_p inférieur ou égal à 10^{-7} $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ (Tableau III-14).

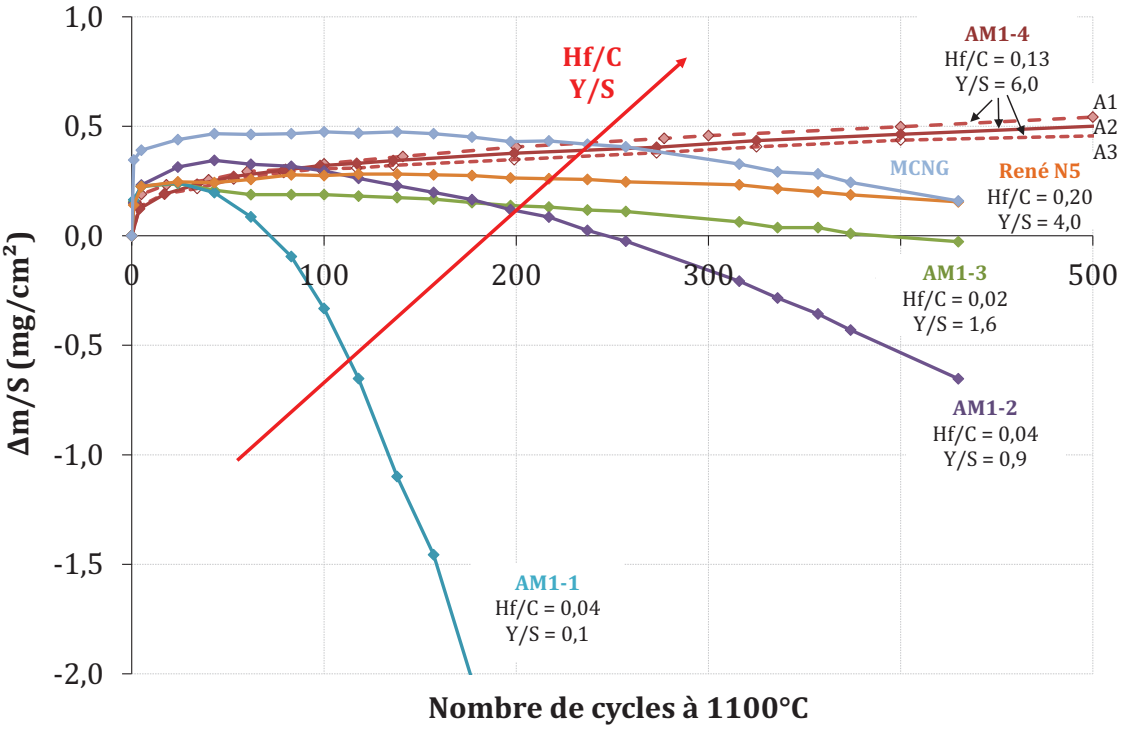


Figure III-38 : Variation de masse des superalliages à base de nickel non revêtus au cours du cyclage thermique à 1100°C sous air du laboratoire [25, 26]

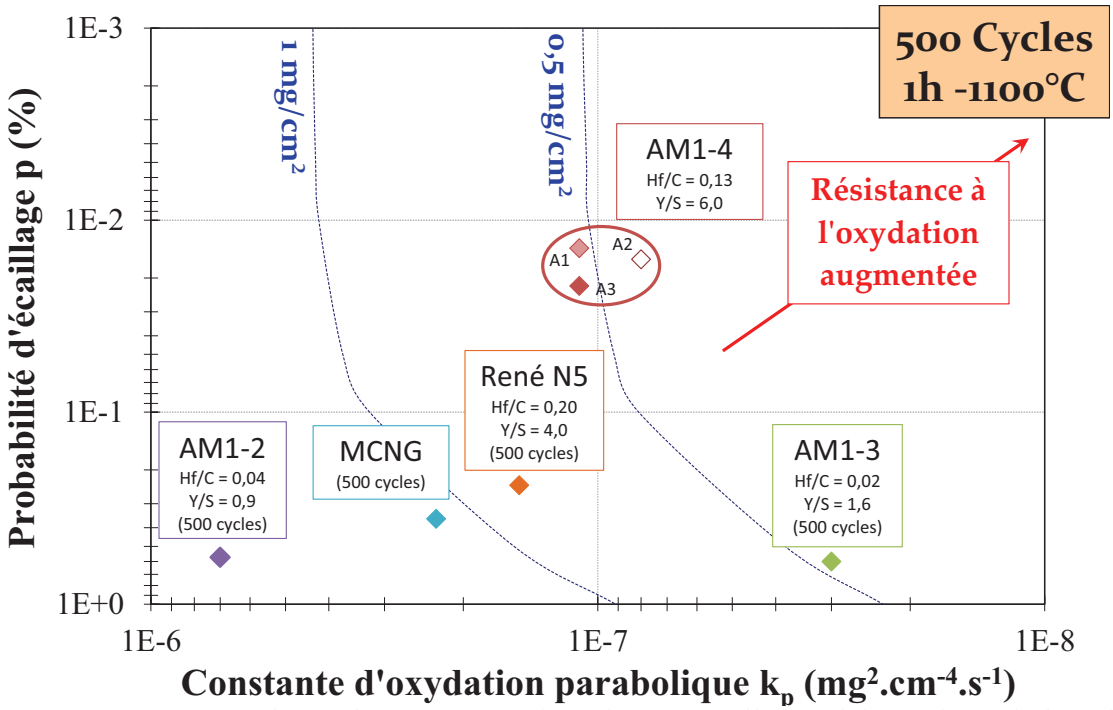


Figure III-39 : Carte de performance « p-k_p » des superalliages à base de nickel après 500 cycles à 1100°C sous air du laboratoire

Tableau III-14 : Couples de valeurs p-k_p des superalliages nus et épaisseur d'oxyde estimée à partir du modèle après 500 cycles à 1100°C

Système	Echantillon	p (%)	k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)	e_{oxyde} calculée (µm)
AM1-2	-	0,570	$7,0.10^{-7}$	3,11
AM1-3	-	0,600	$3,0.10^{-8}$	0,63
AM1-4	A1	0,014	$1,1.10^{-7}$	2,34
	A2	0,016	$8,0.10^{-8}$	1,99
	A3	0,022	$1,1.10^{-7}$	2,31
René N5	-	0,240	$1,5.10^{-7}$	1,99
MCNG	-	0,360	$2,3.10^{-7}$	2,15

En comparant la stabilité des carbures et des sulfures à 1100°C (cf. Annexe 2) et en les citant du plus stable au moins stable, il apparait que les carbures de zirconium (ZrC_4), de tantale (Ta_2C), de hafnium (HfC) et de titane (TiC) et les sulfures d'yttrium (YS), de zirconium (Zr_2S_3), de hafnium (Hf_2S), de titane (TiS) et de manganèse (MnS) sont très stables à 1100°C. D'après ces données et connaissant les teneurs initiales des différents éléments, il est possible de remonter via un calcul thermodynamique à partir de base de données de type CALPHAD à la teneur en soufre et carbone libres dans le matériau, c'est-à-dire non piégé par les éléments réactifs. Mais, il faut pour cela disposer d'une base de données thermodynamiques pour les systèmes d'intérêt intégrant également les éléments mineurs. Quand ce n'est pas le cas, il est possible d'approximer les teneurs résiduelles de deux manières. Une première approche préconisée par Meier et Pettit [27] consiste à estimer le produit de solubilité des sulfures d'yttrium à partir duquel il est possible de calculer la concentration résiduelle d'yttrium et de soufre encore mobiles dans le matériau. Une autre méthode consiste à faire l'hypothèse d'un piégeage « total » du soufre ou du carbone par les éléments réactifs. Ainsi, au regard des

concentrations indiquées dans le Tableau III-15, il apparait d'après cette hypothèse que le soufre peut être entièrement piégé par l'yttrium et le manganèse. Le zirconium et le hafnium peuvent alors piéger le carbone. En effet, la quantité de carbone résiduelle estimée reste encore relativement élevée. L'AM1 le plus dopé en hafnium et utilisé pour nos essais d'oxydation (AM1-4) fait partie des systèmes avec une quantité de carbone libre faible. Mais, d'après ces valeurs, aucune tendance notable n'est démontrée. Il faudrait maintenant estimer l'effet du titane et du tantale sur le piégeage du carbone.

Tableau III-15 : Concentrations en éléments mineurs dans les quatre AM1 étudiés

(ppma)	Hf	Zr	Mn	Y	S	C	C résiduel
AM1-1	67	20	109	0,7	6,0	1784	1637
AM1-2	44	33	109	0,7	0,7	1012	836
AM1-3	34	66	218	0,7	0,4	2080	1782
AM1-4	158	40	5	0,7	0,1	1220	902

Suivant Smialek [28], les rapports Hf/C et Y/S sont calculés pour chaque superalliage (les données pour le MCNG ne sont pas disponibles). Il s'agit d'un modèle encore plus simple où on considère un piégeage total du carbone par le hafnium et du soufre par l'yttrium. Indiqués sur les Figure III-38 et Figure III-39, il en ressort que plus les rapports Hf/C et Y/S sont grands, meilleure est la tenue à l'oxydation. Selon cette idée simpliste et conformément aux courbes de variation de masse, l'AM1 dopé en hafnium est plus performant que le René N5. Mais, ce sujet mériterait une analyse thermodynamique plus précise.

B. Systèmes barrière thermique complets

Pour corroborer les résultats obtenus sur les systèmes « superalliages revêtus » à l'application visée, des systèmes barrière thermique sont testés en cyclage thermique à 1100°C. Ils sont composés de l'AM1 dopé en hafnium, d'un revêtement γ-γ' Pt+Al et d'une barrière thermique déposée par EBPVD. Afin d'étudier l'effet du platine et de l'aluminium, plusieurs compositions de sous-couches sont testées. Pour comparaison, des systèmes contenant une sous-couche β-(Ni,Pt)Al sont élaborés puis cyclés dans les mêmes conditions. Certains systèmes sont encore en cours de cyclage, ils n'ont donc pas été caractérisés. Leurs durées de vie seront tout de même discutées dans cette partie.

Tous les systèmes revêtus de barrière thermique se présentent sous la forme de pastilles de 25 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Ils sont tous élaborés sur le même superalliage à base de nickel, l'AM1 contenant environ 500 ppm pds de hafnium et moins de 1 ppm pds de soufre.

B.1. Caractérisation des systèmes après élaboration

Quatre types de systèmes barrière thermique contenant des sous-couches γ-γ' Pt+Al sont élaborés. Pour faire le lien avec les compositions cibles définies et obtenues par Selezneff en frittage flash [1], les échantillons sont repérés d'après les ajouts de platine et d'aluminium : épaisseur équivalente de platine (µm)/épaisseur équivalente d'aluminium (µm). On trouve des revêtements de type 5/2, 5/5, 7/2 et 7/5, pour respectivement 5 ou 7 µm de platine visés et 2 ou 5 µm d'aluminium visés. Les sous-couches sont toutes élaborées à partir d'un dépôt électrolytique de platine, d'un traitement thermique de diffusion du platine (1h à 1100°C sous vide) et d'une aluminisation « flash » (cf. chapitre II). Les conditions expérimentales de l'aluminisation « flash » sont modifiées en fonction de l'épaisseur d'aluminium souhaitée. De plus, deux systèmes barrière thermique avec une sous-couche β-(Ni,Pt)Al sont élaborés et testés en oxydation cyclique. Ils constituent notre système de référence pour ce premier lot d'élaboration.

Les sous-couches 5/2 et 5/5 puis 7/2 et 7/5 sont caractérisées par microscopie électronique à balayage et analyse chimique élémentaire respectivement après élaboration et après 300 cycles (par erreur, au lieu de un cycle pour tous). Elles ne peuvent donc pas être comparées directement. La Figure III-40 présente les microstructures obtenues. Chaque revêtement est composé des deux phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al riche en platine. En considérant la limite inférieure du revêtement au niveau des derniers îlots de γ', les épaisseurs des sous-couches 5/2 (système 5,7/1,5) et 5/5 (système 5,3/2,1) valent respectivement 26,0 ± 2,0 µm et 23,6 ± 2,0 µm après élaboration. Une partie de la barrière thermique de l'échantillon de référence 7/5 s'est même déjà écaillée après 300 cycles. Aucune phase TCP ni zone de réaction secondaire n'est observée.

Les compositions chimiques déterminées par EDS pour chaque sous-couche sont reportées dans le Tableau III-16. Il s'agit de concentrations moyennées sur toute l'épaisseur du revêtement. Pour toutes les compositions visées, les teneurs en aluminium et platine sont plus faibles que celles attendues. La concentration en aluminium reste comprise entre 12 et

17 at.%, celle en platine vaut au maximum 19 at.% après élaboration. Des pores sont également présents à l'interface sous-couche/AM1 pour tous les systèmes étudiés.

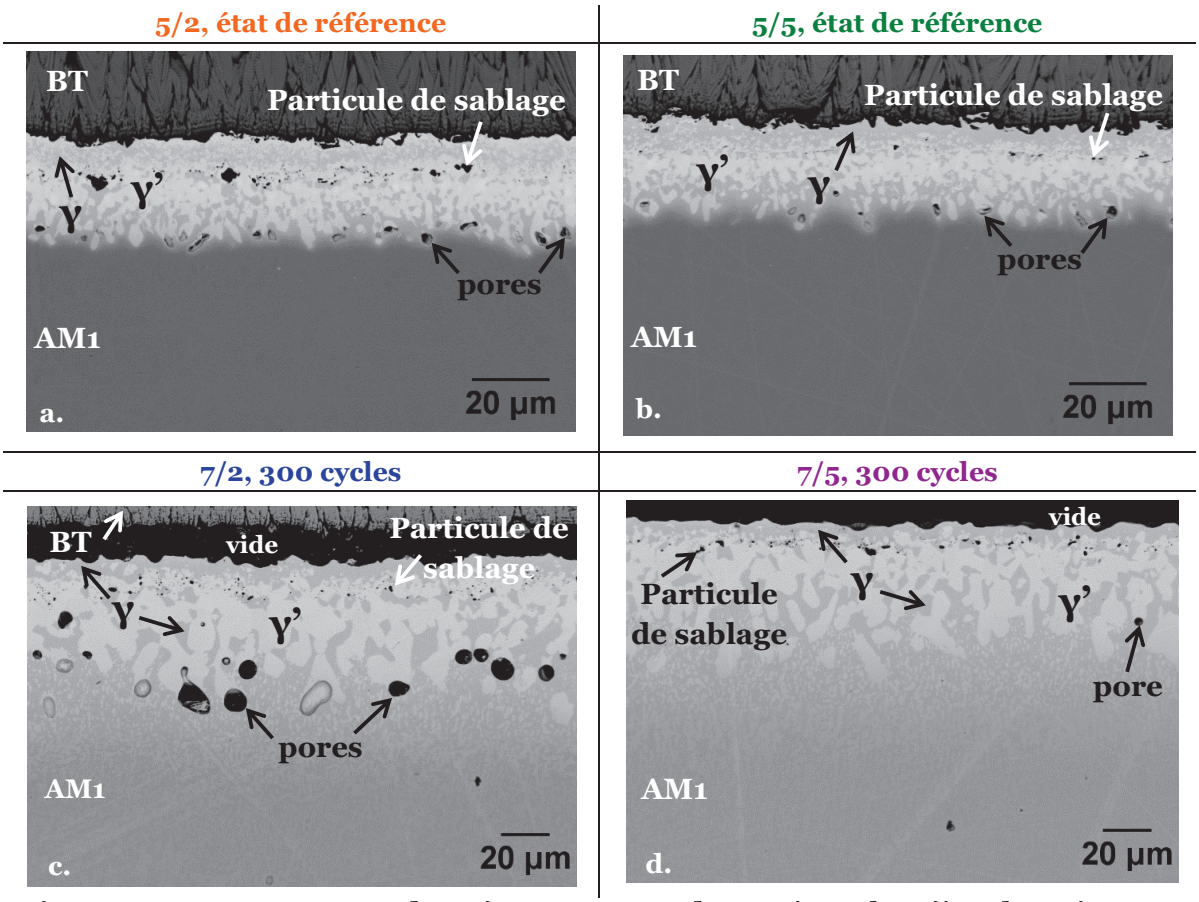


Figure III-40 : Images MEB des microstructures des systèmes barrière thermique en fonction de la composition cible de la sous-couche γ-γ' Pt+Al (mode BSE)

Tableau III-16 : Composition chimique des revêtements γ-γ' Pt+Al à l'état de référence, après élaboration pour les compositions 5/2 et 5/5 et après 300 cycles pour les compositions 7/2 et 7/5 (at.%)

Cible	Pt/Al	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
5/2	5,7/1,5	47,2	17,0	18,6	5,3	4,1	1,7	3,1	1,5	1,5
5/5	5,3/2,1	50,4	12,7	16,5	7,4	5,2	1,7	2,8	1,5	1,9
7/2	6,9/1,7	56,4	16,1	9,0	5,7	4,6	2,3	3,4	1,5	1,2
7/5	7,2/2,9	59,1	14,6	7,6	5,3	4,6	2,4	3,8	1,2	1,3

Plus récemment, des systèmes contenant une sous-couche γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al (5/5 série 2) et β-(Ni,Pt)Al ont été élaborés puis testés en oxydation cyclique à 1100°C (Figure III-6). Certains ont atteint leur fin de vie mais n'ont pas encore été caractérisés, d'autres sont encore en cours de cyclage. Les microstructures de référence illustrées sur la Figure III-41 ressemblent beaucoup à celles des mêmes systèmes non revêtus de barrière thermique (cf. partie A.1 de ce chapitre). Les compositions chimiques moyennes des zones γ-γ' pour les revêtements γ-γ' Pt seul et γ-γ' Pt+Al, et de la zone β pour les revêtements β-(Ni,Pt)Al, sont reportées dans le Tableau III-17. Les systèmes β constituent ici encore le système de référence pour ce second lot d'élaboration.

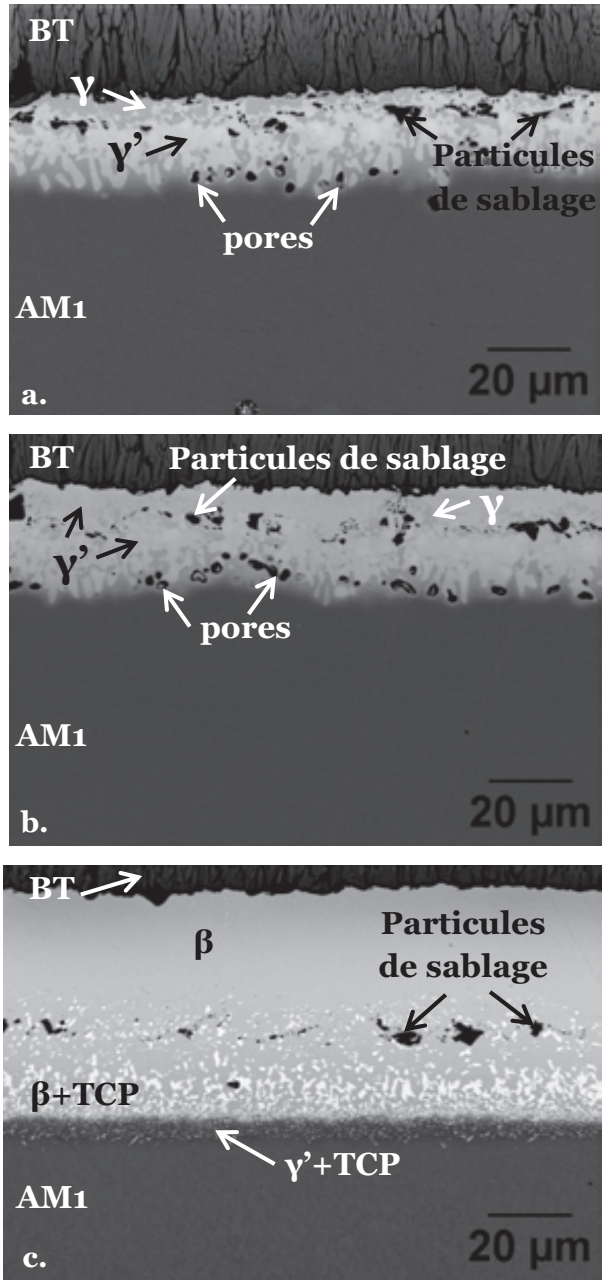


Figure III-41 : Images MEB des microstructures de référence des systèmes barrière thermique avec une sous-couche a. γ-γ' Pt seul (échantillon 4,8/0), b. γ-γ' Pt+Al (5/5 série 2, échantillon 5,0/7,0) et c. β-(Ni,Pt)Al (échantillon 6,7/22) (mode BSE)

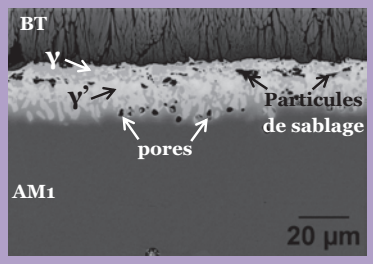
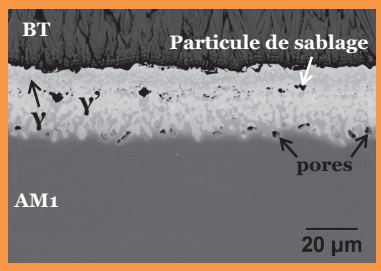
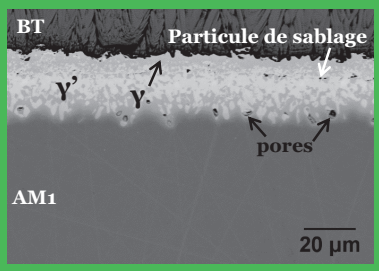
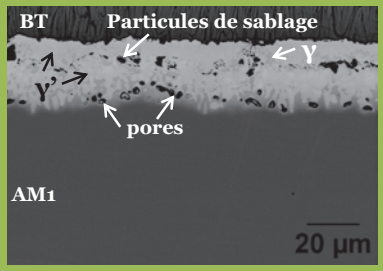
Tableau III-17 : Composition chimique des zones γ-γ' ou β pour les trois types de revêtements à l'état de référence (at.%)

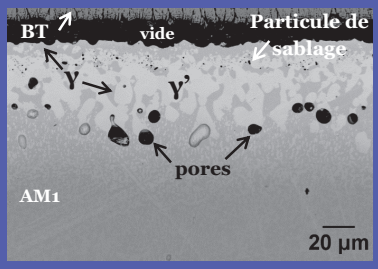
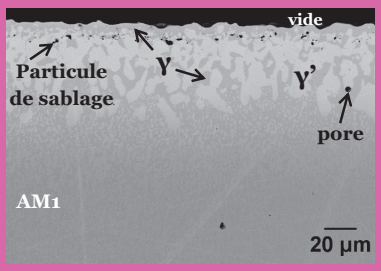
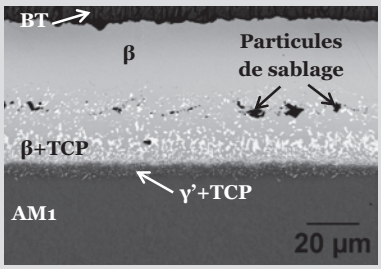
Zone analysée		Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo	Hf
γ-γ' Pt seul	γ-γ'	49,6	14,1	18,1	6,1	4,5	1,7	2,8	1,6	1,4	0,0
γ-γ' Pt+Al 5/5 série 2	γ-γ'	47,5	17,5	18,8	4,2	4,0	2,0	3,7	0,8	1,0	0,4
β-(Ni,Pt)Al	β	37,7	44,0	11,0	3,1	2,9	0,3	0,2	0,1	0,4	0,2

- **Synthèse :**

Le Tableau III-18 récapitule le nombre d'échantillons, les conditions d'élaboration et les épaisseurs équivalentes de platine et d'aluminium pour tous les systèmes étudiés. Ces systèmes sont également placés sur la carte Pt-Al (Figure III-6).

Tableau III-18 : Récapitulatif des systèmes étudiés en fonction de leur composition cible

Nom Echantillons	Paramètres de dépôt	Pt / Al cible (µm)	Pt déposé (µm)	Al déposé (µm)	Microstructure de référence (non cyclés)
BT(5/0)-1 (référence)	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Dépôt BT par EBPVD	γ-γ' Pt + Al **5/0** (Lot 2)	4,8	-	
BT(5/0)-2			4,7	-	
BT(5/0)-3			4,9	-	
BT(5/0)-4			4,9	-	
BT(5/2)-1 (référence)	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Aluminisation flash (série 1, sans activateur) - Dépôt BT par EBPVD	γ-γ' Pt + Al **5/2** (Lot 1)	5,7	1,5	
BT(5/2)-2			5,6	1,7	
BT(5/2)-3			5,3	0,8	
BT(5/5)-1 (référence)	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Aluminisation flash (série 1, avec activateur) - Dépôt BT par EBPVD	γ-γ' Pt + Al **5/5** (série 1) (Lot 1)	5,3	2,1	
BT(5/5)-2			5,3	2,1	
BT(5/5)-3			5,5	1,5	
BT(5/5)-4 (référence)	- Dépôt électrolytique de Pt : 5 µm - Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide - Aluminisation flash (série 2) - Dépôt BT par EBPVD	γ-γ' Pt + Al **5/5** (série 2) (Lot 2)	5,0	7,0	
BT(5/5)-5			4,6	5,6	
BT(5/5)-5			4,7	6,4	
BT(5/5)-6			4,8	5,2	

<table>
<tr><th>Nom Echantillons</th><th>Paramètres de dépôt</th><th>Pt / Al cible (µm)</th><th>Pt déposé (µm)</th><th>Al déposé (µm)</th><th>Microstructure de référence (non cyclés)</th></tr>
<tr><td>BT(7/2)-1 (référence)</td><td rowspan="4">- Dépôt électrolytique de Pt : 7 µm
- Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide
- Aluminisation flash (série 1, sans activateur)
- Dépôt BT par EBPVD</td><td rowspan="4">γ-γ' Pt + Al
7/2
(Lot 1)</td><td>6,9</td><td>1,7</td><td rowspan="4">
</td></tr>
<tr><td>BT(7/2)-2</td><td>6,8</td><td>1,7</td></tr>
<tr><td>BT(7/2)-3</td><td>7,1</td><td>2,4</td></tr>
<tr><td>BT(7/2)-4</td><td>7,3</td><td>2,4</td></tr>
<tr><td>BT(7/5)-1 (référence)</td><td rowspan="4">- Dépôt électrolytique de Pt : 7 µm
- Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide
- Aluminisation flash (série 1, avec activateur)
- Dépôt BT par EBPVD</td><td rowspan="4">γ-γ' Pt + Al
7/5
(Lot 1)</td><td>7,2</td><td>2,9</td><td rowspan="4">
</td></tr>
<tr><td>BT(7/5)-2</td><td>7,4</td><td>2,2</td></tr>
<tr><td>BT(7/5)-3</td><td>7,0</td><td>3,1</td></tr>
<tr><td>BT(7/5)-4</td><td>6,9</td><td>2,2</td></tr>
<tr><td>BT(B)-1</td><td rowspan="5">- Dépôt électrolytique de Pt : 7 µm
- Traitement thermique de diffusion du Pt : 1h à 1100°C sous vide
- APVS
- Dépôt BT par EBPVD</td><td rowspan="2">β-(Ni,Pt)Al
(Lot 1)</td><td>7,0</td><td rowspan="5">~ 22</td><td rowspan="5">
</td></tr>
<tr><td>BT(B)-2</td><td>7,0</td></tr>
<tr><td>BT(B)-3 (référence)</td><td rowspan="3">β-(Ni,Pt)Al
(Lot 2)</td><td>6,7</td></tr>
<tr><td>BT(B)-4</td><td>6,6</td></tr>
<tr><td>BT(B)-3</td><td>6,8</td></tr>
</table>

B.2. Ecaillage des systèmes barrière thermique

Des photographies des échantillons sont prises après différentes durées de cyclage pour quantifier par analyse d'image la fraction de surface écaillée de la barrière thermique. Le critère de fin de vie déterminé arbitrairement correspond à 25% de surface écaillée de céramique. Le premier échantillon retiré du cyclage est un système barrière thermique de la composition 5/2 qui a atteint les 25% de surface écaillée après 395 cycles. Un second échantillon de cette même série a atteint 25% de surface écaillée après 565 cycles. Pour pouvoir comparer les systèmes à même nombre de cycles, un échantillon de trois autres compositions (5/5, 7/2 et 7/5) est alors retiré du cyclage (échantillons indiqués par un astérisque dans le Tableau III-19). Ensuite, les échantillons sont retirés du cyclage une fois que leur fraction de surface écaillée est au minimum de 45%. Le Tableau III-19 répertorie le nombre de cycles auquel ont été retirés les échantillons.

La Figure III-42 montre l'évolution au cours du temps de l'écaillage de la barrière thermique pour cinq systèmes de compositions distinctes. L'écaillage s'initie toujours au niveau des

bords puis progresse vers le centre de la pastille. La progression de l'écaillage est bien visible sur les photographies de l'échantillon 4,8/5,2 et 6,9/2,2. De plus, pour une teneur en aluminium équivalente, lorsque l'épaisseur équivalente de platine passe de 5,3 à 6,9 µm, la durée de vie du système est prolongée d'environ 200 cycles. Pour une teneur en platine équivalente, lorsque celle d'aluminium passe de 2,1 à 5,2 µm, la durée de vie est prolongée de plus de 400 cycles.

Tableau III-19 : Critère et nombre de cycles vu pour chaque système barrière thermique (indiqués en gras) d'après le critère de fin de vie. L'astérisque indique les systèmes ayant été retirés du cyclage pour comparaison, bien qu'ils ne soient pas écaillés.

Elaboration	Pt/Al cible	Référence		1er éch. Avec 25% écaillage	2ème éch. Avec 25% écaillage	Arrêt > 45% écaillage	
Lot 1	5/2	0	-	**395**	**565**		
	5/5				565*	**1170**	
	7/2	-	300		565*	**1060**	**1170**
	7/5				565*	**1205**	**1340**
	β-(Ni,Pt)Al	-	-	**930**	**1000**		
Lot 2	5/0	0	-	**1455**	En cours de cyclage		
	5/5 (série 2)	0	-	**1080**	**1455**	**1590**	
	β-(Ni,Pt)Al	0	-	**1250**	**1365**		

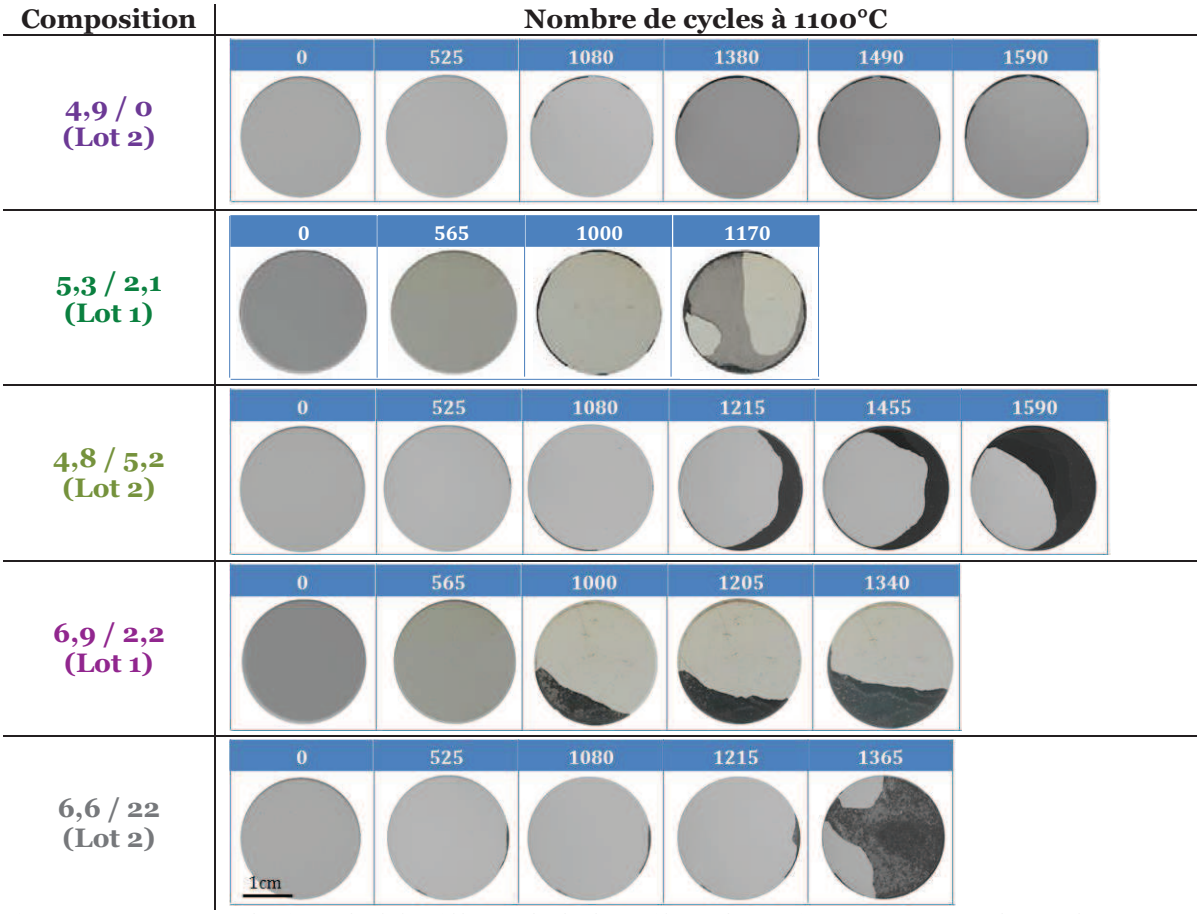


Figure III-42 : Evolution de l'écaillage de la barrière thermique au cours du cyclage pour un système de chaque composition cible

Pour vérifier si les tendances observées avec les photographies sur les ajouts de platine et d'aluminium sont confirmées, le pourcentage de surface non écaillée en fonction du nombre de cycles est tracé pour tous les systèmes étudiés (Figure III-43 et Figure III-44). Les épaisseurs réelles de platine et d'aluminium sont indiquées, en plus du nombre de cycles maximal vu par l'échantillon.

Les systèmes de référence AM1/β-(Ni,Pt)Al/BT cyclés dans les mêmes conditions au laboratoire ont une dispersion de durée de vie allant de 600 à 1350 cycles. Pour deux de ces systèmes, l'intégralité de leur barrière thermique s'est écaillée après 1000 cycles, alors que deux autres atteignent le critère de fin de vie vers 1300 cycles. Ces deux derniers systèmes sont issus du deuxième lot d'élaboration. Après des analyses en spectroscopie Raman réalisées sur les écailles de barrière thermique des systèmes issus des deux lots d'élaboration, les phases tétragonale et monoclinique de la zircone yttriée sont détectées sur le lot 1, alors que seule la phase tétragonale est observée sur le lot 2. La présence de la phase monoclinique peut être à l'origine de cette dispersion de durée de vie. C'est pourquoi, pour la suite, les résultats des systèmes issus du premier lot d'élaboration (Figure III-43) seront séparés de ceux issus du second lot (Figure III-44).

Si l'on s'intéresse d'abord aux premiers systèmes élaborés, comparativement aux courbes de référence des systèmes β-(Ni,Pt)Al, deux comportements se distinguent pour les systèmes revêtus γ-γ' Pt+Al. Pour des teneurs en platine plus faible que celle du système de référence et pour des teneurs en aluminium les plus faibles de toutes celles étudiées, les systèmes barrière thermique contenant ces sous-couches γ-γ' Pt+Al sont moins performants que les systèmes de référence. Des durées de vie de 395 et 565 cycles sont atteintes lorsque l'épaisseur équivalente d'aluminium est inférieure à 2 µm. Par contre, avec une teneur en platine identique ou légèrement inférieure (5 µm au lieu de 7 ± 2 µm) et une quantité suffisante d'aluminium apportée dès l'élaboration, les performances des systèmes contenant ces sous-couches γ-γ' Pt+Al sont accrues. Elles sont même supérieures à celles des systèmes de référence. Remarquons aussi que la grande majorité des échantillons testés a conservé plus de 95 % de la couche de céramique après plus de 1000 cycles à 1100°C. Ceci est très prometteur puisqu'au vu des données de la littérature, la durée de vie sur ce type de pions et avec des barrières thermiques EBPVD n'excède presque jamais plus de 1000 cycles à 1100°C, et ce quelle que soit la sous-couche utilisée [21, 29, 30].

Si l'on se focalise maintenant sur les systèmes issus de la seconde série d'élaboration, à l'exception du système 4,6/5,6 qui a subi un écaillage de bureau (« Desktop Spalling » (DTS)), ils sont tous très performants et même plus performants que les systèmes de référence β-(Ni,Pt)Al qui ont pourtant déjà d'excellentes durées de vie de 1250 et 1365 cycles. Tous les systèmes revêtus γ-γ' Pt+Al contiennent 5 µm de platine, contre 7 µm pour les systèmes de référence. Ceci confirme bien que la réduction d'épaisseur de 2 µm de platine conduit à des performances équivalentes voire supérieures de celles des systèmes de référence. Par contre, il est impossible de conclure quant à l'efficacité de l'ajout d'aluminium. En effet, pour cette deuxième série d'élaboration, ce sont les systèmes barrière thermique avec une sous-couche γ-γ' Pt seul qui sont les plus résistants à l'écaillage. Un seul système sur les trois échantillons cyclés a atteint sa fin de vie après 1455 cycles. Deux autres contenant chacun 4,9 µm de platine ont encore plus de 95 % de surface intacte après plus de 1600 cycles. Ce résultat est surprenant puisque sans barrière thermique, le revêtement platine seul a un effet « amplificateur » de l'effet néfaste du titane et du tantale, en favorisant la

formation d'oxyde $TiTaO_4$ et l'écaillage. Le très bon comportement des sous-couches γ-γ' Pt seul pourrait éventuellement s'expliquer par la présence des pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat. En effet, à l'état de référence, ce système présentait de nombreuses cavités (Figure III-41). Est-ce leur présence qui, en limitant le départ du platine et la remontée du nickel, retarde l'écaillage ? La caractérisation de ces systèmes en fin de vie aidera à répondre à cette question. Il est important de caractériser cette porosité, car un système barrière thermique peut avoir un très bon comportement en oxydation cyclique mais un mauvais comportement sous contraintes externes.

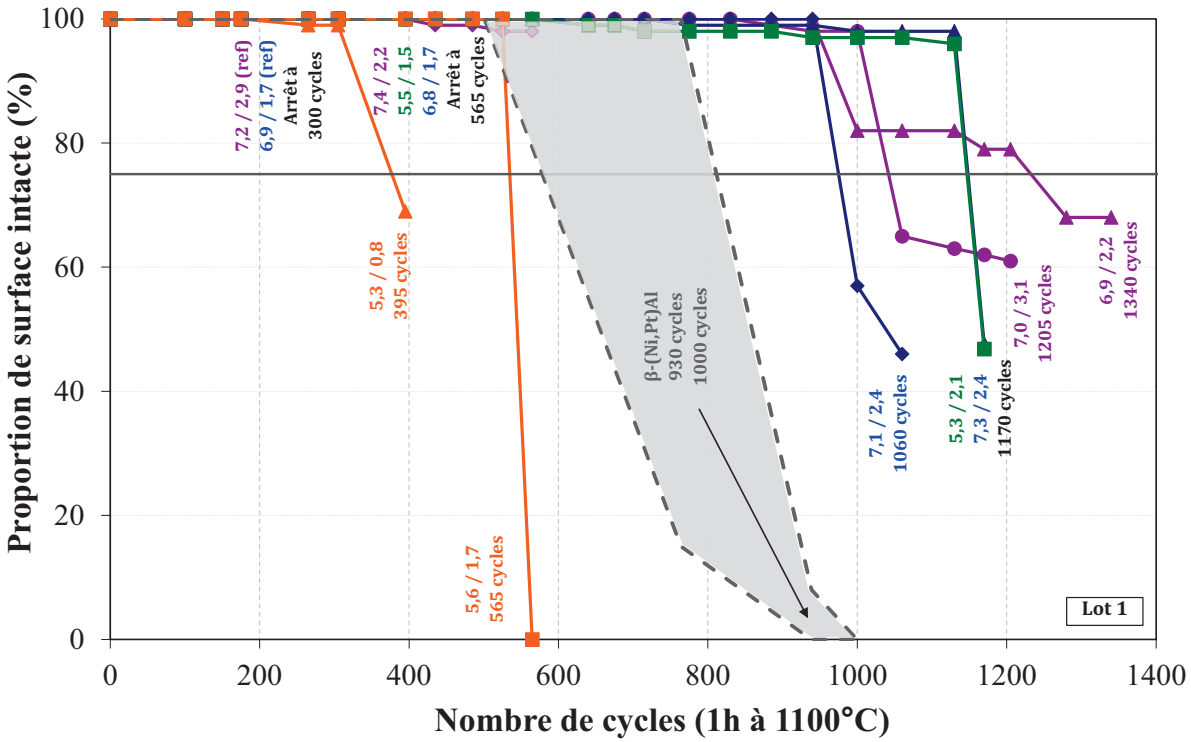


Figure III-43 : Evolution de la proportion de surface intacte de barrière thermique au cours du cyclage à 1100°C pour les systèmes barrière thermique issus du premier lot d'élaboration

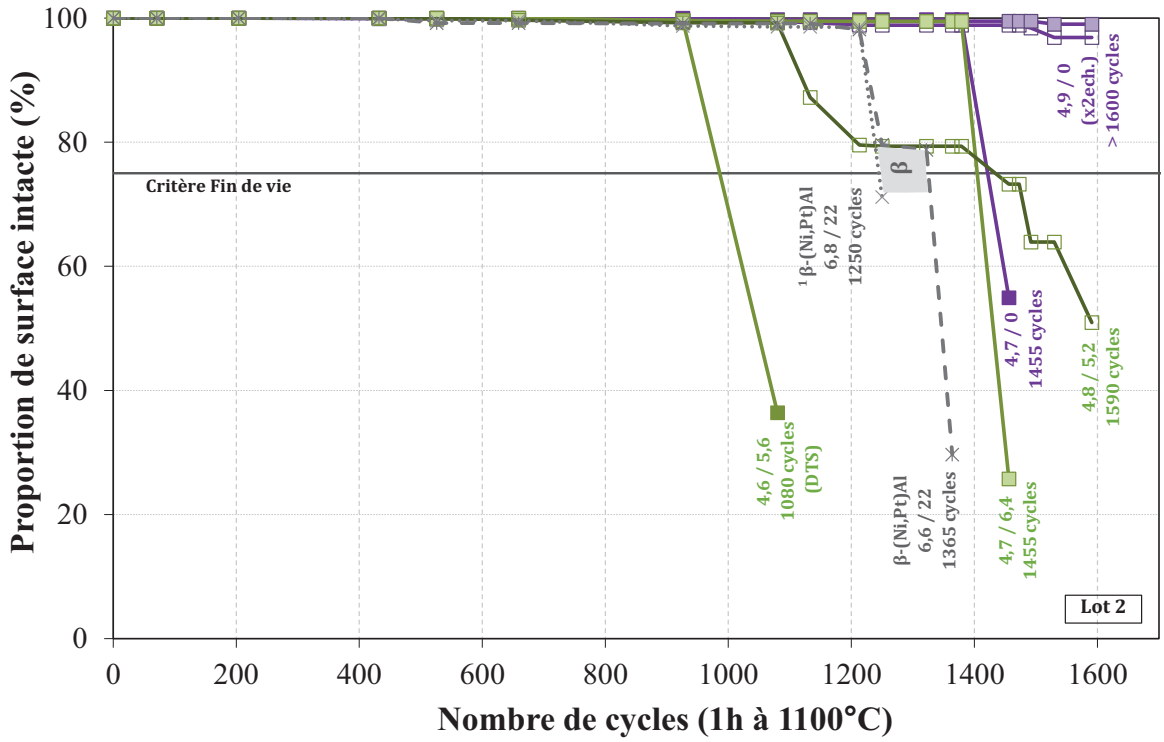


Figure III-44 : Evolution de la proportion de surface intacte de barrière thermique au cours du cyclage à 1100°C pour les systèmes barrière thermique issus du deuxième lot d'élaboration

B.3. Caractérisation des systèmes en fin de vie

Une fois leur fin de vie atteinte, les systèmes barrière thermique sont caractérisés par microscopie électronique à balayage et analyse chimique élémentaire. Les caractérisations des systèmes contenant les sous-couches γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al (5/5, série 2) et β-(Ni,Pt)Al seront menées par la suite. La microstructure du système 5,3/2,1 après 1170 cycles à 1100°C est présentée sur la Figure III-45. Similaire à tous les systèmes en fin de vie, la microstructure se compose d'une zone monophasée γ-Ni sous la surface et d'une zone biphasée γ-γ' contenant encore des gros grains de γ'. Les épaisseurs de chacune de ces deux zones diffèrent entre les échantillons en fonction de leur composition initiale et de leur durée de vie. Après 1170 cycles, l'échantillon 5,3/2,1 a une épaisseur de 9,8 ± 2,0 µm pour la phase γ sous la surface et une épaisseur de 42,8 ± 7,2 µm pour la zone biphasée γ-γ'. Des pores sont aussi visibles à l'interface sous-couche/AM1. Ils sont moins nombreux qu'à l'état de référence mais leur taille a augmenté.

Les compositions chimiques dans le revêtement et dans la couche appauvrie en aluminium sont mesurées par EDS (Tableau III-20). La couche superficielle γ contient encore 7,7 at.% d'aluminium et 4,0 at.% de platine. Les concentrations élevées en chrome et cobalt dans cette même phase la stabilisent. Cet appauvrissement en aluminium sous la surface est à l'origine de la fin de vie du système. La rupture s'est en effet produite à l'interface TGO/sous-couche pour tous les systèmes. Seule de l'alumine a pu être toutefois détectée au niveau du TGO, observé à la base des colonnes de la barrière thermique. Ces résultats suggèrent que l'interface TGO/γ-γ' est le point faible du système barrière thermique.

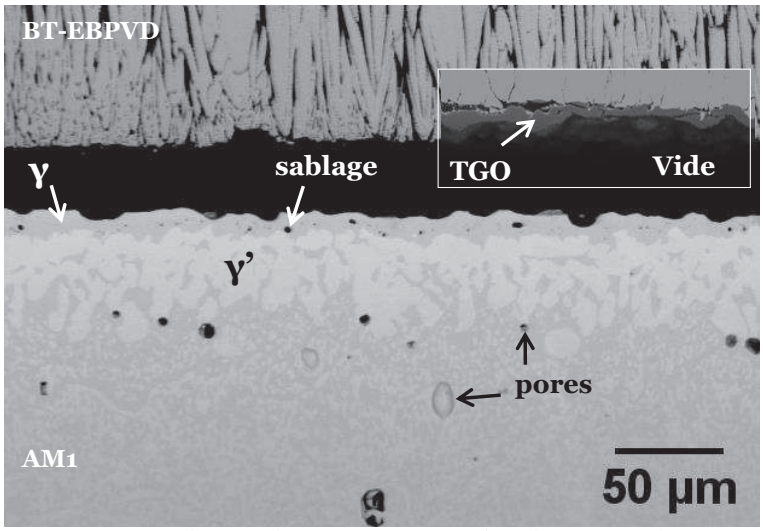


Figure III-45 : Image MEB du système 5,3/2,1 en fin de vie après 1170 cycles à 1100°C (mode BSE)

Tableau III-20 : Composition chimique de la sous-couche γ-γ' Pt+Al du système 5,3/2,1 en fin de vie après 1170 cycles à 1100°C

(at.%)	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta	W	Mo
γ	56,3	7,7	4,0	16,1	8,3	1,0	1,6	2,4	2,6
γ-γ'	59,1	11,7	4,6	10,3	6,4	1,7	2,7	1,8	1,8

B.4. Discussion : effet de la composition chimique des sous-couches γ-γ' riches en platine sur leur résistance au cyclage thermique

Conformément à ce qui a déjà été observé sur les systèmes « superalliages revêtus sans barrière thermique » et les précédentes études de la littérature [31-33], la tenue à l'oxydation des sous-couches γ-γ' riches en platine dépend fortement de leur composition chimique initiale.

Suite aux résultats sur la tenue à l'oxydation cyclique des systèmes barrière thermique, il en ressort que pour des teneurs en platine équivalentes ou inférieures à celles des revêtements de référence, la durée de vie du système avec une sous-couche γ-γ' est prolongée. Par contre, la quantité d'aluminium ajouté lors de l'élaboration n'améliore pas les performances en oxydation cyclique puisque ce sont les systèmes avec une sous-couche « γ-γ' Pt seul » qui ont les durées de vie les plus élevées. Toutes ces données sont retranscrites sur une carte de performance pour pouvoir comparer plus aisément les systèmes (Figure III-46). Sur ce graphique, la durée de vie indiquée près des symboles est représentée en fonction des quantités ajoutées de platine et d'aluminium. Pour les systèmes barrière thermique élaborés par SPS, Selezneff a pu déterminer un ajout critique en aluminium nécessaire pour garantir la formation d'une couche d'alumine protectrice et éviter l'écaillage de la céramique. Ceci avait pour but d'obtenir une durée de vie supérieure à celle des systèmes de référence β-(Ni,Pt)Al. Cependant, au vu de nos résultats, il est impossible de reproduire ce schéma puisque ce sont les systèmes sans ajout d'aluminium qui sont les plus performants. En revanche, on confirme bien qu'une épaisseur de 5 µm de platine au lieu de 7 ± 2 µm conduit à d'excellentes performances.

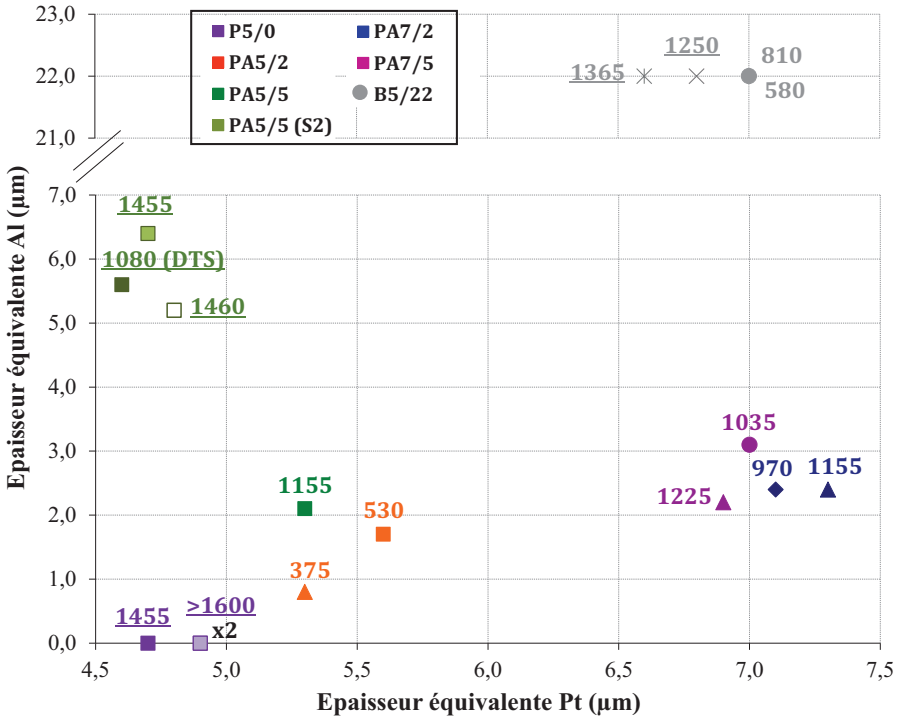


Figure III-46 : Carte de performance de tous les systèmes barrière thermique étudiés. Les nombres indiqués à côté des symboles correspondent à la durée de vie à 1100°C (DTS = « Desktop Spalling », pour écaillage de bureau)

Pour corréler la durée de vie des systèmes à la microstructure et à la composition chimique moyenne des revêtements, des analyses MEB-EDS sont faites sur les systèmes γ-γ' Pt+Al (5/2, 5/5, 7/2 et 7/5). L'encadré en haut à droite de la Figure III-47 indique la zone du revêtement où les concentrations sont mesurées. Les concentrations résiduelles en aluminium et platine dans le revêtement sont reportées sur la Figure III-47 pour le système de référence et celui en fin de vie de chaque composition cible. Une première remarque concerne la différence de concentration en aluminium dans le revêtement entre l'échantillon 5,7/1,5 et 5,3/2,1. Celle-ci est plus élevée dans l'échantillon contenant théoriquement moins d'aluminium. Cette observation peut être attribuée à l'effet thermodynamique du platine qui favorise la remontée d'aluminium du substrat vers la surface. Le platine joue un rôle dès l'élaboration dans la tenue en oxydation cyclique des systèmes barrière thermique. Cet effet sera détaillé dans le chapitre IV. Ces deux systèmes diffèrent également en termes d'élaboration puisque l'échantillon 5,7/1,5 a subi une aluminisation « flash » sans d'activateur alors que le système 5,3/2,1 a vu une aluminisation « flash » avec activateur.

De plus, on voit avec cette figure que les concentrations en aluminium et platine dans le revêtement diminuent pour tendre à terme vers la concentration en aluminium dans l'AM1 (11,6 at.%) et vers une concentration nulle pour le platine. Cette évolution se fait plus ou moins rapidement en fonction de la composition initiale de la sous-couche. On peut passer de 20 à 13 at.% d'aluminium en 700 cycles pour la composition 7,2/2,9, alors qu'en 530 cycles, on passe de 14 à 12,5 at.% pour la composition 5,7/1,5. La concentration en platine diminue aussi très rapidement au cours du temps. En fin de vie, tous les systèmes ont une teneur en platine proche de 4 at.%.

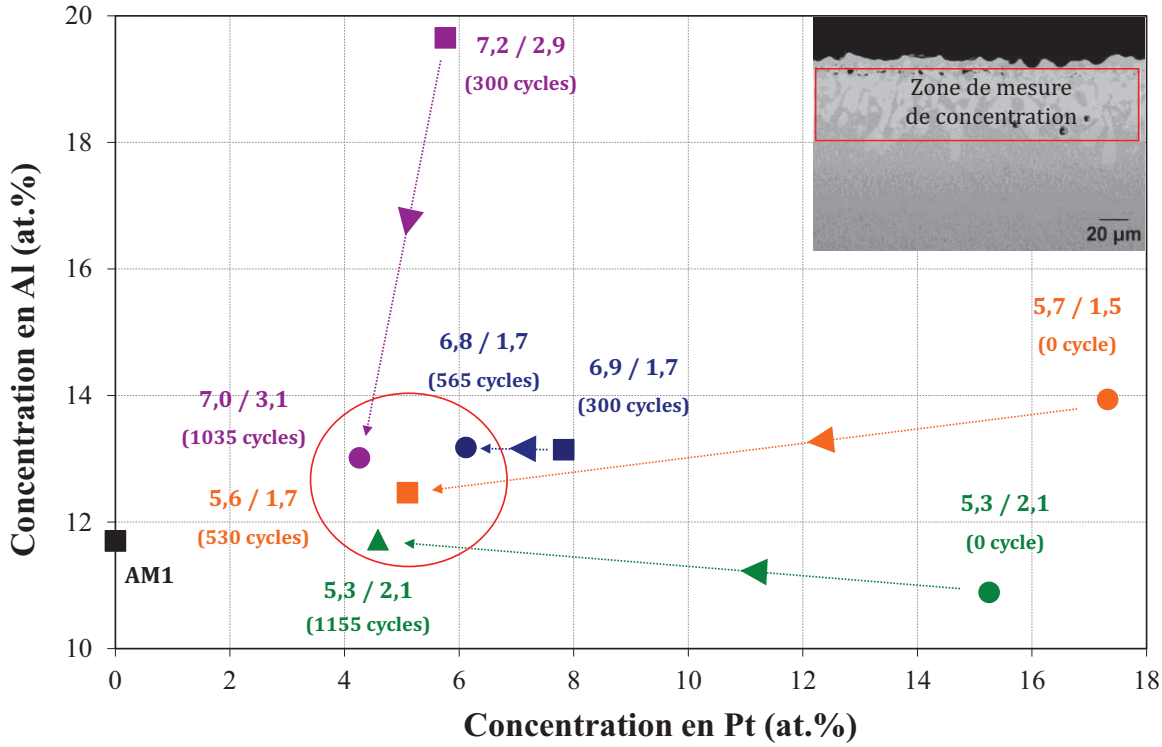


Figure III-47 : Evolution au cours du temps de la concentration en aluminium et en platine dans les systèmes barrière thermique. Le cercle rouge correspond aux échantillons en fin de vie.

Les différences de cinétiques de diffusion mises en évidence sur la Figure III-47 peuvent aussi être expliquées par la présence de pores à l'interface revêtement/substrat dès l'élaboration. En limitant leur diffusion, les pores retiennent le platine et l'aluminium plus longtemps dans le revêtement. A l'inverse, ils peuvent être vus comme un élément empêchant l'aluminium de remonter du superalliage. Mais, cela ne semble pas être le cas. En effet, l'échantillon 5,3/2,1 contenant des pores dès l'état initial voit sa concentration en aluminium légèrement augmentée de 1,8 at.% entre 0 et 1155 cycles, pour atteindre celle contenue dans le superalliage.

Pour comparaison, le même graphique est tracé pour les systèmes « superalliages revêtus » (Figure III-47). On remarque que les concentrations en fin de vie sont globalement similaires pour les systèmes avec et sans barrière thermique, malgré quelques différences. La concentration de platine en fin de vie pour les systèmes non revêtus de barrière thermique est de l'ordre de 1,5 at.%, soit moins de la moitié de celle des systèmes avec barrière thermique. De plus, sans couche de céramique, on constate que la concentration en aluminium peut être inférieure à celle de l'AM1. Pour résumer, les cinétiques semblent donc identiques entre tous les systèmes, même si des caractérisations après des temps plus courts pour les systèmes sans barrière thermique devraient être menées pour confirmer ce résultat.

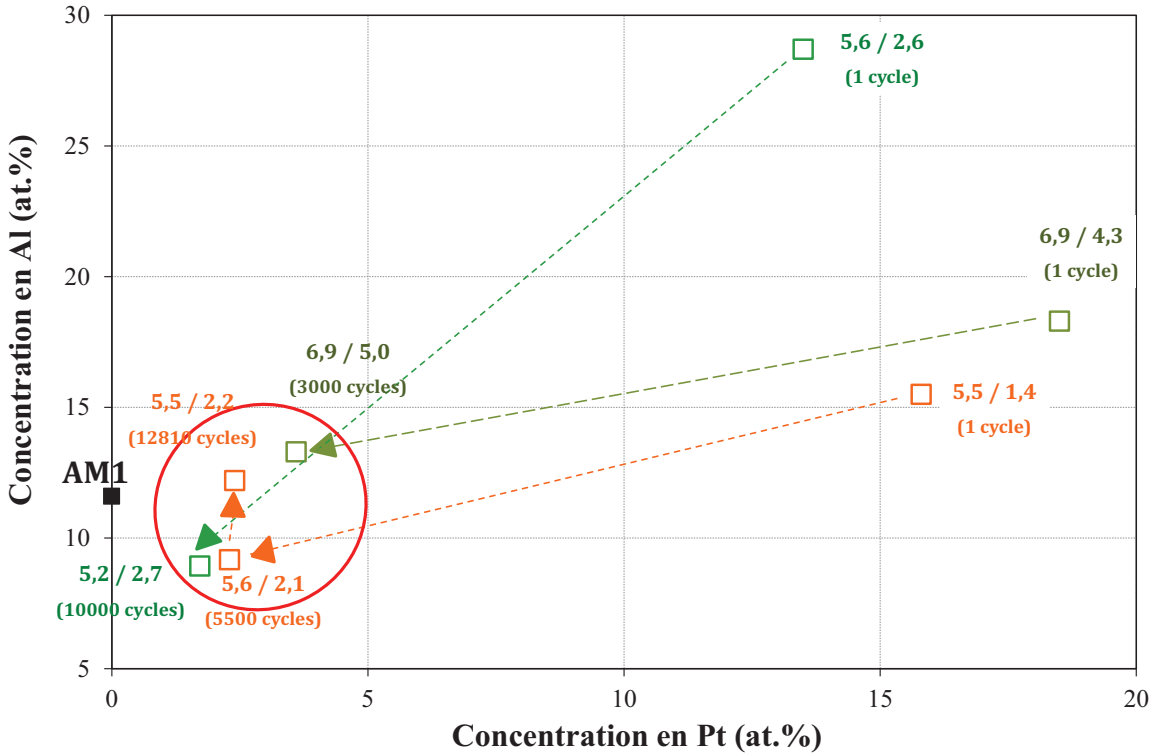


Figure III-48 : Evolution au cours du temps de la concentration en aluminium et en platine dans les systèmes « superalliages revêtus ». Le cercle rouge correspond aux échantillons en fin de vie.

C. Synthèse

- **Sans barrière thermique**

Les revêtements γ-γ' riches en platine sur l'AM1 montrent de meilleures performances en oxydation cyclique à 1100°C que les revêtements β-(Ni,Pt)Al sur le même superalliage. Une meilleure résistance est également obtenue pour les revêtements γ-γ' Pt+Al obtenus à partir d'un dépôt électrolytique de platine et d'une aluminisation « flash », comparée aux revêtements γ-γ' Pt seul, avec des durées de vie jusqu'à 6000 cycles de 1h à 1100°C. Ceci met en évidence l'importance de l'ajout d'aluminium lors de l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine sur la tenue à l'oxydation cyclique. De plus, il semblerait que le revêtement γ-γ' Pt seul ait un effet « amplificateur » pour l'effet néfaste du titane et du tantale qui se retrouvent ségrégés en surface et entrainent la formation de l'oxyde rutile $TiTaO_4$. Ce dernier, en plus du spinelle $NiAl_2O_4$ et de l'Al_2O_3-α, est retrouvé pour tous les revêtements en fin de vie. La fin de vie des revêtements γ-γ' riches en platine est une perte de masse rapide provoquée par une teneur en aluminium qui devient insuffisante sous la couche d'oxyde, contrairement aux revêtements β-(Ni,Pt)Al qui ont une fin de vie provoquée par le rumpling. En revanche, bien que sa fin de vie n'ait pas encore été atteinte, le superalliage nu AM1 dopé en hafnium est plus performant que tous les systèmes revêtus après 6000 cycles de 1h à 1100°C. Ses excellentes performances peuvent être attribuées à une optimisation du dopage en hafnium et à une très faible quantité de soufre, et ce malgré une forte teneur en titane. Des essais de cyclage thermique pourraient alors être réalisés sur des systèmes « AM1/BT EBPVD », c'est-à-dire sans sous-couche, mais aussi des essais de tenue à la corrosion à haute température, pour confirmer la nécessité de cette couche.

- **Avec barrière thermique**

Les systèmes avec une sous-couche γ-γ' riche en platine sont majoritairement plus performants que les systèmes de référence β-(Ni,Pt)Al. A l'exception faite de deux systèmes, ils ont tous montré des durées de vie supérieures à 1000 cycles de 1h à 1100°C, ce qui est très prometteur au vu des données de la littérature. De plus, une réduction d'épaisseur de 2 µm de platine conduit à des performances équivalentes voire supérieures à celles des systèmes de référence. Par contre, bien que démontré pour les systèmes non revêtus de barrière thermique, le bénéfice de l'ajout d'aluminium dès l'élaboration des sous-couches γ-γ' riches en platine reste discutable dans le cas de systèmes barrière thermique complets. En effet, les revêtements γ-γ' Pt seul sont les plus résistants à l'écaillage avec des durées de vie supérieures à 1600 cycles de 1h à 1100°C. Ces systèmes doivent maintenant être caractérisés pour mieux comprendre leurs performances, mais la caractérisation des premiers systèmes montrent que la rupture a lieu à l'interface TGO/sous-couche. Cela suggère que le point faible de ces systèmes barrière thermique est l'interface γ/α-Al_2O_3. La réduction d'épaisseur de 2 µm de platine et si besoin, la suppression de l'étape d'aluminisation constituent un gain potentiel considérable pour les motoristes. Rappelons également que le substrat de base de tous ces systèmes est l'AM1 dopé en hafnium contenant du titane. Ce dernier est néfaste pour la tenue à l'oxydation puisqu'il diffuse vers la surface pour former des oxydes rutiles $TiTaO_4$ en surface ou en inclusion dans l'alumine-α. Cela suggère que sur un superalliage dépourvu de titane, la résistance à l'oxydation cyclique des systèmes contenant des sous-couches γ-γ' Pt+Al ou Pt seul pourrait encore être meilleure. C'est le cas du René N5 qui contient plus d'aluminium que l'AM1 et pas de titane.

Références du chapitre III

[1] Selezneff, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).
[2] Durand-Charre, M., *The microstructure of superalloys*. 1997: Gordon and Breach Science Publishers. 124.
[3] Zhang, Y., B.A. Pint, J.A. Haynes, and I.G. Wright, Surface & Coatings Technology, Vol.**200**, (2005), p.1259-1263.
[4] Zhang, Y., D.A. Ballard, J.P. Stacy, B.A. Pint, and J.A. Haynes, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3857-3861.
[5] Zhang, Y., J.P. Stacy, B.A. Pint, J.A. Haynes, B.T. Hazel, and B.A. Nagaraj, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2008), p.417-421.
[6] Matsuoka, Y., Y. Aoki, K. Matsumoto, T. Suzuki, K. Chikugo, and K. Murakami, Superalloys 2004, Vol.**édité par K.A. Green et al., TMS, Warrendale, PA**, (2004), p.637-642.
[7] Littner, A. and M. Schütze, in *Corrosion Science in the 21st Century*, (2003),
[8] Pint, B.A., Surface & Coatings Technology, Vol.**188-189**, (2004), p.71-78.
[9] Hou, P.Y. and J. Stringer, Oxidation of Metals, Vol.**38**, (1992), p.323-345.
[10] Gheno, T., D. Monceau, D. Oquab, and Y. Cadoret, Oxidation of Metals, Vol.**73**, (2010), p.95-113.
[11] Vialas, N. and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**66**, (2006), p.155-189.
[12] Vialas, N., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
[13] Zhang, Y., J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, and W.Y. Lee, Surface & Coatings Technology, Vol.**163**, (2003), p.19-24.
[14] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**52**, (2004), p.5115-5127.
[15] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2009), p.3278-3285.
[16] Jia, C.C., K. Ishida, and T. Nishizawa, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**25A**, (1994), p.173-485.
[17] Bressers, J., D.J. Arrell, K. Ostolaza, and J.L. Vallès, Materials Science and Engineering A, Vol.**A220**, (1996), p.147-154.
[18] Angenete, J., K. Stiller, and E. Bakchinova, Surface and Coatings Technology, Vol.**176**, (2004), p.272-283.
[19] Royer, A., P. Bastie, and M. Veron, Acta Materialia, Vol.**46**, (1998), p.5357-5368.
[20] Vande Put, A., M.-C. Lafont, D. Oquab, A. Raffaitin, and D. Monceau, Surface and Coatings Technology, Vol.**205**, (2010), p.717-727.
[21] Selezneff, S., M. Boidot, J. Hugot, D. Oquab, C. Estournès, and D. Monceau, Surface and Coatings Technology, Vol.**206**, (2011), p.1558-1565.
[22] Evans, A.G., D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit, Progress in Materials Science, Vol.**46**, (2001), p.505-553.
[23] Théry, P.-Y., M. Poulain, M. Dupeux, and M. Braccini, Surface & Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.648-652.
[24] Tolpygo, V.K., K.S. Murphy, and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**56**, (2008), p.489-499.
[25] Fedorova, E., D. Monceau, and D. Oquab, Corrosion Science, Vol.**52**, (2010), p.3932-3942.
[26] Ast, J., (2007).
[27] Meier, G.H., F.S. Pettit, and J.L. Smialek, Materials and Corrosion, Vol.**46**, (1995), p.232-240.
[28] Smialek, J.L. and B.A. Pint, in *HTCPM*, (2001), Embiez 2000,
[29] Wu, R.T., X. Wang, and A. Atkinson, Acta Materialia, Vol.**58**, (2010), p.5578-5585.
[30] Vande Put, A., D. Oquab, A. Raffaitin, and D. Monceau, in *EUROCORR*, (2009), Nice,
[31] Haynes, J.A., B.A. Pint, Y. Zhang, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2008), p.413-416.

[32] Izumi, T., N. Mu, L. Zhang, and B. Gleeson, Surface and Coatings Technology, Vol. **202**, (2007), p.628-631.
[33] Gleeson, B., N. Mu, and S. Hayashi, Journal of Materials Science, Vol. **44**, (2009), p.1704-1710.

Chapitre IV : Etude de l'interdiffusion entre un revêtement de platine et un substrat modèle à 1100°C

A. INTERDIFFUSION DANS LES SYSTEMES TERNAIRES DE TYPE Ni-Al-Pt 157

A.1. CHOIX DU MATERIAU MODELE 157
A.2. INTERDIFFUSION ENTRE UN REVETEMENT DE PLATINE ELECTROLYTIQUE ET L'ALLIAGE Ni13Al 158
A.3. INTERDIFFUSION ENTRE UNE FEUILLE METALLIQUE DE PLATINE ET L'ALLIAGE Ni13Al 161
A.4. MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION Ni13Al/Pt 163
A.5. DISCUSSION 167
A.5.1. Formation transitoire de la phase ternaire α-NiPtAl et chemins de diffusion 167
A.5.2. Porosité de type Kirkendall 170

B. EFFET DU CHROME SUR L'INTERDIFFUSION. ETUDE DU SYSTEME QUATERNAIRE NiAlCrPt 172

B.1. CHOIX DU MATERIAU MODELE 172
B.2. INTERDIFFUSION ENTRE UN DEPOT DE PLATINE ELECTROLYTIQUE ET L'ALLIAGE Ni11Al10Cr 173
B.3. INTERDIFFUSION ENTRE UNE FEUILLE METALLIQUE DE PLATINE ET L'ALLIAGE Ni11Al10Cr 176
B.4. MODELISATION DE L'INTERDIFFUSION Ni11Al10Cr/Pt 179
B.4.1. Modèle « Ni-Al-Cr-Pt » 179
B.4.2. Principe de calcul 182
B.4.3. Relations entre les coefficients de diffusion calculés à l'aide de la base de données Calphad ... 183
B.5. COMPARAISON ET DISCUSSION DES CINETIQUES DE DIFFUSION 186
B.5.1. Effet du procédé de dépôt de platine 186
B.5.2. Chemins de diffusion 188
B.5.3. Porosité de type Kirkendall 191

C. EFFET DE L'AJOUT D'IRIDIUM 193

C.1. SYSTEMES ETUDIES 193
C.2. EFFET DE L'IRIDIUM SUR LA DIFFUSION ET LA FORMATION DES PORES 194

D. VERS UNE MEILLEURE COMPREHENSION DE L'INTERDIFFUSION DANS LES SYSTEMES INDUSTRIELS 199

D.1. SYSTEMES ETUDIES 199
D.2. EFFET DE LA NATURE DU SUBSTRAT SUR L'INTERDIFFUSION AVEC LE PLATINE : AM1, CMSX-4 ET RENE N5 199

E. SYNTHESE 204

Les revêtements γ-γ' riches en platine sont élaborés par interdiffusion à une température proche de celle de leur utilisation en service. Mais, une fois le revêtement formé, l'interdiffusion se poursuit et peut avoir des conséquences néfastes sur le comportement en oxydation et sur la stabilité microstructurale et chimique des systèmes barrière thermique. Un phénomène majeur à considérer tant pour l'élaboration que pour le vieillissement des revêtements γ-γ' riches en platine est l'effet thermodynamique du platine sur la diffusion de l'aluminium [1, 2]. Vande Put *et al.* [3] ont montré que la remontée de l'aluminium est si importante qu'elle conduit à la formation de martensite dans les systèmes NiCoCrAlYTa modifiés platine sur superalliage à base de nickel [3]. Les études sur les revêtements γ-γ' riches en platine rapportent également cet effet du platine sur la diffusion de l'aluminium puisqu'il est possible d'obtenir ces revêtements à partir du seul dépôt de platine. Néanmoins, force est de constater que peu d'études se focalisent sur l'évolution microstructurale du revêtement dès les premiers instants de son l'élaboration à haute température. Dans ce but, des essais d'interdiffusion de courtes durées entre un dépôt de platine et des alliages modèles sont réalisés. Un alliage binaire Ni-Al et un ternaire Ni-Al-Cr sont utilisés en tant que substrats afin d'étudier des cas simples d'interdiffusion avec des systèmes monophasés γ et en s'affranchissant de l'effet des autres éléments d'alliage présents dans les superalliages.

A. Interdiffusion dans les systèmes ternaires de type Ni-Al-Pt

A.1. Choix du matériau modèle

Dans un premier temps, le choix s'est porté sur un alliage à base de nickel Ni-Al ayant une teneur maximale en aluminium pour s'approcher des superalliages, mais tout en restant monophasé γ pour simplifier la modélisation. D'après le diagramme de phase Ni-Al, la concentration maximale en aluminium possible dans cette phase est de 15 at.%. Néanmoins, afin d'éviter la précipitation de la phase γ' lors du refroidissement, une concentration plus faible est envisagée pour l'alliage : 13 at.%.

Après élaboration par fusion à l'arc à l'institut Jean Lamour de Nancy, l'alliage est recuit 1h à 1100°C sous air. La couche d'oxyde formée est éliminée par polissage et une pastille de référence est analysée par diffraction des rayons X, microscopie optique après attaque électrochimique aux trois acides et microscopie électronique à balayage. Cette attaque permet de révéler des grains de 250 µm (Figure IV-1.a). Aucun précipité de γ' n'est observé, ce qui est confirmé par les analyses DRX en mode θ-θ et par les analyses MEB-FEG. On constate que l'alliage obtenu :

- est principalement orienté selon la direction de solidification (100)
- a un paramètre de maille (3,544Å) supérieur à celui de γ-Ni (3,524Å) car l'aluminium avec un paramètre de maille de 4,054Å dilate la maille γ-Ni (Figure IV-1.b)
- a une concentration moyenne d'aluminium mesurée à la microsonde de 13,1 at.%.

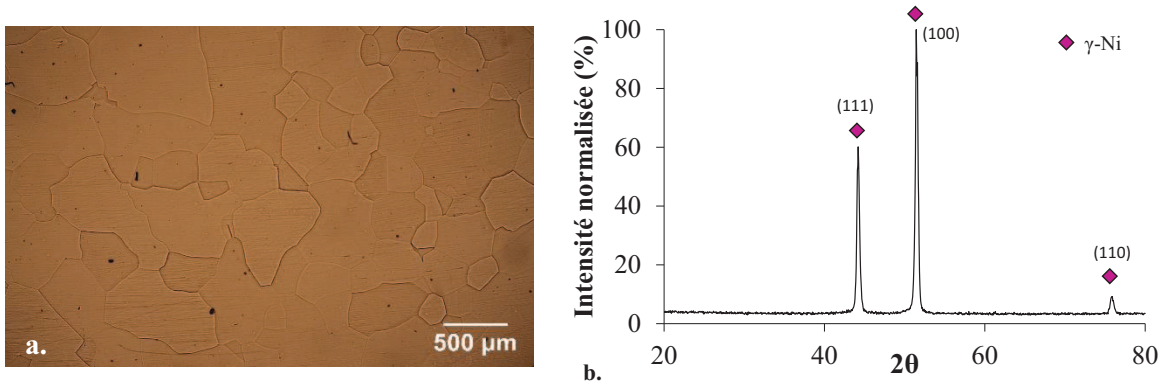


Figure IV-1 : a. Image en microscopie optique après attaque électrochimique et b. Diagramme de diffraction (mode θ-θ) de l'alliage Ni13Al après recuit de 1h à 1100°C sous air

A.2. Interdiffusion entre un revêtement de platine électrolytique et l'alliage Ni13Al

L'interdiffusion entre un revêtement de platine électrolytique de 5 µm d'épaisseur et le substrat modèle Ni13Al est d'abord étudiée à partir des analyses de diffraction des rayons X in-situ à 1100°C selon la méthode décrite dans le chapitre II. Une fois les recuits réalisés, les microstructures sont observées en coupe transverse au microscope électronique à balayage et des profils de concentration sont obtenus par microsonde de Castaing.

La Figure IV-2 compare les diagrammes de diffraction des rayons X en mode θ-θ des systèmes Ni13Al/Pt électrolytique après 15min et 1h à 1100°C sous vide primaire. Comme attendu, la pression dans l'enceinte ($1{,}0x10^{-2}$ mbar) n'est pas assez faible pour éviter l'oxydation. La séquence de pics correspondant à la phase α-Al_2O_3 est détectée dès les premières inspections à 1100°C. Cependant, la quantité d'aluminium consommé par l'oxydation reste négligeable comparée au réservoir en aluminium de l'alliage.

Après 15min, les analyses de diffraction des rayons X révèlent que le platine ne diffuse pas intégralement dans la matrice γ puisque les deux phases γ-Pt et γ-Ni sont bien distinctement observées. Toutefois, une nouvelle phase apparait en surface de l'échantillon : la phase tétragonale α-NiPtAl. Ce résultat est surprenant puisqu'au regard du diagramme de phase Ni-Al-Pt, la phase α suppose une concentration en aluminium d'au moins 17 at.%, suggérant une remontée drastique d'aluminium en surface. Le terme « remontée » sous-entend ici une concentration en aluminium plus importante que celle de l'alliage. Cette phase α-NiPtAl est pour la première fois observée après un essai d'interdiffusion avec du platine seul [4]. Comprendre sa formation est un point essentiel pour l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine. Les paramètres de maille de cette phase valent a=3,860Å et c=3,530Å à température ambiante, soit un rapport c/a égal à 0,915. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature [5] bien que peu de travaux traitent de cette phase ternaire. Afin d'estimer plus précisément l'apparition de cette phase, une analyse par DRX est réalisée dès les premières secondes à 1100°C. La phase α-NiPtAl est en effet détectée dès 100s de palier à 1100°C, après une montée rapide en température à 40°C/min. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, les paramètres de maille, a=3,970Å, c=3,540Å, c/a=0,892, sont sensiblement différents de ceux obtenus après 15 minutes. Ces dernières données sont similaires à celles de Hayashi *et al.* [5] à 1100°C (a=3,965Å,

c=3,554Å, c/a=0,896 pour α-Ni30Al42Pt (at.%)). Dans tous les cas, la phase γ est toujours présente avec un paramètre de maille de 3,680Å après 15min. Cette valeur, comprise entre celle de la phase γ-Pt (3,920Å) et celle du substrat γ-Ni13Al (3,544Å), laisse à penser que la phase γ correspond à la zone d'interdiffusion formée entre le revêtement initial de platine et le substrat modèle.

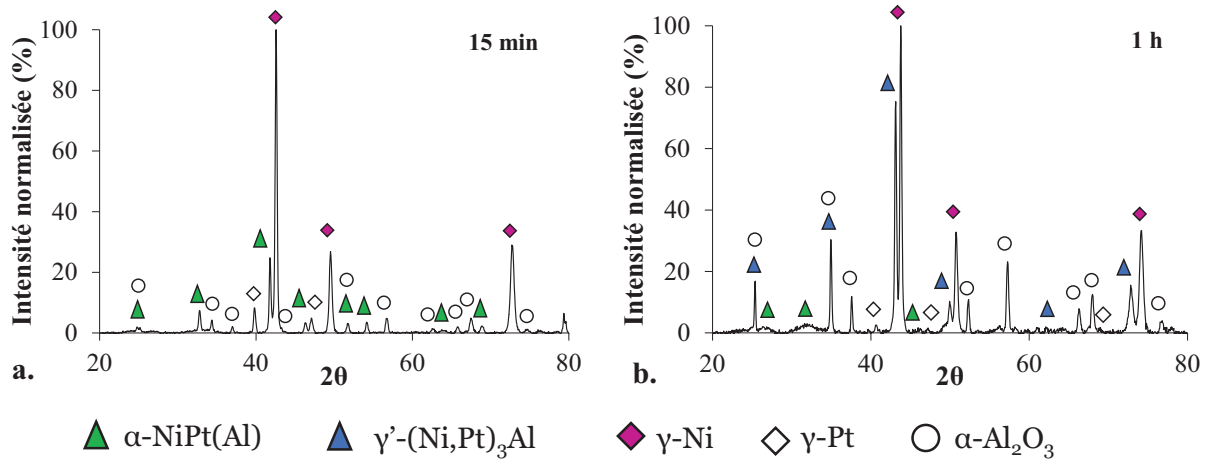


Figure IV-2 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) des systèmes Ni13Al/Pt électrolytique après a. 15min et b. 1h à 1100°C issus de l'analyse DRX in-situ sous vide primaire

Des essais de plus longues durées sont ensuite entrepris. Ils montrent que la phase α-NiPtAl disparait après 45 minutes à 1h à 1100°C (Figure IV-2.b). Après 1h à 1100°C, on peut remarquer la présence de la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ avec un paramètre de maille de 3,630Å. Parallèlement, la phase γ est toujours détectée quelle que soit la durée de l'essai. Notons un paramètre de maille de 3,590Å après 1h à 1100°C. La présence de ces deux phases témoigne d'une microstructure biphasée γ-γ', alors qu'initialement l'équilibre α-γ est établi. Par la suite, aucune évolution n'est observée en diffraction des rayons X entre 2h30 et 10h (Figure IV-3.a et b).

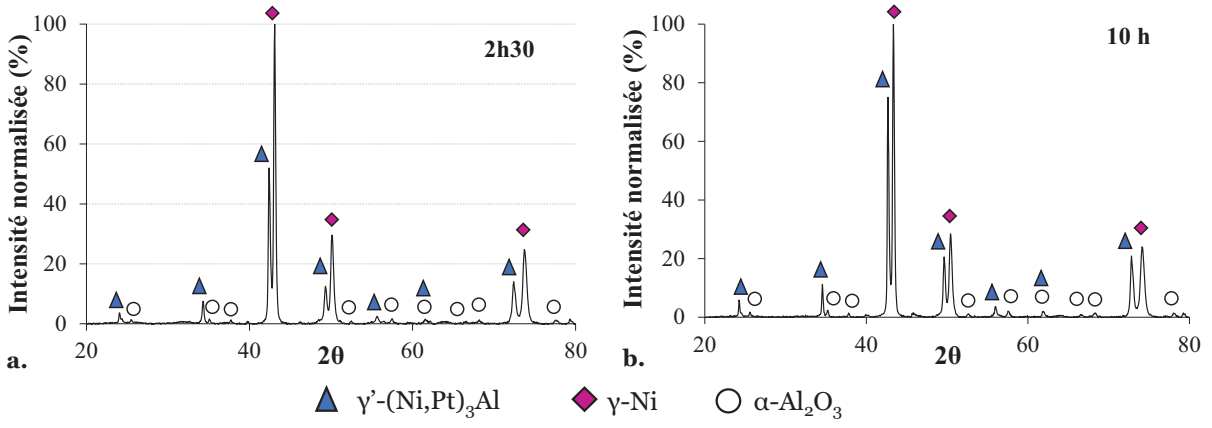


Figure IV-3 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) des systèmes Ni13Al/Pt électrolytique après a. 2h30 et b. 10h à 1100°C issus de l'analyse DRX in-situ sous vide primaire

Ces résultats sont complétés par l'observation par microscopie électronique à balayage des sections transverses et par la réalisation des profils de concentration par microsonde de Castaing. La Figure IV-4 montre les observations MEB en coupe transverse des systèmes après recuit de 15min, 1h, 2h30 et 10h à 1100°C. Les ondulations de surface correspondent à

la morphologie de type « chou-fleur » caractéristique d'un dépôt électrolytique de platine. Les particules de corindon issues du sablage, noires en mode BSE, facilitent la localisation de l'interface initiale entre le revêtement de platine et l'alliage.

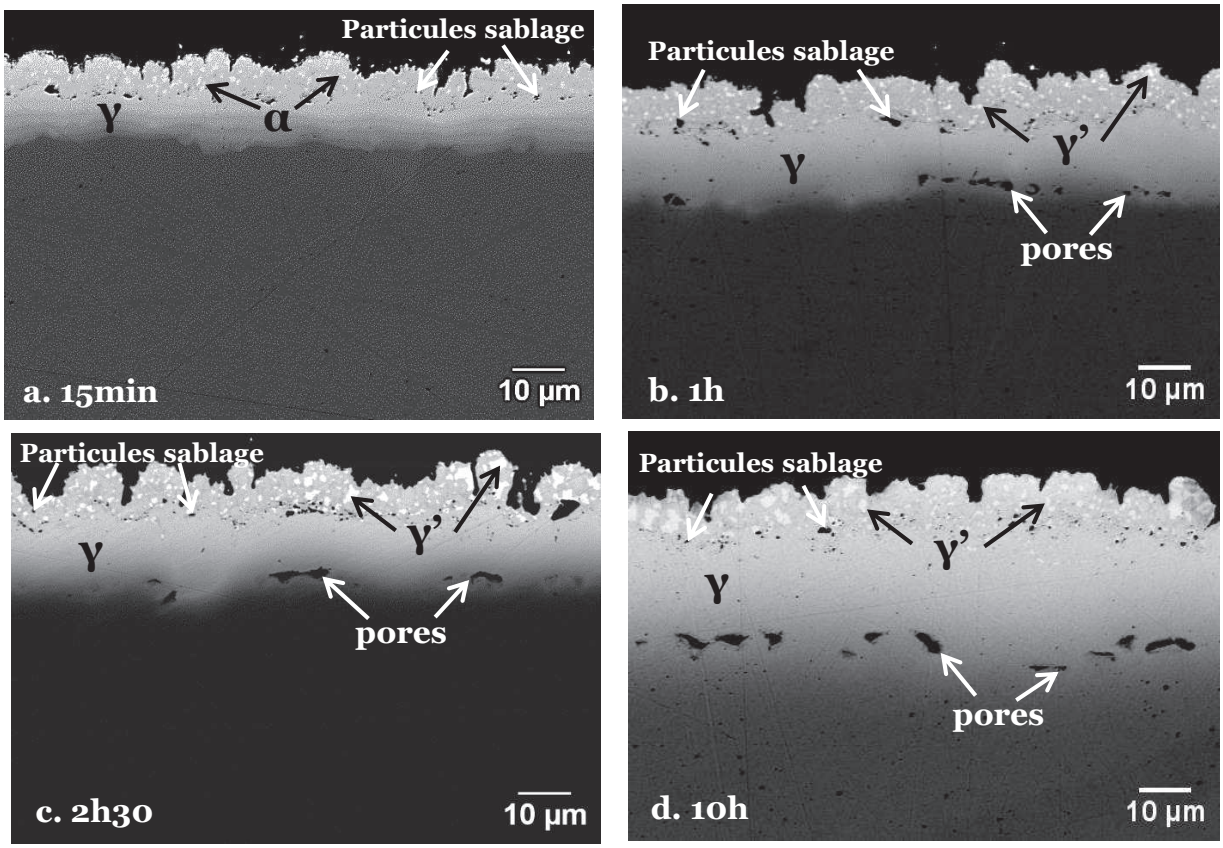


Figure IV-4 : Images MEB du système Ni13Al/Pt électrolytique après a. 15min, b. 1h, c. 2h30 et d. 10h à 1100°C sous vide primaire (mode BSE)

Après 15min, la microstructure peut être divisée en trois zones : la zone riche en platine au-dessus de l'interface initiale, la zone d'interdiffusion enrichie en platine et le matériau de base. Le revêtement présente une épaisseur totale de 17 µm. La zone riche en platine, d'une épaisseur de 6 µm, contient de fins précipités de phase α-NiPtAl visibles en gris clair, dans une matrice de type γ. La zone d'interdiffusion, monophasée γ, possède une épaisseur de 11 µm. La diffusion du platine dans le substrat est homogène en épaisseur, comme en témoigne le front de diffusion relativement plan de cette espèce (limite gris clair/foncé) et ce malgré la microstructure de type « chou-fleur ». Après 1h à 1100°C, la phase α-NiPtAl disparait et laisse place à la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$. La Figure IV-4.b met en valeur une microstructure biphasée γ-γ' que l'on retrouve également après 2h30 (Figure IV-4.c) et 10h (Figure IV-4.d). Seule la zone d'interdiffusion s'épaissit avec le temps, jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 25 µm après 10h.

D'autre part, on note la présence de nombreux pores essentiellement à l'interface zone d'interdiffusion/substrat après 1h et plus à 1100°C. De forme sphérique, ces pores sont de plus en plus nombreux et allongés au cours du temps. Les profils de concentration et les cartographies élémentaires X confirment qu'ils sont localisés au niveau du front de diffusion du platine. Cette zone correspond également à la zone de déplétion en aluminium.

A.3. Interdiffusion entre une feuille métallique de platine et l'alliage Ni13Al

Dans le but de vérifier si la formation des pores est directement liée au procédé de dépôt du platine, un second système est élaboré à partir d'une feuille de platine de 5 µm d'épaisseur assemblée par SPS (chapitre II, §A.2.2) sur le même substrat Ni13Al. Pour cette étude, les recuits sont réalisés sous vide secondaire à partir du dispositif d'essai de courtes durées décrit dans le chapitre II. L'oxygène restant dans l'atmosphère conduit à la formation d'une fine couche d'alumine, révélée par diffraction des rayons X, en surface de l'échantillon recuit 10h à 1100°C. Cependant, cette oxydation reste négligeable comparée à l'interdiffusion.

L'échantillon analysé maintenant correspond au premier essai réalisé en SPS lorsque la feuille est assemblée au substrat à une température de 1100°C au lieu de 600°C par la suite. Dès la sortie du frittage, les analyses par diffraction des rayons X en mode θ-θ et microscopie électronique à balayage montrent que la feuille de platine s'est entièrement transformée en phase α-NiPtAl. Après 5min à 1100°C, les analyses révèlent aussi la présence d'une couche continue de α-NiPtAl, attestant que le platine réagit intégralement avec la matrice γ (Figure IV-5). Cette phase α-NiPtAl est caractérisée par des paramètres de maille a et c respectivement de 3,880Å et 3,520Å à température ambiante (c/a=0,907). Un pic de graphite correspondant à des résidus de papyex utilisé lors du SPS est également indexé [6]. De la même manière que pour le système Ni13Al/Pt électrolytique, l'équilibre α-NiPtAl/γ-(Ni,Pt,Al) est maintenu pendant environ 1h. Puis la phase tétragonale α-NiPtAl se transforme en phase cubique γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et l'équilibre γ'/γ est atteint. Cette microstructure biphasée est toujours présente après 10h à 1100°C.

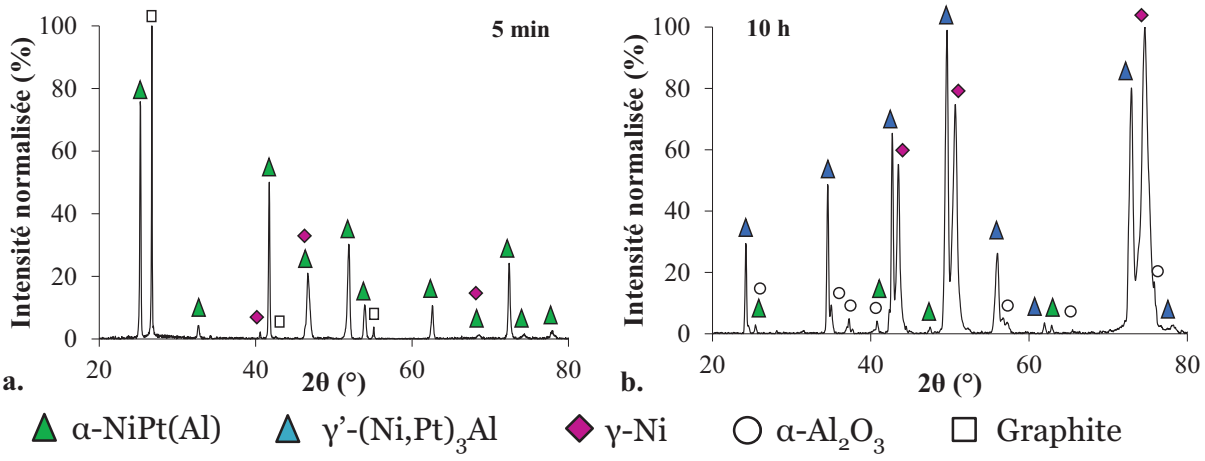


Figure IV-5 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) à température ambiante des systèmes Ni13Al/Pt SPS après a. 5min et b. 10h à 1100°C sous vide secondaire

Les microstructures des systèmes Ni13Al/Pt SPS après recuit de 5min, 1h et 10h à 1100°C sont illustrées en Figure IV-6. Un premier élément marquant concerne l'uniformité du revêtement. En sortie de SPS et après recuit, la surface des échantillons est plus lisse et le revêtement plus uniforme que les revêtements électrolytiques. Ceci est dû à l'utilisation d'une feuille métallique. Bien que les microstructures ne soient pas similaires à celles observées sur les systèmes revêtus de platine électrolytique, il est tout à fait possible de les dissocier en trois zones. De la surface vers le cœur du matériau, on trouve après un chauffage rapide à 1100°C suivi d'un palier de 5min (Figure IV-6.a) :

- une couche continue de α-NiPtAl d'épaisseur 4,8 µm. Sa composition moyenne a été déterminée par EDS et vaut 39Ni-24Al-27Pt (at.%),
- la zone d'interdiffusion, monophasée γ, d'épaisseur ~11 µm,
- le substrat de base Ni13Al.

Grâce à l'utilisation d'une feuille de platine, les interfaces sont généralement plus planes, facilitant l'analyse des équilibres chimiques α/γ puis γ'/γ. L'équilibre γ'/γ est clairement visible sur la Figure IV-6.c après 10h à 1100°C. Toutefois, la microstructure de ce système n'est pas parfaitement homogène. Sur certaines zones de l'échantillon, la couche α-NiPtAl s'est intégralement transformée en couche continue de γ' (Figure IV-6.c) tandis que sur d'autres zones, la phase γ' s'est déjà transformée en γ (Figure IV-6.d).

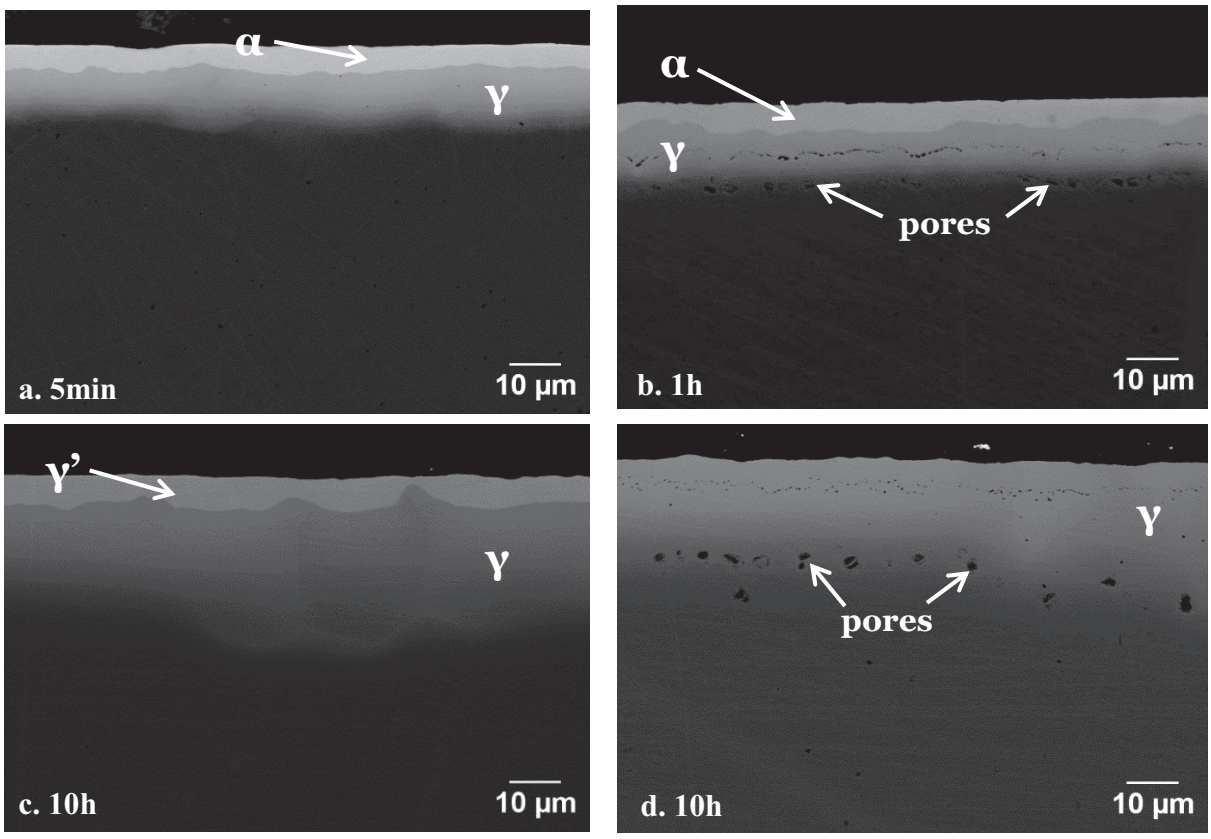


Figure IV-6 : Images MEB du système Ni13Al/Pt SPS après a. 5min, b. 1h, c. et d. 10h à 1100°C sous vide secondaire (mode BSE)

Les profils de concentration obtenus à la microsonde sont cohérents avec les phases observées précédemment (Figure IV-7). Ils témoignent généralement de gradients de concentrations de nickel, aluminium et platine dans chaque phase rencontrée. Quelle que soit la durée de l'essai, des discontinuités de concentrations sont constatées au niveau de l'interface entre la phase présente en surface et la zone d'interdiffusion. Ces marches abruptes de concentrations sont le signe de couches de phases différentes.

Tous les profils de concentration mettent en évidence une remontée d'aluminium en surface, qui est très probablement responsable de la formation de la zone appauvrie en aluminium dans la phase γ. Ils soulignent également la présence de gradients de concentrations en nickel

et en platine dans la phase α-NiPtAl, contrairement à l'aluminium qui présente un profil plat de concentration au sein de cette même phase.

Les micrographies MEB ont mis en évidence la présence de pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat après 1h et plus à 1100°C. Ces pores sont de nature et de morphologie similaires à ceux observés sur les systèmes contenant du platine électrolytique. Les profils de concentration obtenus à la microsonde confirment qu'ils sont localisés au niveau du front de diffusion du platine qui correspond aussi à la zone de déplétion en aluminium. On remarque la présence de plus petites cavités situées 5 µm sous la surface (Figure IV-6.d). Ces cavités rendent compte d'une mauvaise adhésion de la feuille de platine avec le substrat Ni13Al, ou d'un problème de positionnement de la feuille sur le substrat lors du frittage par SPS.

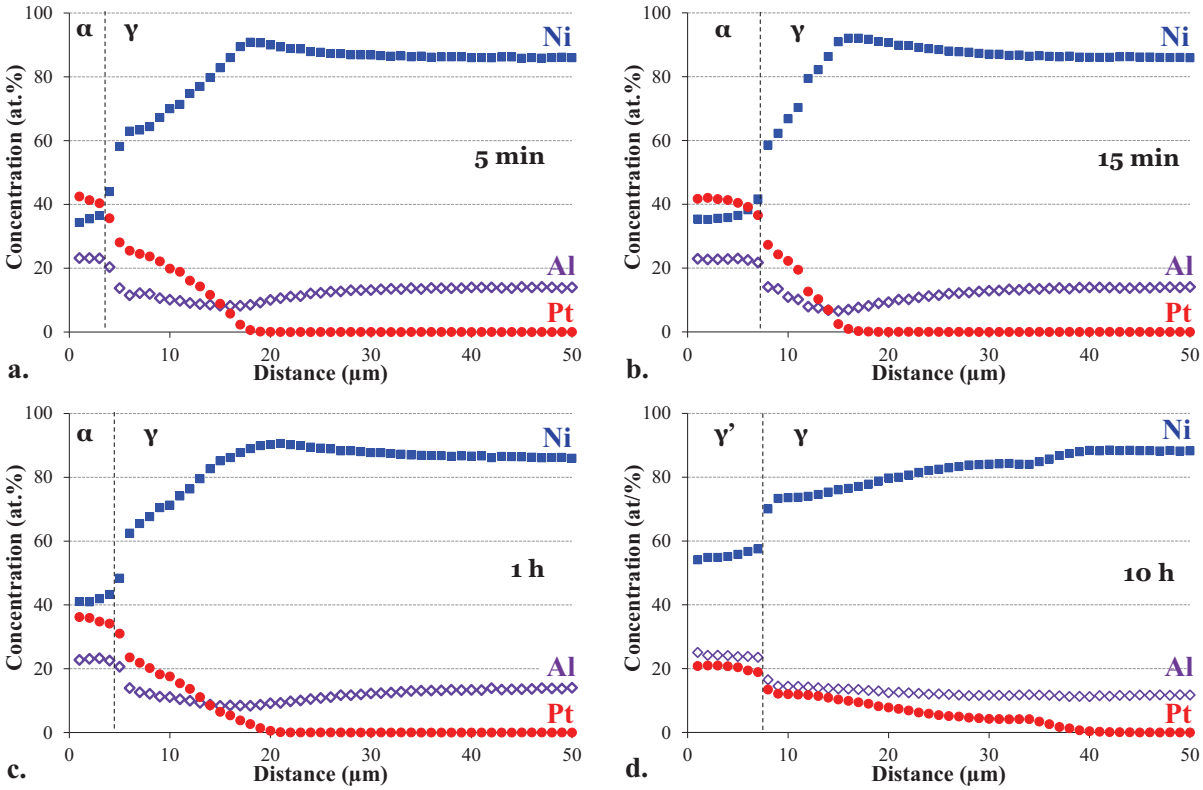
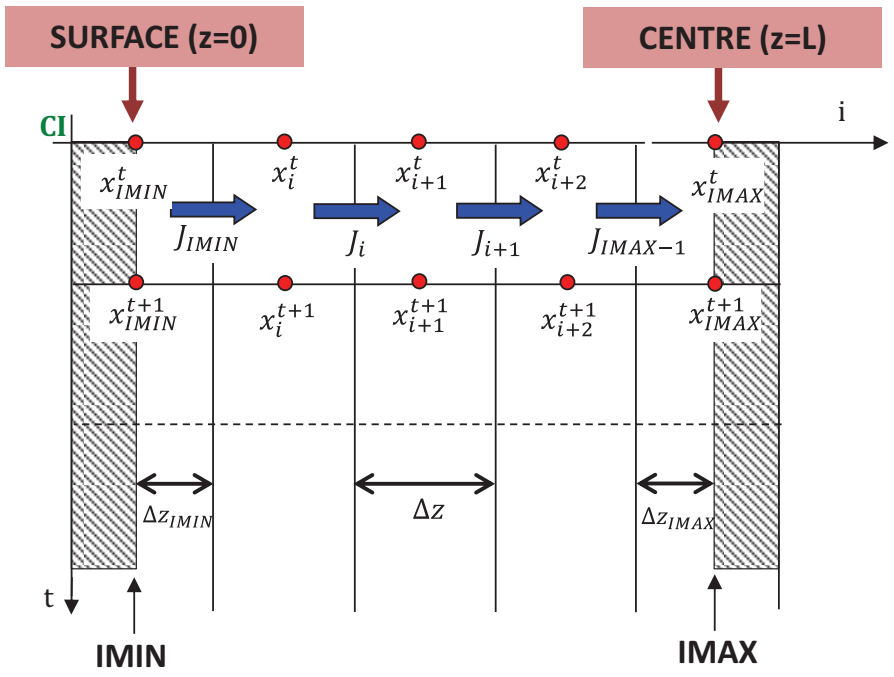


Figure IV-7 : Profils de concentration obtenus par microsonde pour le système Ni13Al/Pt SPS après a. 5 min, b. 15 min, c. 1 h et d. 10 h à 1100°C sous vide secondaire

A.4. Modélisation de l'interdiffusion Ni13Al/Pt

Un modèle numérique basé sur une loi de Fick généralisée (Chapitre I, §B.) [7] est utilisé dans un premier temps pour simuler l'interdiffusion entre un revêtement de platine et le substrat modèle Ni13Al. Le modèle utilisé est un modèle de diffusion à trois espèces Ni, Al, Pt, qui permet de reproduire les profils expérimentaux de concentration pour une matrice de coefficients de diffusion donnée dans ces systèmes ternaires. La particularité de ce modèle réside dans le fait que les interactions chimiques entre les espèces sont prises en compte, via les coefficients de diffusion croisés dans la loi de Fick généralisée (Tableau IV-1).

Le code utilise les différences finies explicites c'est-à-dire qu'il se base sur un état connu au temps t pour décrire ce qui se passe au temps $t+\Delta t$. Il s'agit d'une méthode de calcul relativement lente mais qui permet de simuler des modèles compliqués avec un code relativement simple. Concernant le domaine d'étude, on considère un échantillon de dimension finie discrétisé en n mailles de même épaisseur, à l'exception faite de la surface et du cœur de l'échantillon. En effet, en z=0 (surface) et z=L (cœur de l'échantillon), les mailles ont une épaisseur réduite de moitié. Comme les concentrations sont définies au centre de la maille, cela est fait pour que le premier et le dernier point du maillage correspondent exactement à la surface (z=0) et au centre (z=L) de l'échantillon. Les flux de chaque espèce sont calculés pour chaque maille dans le référentiel du réseau cristallin en faisant le bilan de ce qui est entré et sorti de la maille par diffusion. Les concentrations sont ensuite calculées à partir des flux via l'équation de conservation utilisant la divergence du flux. Un schéma explicatif du mode de calcul des flux et des concentrations est donné en Figure IV-8.



Avec :

CI = conditions initiales

i = indice de la maille

IMIN = indice de la première maille

IMAX = indice de la dernière maille

t = indice de temps

x_i^t = fraction de sites occupés par l'espèce i au temps t

J_i = flux de l'espèce i

Δz = épaisseur de la maille

Figure IV-8 : Schéma décrivant le maillage en temps et dans l'espace

Dans le cadre de ce travail, plusieurs hypothèses sont émises. Le système étudié est un système monophasé γ à trois espèces chimiques et contenant des lacunes. Mais, dans ce premier modèle, les lacunes sont négligées. Les flux J_i et les concentrations x_i sont calculés pour l'aluminium et le platine, ceux du nickel sont calculés par différence, dans le référentiel du réseau cristallin. Le nickel est choisi comme l'espèce dépendante des deux autres. Ainsi, la prise en compte des interactions chimiques entre les espèces impose la détermination de quatre coefficients de diffusion intrinsèques qui s'écrivent sous la forme D_{ij}^{k} (Équation IV-1).

$$D_{ij}^{k} = \overline{D}_{ij} - \overline{D}_{ik} \qquad \textbf{Équation IV-1}$$

Avec $i,j = Al, Pt\ et\ k = Ni$. D_{ij}^{k} représente le coefficient de diffusion de i relatif à j en présence de k.

Ainsi, dans les équations des flux, D_{AlAl}^{Ni}, D_{PtPt}^{Ni} et D_{AlPt}^{Ni}, D_{PtAl}^{Ni} sont respectivement les coefficients diagonaux et hors-diagonaux de la matrice des coefficients de diffusion intrinsèques. $\partial C_{Al}/\partial z$ et $\partial C_{Pt}/\partial z$ sont les gradients de concentration locaux d'aluminium et de platine et z est la distance depuis la surface.

Les conditions aux limites imposent des flux nuls en surface et à cœur de l'échantillon. En surface, cela s'explique par le fait que l'oxydation est négligée (pas de flux sortant d'aluminium). Ceci est justifié par la très faible épaisseur d'oxyde formée comparée aux distances de diffusion dans l'alliage. A cœur de l'échantillon, les flux sont nuls par symétrie. Les coefficients de diffusion ne dépendent pas de la composition. Les calculs sont réalisés sans changement de volume, soit une épaisseur des n mailles constante. Cependant, ces hypothèses simplificatrices pourraient être levées puisqu'elles sont déjà codées et disponibles dans le programme. Ce modèle nommé « Ni-Al-Pt » est décrit en détails dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Description du modèle « Ni-Al-Pt »

Domaine d'étude	- Référentiel du réseau cristallin (pour les flux) - Echantillon de dimension finie - Calcul en 1 dimension - z=0 → surface de l'échantillon - z=L → cœur de l'échantillon - Système monophasé de type γ-Ni - T = 1100°C
Espèces	Ni – Al – Pt
Lois de comportement	**Loi de Fick généralisée** $J_i = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{n} . \nabla x_j$ Avec i= 1, 2, 3 pour Al, Pt, Ni n = 3 $x_i = \frac{c_i}{c_M}$ Avec c_i la concentration de l'espèce i (mol/cm³), c_M la concentration de sites (mol/cm³) et x_i la fraction de sites
Lois de conservation des espèces et des sites du réseau	$\dot{x}_i = -div\, J_i$ (calcul de x_{Al} et x_{Pt}) $x_{Ni} + x_{Al} + x_{Pt} = 1$ (calcul de x_{Ni})
Conditions limites	Pour chaque espèce i, en z = 0 (oxydation négligée) et z = L (symétrie) : $J_i = 0$
Conditions initiales	Couple de diffusion avec concentrations imposées à t=0, ou Profil de concentration expérimental dans un état diffusé (après quelques minutes à haute température)

Avant de simuler les profils expérimentaux, la première étape est de vérifier la validité du modèle. Dans cet objectif, des comparaisons sont faites à partir de données de la littérature.

Les simulations issues du code « Ni-Al-Pt » sont comparées avec celles de Sundman *et al.* [8] sur un alliage Ni-5Al (at.%) revêtu de 2 µm de platine électrolytique. Les auteurs ont calculé les profils de concentration dans un système monophasé γ, en utilisant les données thermodynamiques et de mobilité de THERMOCALC et DICTRA [9]. Les profils de concentration de nickel, aluminium et platine après 1h à 900°C sont utilisés comme conditions initiales. Cet état déjà diffusé permet de s'affranchir de la diffusion très rapide du platine lors des premiers instants à haute température, qui est expliquée par les auteurs par la structure nanocristalline du platine électrolytique. Des simulations sont ensuite réalisées jusqu'à obtenir un état final après 11h à 900°C. Les coefficients de diffusion intrinsèques utilisés pour les calculs sont rappelés dans le Tableau IV-2.

Une seconde comparaison est faite avec les données de Hayashi *et al.* [10] sur un couple de diffusion monophasé γ et de composition Ni-14Al-10Pt/Ni-7Al-18Pt (at.%) à 1150°C. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé le code COSIM de la NASA [11] et ont déterminé les coefficients d'interdiffusion en appliquant la méthode analytique de Kirkaldy [12], une extension de la méthode de Boltzmann-Matano pour les systèmes ternaires. La matrice de coefficients de diffusion utilisée pour ces calculs est rappelée dans le Tableau IV-3. La Figure IV-9 compare les simulations de DICTRA et COSIM avec celles issues du code « Ni-Al-Pt ». De manière générale, les profils calculés à partir du code « Ni-Al-Pt » sont en bon accord avec les deux autres simulations, bien que quelques disparités soient visibles au niveau de la zone d'interdiffusion pour le couple de diffusion γ (Ni-14Al-10Pt)/γ (Ni-7Al-18Pt).

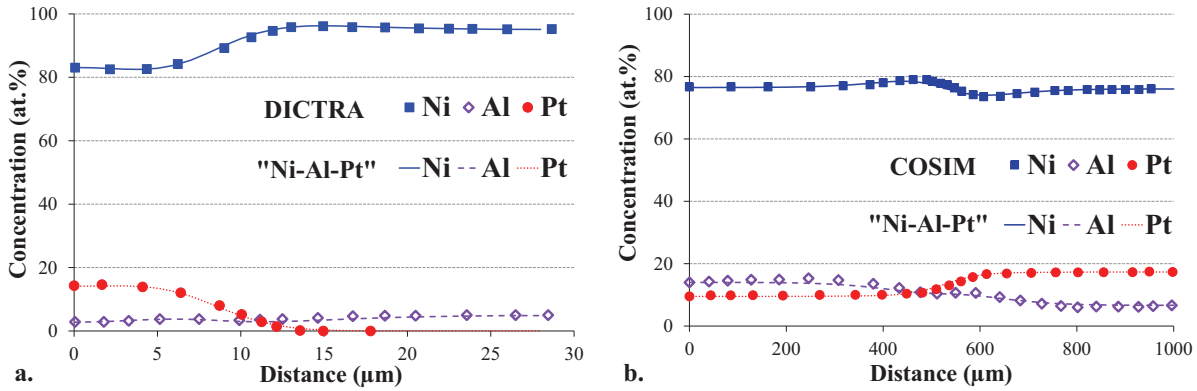


Figure IV-9 : Validation du modèle à partir de données de la littérature : a. comparaison entre DICTRA [8] et le modèle « Ni-Al-Pt » pour Ni-5Al (at.%) / 2 µm Pt après 11h à 900°C, b. comparaison entre COSIM [10] et le modèle « Ni-Al-Pt » pour le couple de diffusion γ (Ni-14Al-10Pt / Ni-7Al-18Pt) après 50h à 1150°C

Tableau IV-2 : Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) à 900°C de Sundman *et al.* [8]

i \ j	Al	Pt
Al	$2{,}1.10^{-15}$	$-6{,}6.10^{-16}$
Pt	$-4{,}5.10^{-16}$	$5{,}0.10^{-16}$

Tableau IV-3: Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) à 1150°C de Hayashi *et al.* [10]

i \ j	Al	Pt
Al	$5{,}5.10^{-14}$	$-2{,}5.10^{-14}$
Pt	$-5{,}4.10^{-15}$	$1{,}2.10^{-14}$

Après avoir été validé, le code est appliqué au système Ni13Al/Pt électrolytique que nous avons élaboré. Les profils de concentration de nickel, aluminium et platine après 15min à

1100°C sont choisis comme conditions initiales (Figure IV-10). La Figure IV-11 compare les profils expérimentaux et calculés de ce système après 1h et 10h à 1100°C sous vide primaire. Le modèle reproduit bien les profils expérimentaux pour le système monophasé γ et prédit également la remontée de l'aluminium du substrat vers la surface. Les coefficients de diffusion obtenus par essai-erreur à partir du modèle sont cohérents avec ceux trouvés dans la littérature (Tableau IV-4). Les coefficients diagonaux sont positifs et D_{AlAl}^{Ni} est dix fois supérieur à D_{PtPt}^{Ni}. Les coefficients hors-diagonaux sont quant à eux négatifs et du même ordre de grandeur que les coefficients diagonaux.

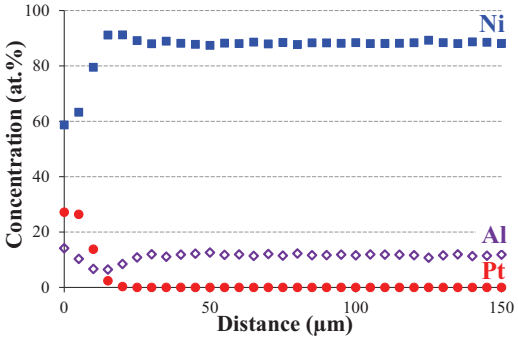


Figure IV-10 : Profils initiaux pour la modélisation c'est-à-dire état diffusé après 15min à 1100°C

Tableau IV-4 : Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) utilisée pour la modélisation à 1100°C dans le système « Ni-Al-Pt » présentée en Figure IV-11

i \ j	Al	Pt
Al	$2{,}9.10^{-15}$	$-1{,}2.10^{-15}$
Pt	$-4{,}6.10^{-16}$	$6{,}8.10^{-16}$

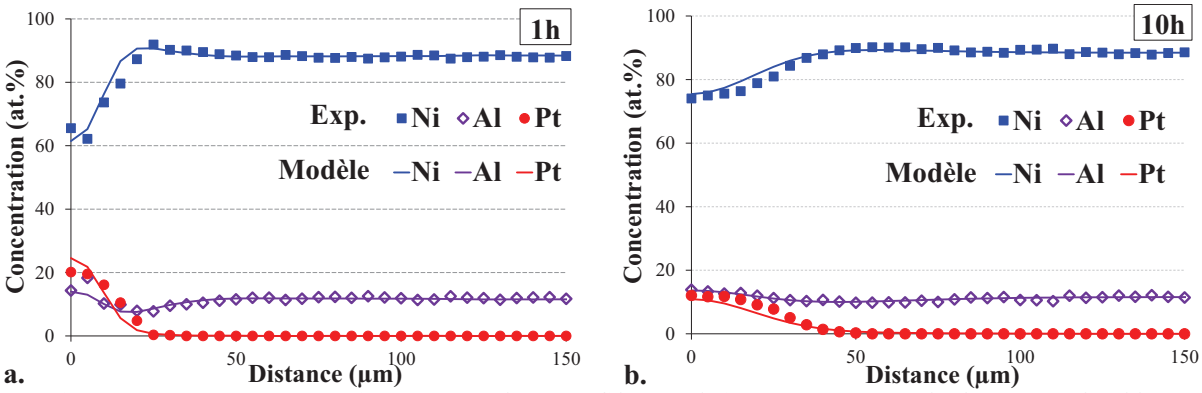


Figure IV-11 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) pour Ni13Al/Pt électrolytique après a. 1h et b. 10h, à 1100°C sous vide primaire

A.5. Discussion

A.5.1. Formation transitoire de la phase ternaire α-NiPtAl et chemins de diffusion

Les recuits d'interdiffusion de courtes durées à 1100°C sous vide primaire ou secondaire entre le revêtement de platine de 5 µm et le substrat modèle γ-Ni13Al ont mis en avant la formation rapide de la seule phase ternaire du diagramme de phase Ni-Al-Pt [5] : la phase tétragonale α-NiPtAl. Comme cela a déjà été évoqué dans le chapitre I, peu de publications mentionnent la formation de cette phase. Gleeson *et al.* [1] l'observent après oxydation à 1150°C d'un alliage γ-γ' riche en platine lorsqu'ils expliquent que le platine diminue l'activité de l'aluminium, permettant à ce dernier de remonter contre son gradient de concentration [1, 2]. Il est par contre important d'insister sur l'intensité de cette remontée d'aluminium

puisqu'elle conduit à la formation de la phase α-NiPtAl, uniquement à partir de deux phases γ contenant initialement 0 et 13 at.% d'aluminium.

Les gradients de concentrations d'aluminium et de platine étant de signe opposé, la valeur négative du coefficient D_{AlPt}^{Ni} montre que le flux d'aluminium vers la surface est augmenté par la présence de platine en surface. Ceci est cohérent avec les démonstrations de Gleeson *et al.* sur la diminution de l'activité de l'aluminium par le platine. Il y a transport d'aluminium vers les concentrations élevées en platine, c'est-à-dire vers la surface et ceci même si la concentration d'aluminium en surface est plus élevée que celle dans l'alliage.

Dans cette étude, tout l'aluminium servant à la formation de la phase α est issu du substrat contenant 13 at.%. L'aluminium passe donc d'une concentration de 13 at.% dans le substrat à 24 at.% en surface dans la phase α-NiPtAl. Puisque l'aluminium est « pompé » du substrat vers la surface, une zone de déplétion en aluminium apparait. Celle-ci est observée vers 15 µm sous la surface après 5 et 15 min à 1100°C. Les profils obtenus à la microsonde illustrent bien cette zone appauvrie en aluminium qui correspond également au front de diffusion du platine. En présence d'une couche de platine en surface d'un superalliage commercial à base de nickel (RR3000), la concentration en aluminium peut passer de 12 at.% à 23 at.% et générer la formation de la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ d'après les travaux de Bouhanek et al [13]. Cette observation fait partie des prémisses des nombreuses études montrant que les revêtements γ-γ' riches en platine peuvent être obtenus sans ajout supplémentaire d'aluminium [14-16]. L'utilisation du spark plasma sintering a également montré la possibilité d'obtenir des revêtements à partir d'un empilement de feuilles métalliques de platine et d'aluminium [6]. Dans cette étude, les auteurs montrent que la phase α-NiPtAl, tout comme la phase β-(Ni,Pt)Al, peut être vue comme un précurseur des revêtements γ-γ' riches en platine. Ces deux chemins de diffusion possibles (suivant β ou α) dépendent de la composition de γ' souhaitée et de la quantité initiale de platine et d'aluminium [6].

D'après la Figure IV-6.a, l'épaisseur de la phase α-NiPtAl après 5min à 1100°C est de 4,8 ± 0,6 µm tandis que l'épaisseur initiale de la feuille de platine est de 5 µm. En prenant en compte l'incertitude de mesure, cela suggère que le flux de platine de la feuille vers le matériau de base est entièrement compensé par la somme des flux de nickel et d'aluminium vers la surface. Cela résulte en la formation d'une couche de γ-(Ni,Pt,Al) en surface dans laquelle la phase α-NiPtAl précipite lorsque les concentrations de nickel et d'aluminium deviennent suffisamment importantes. La disparition de la phase α-NiPtAl survient après 45min - 1h à 1100°C. En effet, le platine continue de diffuser vers le substrat, sa concentration en surface diminue et la phase α se transforme en γ' à concentration en aluminium constante. Puis l'aluminium diffuse vers le substrat car le gradient de concentration du platine diminue. La phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ se transforme alors en phase γ-(Ni,Pt)Al. Précisons qu'un minimum de 37 at.% de platine et 17 at.% d'aluminium est nécessaire à la formation de cette phase α-NiPtAl.

La règle des phases de Gibbs indique qu'en présence de trois constituants, seules deux phases peuvent coexister à l'équilibre thermodynamique. D'après le diagramme de phase Ni-Al-Pt [5], deux chemins de diffusion sont possibles (Figure IV-12) :

(1) γ-Pt / α-NiPtAl / α-NiPtAl + γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ / γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ / γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ + γ-(Ni,Pt,Al) / γ-(Ni,Pt,Al) / γ-Ni13Al

(2) γ-Pt / α-NiPtAl / α-NiPtAl + γ-(Ni,Pt,Al) / γ-(Ni,Pt,Al) / γ-Ni13Al

Au regard des observations microscopiques et des profils de concentration, le premier chemin est identifié pour le système Ni13Al/Pt SPS après 15min à 1100°C sous vide secondaire. Il correspond à la séquence de transformations de phases locales en surface :

γ-Pt → α-NiPtAl → γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ + γ-(Ni,Pt,Al)

Après 10h à 1100°C, la microstructure du système Ni13Al/Pt SPS n'est pas homogène. Dans certaines zones de l'échantillon, une couche de γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ est observée sous la surface alors que dans d'autres zones on retrouve une couche monophasée γ. La Figure IV-13 présente l'évolution dans le temps des concentrations de surface de ce système. Elle confirme que la phase α-NiPtAl se forme très rapidement, dès les premières secondes à haute température. Aucune variation majeure de composition n'est remarquée entre 5min et 1h. Après 10h, seules les concentrations en nickel et platine évoluent, la concentration en aluminium en surface reste constante et égale à 25 at.%. Cette absence de gradient de concentration en aluminium dans la phase α-NiPtAl laisse penser que la transformation de phase α → γ' est le simple résultat de la substitution entre le platine et le nickel. Les gradients de concentration respectifs de nickel et de platine dans cette phase semblent confirmer cette hypothèse.

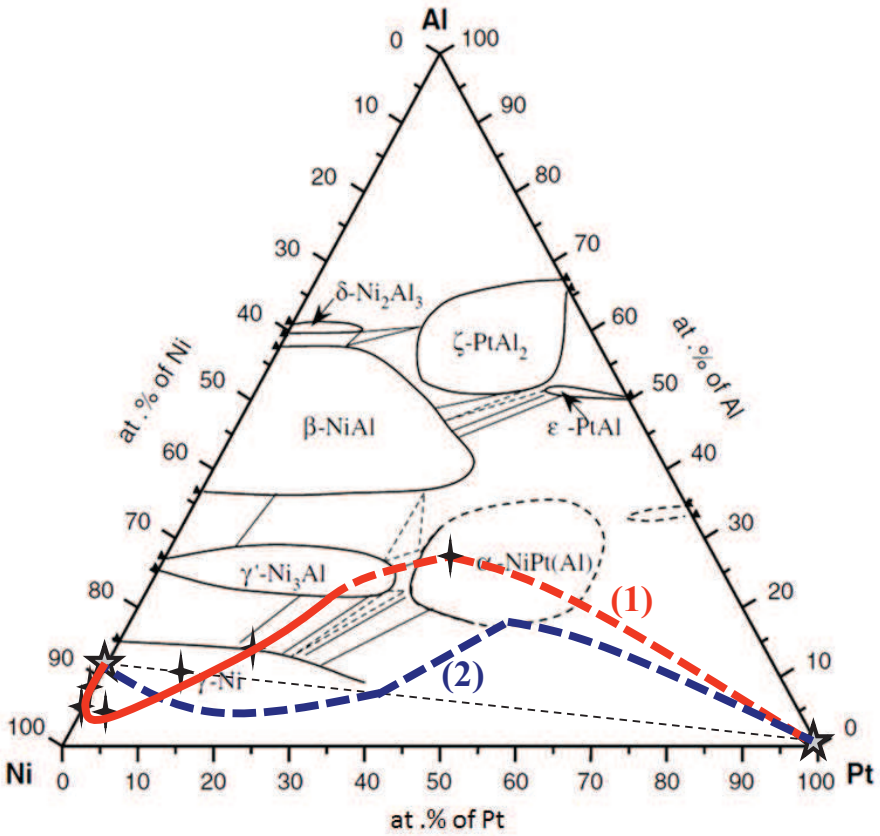


Figure IV-12 : Chemins de diffusion pour le système Ni13Al/Pt SPS après 15min à 1100°C sous vide secondaire. Les étoiles correspondent à l'équilibre à t=0, les croix aux points expérimentaux, les lignes continues aux chemins connus, les lignes en pointillés aux chemins supposés

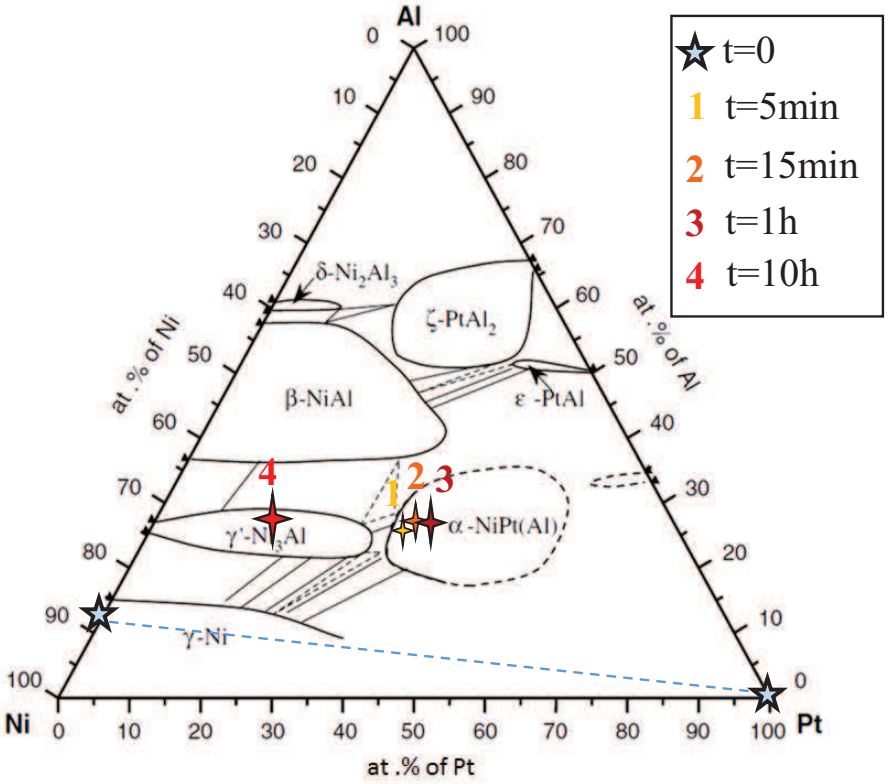


Figure IV-13 : Evolution dans le temps à 1100°C des concentrations de surface pour le système Ni13Al/Pt SPS

A.5.2. Porosité de type Kirkendall

Une quantité importante de pores est observée dans les systèmes modèles revêtus de platine après 1h à 1100°C. Ces pores sont localisés au niveau de l'interface zone d'interdiffusion/substrat. Autrement dit, ils sont situés au niveau du front de diffusion du platine et de la zone de déplétion en aluminium. L'analyse de ces pores fera l'objet du chapitre V. Seules ici seront discutées les observations relatives au système ternaire Ni-Al-Pt.

Dans un premier temps, les pores sont observés sur les deux systèmes décrits auparavant, avec des dépôts de platine électrolytique et SPS de morphologie et microstructure différentes. La formation de la phase α-NiPtAl en surface d'une épaisseur comparable à celle de la feuille de platine initiale suggère que le flux de platine vers le substrat est intégralement compensé par la somme des flux de nickel et d'aluminium, en direction de la surface. Ceci explique également pourquoi aucun pore n'est observé après 5min à 1100°C. Une autre raison possible pour expliquer cette absence de pores après des temps très courts est que la sursaturation en lacunes n'est probablement pas assez élevée pour qu'un pore germe et croisse. Cependant, après 1h, la phase α-NiPtAl disparait et les pores commencent à apparaitre pour les deux systèmes. Cela prouve que le procédé de dépôt n'est pas responsable de la formation des pores et que cette dernière est due aux phénomènes de diffusion et à un effet Kirkendall. En effet, à ce stade d'interdiffusion, si le flux de platine vers le substrat n'est pas compensé par la somme des flux de nickel et d'aluminium vers la surface, un flux de lacunes intervient vers le substrat, conduisant à une sursaturation en lacunes au niveau du front de diffusion du platine (Figure IV-14).

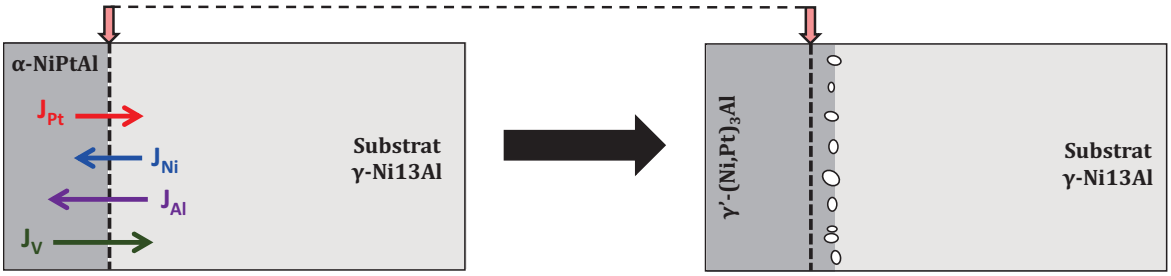


Figure IV-14 : Description des flux et formation des pores dans le système Ni13Al/Pt

Bien que le procédé de dépôt de platine ait été mis hors de cause, il est important de noter que les cinétiques de diffusion et de formation des pores peuvent être affectées par celui-ci. Les tailles de grains de platine diffèrent entre un dépôt électrolytique et une feuille métallique issue de laminage. Sundman *et al.* ont mis en évidence la diffusion rapide du platine dès les premiers instants à haute température attribuant cela à la structure nanocristalline du platine déposé électrolytiquement [8]. Une caractérisation plus fine de la microstructure des dépôts, notamment par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD), et des simulations prenant en compte des flux de lacunes pourraient clarifier ces hypothèses.

Afin de mieux comprendre ce qui se passe lors de l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine, le code « Ni-Al-Pt » est utilisé pour prévoir la formation de la phase α-NiPtAl. L'évolution de la concentration de surface en nickel, aluminium et platine au cours du temps à 1100°C est illustrée sur la Figure IV-15 pour le système Ni13Al revêtu de 5 µm de platine (état initial). Une concentration minimale de 17 at.% d'aluminium, 60 at.% de platine et/ou 35 at.% de nickel est nécessaire à la formation de la phase α-NiPtAl. Au regard de ces valeurs et d'après les simulations, la phase ternaire apparait à 1 µm sous la surface après 11,7h. En traçant cette évolution sur le diagramme ternaire Ni-Al-Pt, il apparait que le flux de nickel vers la surface est faible durant les premières heures, la remontée de l'aluminium empêchant très probablement la remontée du nickel.

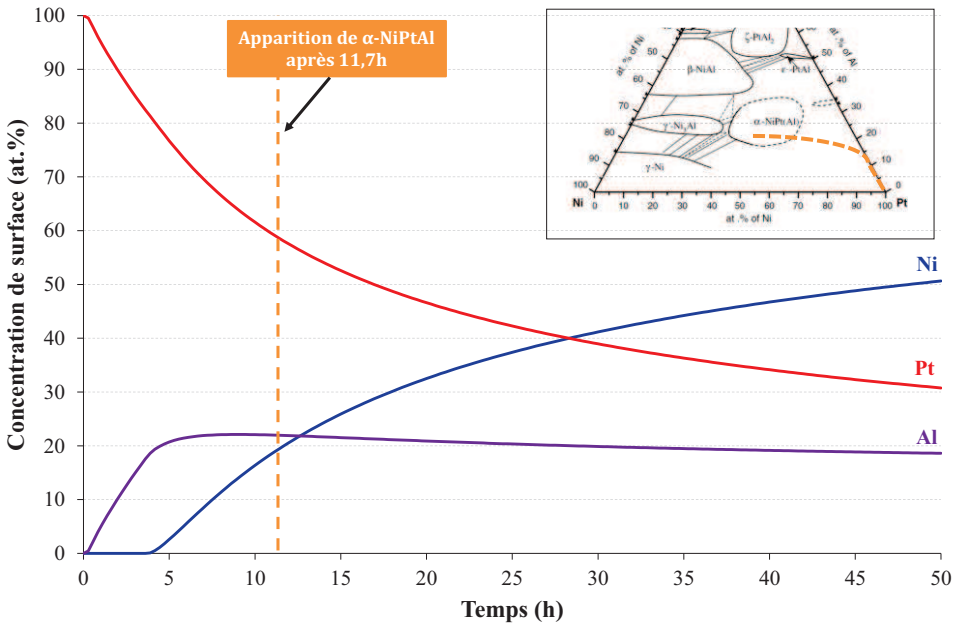


Figure IV-15 : Prédiction à partir du code « Ni-Al-Pt » de la formation de la phase α-NiPtAl à 1100°C dans le système Ni13Al revêtu de 5 µm de platine

De plus, expérimentalement, nous avons vu que la phase α-NiPtAl peut se former à l'interface initiale entre le substrat et le dépôt de platine. En traçant l'évolution des concentrations au cours du temps à 1100°C d'un point situé à 4 µm sous la surface, la phase α apparait plus tôt, après 7,8h. Ce résultat est encore loin de simuler ce qui se passe en réalité puisque la phase α est observée après 100s à 1100°C et une chauffe rapide. Mais, même si les cinétiques de diffusion expérimentales et simulées sont différentes, le modèle arrive à prédire la précipitation de la phase α-NiPtAl. Pour aller plus loin et affiner cette prédiction, il serait intéressant de réaliser une étude paramétrique, en prenant en compte différentes épaisseurs de dépôt de platine et différentes températures mais surtout en considérant la vitesse de chauffage jusqu'à 1100°C.

B. Effet du chrome sur l'interdiffusion. Etude du système quaternaire NiAlCrPt

Dans le but de tendre vers la composition du superalliage, un second système modèle est étudié : le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt. Pour cela, le choix s'est porté sur l'élaboration d'un alliage monophasé γ-Ni avec la même concentration en aluminium que celle dans l'alliage modèle Ni-Al (13 at.%) et contenant du chrome. Les échantillons sont ensuite revêtus d'un film fin de 5 µm de platine, soit à partir d'un dépôt électrolytique réalisé en laboratoire, soit à partir d'une feuille métallique liée au substrat par frittage flash. La majeure partie de ce travail a été réalisée au NIMS (Japon) sous la direction du Dr. H. Murakami.

B.1. Choix du matériau modèle

Le chrome est le troisième élément majoritaire des superalliages à base de nickel de première génération après le nickel et l'aluminium. Bien que susceptible de former des phases TCP [17-19], le chrome apporte une bonne résistance à la corrosion à chaud [20, 21] et permet d'abaisser la teneur critique en aluminium nécessaire à la formation d'alumine (third element effect) [22, 23]. Plus important encore, Hayashi *et al.* [2] ont montré que le gradient de concentration du chrome est opposé à celui du platine. En augmentant l'activité de l'aluminium [24], le chrome augmenterait le flux d'aluminium vers la surface durant les premiers instants à haute température [2]. Ainsi, l'intérêt de cette étude est multiple : outre la détermination des coefficients de diffusion dans le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt, l'idée est d'analyser l'effet du chrome sur la remontée de l'aluminium et sur la formation de la porosité.

Une concentration de 10 at.% en chrome est choisie afin d'obtenir un alliage monophasé de type γ-Ni à 1100°C. Les diagrammes ternaires Ni-Al-Cr à différentes températures [25] confirment ce choix et montrent l'utilité d'une trempe après recuit pour éviter la précipitation de la phase γ'-Ni_3Al. De la même manière que pour l'alliage Ni13Al élaboré par fusion à l'arc, le barreau a ensuite subi un recuit de 1h à 1100°C sous air. D'après les caractérisations réalisées, l'alliage possède des grains grossiers de ~245 µm (Figure IV-16.a) d'une phase cubique γ-Ni (a=3,601Å) orientée préférentiellement (100) d'après l'analyse par diffraction des rayons X (Figure IV-16.b). Sur le diffractogramme, des petits pics sont visibles entre 20 et 30° (en 2θ) et correspondent à la pâte utilisée pour maintenir l'échantillon sur son support.

La composition moyenne de l'alliage déterminée par microsonde est Ni-11,6Al-10,3Cr (at.%), témoignant d'une concentration en aluminium légèrement inférieure à celle attendue. Par la suite, l'alliage sera nommé Ni11Al10Cr.

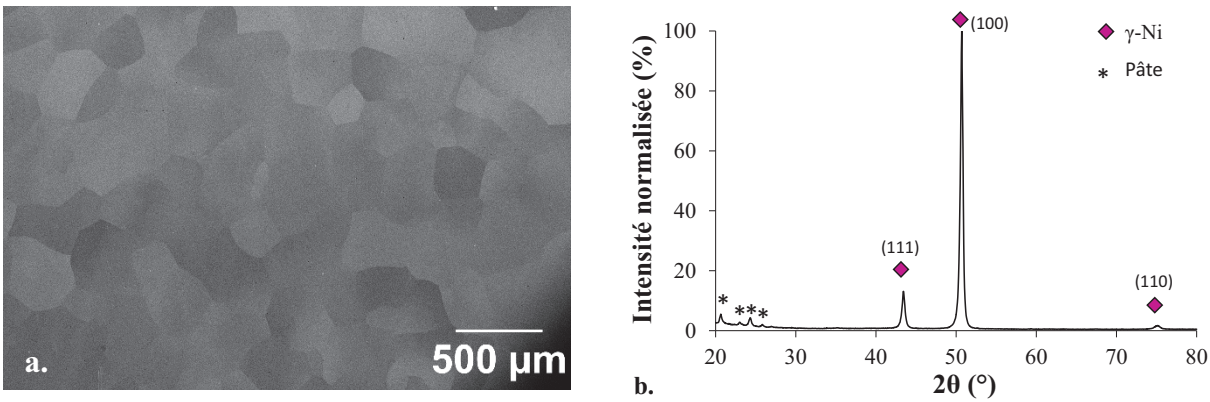


Figure IV-16 : a. Image MEB (mode SE) et b. diagramme DRX (mode θ-θ) de l'alliage Ni11Al10Cr après recuit de 1h à 1100°C sous air

B.2. Interdiffusion entre un dépôt de platine électrolytique et l'alliage Ni11Al10Cr

Cette partie présente les résultats issus des essais d'interdiffusion de courtes durées réalisés sur le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique. La Figure IV-17 reporte les diagrammes DRX et les micrographies MEB des systèmes modèles après 1, 15 et 60 minutes à 1100°C.

Quelle que soit la durée d'interdiffusion, des structures cristallographiques similaires à celles du système ternaire sont observées. Dès les premiers instants à haute température, les transformations de phases opèrent. Après seulement 1min à 1100°C, le revêtement se compose majoritairement de la phase α-NiPtAl en surface dont l'épaisseur atteint déjà 6 µm (Figure IV-17.a et b.). Le nickel et l'aluminium remontent rapidement vers la surface et provoquent la formation de la phase α-NiPtAl. L'analyse DRX montre un dédoublement des pics caractéristiques de cette phase, laissant penser à la présence d'une seconde phase de type α-NiPtAl. Ces deux phases, indexées par des symboles de couleurs différentes, sont nommées α_1 et α_2 sur les diagrammes DRX. Elles ont comme paramètres de maille a=3,878Å, c=3,586Å et c/a=0,925 pour α_1 et a=3,865Å, c=3,635Å et c/a=0,940 pour α_2. La poursuite des essais conduit à la formation de nouvelles phases dont la séquence de transformation peut être attendue au regard du diagramme de phase Ni-Al-Pt. Après 15 min, la phase α-NiPtAl est toujours présente avec une orientation préférentielle selon la direction (100). Simultanément, les phases γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et γ-Ni(Al,Cr,Pt) apparaissent. Ces deux phases ont respectivement des paramètres de maille de a=3,795Å et a=3,752Å (Figure IV-17.c). L'équilibre ternaire α-γ'-γ, qui n'a pas été observé dans les systèmes ternaires isobares et isothermes puisqu'impossible d'après la règle des phases de Gibbs, n'est pas non plus observé en présence de chrome. Après 60 min, la phase α-NiPtAl est toujours présente bien que les intensités des pics diminuent, tandis que la proportion de la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ augmente (Figure IV-17.e).

Les observations au microscope électronique à balayage valident la présence de ces trois phases. La phase α-NiPtAl étant la plus riche en platine, c'est elle qui apparait en plus clair

sur les micrographies. Pour chaque temps, il est possible de dissocier la microstructure en trois zones : la zone riche en platine au-dessus des particules de sablage, la zone d'interdiffusion enrichie en platine dont l'épaisseur augmente au cours du temps et le substrat de base. Après 1 min, une couche continue d'α-NiPtAl, de 6 µm d'épaisseur, est présente en surface de l'échantillon (Figure IV-17.b). Les deux phases α détectées en diffraction des rayons X n'ont cependant pas été distinguées. Après 15 min, la zone de surface riche en platine se transforme en γ'-$(Ni,Pt)_3Al$; la phase α-NiPtAl n'est alors plus qu'un liseré en extrême surface (Figure IV-17.d). Après 60 min, la même microstructure est observée. Seule l'épaisseur de ce liseré de α-NiPtAl en surface diminue pour atteindre 1,6 µm (Figure IV-17.f).

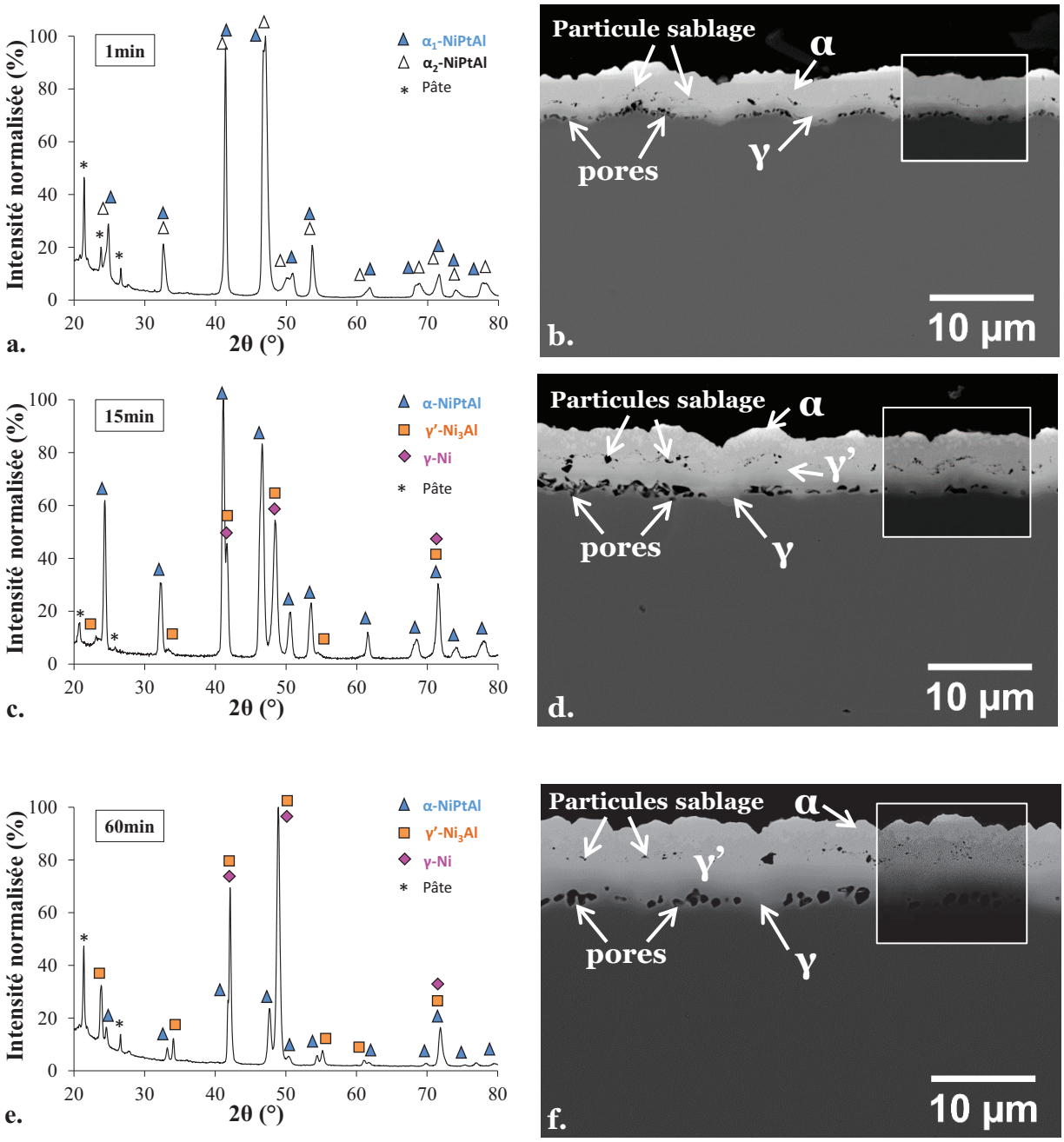
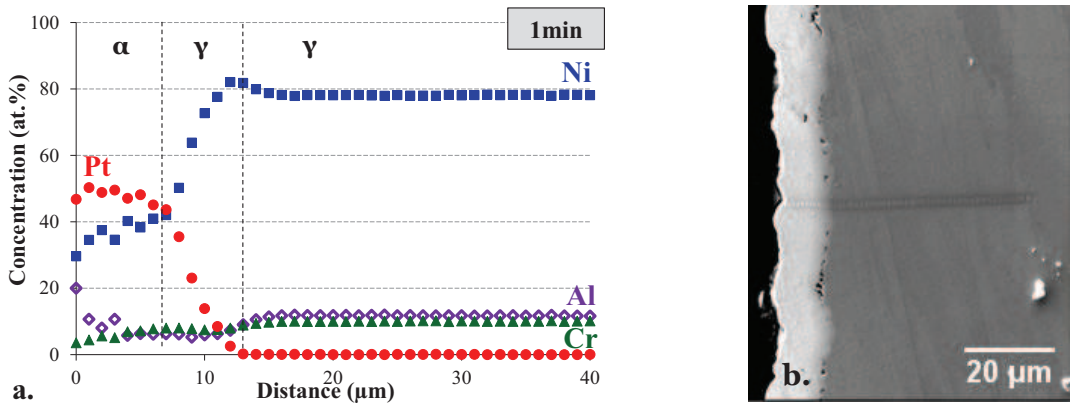


Figure IV-17 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) et micrographies MEB (mode BSE) du système Ni-11Al-10Cr/Pt électrolytique après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon

Les analyses réalisées à la microsonde confirment ces variations d'épaisseur et l'identification de chaque phase par la mesure de leur composition. Les profils sont réalisés avec des pointés tous les micromètres sur une longueur de 50 µm, en prenant soin d'éviter les porosités (Figure IV-18). On constate dans un premier temps que l'épaisseur de la zone enrichie en platine varie au cours du temps et au rythme de l'apparition et de la disparition des phases α-NiPtAl et γ'-$(Ni,Pt)_3Al$. La remontée de l'aluminium due à l'effet thermodynamique du platine et responsable de la formation de la phase ternaire, est clairement illustrée sur ces profils (Figure IV-18.a). La concentration en aluminium passe ici de 11 at.% dans le substrat à 17,4 at.% et 16,2 at.% dans la phase α-NiPtAl, après respectivement 15 et 60 min à 1100°C (Figure IV-18.c.e). Un profil plat en aluminium est observé dans cette même phase après 60 min, ce qui suggère que, dans ce domaine de concentrations, le nickel et le chrome se substituent au platine. Pour remonter contre son gradient de concentration, l'aluminium est « pompé » plus en profondeur, ce qui explique que sa teneur diminue jusqu'à 5,3 at.% à 10 µm sous la surface après 1min à 1100°C (Figure IV-18.a). Cette zone de déplétion en aluminium coïncide également avec le front de diffusion du platine qui se déplace au cours du temps : 13, 17 et 22 µm après 1, 15 et 60min. Le chrome, quant à lui, diffuse vers la surface. Aucune concentration supérieure à celle du substrat n'est détectée. Toutefois, après 1min, une légère remontée aux environs de 10 µm laisse supposer que le platine a une interaction chimique avec le chrome. Les simulations et la détermination des coefficients croisés aideront à répondre à cette interrogation.

De plus, ces résultats mettent en évidence que la présence de chrome ne modifie pas les équilibres thermodynamiques et la séquence de transformations de phases locales, α → γ' → γ. Toutefois, les cinétiques de diffusion s'en trouvent modifiées. D'une part, la phase α-NiPtAl disparait après 45min – 1h pour le système ternaire, tandis qu'elle est toujours observée après 1h dans le système quaternaire. D'autre part, alors qu'ils ne sont observés qu'après 1h à 1100°C dans les systèmes ternaires, des pores sont visibles dans les systèmes contenant du chrome après seulement 1min à 1100°C. Ils sont toujours situés à l'interface zone d'interdiffusion/substrat, suggérant qu'un flux de lacunes diffuse vers cette interface.



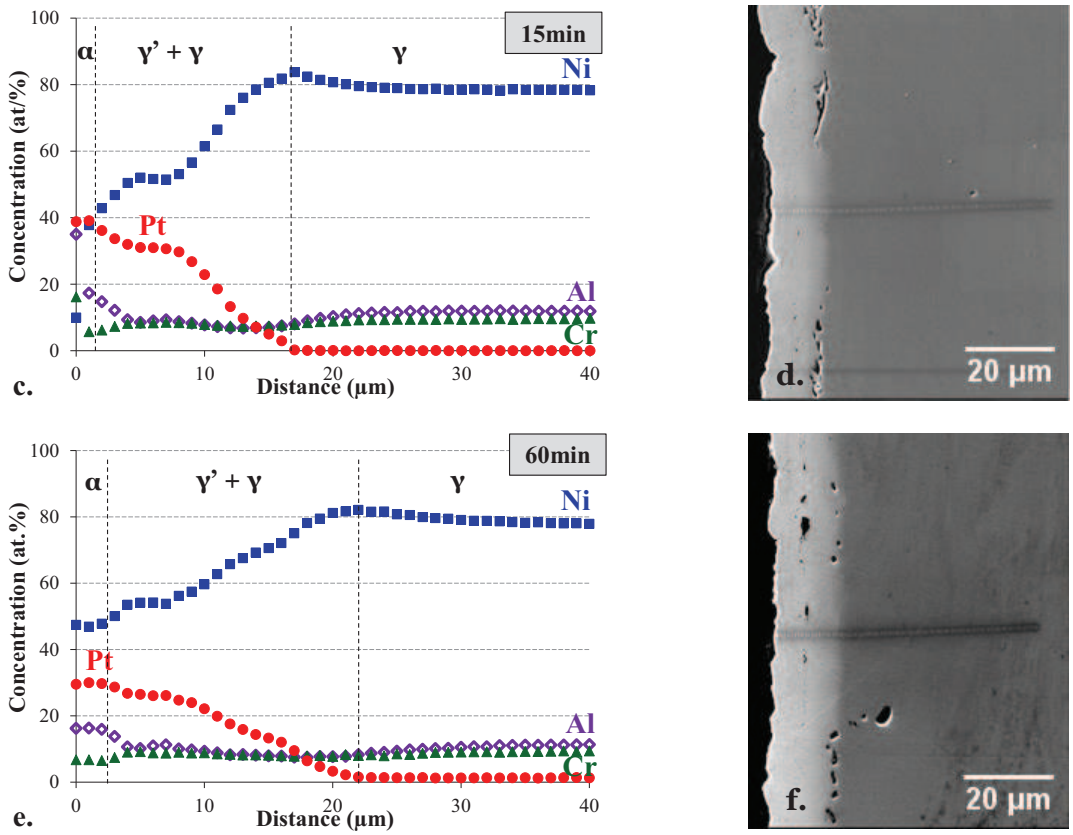


Figure IV-18 : Profils de concentration mesurés à la microsonde de Castaing (1 point tous les micromètres) sur le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon

B.3. Interdiffusion entre une feuille métallique de platine et l'alliage Ni11Al10Cr

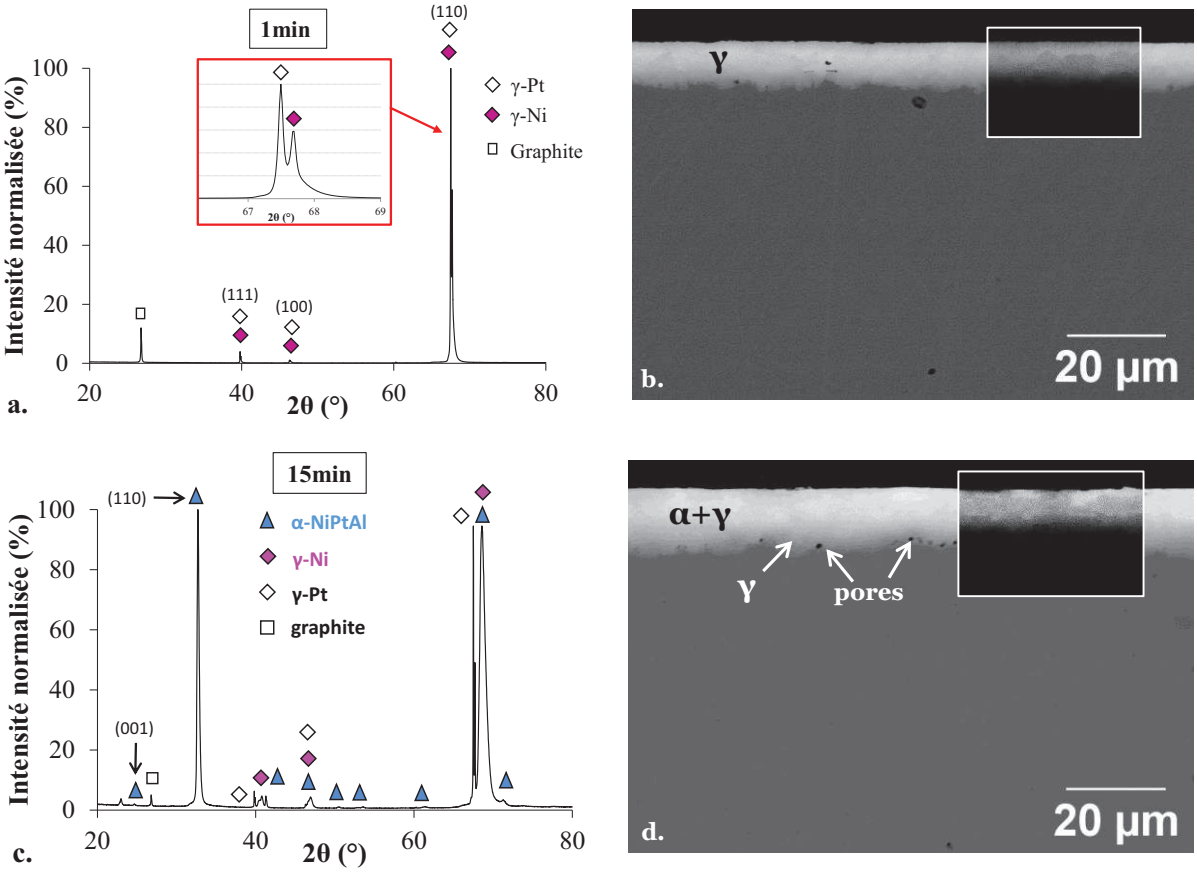
Afin de mieux comprendre les premiers résultats obtenus avec le dépôt de platine électrolytique, l'alliage modèle Ni11Al10Cr est revêtu d'une feuille métallique de 5 µm de platine par SPS. Les mêmes essais d'interdiffusion que ceux pour le platine électrolytique sont réalisés. La Figure IV-19 présente les résultats de diffraction des rayons X en mode θ-θ et de microscopie électronique à balayage des systèmes après recuit de 1, 15 et 60 min à 1100°C. Le pic à 26,8° (en 2θ) sur les diagrammes de diffraction après 1 et 60 min à 1100°C correspond au graphite résiduel issu du procédé SPS.

Pour ce couple de diffusion, les analyses de diffraction indiquent la présence d'une seule phase cubique de type γ-Pt avec un paramètre de maille a=3,920Å, en sortie de SPS. Ceci témoigne que la feuille de platine est restée intacte en surface malgré le cycle de température et de pression appliqué lors du SPS. Après 1min à 1100°C, des pics caractéristiques de la phase γ-Pt sont détectés. Un dédoublement de ces pics, signe de la présence d'une seconde phase cubique de type γ, est également noté. L'ajustement des paramètres de maille certifie la présence de ces deux phases γ, nommées γ-Pt et γ-Ni avec respectivement des paramètres de maille a=3,920Å et a=3,911Å (Figure IV-19.a). Les observations au microscope électronique à balayage de ce système confirment la présence d'une zone très riche en platine en surface de l'échantillon et montrent une fine zone d'interdiffusion (3,3 µm d'épaisseur) (Figure IV-19.b). Les profils de concentration (Figure IV-20.a) montrent que le platine diffuse jusqu'à une

profondeur de 9 µm. L'interdiffusion est initiée bien qu'aucune transformation de phase n'ait débutée. La remontée d'aluminium après seulement 1min à 1100°C n'est pas très marquée : seuls 8,4 at.% d'aluminium sont détectés en extrême surface, ce qui reste inférieur à la teneur dans l'alliage.

Après 15 min, d'après l'analyse des diagrammes de diffraction, deux phases coexistent : α-NiPtAl et γ-Ni(Al,Pt,Cr), avec une orientation préférentielle selon la direction (110) pour la phase α-NiPtAl. Ces derniers indiquent en effet la présence d'une zone biphasée α+γ en surface de l'échantillon puis une zone monophasée γ. Les profils de concentration indiquent également une remontée d'aluminium vers la surface moins importante que pour le système revêtu de platine électrolytique (Figure IV-20.b). Une valeur maximale de 11,1 at.% en aluminium est détectée par microsonde à 2 µm sous la surface. L'examen de la microstructure au microscope électronique à balayage confirme la présence de ces deux zones α+γ et γ, cette dernière étant la zone d'interdiffusion avec une épaisseur de 7 µm. L'équilibre α/γ est alors atteint, contrairement à ceux du système revêtu de platine électrolytique qui sont de type α/γ' et γ'/γ après le même temps.

Après 60min, le revêtement est toujours biphasé α+γ. Aucun signe de γ' n'est détecté en diffraction, microscopie et microsonde. Selon le diagramme de diffraction, l'intensité du pic (110) de la phase α-NiPtAl diminue tandis que celui selon la direction (001) augmente. La phase α-NiPtAl est maintenant visible en surface sous la forme d'un fin liseré de 3,8 µm d'épaisseur. La zone d'interdiffusion s'est épaissie jusqu'à atteindre une valeur de 10,8 µm. Les paramètres de maille de chaque phase en fonction du temps sont reportées dans le Tableau IV-5.



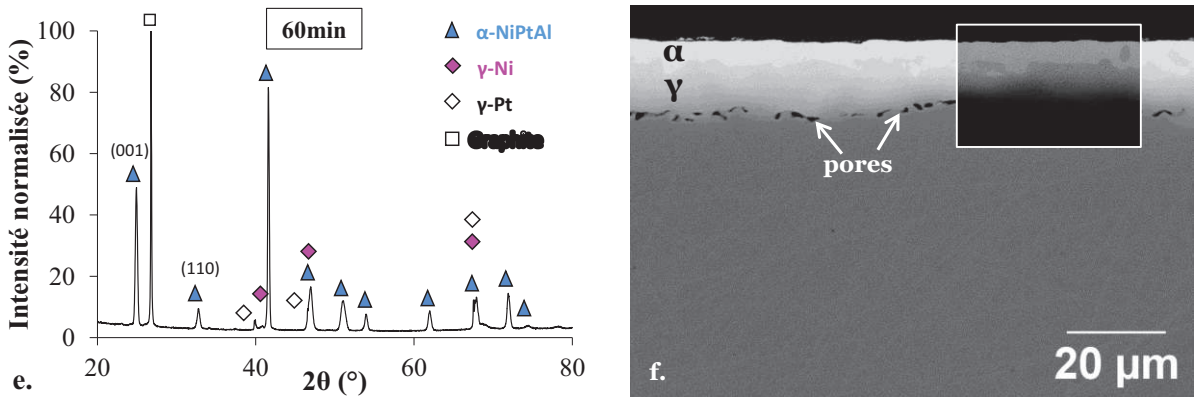
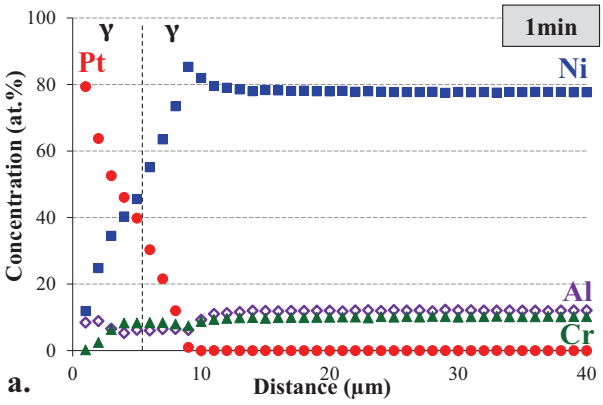


Figure IV-19 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) et micrographies MEB (mode BSE) du système Ni-11Al-10Cr/Pt SPS après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide secondaire

Tableau IV-5 : Evolution des paramètres de maille au cours du temps des systèmes Ni11Al10Cr/Pt SPS

Phases		Elaboration	1min	15min	60min
γ-Pt		3,920	3,920	3,920	3,920
α-NiPtAl	a	-	-	3,864	3,862
	c	-	-	3,610	3,575
	c/a	-	-	0,934	0,926
γ'-Ni_3Al		-	-	-	-
γ-Ni		-	3,911	3,830	3,825

On remarque également que les interfaces entre les phases sont plus planes lorsque l'on utilise une feuille métallique de platine. Les profils de concentration révèlent des discontinuités aux environs de 2 et 3 µm de profondeur, après 15 et 60 min à 1100°C (Figure IV-20.c et e.).



Pas d'image

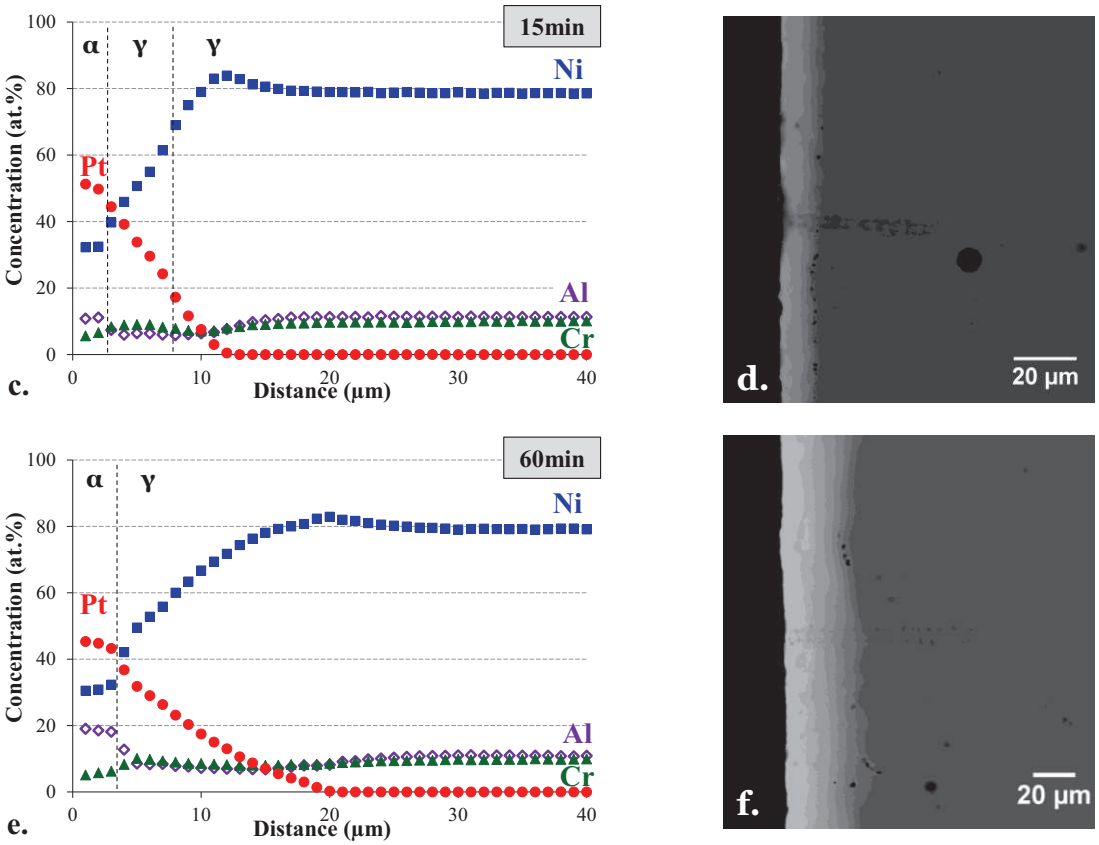


Figure IV-20 : Profils de concentration mesurés à la microsonde de Castaing (1 point tous les micromètres) sur le système Ni-11Al-10Cr/Pt SPS après (a, b) 1 min, (c, d) 15 min et (e, f) 60 min à 1100°C sous vide secondaire (images e. et f. mode BSE)

Les observations par microscopie électronique à balayage des systèmes après recuit révèlent la présence de nombreux pores au niveau de l'interface zone d'interdiffusion/substrat. Ces pores ont été observés pour la première fois après 15 min contre 1 min pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique et 1h pour les systèmes Ni13Al/Pt. Dans tous les cas, ces observations vont dans le sens d'une influence du chrome sur l'augmentation des cinétiques de diffusion. Puisque les flux des différents éléments sont affectés par la présence du chrome, on peut penser que les flux de lacunes s'en trouveront également modifiés. Les données quantitatives issues des simulations (partie B.4) et les chemins de diffusion discutés ultérieurement (partie B.5.2) permettront d'expliquer ces différences de comportement.

B.4. Modélisation de l'interdiffusion Ni11Al10Cr/Pt

B.4.1. Modèle « Ni-Al-Cr-Pt »

Un modèle à quatre espèces est utilisé pour reproduire les profils de concentration des systèmes Ni11Al10Cr/Pt. Il se nomme « Ni-Al-Cr-Pt » et est basé sur le même principe que le modèle à trois espèces « Ni-Al-Pt ». Neuf coefficients de diffusion doivent maintenant être déterminés dans le référentiel du réseau cristallin. Le principe de ce modèle est décrit dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Description du modèle « Ni-Al-Cr-Pt »

Domaine d'étude	- Référentiel du réseau cristallin (flux) - Echantillon de dimension finie - Calcul en 1 dimension - z=0 → surface de l'échantillon - z=L → cœur de l'échantillon - Système monophasé de type γ-Ni - T = 1100°C
Espèces	Ni – Al – Cr – Pt
Lois de comportement	**Loi de Fick généralisée** $J_i = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{n} . \nabla x_j$ Avec i= 1, 2, 3, 4 pour Al, Cr, Pt, Ni n = 4 $x_i = \frac{c_i}{c_M}$ Avec c_i la concentration de l'espèce i (mol/cm³), c_M la concentration de sites (mol/cm³) et x_i la fraction de sites
Lois de conservation des espèces et des sites du réseau	$\dot{x}_i = -div\, J_i$ (calcul de x_{Al}, x_{Cr} et x_{Pt}) $x_{Ni} + x_{Al} + x_{Cr} + x_{Pt} = 1$ (calcul de x_{Ni})
Conditions aux limites	Pour chaque espèce i, en z = 0 (oxydation négligée) et z = L (symétrie) : $J_i = 0$
Conditions initiales	Couple de diffusion avec concentrations imposées à t=0 ou Profil de concentration expérimental dans un état diffusé (après quelques minutes à haute température)

Dans la littérature, aucune donnée de diffusion n'est reportée pour le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt. Le modèle n'a donc pas été testé avant d'être utilisé pour simuler les expériences d'interdiffusion dans les systèmes Ni11Al10Cr/Pt. En s'inspirant des coefficients de diffusion obtenus pour le système ternaire et en pratiquant par essai-erreur, les coefficients de diffusion du système quaternaire sont déterminés. Les profils de concentration de nickel, aluminium, chrome et platine après 1min sont choisis comme conditions initiales (Figure IV-21). La Figure IV-22 compare les profils expérimentaux et calculés de ce système quaternaire après 15min à 1100°C sous vide partiel d'argon. Les changements de phase qui ont lieu en surface ne sont pas pris en compte par le modèle (zone grisée sur les figures). Le modèle reproduit bien les profils expérimentaux dans le domaine monophasé γ. Il prédit également la remontée de l'aluminium du substrat vers la surface et la forme en « S » du profil de concentration de chrome (Figure IV-21.c). Les coefficients de diffusion obtenus à partir du modèle sont tous plus grands d'un ordre de grandeur que ceux trouvés dans la littérature pour la phase γ-Ni (Tableau IV-7). Les coefficients diagonaux sont de l'ordre de 10^{-14} m²/s, alors qu'en comparant avec les données bibliographiques dans la phase γ-Ni et ceux du

système ternaire Ni-Al-Pt, les coefficients sont plutôt de l'ordre de 10^{-15} m²/s. Les coefficients diagonaux sont positifs et dix fois supérieurs aux coefficients croisés. Les coefficients D^{Ni}_{AlPt} et D^{Ni}_{PtAl} sont négatifs, ce qui reste cohérent avec les observations de Gleeson [1] sur l'effet thermodynamique du platine sur l'aluminium. Les coefficients D^{Ni}_{AlCr} et D^{Ni}_{CrAl} sont quant à eux positifs. L'interaction chimique positive entre le chrome et l'aluminium avait déjà été observée par Nesbitt et Heckel [26] mais en l'absence de platine. Toutefois, un nouveau résultat est issu de cette modélisation : le coefficient D^{Ni}_{CrPt} est négatif, suggérant probablement que D_{CrPt} est négatif, le platine diminuant alors l'activité du chrome.

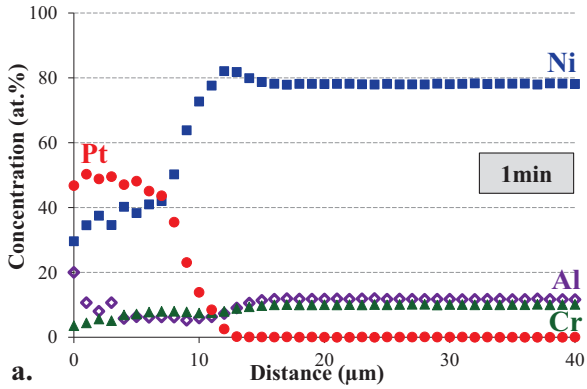


Figure IV-21 : Profil initial pour la modélisation, état diffusé après 1min à 1100°C

Tableau IV-7: Matrice des coefficients de diffusion (m²/s) utilisée pour la modélisation à 1100°C dans le système « Ni-Al-Cr-Pt » présentée en Figure IV-21

i \ j	Al	Cr	Pt
Al	$1{,}8.10^{-14}$	$7{,}5.10^{-15}$	$-7{,}5.10^{-15}$
Cr	$5{,}0.10^{-15}$	$1{,}2.10^{-14}$	$-4{,}7.10^{-15}$
Pt	$-9{,}5.10^{-15}$	$-5{,}0.10^{-15}$	$1{,}3.10^{-14}$

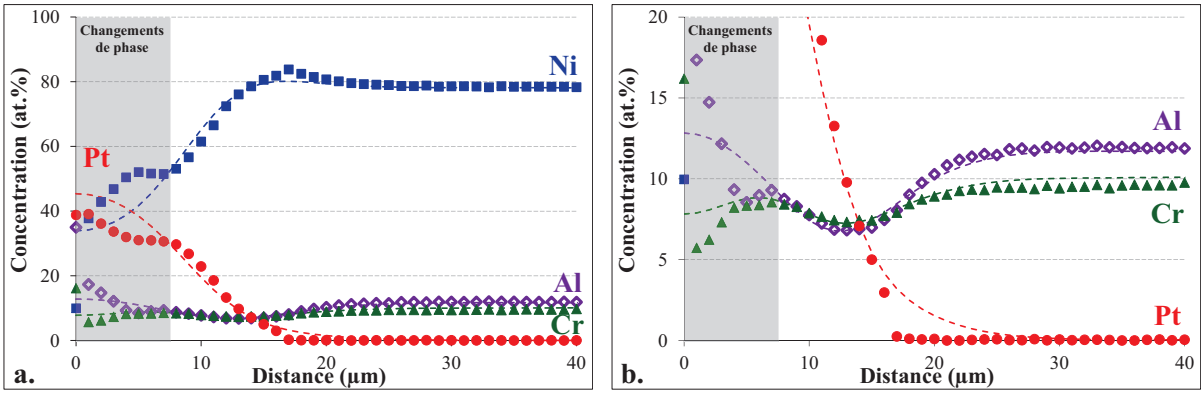


Figure IV-22 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) pour Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15min à 1100°C sous vide secondaire. La figure b. est un zoom de la figure a.

Même si l'ajustement des valeurs de coefficients de diffusion de la matrice d'interdiffusion du système quaternaire a pu être réalisé, la détermination par essai-erreur des neuf coefficients de diffusion D^k_{ij} s'avère fastidieuse. Pour limiter le nombre de paramètres à ajuster, il est possible de s'appuyer sur des bases de données thermodynamiques basées elles-mêmes sur la méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams). Elles permettent d'obtenir des relations entre les différents coefficients de diffusion non-diagonaux. Ainsi, la base de données thermodynamiques du système Al-Cr-Ni-Pt utilisée pour les calculs a été construite par Bo Sundman [27] selon la méthode CALPHAD, en introduisant le chrome dans les bases des systèmes Ni-Pt et Al-Ni-Pt décrites dans Lu *et al.* [28]. Ces bases de données ont été construites par optimisation des enthalpies libres des phases à l'aide des données

thermodynamiques sélectionnées dans différents travaux. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Clara Desgranges du CEA Saclay.

B.4.2. Principe de calcul

Par la méthode CALPHAD, les propriétés thermodynamiques des phases sont décrites à partir de modèles mathématiques à coefficients ajustables. Autrement dit, pour chaque phase, il existe un modèle permettant de décrire son énergie libre de Gibbs *G* par une fonction de la température et de la composition. Puis afin de calculer les équilibres correspondants au système étudié, la méthode la plus utilisée est de chercher à minimiser l'énergie de Gibbs.

L'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre G est la somme des potentiels chimiques de chaque constituant i du système pondérés par le nombre de moles du constituant, à température et pression constantes. Pour des raisons de simplification des écritures, les constantes *T* et *P* ne sont pas précisées sur les équations.

$$G = \sum_i n_i \,.\, \mu_i \qquad \textbf{Équation IV-2}$$

Avec n_i et μ_i respectivement le nombre de moles et le potentiel chimique de l'espèce i.

La fonction *G* peut aussi s'écrire comme une somme des enthalpies libres molaires G^m pondérées chacune du nombre de moles du constituant du système. Les enthalpies libres molaires dépendent quant à elles de la composition x_j soit :

$$G = \sum_j n_j . {G^m}_{(x_j)} = N.\ {G^m}_{(x_j)} \qquad \textbf{Équation IV-3}$$

$$G^m = \sum_i x_i \,.\, \bar{G}_i = \sum_i x_i \,.\, \mu_i \qquad \textbf{Équation IV-4}$$

Avec *N* le nombre total de moles du système, x_i la fraction molaire de l'espèce i ($x_j = \frac{n_j}{\sum_k n_k}$) et $\bar{G}_i$ l'enthalpie libre molaire partielle qui est aussi égale au potentiel chimique.

Le potentiel chimique de l'espèce i se calcule alors comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport au nombre de moles de l'espèce i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad \textbf{Équation IV-5}$$

D'après l'Équation IV-3, on obtient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial N}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}} . G^m_{(x_j)} + N.\left(\frac{\partial \left(G^m_{(x_j)}\right)}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}} \qquad \textbf{Équation IV-6}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}} = G^m_{(x_j)} + N.\sum_j \frac{\partial G^m}{\partial x_j} . {\frac{\partial x_j}{\partial n_i}}_{n_{j\neq i}} \qquad \textbf{Équation IV-7}$$

Pour résoudre l'Équation IV-7, deux cas doivent être traités :

- Si $j \neq i$: $\boldsymbol{\left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}}} = -\frac{n_j}{N^2}$ et $\boldsymbol{N.\left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}} = -x_j}$ **Équation IV-8**

- Si $j = i$: $\boldsymbol{\left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}}} = \frac{1}{N} - \frac{n_i}{N^2}$ et $\boldsymbol{N.\left(\frac{\partial x_j}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i}} = 1 - x_i}$ **Équation IV-9**

Ainsi, le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$\mu_i = G^m_{(X_j)} + \frac{\partial G^m}{\partial x_i} - \sum_j x_j \frac{\partial G^m}{\partial x_j} \qquad \textbf{Équation IV-10}$$

De plus, en combinant les équations issues de la TPI où l'on considère que les lacunes sont à l'équilibre en tout point du système et la seconde loi de Fick, on obtient :

$$\overline{D}_{ij} = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \qquad \textbf{Équation IV-11}$$

Avec $\overline{D}_{ij}$ les coefficients de diffusion intrinsèques, L_{ik} les coefficients phénoménologiques représentant la partie cinétique de la réaction et $\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}$ le facteur thermodynamique. Un modèle dans lequel la matrice de mobilité est diagonale est choisi. On écrit donc $L_{ij} = 0$ quand $i \neq j$. De fait, l'Équation IV-11 s'écrit :

$$\overline{D}_{ij} = L_{ii} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \qquad \textbf{Équation IV-12}$$

Le facteur thermodynamique se calcule quant à lui comme la dérivée seconde de l'enthalpie libre :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial c_j \partial n_i} = \frac{\overline{D}_{ij}}{L_{ii}} \qquad \textbf{Équation IV-13}$$

Ainsi, en dérivant l'Équation IV-10 par rapport à la fraction de sites x_j, (avec $x_j = \frac{c_j}{c_M}$) et en considérant un modèle simple où $L_{ii} = cste.x_i$, il est possible de tracer sur une gamme de fraction donnée et pour chaque constituant i, la variation de $x_i.\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}$ qui est directement proportionnel à $\overline{D}_{ij}$. Autrement dit, le terme $x_i.\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}$ est égal à $\alpha_i.\overline{D}_{ij}$ avec α_i un facteur indépendant des fractions de sites x_j (i compris).

B.4.3. Relations entre les coefficients de diffusion calculés à l'aide de la base de données Calphad

La méthode Calphad est appliquée à la phase cubique γ-Ni pour quatre éléments : nickel, aluminium, chrome et platine. Les calculs sont réalisés par C. Desgranges sur la gamme de concentration suivante :

$$x_{Ni} + x_{Al} = 0{,}8$$

$$x_{Cr} = 0{,}1$$
$$x_{Pt} = 0{,}1$$

Les graphes $\alpha_i.\overline{D}_{ij} = f(x_i)$ sont tracés pour $x_{Ni} + x_{Al} = [0{,}7; 0{,}8]$ à 1100°C. Ils sont présentés en Figure IV-23.

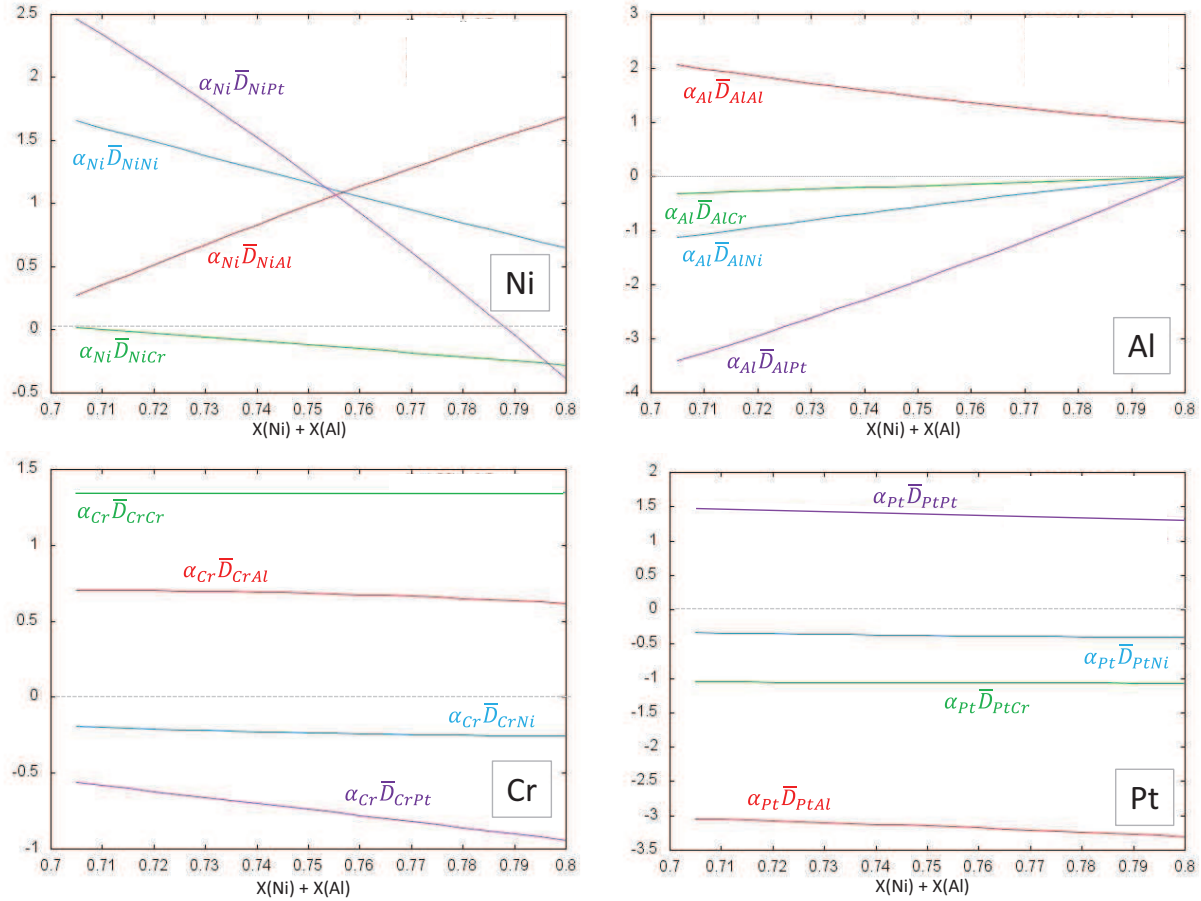


Figure IV-23 : Dépendance des coefficients de diffusion intrinsèques du nickel, aluminium, chrome et platine à 1100°C en fonction de la concentration en nickel et aluminium

A partir de ces graphiques, on peut déterminer le signe du coefficient de diffusion intrinsèque et le rapport entre les coefficients $\left|\frac{\overline{D}_{ii}}{\overline{D}_{ij}}\right|$ pour chaque espèce. Ainsi, en ajustant les quatre coefficients $\overline{D}_{ii}$ d'après des données de la littérature, il est possible de remonter aux coefficients de diffusion croisés $\overline{D}_{ij}$, dont aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour le système quaternaire étudié.

De plus, sur cette gamme de concentration, il en ressort que :

- les coefficients diagonaux $\overline{D}_{ii}$ des quatre espèces sont tous positifs,
- les coefficients non-diagonaux de l'aluminium et du platine sont tous négatifs,
- les coefficients du chrome et du platine dépendent peu de la concentration, à l'inverse du nickel et de l'aluminium,
- l'aluminium et le platine ont une forte influence sur la diffusion du nickel et les coefficients croisés $\overline{D}_{NiAl}$ et $\overline{D}_{NiPt}$ varient beaucoup, en particulier $\overline{D}_{NiPt}$ peut changer de signe selon la concentration,

- l'interaction chimique entre le platine et le chrome est négative mais plus faible que celle entre le platine et l'aluminium,
- les coefficients non-diagonaux $\overline{D}_{ij}$ et $\overline{D}_{ji}$ ne sont pas nécessairement de même signe.

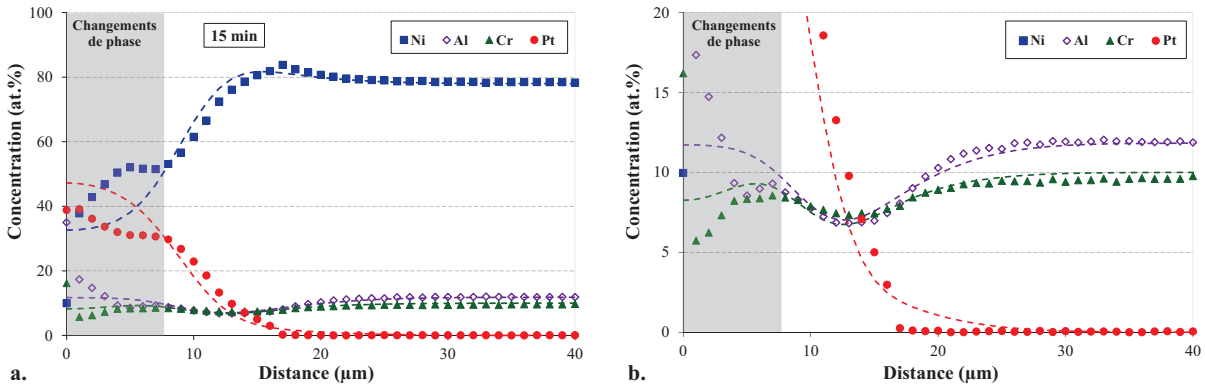
B.4.3.1. Simulations numériques

En utilisant l'Équation IV-1, les coefficients D_{ij}^{k} sont calculés en se basant sur les coefficients diagonaux déterminés par essai-erreur du système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique. Les données de la Figure IV-23 sont utilisées pour déterminer la matrice des coefficients de diffusion. Les rapports $\left|\frac{\overline{D}_{ii}}{\overline{D}_{ij}}\right|$ sont calculés pour $X_{Ni} + X_{Al} = 0{,}79$. Les coefficients obtenus sont ensuite insérés dans le programme en différences finies « Ni-Al-Cr-Pt » afin de reproduire l'expérience d'interdiffusion après 15 et 60 min à 1100°C (Tableau IV-8). Les profils de concentration déjà diffusés après 1 min sont choisis comme conditions initiales.

Deux essais avec des valeurs différentes de coefficients $\overline{D}_{ii}$ ont été nécessaires pour ajuster au mieux les profils de concentration. La Figure IV-24 présente les résultats des simulations de l'interdiffusion Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15 et 60 min à 1100°C (les figures b. et d. sont des agrandissements des figures a. et c.). Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes représentent les profils simulés. Le modèle reproduit de manière correcte les profils de concentration dans la zone sans changement de phase. En particulier, on note une amélioration notable de l'ajustement des profils d'aluminium et de chrome au niveau des zones de déplétion par rapport aux simulations avec les coefficients obtenus par essai-erreur. Un bémol concerne le pont du nickel au niveau de 17 µm de profondeur après 15 min, qui est mieux reproduite avec les coefficients de la matrice empirique (Tableau IV-7).

Tableau IV-8: Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques (m²/s) dont les termes non diagonaux sont calculés à partir de données thermodynamiques, appliquée au modèle « Ni-Al-Cr-Pt » à 1100°C

i \ j	Al	Cr	Pt
Al	$3{,}16.10^{-14}$	$1{,}32.10^{-15}$	$-7{,}86.10^{-15}$
Cr	$8{,}00.10^{-15}$	$1{,}43.10^{-14}$	$-5{,}69.10^{-15}$
Pt	$-1{,}33.10^{-14}$	$-3{,}38.10^{-15}$	$8{,}93.10^{-15}$



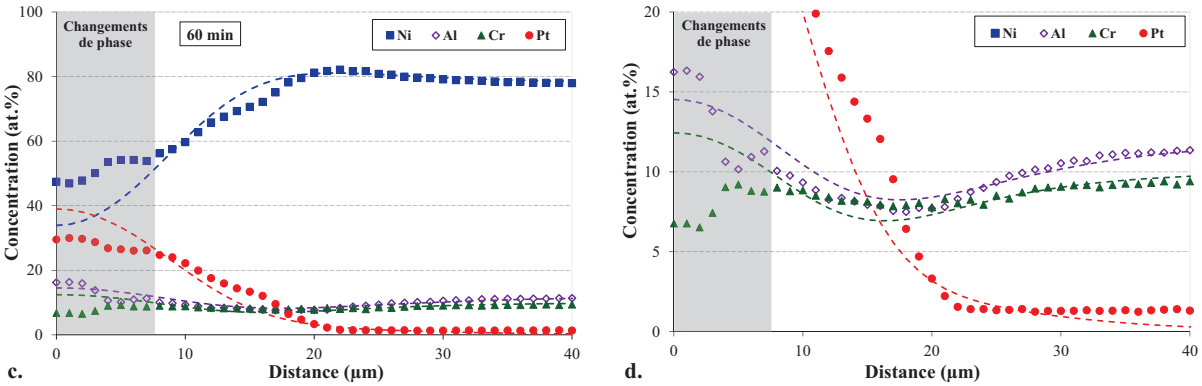


Figure IV-24 : Comparaison entre les profils expérimentaux (symboles) et calculés (lignes) à partir du modèle « Ni-Al-Cr-Pt » et de données issues de la méthode Calphad, pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après (a, b) 15 min et (c, d) 60 min à 1100°C sous vide secondaire.
Les figures b. et d. sont des agrandissements des figures a. et c.

B.5. Comparaison et discussion des cinétiques de diffusion

B.5.1. Effet du procédé de dépôt de platine

Pour chaque système modèle étudié, l'épaisseur de la zone d'interdiffusion est mesurée. Ce paramètre est choisi afin d'analyser les cinétiques globales de diffusion. La Figure IV-25 représente les variations d'épaisseur de la zone d'interdiffusion en fonction du temps. Cinq mesures d'épaisseur sont relevées pour chaque zone analysée de l'échantillon. Trois zones par échantillon sont observées (cf. schéma chap. II), soit un total de 15 mesures pour l'obtention d'une valeur moyennée.

Globalement, les épaisseurs de la zone d'interdiffusion sont plus faibles dans le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt par rapport au ternaire Ni-Al-Pt, quelle que soit la nature du dépôt de platine. Ceci est clairement illustré par l'analyse statistique après 15 et 60 min (Figure IV-25). Mais cela ne signifie pas que la diffusion est plus lente dans le système quaternaire car les coefficients de diffusion sont multipliés par 10 en présence de chrome. Ces coefficients sont en fait compensés par les termes non diagonaux négatifs également plus élevés en valeur absolue. En revanche, il semblerait que la diffusion soit ralentie lorsque le platine est déposé à partir d'une feuille métallique par SPS. Les analyses de diffraction montrent qu'après seulement 1 min, le système Ni11Al10Cr/Pt SPS est composé des phases initiales γ tandis que le système Ni11Al10Cr revêtu de platine électrolytique est formé de deux phases α. Pour le système Ni13Al/Pt, les données concernant des temps d'interdiffusion plus longs montrent aussi que l'épaisseur de la zone d'interdiffusion est moins importante dans le cas du platine SPS. La morphologie du dépôt et la taille de grains de platine peuvent expliquer cette différence. En effet, la morphologie en chou-fleur du dépôt électrolytique composé de cristaux de taille nanométrique favorise la diffusion aux joints de grains par rapport au revêtement élaboré par SPS qui est formé de grains beaucoup plus gros (environ 200 µm).

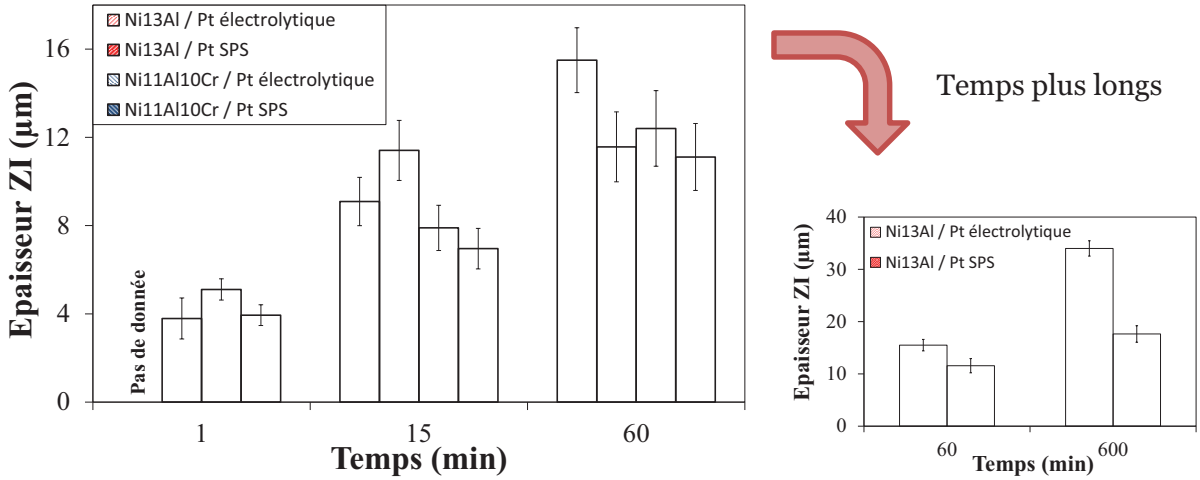


Figure IV-25 : Epaisseur de la zone d'interdiffusion (ZI) en fonction du temps pour les quatre systèmes modèles étudiés

La densité du dépôt de platine joue également un rôle sur la diffusion. En effet, le platine électrolytique, de par sa morphologie en chou-fleur, possède de la porosité ouverte et de la porosité fermée. Un mécanisme proposé dans la littérature, s'apparentant au frittage [29], considère que l'élimination de ces pores se fait par diffusion des lacunes en volume ou le long des joints de grains.

La morphologie des dépôts de platine diffère également en termes de rugosité. En effet, un revêtement de platine électrolytique présente une rugosité arithmétique R_a de l'ordre de 0,44 ± 0,04 µm, contre 0,18 ± 0,05 µm pour le platine SPS. Ces valeurs ont été mesurées à partir des échantillons Ni11Al10Cr revêtus. Les ondulations du dépôt électrolytique diminuent certaines distances de diffusion et augmentent par conséquent les flux vers les « creux » au détriment des « bosses ». En effet, en moyenne, les flux sont plus grands au niveau des creux car le rapport $\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}$ est supérieur à $\frac{1}{(d_1+d_2)/2}$, avec d_i les distances entre l'interface Pt/substrat et la surface ondulée (Figure IV-26). Ainsi, la rugosité arithmétique plus élevée pour le platine électrolytique va dans le sens d'une augmentation de la diffusion.

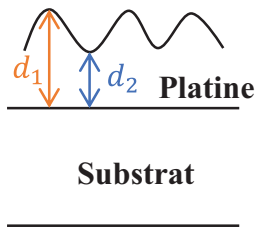


Figure IV-26 : Distances de diffusion en fonction de la rugosité de surface initiale

L'épaisseur de la zone d'interdiffusion est également évaluée sur deux systèmes modèles Ni11Al10Cr/Pt électrolytique présentant des états de surface différents. Un système sablé et un système non sablé avant dépôt (Figure IV-27.a et b) sont étudiés. L'analyse statistique réalisée après 15 et 60 min à 1100°C (Figure IV-27.c) ne montre pas de différence notable de comportement. Cela suggère que le sablage ne change pas la cinétique d'interdiffusion malgré les courts-circuits de diffusion introduits lors de la préparation de surface.

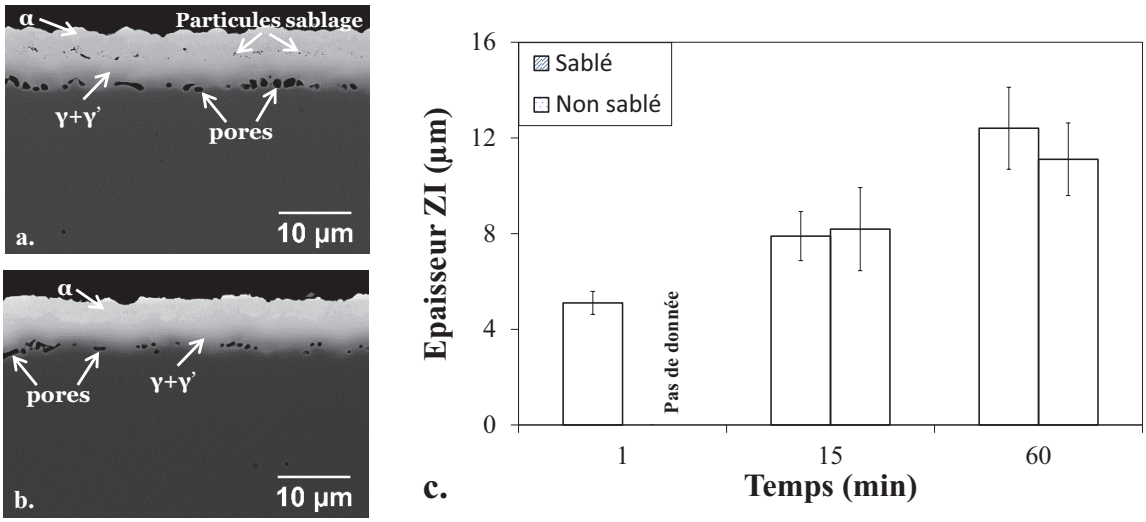


Figure IV-27 : Micrographies MEB (mode BSE) du système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15 min à 1100°C a. système sablé, b. système non sablé, c. effet de l'état de surface initial de Ni11Al10Cr avant dépôt de platine sur l'épaisseur de la zone d'interdiffusion

B.5.2. Chemins de diffusion

La coupe isotherme du diagramme de phase ternaire Ni-Al-Pt est représentée à la Figure IV-28 où sont reportés les chemins de diffusion suivis lors des essais d'interdiffusion de 15 min à 1100°C des systèmes ternaires Ni-Al-Pt et des systèmes quaternaires Ni-Al-Pt-Cr. Pour ce dernier système, le chrome étant un élément γ-gène, il est sommé avec les concentrations de nickel. Les croix représentent les points expérimentaux, aidant à la détermination du chemin. Les croix jaune, orange et rouge correspondent aux concentrations de surface après 1, 15 et 60 min. Les traits continus décrivent les chemins connus, les traits en pointillés décrivent les chemins supposés.

Globalement, les chemins de diffusion sont proches qu'il y ait présence ou non de chrome. La nature du dépôt de platine, électrolytique ou feuille métallique, ne modifie pas non plus ce chemin. La remontée de l'aluminium, du fait de la diminution de son activité par le platine, permet dans tous les cas la formation de la phase ternaire α-NiPtAl. En revanche, l'ajout d'un quatrième constituant fait que la remontée d'aluminium est tellement importante que la phase β-(Ni,Pt)Al aurait éventuellement pu se former. De plus, le chrome permet au chemin de diffusion de traverser le domaine triphasé α/γ'/γ du diagramme de phase, la règle des phases de Gibbs permettant cet équilibre.

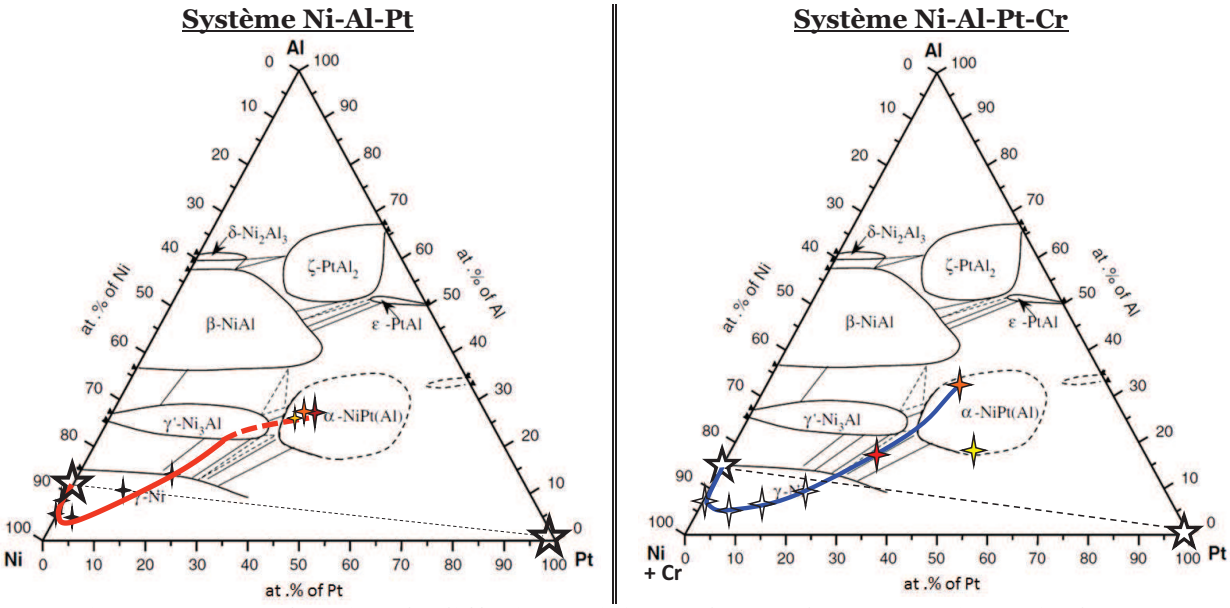
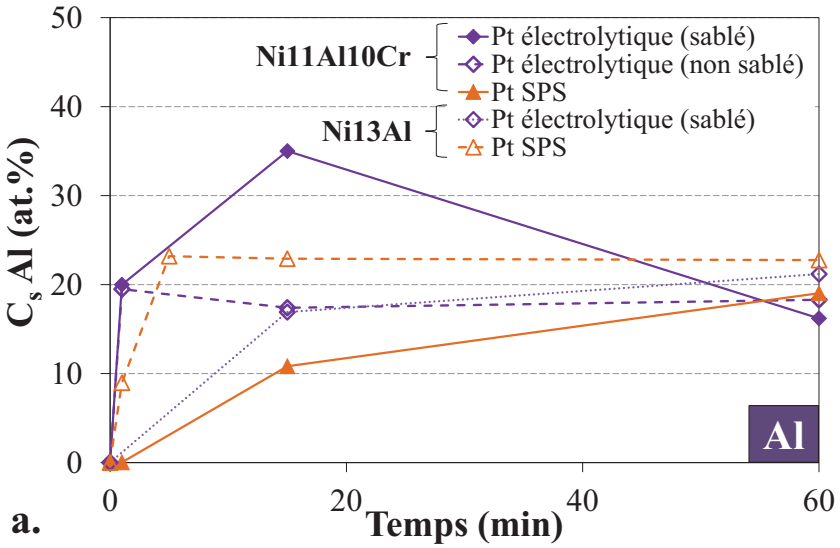


Figure IV-28 : Chemins de diffusion suivis par les systèmes ternaires Ni-Al-Pt et quaternaires Ni-Al-Pt-Cr lors des essais d'interdiffusion de 15min à 1100°C sous vide. Les étoiles correspondent à l'équilibre à t=0, Ni13Al/Pt pour le système ternaire, Ni11Al10Cr/Pt pour le système quaternaire. Les croix correspondent aux points expérimentaux, les lignes continues aux chemins connus, les lignes en pointillés aux chemins supposés.

Ces chemins de diffusion mettent une nouvelle fois en avant la phase α-NiPtAl et ses capacités éventuelles à être utilisée dans les systèmes barrière thermique. Comme cela a déjà été dit dans la partie A.5.1, au regard des chemins de diffusion, la phase α-NiPtAl peut être utilisée soit comme précurseur des revêtements γ-γ' obtenus à partir du seul dépôt de platine, soit comme revêtement. Une avancée intéressante, si l'on considère la phase α-NiPtAl comme un précurseur des revêtements γ-γ', serait de déterminer une teneur minimale en aluminium dans le substrat nécessaire et suffisante à la formation de cette phase. Des éléments de réponse peuvent déjà être apportés. En effet, comme nous l'avons observé, la valeur de 13 at.% utilisée dans le premier alliage modèle et similaire à la concentration en aluminium dans les superalliages à base de nickel est suffisante pour former cette phase α-NiPtAl. Ceci a également été vérifié avec une concentration de 11 at.% dans le second alliage modèle étudié. Des données de la littérature indiquent qu'une concentration de 5 at.% en aluminium dans l'alliage n'aboutit pas à la formation de la phase α-NiPtAl. Bien qu'ils n'utilisaient qu'un revêtement de 2 µm de platine contre 5 µm dans notre cas, Sundman *et al.* [8] n'ont pas observé la formation de la phase ternaire dans le système Ni5Al + Pt après interdiffusion à 900°C. La température de 900°C n'est pas ici le critère limitant. Plusieurs essais interrompus réalisés dans cette thèse ont mis en évidence que la phase α-NiPtAl apparait dès 700°C, lorsque la vitesse de chauffe est rapide (~60°C/min et plus). Cela suggère donc que la concentration critique en aluminium nécessaire à la formation de la phase α-NiPtAl est comprise entre 5 et 11 at.%. Toutefois, pour des applications système barrière thermique, il faut garder à l'esprit que cette teneur en aluminium doit permettre la formation d'une fraction volumique de γ' dans le superalliage suffisante pour assurer sa bonne tenue mécanique. De la même manière que pour le système ternaire Ni-Al-Pt, il serait intéressant de simuler numériquement l'interdiffusion entre un dépôt de platine de différentes épaisseurs et un substrat Ni11Al10Cr afin de prévoir l'apparition de la phase α-NiPtAl.

Quant à l'influence du chrome sur la diffusion, Hayashi *et al.* [2] montrent que le gradient de concentration du chrome est opposé à celui du platine. En diminuant l'activité de l'aluminium, le chrome favoriserait la diffusion de l'aluminium vers la surface. Afin de vérifier cette idée, la concentration en aluminium en surface est tracée en fonction du temps pour chaque système (Figure IV-29.a). Les points sont également représentés en jaune, orange et rouge sur les chemins de diffusion (Figure IV-28). La remontée la plus importante d'aluminium est constatée pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique, avec une concentration en aluminium en surface atteignant 34 at.%. Le chrome a une interaction chimique positive avec l'aluminium [24], augmentant alors l'activité de ce dernier dans le substrat. De fait, l'aluminium remonte plus vers la surface car le gradient de concentration du chrome est opposé au gradient de concentration du platine. On observe donc un flux d'aluminium vers la surface pauvre en chrome. Les coefficients de diffusion croisés D_{AlCr}^{Ni} et D_{CrAl}^{Ni} obtenus à partir de la modélisation sont tous deux positifs, confirmant l'effet du chrome sur l'activité de l'aluminium, contraire à celui du platine. Cependant, cette remontée plus importante d'aluminium serait aussi visible pour le système Ni11Al10Cr/Pt SPS. Or ce n'est pas le cas. Bien au contraire, la cinétique de diffusion de l'aluminium dans ce système est la plus lente. Est-ce la morphologie du dépôt de platine qui empêche le chrome d'agir sur le système revêtu d'une feuille métallique ? Les données disponibles ne permettent pas de conclure.



a.

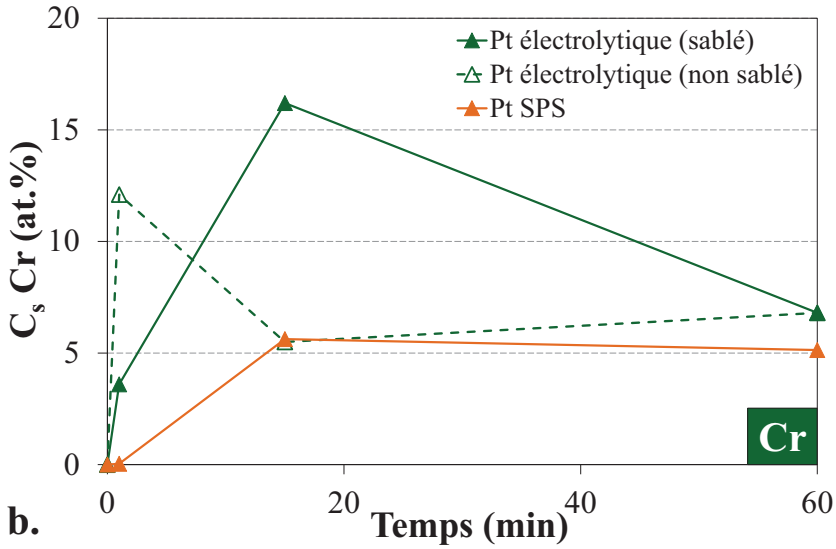


Figure IV-29 : Evolution de la concentration de surface, a. de l'aluminium et b. du chrome en fonction du temps pour les systèmes modèles étudiés à 1100°C

L'examen des profils de concentration en chrome montre une bosse aux environs de 5 µm sous la surface (Figure IV-20.c). Cela correspond à l'interface initiale zone riche en platine/zone d'interdiffusion. La concentration de chrome en surface est évaluée au cours du temps (Figure IV-29.b). Deux points correspondent à des concentrations supérieures à la concentration initiale de 10,1 at.% contenue dans le substrat : une valeur de 12,1 at.% est retrouvée après 1 min pour le système revêtu de platine électrolytique non sablé avant dépôt et une valeur de 16,2 at.% est retrouvée après 15 min pour le système revêtu de platine électrolytique sablé avant dépôt. Ces données vont dans le sens d'une remontée de chrome vers la surface. Cela suppose une interaction chimique du chrome avec une autre espèce. A l'image de ce qui se produit avec l'aluminium, il semblerait que le platine diminue aussi l'activité du chrome donnant naissance à un phénomène tel que la « uphill diffusion ». Les coefficients de diffusion déterminés lors de la modélisation confirment cette idée puisque le coefficient croisé D_{CrPt}^{Ni} est négatif. Cependant, D_{CrPt}^{Ni}égal à -4,7.10^{-15} m^2/s, est inférieur à D_{AlPt}^{Ni}qui est égal à - 7,5.10^{-15} m^2/s. Le platine agirait donc plus sur l'activité de l'aluminium que sur l'activité du chrome. Ceci est cohérent avec le fait que le platine est un élément γ'-gène, tout comme l'aluminium, alors que le chrome est un élément γ-gène. Le coefficient de partage du chrome entre γ et α, estimé en première approximation à 1,4 d'après les données du système Ni11Al10Cr/Pt SPS, suggère que le chrome remonte du fait de son interaction avec le platine. En effet, lorsque l'équilibre α/γ est atteint, le chrome partitionne dans γ. A l'inverse, s'il avait partitionné dans α, sa remontée aurait pu être attribuée à la formation de la phase ternaire en surface. La valeur du coefficient de partage n'est qu'une moyenne de trois mesures, elle mérite donc d'être vérifiée pour valider ce raisonnement.

B.5.3. Porosité de type Kirkendall

Les premiers résultats issus de l'étude du système ternaire Ni-Al-Pt montrent que le procédé de dépôt électrolytique n'est pas responsable de la formation des pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat. En effet, des pores sont également observés dans le système revêtu élaboré par SPS à partir d'une feuille métallique de platine. Ceci est confirmé avec la seconde étude de systèmes modèles comprenant des dépôts électrolytiques de platine réalisés à partir

d'une technique de laboratoire au NIMS (Japon). En effet, dans ces systèmes Ni-Al-Cr-Pt, de nombreux pores sont observés à l'interface zone d'interdiffusion/substrat dès la première minute à haute température, soit encore plus tôt que pour le système ne contenant pas de chrome. L'ajout de chrome aux systèmes Ni-Al-Pt ne permet donc pas supprimer ou retarder la formation de pores, bien au contraire. Toutes ces observations accentuent l'idée que la formation des pores est due à la diffusion et plus particulièrement à un effet Kirkendall.

Précédemment, nous avons montré que les cinétiques de diffusion des espèces chimiques sont modifiées en présence de chrome. La diffusion se faisant par un mécanisme lacunaire, les flux de lacunes sont également affectés. L'ajout de chrome au substrat augmente le flux global des espèces diffusant vers la surface. Le coefficient de diffusion du chrome dans la phase γ-Ni est similaire à celui de l'aluminium ($6{,}0.10^{-15}$ m²/s pour Al et $5{,}0.10^{-15}$ m²/s pour Cr). L'aluminium et le chrome ont des interactions chimiques avec le platine, leur permettant de remonter contre leur gradient de concentration. Par conséquent, le seul flux de platine dirigé vers le cœur du matériau n'est pas en mesure de compenser les flux de nickel, aluminium et chrome vers la surface. Le flux de lacunes joue alors son rôle dans la conservation du nombre de sites. En présence de chrome, ce flux de lacunes peut-être augmenté, ce qui pourrait expliquer pourquoi les pores apparaissent plus tôt.

Pour argumenter cette idée, intéressons-nous plus précisément aux tout premiers instants de la diffusion. Dès la première minute, l'examen des coupes transverses des systèmes quaternaires revêtus de platine électrolytique montrent de nombreux pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat. Après le même temps, les systèmes ternaires et quaternaires revêtus de platine SPS ne montrent pas de pores, les pores apparaissant quelques minutes plus tard. Après 1min, le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique est uniquement composé de phase α-NiPtAl, signe que l'aluminium a déjà remonté de manière considérable vers la surface. En comparant les profils de concentration en aluminium pour chaque système modèle après 1min à 1100°C, on remarque tout d'abord que l'aire sous la courbe entre 0 et 5 µm est similaire à l'aire du creux en aluminium, ce qui prouve qu'il y a bien conservation de la matière. Par contre, des différences sont visibles au niveau de la profondeur de diffusion, de la zone de déplétion et de la concentration de surface (Figure IV-30) entre tous les systèmes. Le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique contenant des pores présente la profondeur de diffusion la plus grande et la zone de déplétion la plus large et la plus profonde. En revanche, les systèmes Ni13Al/Pt SPS et Ni11Al10Cr/Pt SPS où l'aluminium a le moins diffusé et est le moins remonté vers la surface ne contiennent pas de pores. Par conséquent, le nombre de constituants du système, la diminution de l'activité de l'aluminium par le platine et la formation de la phase α-NiPtAl semblent être les éléments prépondérants pour expliquer la formation des pores due à un effet Kirkendall. Cette idée sera plus détaillée dans le chapitre V.

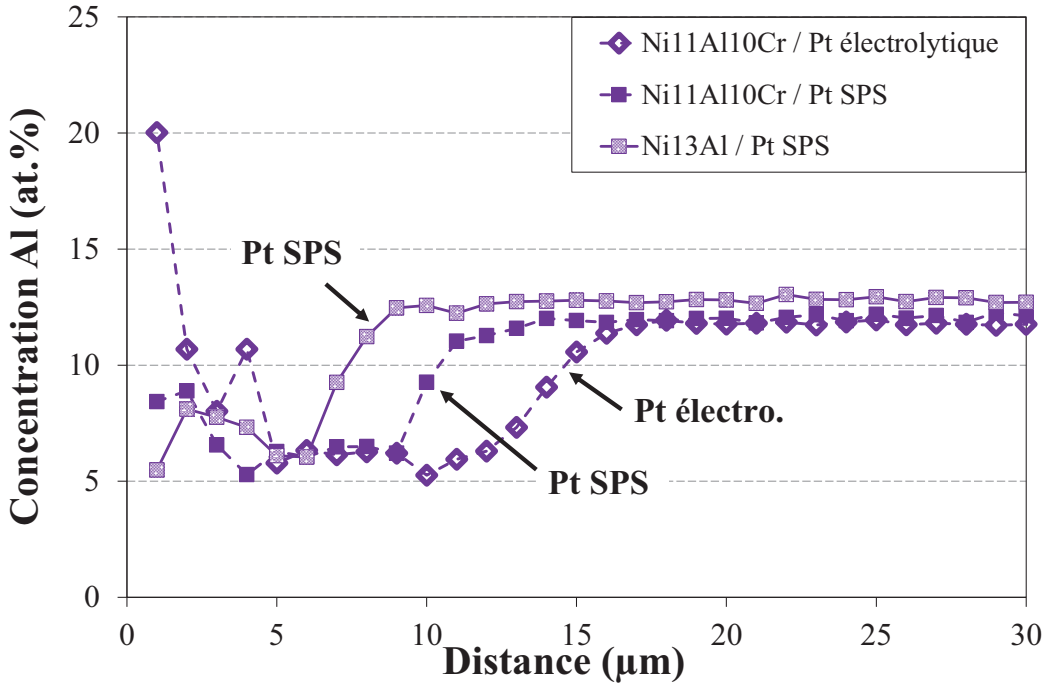


Figure IV-30 : Comparaison des profils de concentration en aluminium après 1min à 1100°C sous vide

C. Effet de l'ajout d'iridium

Dans la littérature, il est reporté que l'ajout d'iridium à un revêtement de platine retarde la remontée des éléments réfractaires du superalliage vers la surface [30, 31]. L'iridium, qui partitionne préférentiellement dans la phase γ-Ni, contrairement au platine qui partitionne dans la phase γ'-Ni_3Al semble limiter la formation des pores de type Kirkendall [32]. Afin de déterminer l'efficacité de ce platinoïde, des systèmes modèles contenant à la fois de l'iridium et du platine sont testés en interdiffusion. Cette étude a été réalisée au NIMS sous la direction du Dr. H. Murakami.

C.1. Systèmes étudiés

Du fait de la faible adhérence du dépôt d'iridium sur les superalliages à base de nickel, un revêtement duplex de 2 µm de platine puis 3 µm de Pt-25Ir (at.%) est déposé sur des échantillons modèles de Ni11Al10Cr. Les dépôts s'effectuent en trois étapes :

- un sablage initial au corindon sur l'échantillon Ni11Al10Cr pour générer une rugosité et favoriser l'accroche du revêtement,
- un dépôt électrolytique de 2 µm de platine,
- un dépôt électrolytique de 3 µm de Pt-25Ir (at.%).

La procédure suivie pour les dépôts électrolytiques correspond à celle utilisée en laboratoire au NIMS et décrite dans [33].

Après élaboration, le revêtement est de phase γ (Figure IV-31) avec un paramètre de maille de 3,895Å, valeur qui est comprise entre celle du platine (3,92Å) et celle de l'iridium (3,84Å). La loi de Végard donne un paramètre de maille de 3,900Å pour Pt-25Ir, ce qui est en accord avec la valeur expérimentale. L'aspect du dépôt après élaboration est présenté en Figure IV-

32.a. Le revêtement est parfaitement adhérent, ce qui a été confirmé par un scratch test. Les essais d'interdiffusion sont réalisés à 1100°C dans des ampoules en quartz scellées sous vide partiel d'argon. De cette façon, il est possible de comparer les résultats avec les systèmes sans iridium.

C.2. Effet de l'iridium sur la diffusion et la formation des pores

Les Figure IV-31 et Figure IV-32 montrent les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés en mode θ-θ et les coupes transverses observées au microscope électronique à balayage des systèmes après élaboration, 1, 15 et 60 min à 1100°C.

Après 1min, les analyses de diffraction révèlent la présence d'une seule phase de type γ avec un paramètre de maille de 3,800Å (Figure IV-31). Cependant, au regard de la microstructure, le revêtement est composé de plusieurs couches d'épaisseurs moyennes différentes (Figure IV-32.b). De la surface vers le cœur du matériau, on trouve une zone riche en platine et iridium (3,4 µm), une zone riche en platine (2,4 µm), la zone d'interdiffusion (4,6 µm) et le substrat de base. Les résidus de sablage, particules d'alumine qui apparaissent foncées en mode BSE, mettent en évidence la position des interfaces par rapport à la surface initiale de l'alliage. Les zones très brillantes en extrême surface correspondent à des phénomènes de charge et non à la présence d'une phase de nature différente.

Après 15min, la phase α-NiPtAl apparait (a=3,900Å, c=3,515Å, c/a=0,901) et est à l'équilibre avec la phase γ-(Pt,Ir) dont le paramètre de maille diminue encore du fait de sa variation de composition (Figure IV-31). Elle se présente sous la forme de fins précipités dans une matrice de type γ. Ces précipités qui apparaissent en clair sont observés au sein des deux couches superficielles, et sont absents dans la zone d'interdiffusion (Figure IV-32.c). Au vu de leur taille, il est possible que ces précipités se soient formés lors du refroidissement. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion augmente et atteint maintenant 7,3 ± 0,8 µm d'épaisseur moyenne. Cette valeur est similaire à celle obtenue pour les systèmes sans iridium puisque, après le même temps, la zone d'interdiffusion du système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique avait une épaisseur de 7,9 ± 1,0 µm.

Après 1h, trois phases sont détectées en diffraction des rayons X (Figure IV-31) et en microscopie électronique à balayage (Figure IV-32.d) :

- la phase α-NiPtAl avec des paramètres de maille a=3,840Å et c=3,560Å (c/a=0,927). Cependant, les intensités des pics ont diminué par rapport à l'état diffusé après 1 min, suggérant que sa disparition est initiée. La phase α-NiPtAl se présente sous la forme de fins précipités, visibles en gris clair sur la micrographie,
- la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ avec un paramètre de maille a = 3,690Å, dont les précipités en gris clair sont difficilement différenciables des précipités de α,
- la phase γ-(Pt,Ir) avec un paramètre de maille a =3,685Å. Cette phase correspond à la phase initiale du dépôt mais son paramètre de maille diminue du fait de la diffusion du platine et de l'iridium vers le cœur du matériau. Cette phase apparait en gris foncé sur la micrographie.

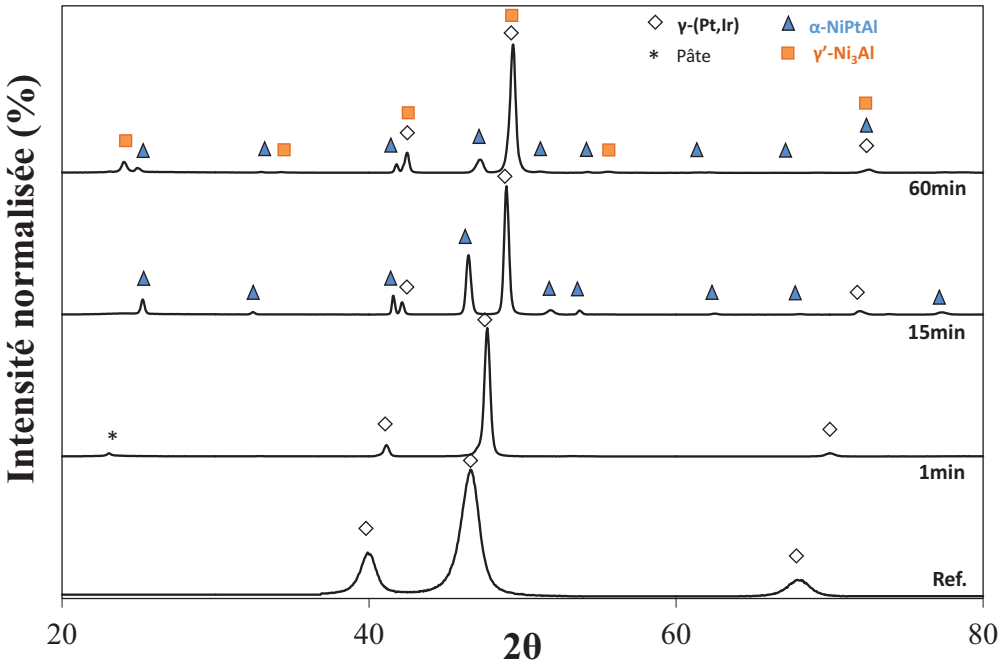


Figure IV-31 : Diagrammes DRX (mode θ-θ) des systèmes Ni11Al10Cr/Pt+Pt25Ir après élaboration (Ref.), 1min, 15min et 60min à 1100°C sous vide partiel d'argon

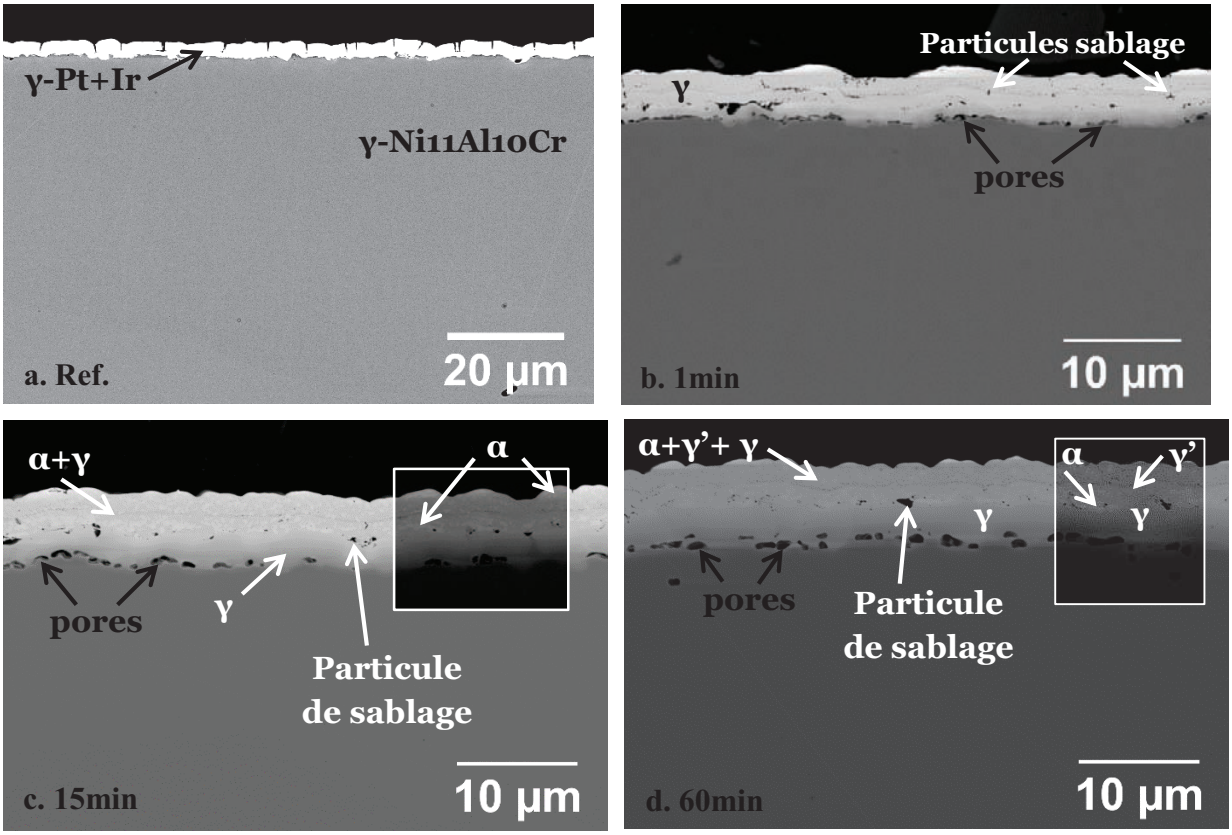


Figure IV-32 : Micrographies MEB du système Ni11Al10Cr/Pt+Pt-25Ir après a. élaboration, b. 1min, c. 15 min et d. 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon (mode BSE)

La présence de ces trois phases après 1h témoigne que l'ajout d'iridium ne modifie pas la séquence de transformations de phases locales. Les analyses de composition réalisées pour les trois temps confirment ce résultat (Figure IV-33). Elles montrent également une

évaporation de l'iridium. En effet, dans cette étude, l'iridium a été ajouté avec le platine dans une couche de 3 µm d'épaisseur en surface. Directement en contact avec l'atmosphère, pour des températures comprises entre 800 et 1700 K, l'iridium peut former l'oxyde volatile IrO_3 [34]. Par calcul de l'aire sous la courbe du profil de concentration en iridium après 1 et 60 minutes, une évaporation de l'ordre de 20 à 30% de la quantité initiale est estimée.

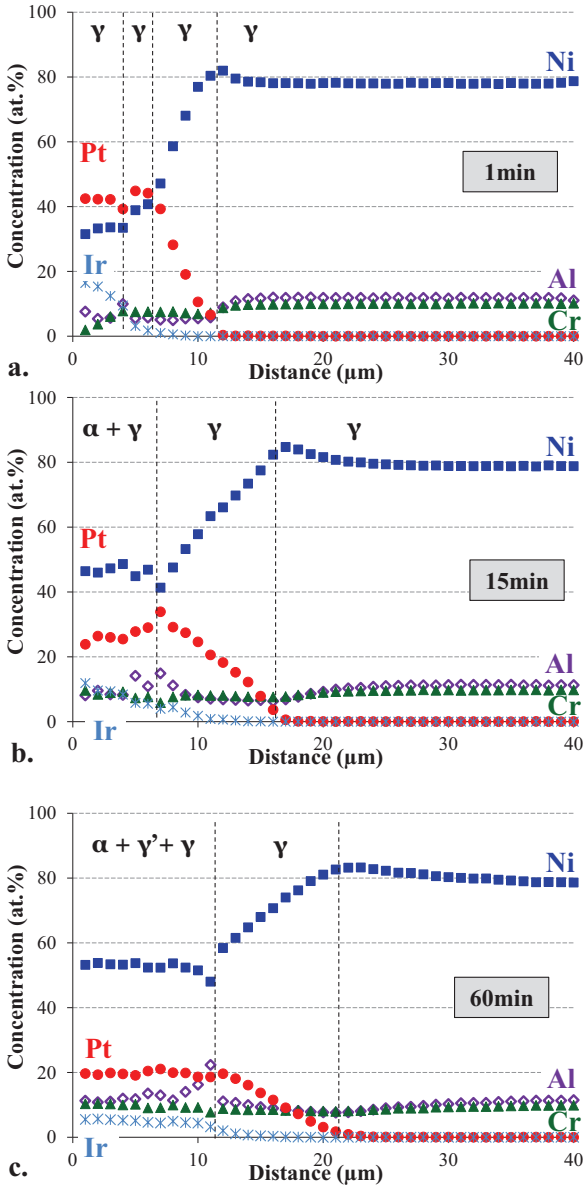


Figure IV-33 : Profils de concentration mesurés à la microsonde de Castaing (1 point tous les micromètres) sur le système Ni11Al10Cr/Pt+Pt-25Ir après a. 1 min, b. 15 min et c. 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon

Le chemin de diffusion pour le système contenant de l'iridium est représenté sur la Figure IV-34 après 15 min à 1100°C pour lequel l'iridium est comptabilisé avec le nickel et le chrome. En effet, un autre chemin de diffusion avait été tracé en comptabilisant l'iridium avec le platine, mais il ne correspondait pas aux équilibres détectés en microscopie et microsonde de Castaing. Cela peut éventuellement s'expliquer par le fait que l'iridium est un élément γ-gène, tout comme le chrome, alors que le platine est γ'-gène. Le chemin de diffusion est différent de celui du système sans iridium, en particulier la remontée en aluminium est moins importante

et le domaine monophasé α n'est pas traversé. Par contre, d'après les analyses, il est possible de traverser le domaine triphasé α/γ'/γ.

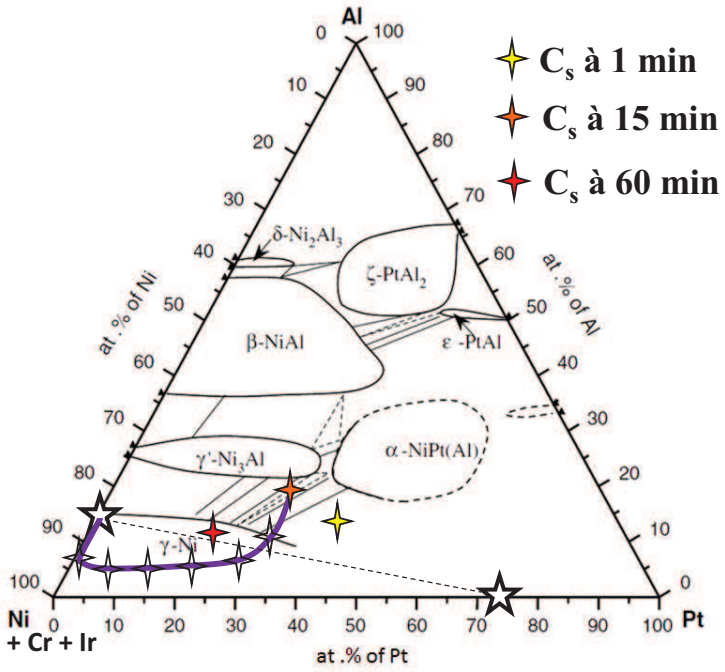


Figure IV-34 : Chemin de diffusion du système Ni11Al10Cr / Pt+Pt-25Ir après 15min à 1100°C sous vide partiel d'argon. Les étoiles correspondent à l'équilibre à t=0

Par contre, l'iridium retarde l'apparition de la phase α-NiPtAl à 15min contre 1min pour les systèmes sans iridium. Il semble donc que l'iridium diminue la remontée de l'aluminium vers la surface. D'après l'analyse statistique des épaisseurs de zone d'interdiffusion et malgré les incertitudes, il y a une différence systématique qui semble confirmer cette idée (Figure IV-35.a). L'épaisseur de la zone d'interdiffusion des systèmes sans iridium est en moyenne 10 à 30% supérieure à celle des systèmes contenant de l'iridium : après 60min, une valeur de 12,4 ± 1,7 µm est mesurée pour le système sans iridium contre 10,6 ± 1,7 µm pour le système avec iridium. On peut penser que la substitution de 25 at.% de platine par de l'iridium diminue l'interaction avec l'aluminium, comparé à du platine pur. Autrement dit, l'iridium diminue l'effet du platine par dilution, voire ajoute une contribution opposée à celle du platine. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que l'iridium est un élément γ-gène, avec une affinité chimique plus marquée pour le nickel que pour l'aluminium. La superposition des profils en aluminium des systèmes avec et sans iridium après 1 min donne des résultats proches : un creux en aluminium de même profondeur mais des gradients de concentrations différents en surface et au niveau de l'interface zone d'interdiffusion/substrat (Figure IV-36.a). Les profils de concentration de Pt et Pt + Ir ne se superposent pas (Figure IV-36.b). Une concentration de 58,9 at.% de Pt + Ir est retrouvée en surface alors que seuls 46,8 at.% de Pt sont disponibles pour les systèmes sans iridium et ceci, malgré la volatilisation de IrO_3. Cela suggère que l'iridium diffuse moins vite vers le substrat que le platine. Les coefficients de diffusion trouvés dans la littérature [31] vont également dans ce sens.

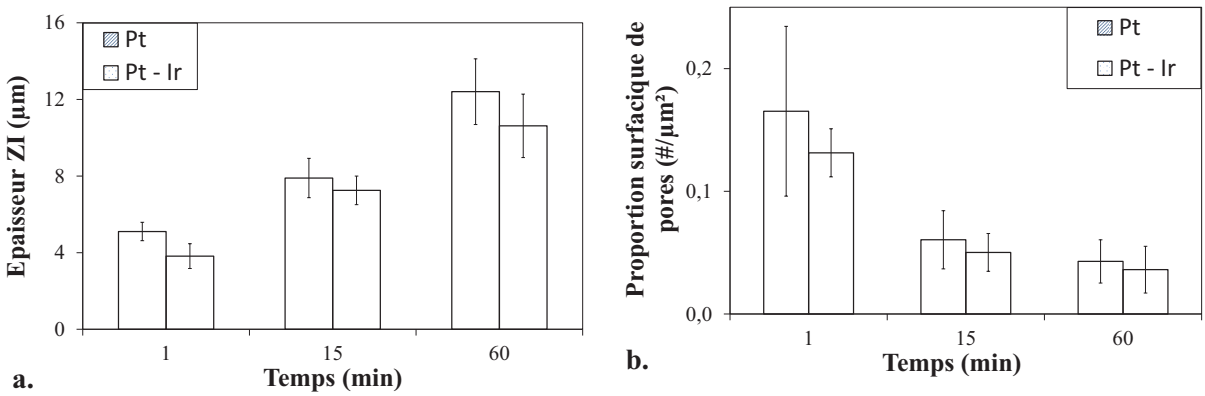


Figure IV-35 : a. Effet de l'iridium sur les cinétiques de diffusion via l'évolution dans le temps de l'épaisseur de la zone d'interdiffusion, b. effet de l'iridium sur la densité de pores

De plus, des pores sont observés à l'interface zone d'interdiffusion/substrat dès la première minute dans les systèmes contenant 25 at.% d'iridium. Les flux de platine et iridium ne sont donc pas suffisants pour équilibrer les flux de nickel, aluminium et chrome vers la surface, ce qui entraine une sursaturation en lacunes. Après 1 min, les pores sont localisés à une profondeur de 10 µm, profondeur à laquelle l'iridium n'a pas encore diffusé. Plusieurs effets de l'iridium semblent s'opposer ici. Le coefficient de diffusion de l'iridium étant plus faible que celui du platine, à Pt+Ir constant, le flux global de Pt+Ir vers le substrat diminue et augmente de ce fait le flux de lacunes dans le même sens. Mais, l'iridium dilue aussi le platine. En diminuant moins l'activité de l'aluminium que le platine pur, l'iridium abaisse le flux d'aluminium vers la surface et par conséquent le flux de lacunes vers le substrat. De plus, l'iridium est un élément γ-gène, alors que le platine est γ'-gène. A concentration de Pt+Ir constante, l'iridium pourrait retarder la transformation de la phase γ en α ou γ', ce qui a très probablement une influence sur les coefficients de diffusion hors-diagonaux. D'après l'analyse statistique, une plus faible densité de pores est mesurée dans les systèmes contenant de l'iridium, quel que soit le temps d'interdiffusion (Figure IV-35.b). L'effet de l'iridium qui l'emporte semble donc être de diminuer l'effet du platine par dilution et ainsi limiter la remontée de l'aluminium.

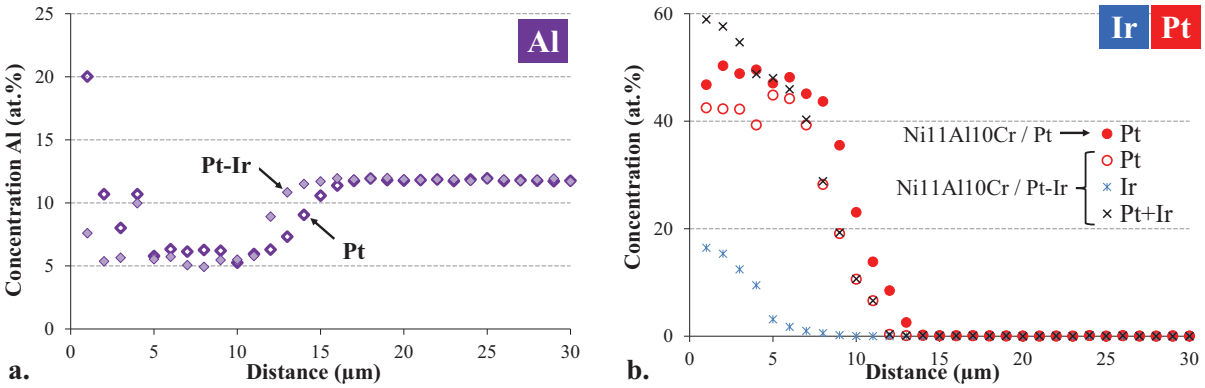


Figure IV-36 : Comparaison des profils de concentration en a. aluminium et b. platine et iridium entre les systèmes Ni11Al10Cr/Pt et Ni11Al10Cr/Pt+Pt-25Ir après 1 min à 1100°C sous vide partiel d'argon

D. Vers une meilleure compréhension de l'interdiffusion dans les systèmes industriels

Pour compléter ce travail et corréler les données de diffusion obtenues sur nos systèmes simples à celles dans les systèmes barrière thermique industriels, l'interdiffusion entre un revêtement de platine et plusieurs superalliages monocristallins à base de nickel est étudiée.

D.1. Systèmes étudiés

Trois superalliages sont sélectionnés : l'AM1 contenant du titane et du hafnium, le CMSX-4 contenant du rhénium, du titane et du hafnium et le René N5 contenant du rhénium, du hafnium mais pas de titane. Leurs compositions chimiques sont fournies dans le chapitre II. Ces superalliages sont sablés avec des particules d'alumine puis revêtus de 5 µm de platine par voie électrolytique chez Snecma. La même démarche expérimentale est ensuite appliquée au laboratoire : des recuits de 1, 15 et 60 minutes sont réalisés à 1100°C sous vide secondaire puis des caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et analyse chimique élémentaire sont menées.

D.2. Effet de la nature du substrat sur l'interdiffusion avec le platine : AM1, CMSX-4 et René N5

Une analyse par diffraction des rayons X réalisée en mode θ-θ sur chacun des systèmes après traitement thermique à 1100°C sous vide secondaire confirme que les microstructures sont similaires dans la zone externe des revêtements. Initialement monophasé γ-Pt, les revêtements deviennent rapidement biphasés ou triphasés, quel que soit le superalliage.

Les trois phases α-NiPtAl, γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ et γ-Ni, précédemment décrites et observées dans les systèmes modèles, se forment quel que soit le superalliage. L'ajustement des paramètres de maille nécessaire à l'indexation des diagrammes de diffraction révèle un écart entre les phases du revêtement sur l'AM1, le CMSX-4 et le René N5 (Tableau IV-9). Mais, il est important de préciser que ces phases n'apparaissent pas au même moment pour chaque superalliage. Après 1min, les pics obtenus avec l'AM1 mettent en évidence la présence des phases γ-Pt et γ'-Ni_3Al, tandis que le CMSX-4 montre les phases γ-Ni et γ'-Ni_3Al et le René N5, les phases α-NiPtAl et γ'-Ni_3Al. Après 15min, ces deux dernières phases sont détectées pour le CMSX-4 ; le revêtement sur le René N5 est maintenant biphasé α-NiPtAl et γ-Ni, alors que le revêtement sur l'AM1 est quant à lui triphasé α-NiPtAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni. Après 60min, quel que soit le superalliage, les pics obtenus témoignent de la présence des trois phases α-NiPtAl, γ'-Ni_3Al et γ-Ni. Pour résumer, la phase α-NiPtAl se forme plus rapidement sur le superalliage René N5, mais le revêtement devient plus vite triphasé sur l'AM1. On note aussi une différence entre les paramètres de maille de ces trois phases et une différence du rapport c/a pour la phase tétragonale α-NiPtAl. Le rapport c/a augmente entre 15 et 60 min pour l'AM1 et le CMSX-4, alors qu'il diminue entre 1 et 15 min pour augmenter à nouveau entre 15 et 60 min pour le René N5. La comparaison des profils de concentration pour les trois superalliages aideraient à expliquer ces différences de comportement. Néanmoins, les rapports c/a calculés à partir des données expérimentales sont proches de ceux de Hayashi *et al.* [5] qui ont obtenus 0,906 pour Ni30Al35Pt et 0,897 pour Ni30Al42Pt (at.%) à 1100°C.

Tableau IV-9 : Paramètres de maille en Å de toutes les phases rencontrées dans les systèmes superalliages à base de nickel/platine après élaboration et interdiffusion

	Phases		Elaboration	1min	15min	60min	600min
AM1	γ-Pt		3,919	3,905	-	-	-
	α-NiPtAl	a	-	-	3,864	3,855	-
		c	-	-	3,567	3,567	-
		c/a	-	-	0,923	0,925	-
	γ'-Ni_3Al		-	3,825	3,825	3,725	3,674
	γ-Ni		-	-	3,730	3,708	3,642
CMSX-4	γ-Pt		3,918	-	-	-	-
	α-NiPtAl	a	-	-	3,863	3,834	-
		c	-	-	3,558	3,585	-
		c/a	-	-	0,921	0,935	-
	γ'-Ni_3Al		-	3,823	-	3,732	3,690
	γ-Ni		-	3,816	3,716	3,698	3,650
René N5	γ-Pt		3,920	-	-	-	-
	α-NiPtAl	a	-	3,800	3,872	3,835	-
		c	-	3,585	3,556	3,583	-
		c/a	-	0,943	0,918	0,934	-
	γ'-Ni_3Al		-	3,825	-	3,725	3,682
	γ-Ni		-	-	3,723	3,700	3,649

L'observation par microscopie électronique à balayage des coupes transverses des superalliages revêtus après interdiffusion révèle des microstructures très proches entre les différents systèmes (Figure IV-37). On remarque la présence de grosses particules de sablage à l'interface initiale entre le dépôt de platine et le superalliage. Bien que de grande taille sur certains échantillons, ces particules ne semblent pas influer sur l'interdiffusion. La rugosité de surface témoigne de la microstructure en chou-fleur typique des dépôts électrolytiques de platine. Quel que soit le substrat, le dépôt est composé de trois zones : une zone externe riche en platine située au-dessus des particules d'alumine, une zone d'interdiffusion dont l'épaisseur augmente avec le temps et le substrat de base. Les analyses de composition confirment la présence des phases α-NiPtAl et γ'-Ni_3Al dans la zone externe riche en platine mais également dans la zone d'interdiffusion. Ces phases précipitent dans une matrice de type γ. La taille de ces précipités augmente avec le temps et avec la diffusion du platine. La zone d'interdiffusion augmente également avec ces deux paramètres. Elle varie de 4,5 ± 1,2 µm après 1min à 9,6 ± 1,7 µm après 10h à 1100°C. Outre les transformations de phases dans le revêtement qui n'ont pas lieu au même moment pour chaque superalliage, aucune différence majeure de microstructure n'a été remarquée entre les différents systèmes (Figure IV-38.a).

La comparaison de ces microstructures avec celles obtenues sur les alliages modèles montrent que le front de diffusion du platine est moins plat dans le cas des superalliages revêtus. Pour une même durée d'exposition, l'épaisseur de la zone d'interdiffusion est plus petite pour les superalliages que pour les alliages modèles. Un quatrième essai d'une durée plus longue, de 10h, a alors été effectué pour retrouver un état interdiffusé similaire à ceux

constatés pour les systèmes modèles. L'analyse statistique quantitative réalisée sur chaque système selon la méthode décrite au chapitre II (5 mesures x 3 zones par échantillon) vient conforter cette idée (Figure IV-38.a). L'ajout du chrome aux alliages modèles a également montré que l'interdiffusion semble ralentie. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion a diminué de 20% entre Ni13Al/Pt et Ni11AlCr/Pt après 60 min à 1100°C. Le fait d'étudier maintenant des systèmes plus complexes, avec jusqu'à sept éléments chimiques supplémentaires, complexifie les interprétations. Ces éléments d'alliage diminuent de 38% l'épaisseur de la zone d'interdiffusion après 60min par rapport au système Ni13Al/Pt. On passe de 9,6 ± 1,7 µm d'épaisseur moyenne pour les superalliages à 11,6 ± 1,6 µm pour l'alliage modèle Ni13Al. Ainsi, tous les éléments d'alliages diffusent plus ou moins rapidement vers la surface, en fonction à la fois de leur coefficient de diffusion dans chacune des phases et de leurs interactions chimiques avec les autres constituants.

De plus, quel que soit le superalliage, des pores sont observés à l'interface zone d'interdiffusion/substrat dès la première minute. Ils sont situés du côté du revêtement dans la phase γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ (Figure IV-37). D'après les observations en coupe, ces pores semblent moins gros et en plus petite quantité que dans les systèmes modèles. Est-ce à cause de la cinétique d'interdiffusion plus faible que la sursaturation en lacunes est moins grande ? Il est difficile de répondre à cette question mais c'est probable. Pour valider cette hypothèse, il faudrait ajuster les profils expérimentaux avec une matrice de coefficients D_{ij} pour l'AM1 et comparer les sursaturations en lacunes données par le modèle. La comparaison des profils de concentration en aluminium pour tous les systèmes étudiés après 1min à 1100°C montre que l'AM1 revêtu de platine contenant des pores a un profil similaire à celui des alliages modèles revêtus de platine SPS ne contenant pas de pores. Toutefois, les zones de déplétion en aluminium ayant presque toutes le même minimum pour les cinq systèmes étudiés (environ 5-6 at.%), il semblerait que plus l'aluminium est « pompé » en profondeur dans le substrat (jusqu'à plus de 15 µm pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique), plus il y a de pores au niveau de l'interface zone d'interdiffusion/substrat. Pour faire le lien avec les pores présents dans les superalliages revêtus, il faudrait étudier des matériaux modèles de type Ni-Al-Ti ou Ni-Al-Ta revêtus de platine puisque le titane et le tantale diffusent rapidement vers la surface.

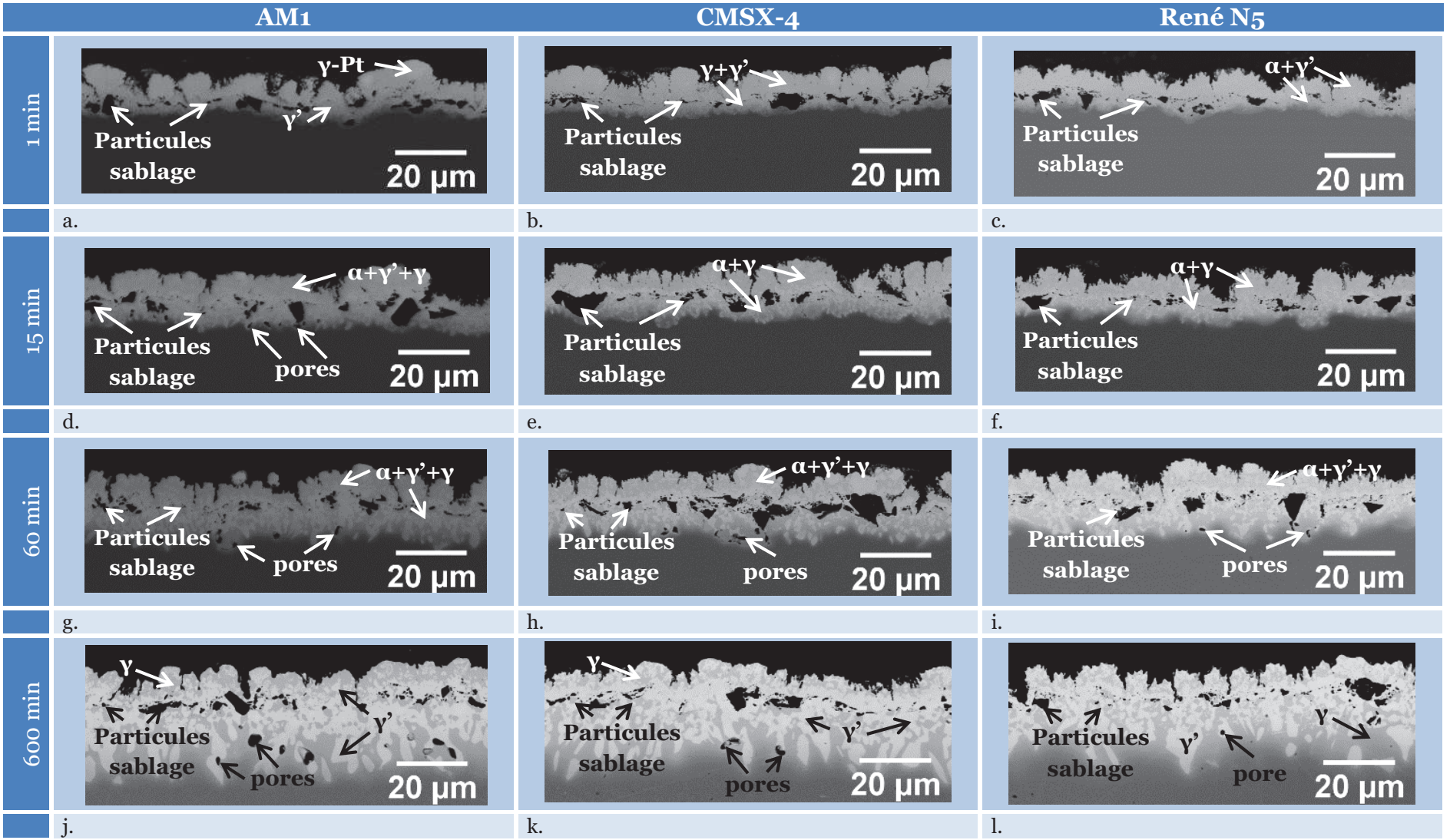
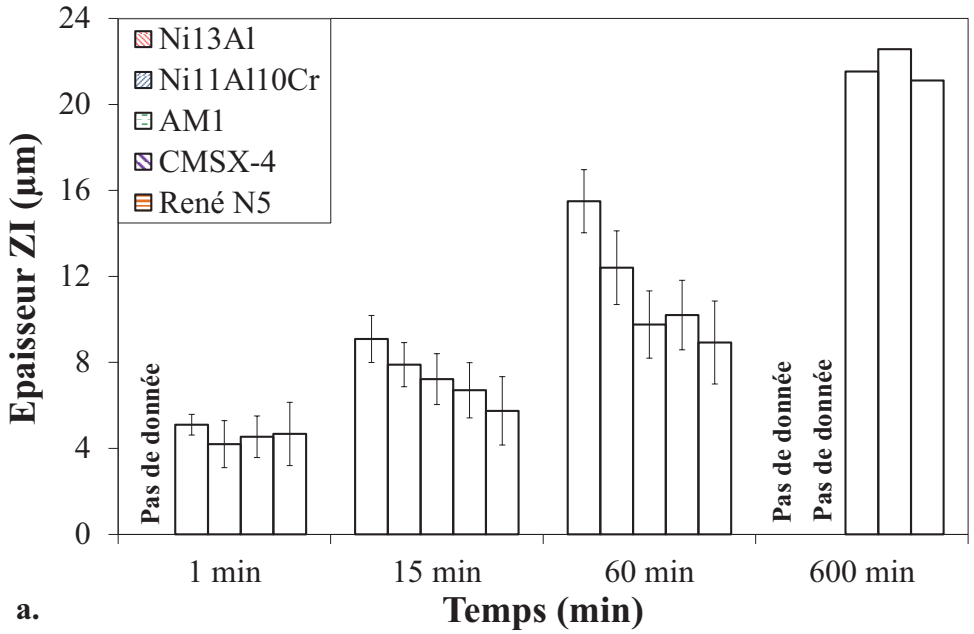


Figure IV-37 : Micrographies MEB des systèmes AM1, CMSX-4 et René N5 revêtus de platine après interdiffusion pendant (a, b, c) 1min, (d, e, f) 15 min, (g, h, i) 60 min et (j, k, l) 600 min à 1100°C sous vide secondaire (mode BSE)



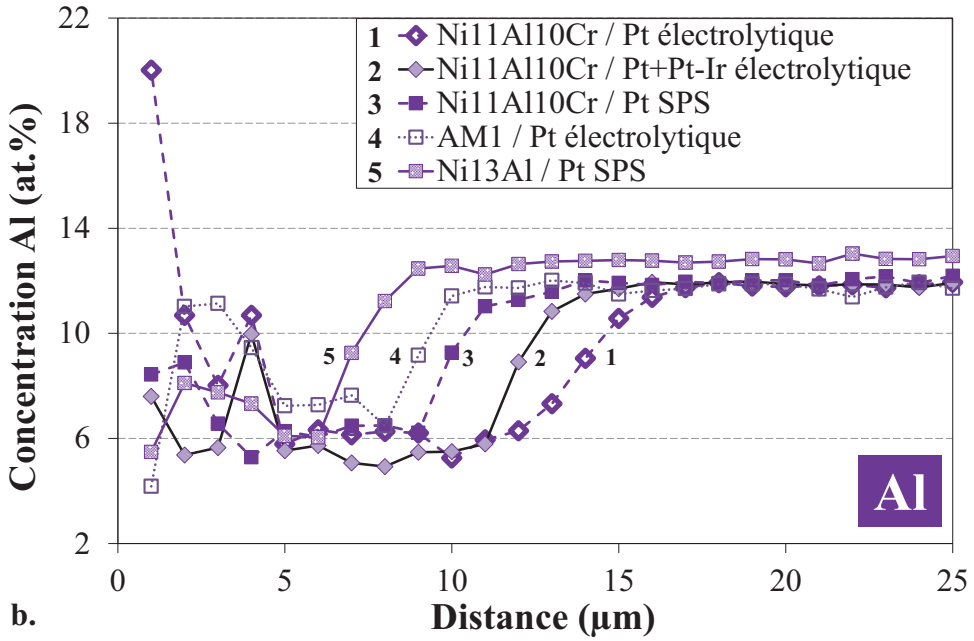


Figure IV-38 : a. Epaisseur de la zone d'interdiffusion en fonction du temps pour les superalliages et alliages modèles revêtus de platine électrolytique, b. Profils de concentration en aluminium pour tous les systèmes étudiés

Par conséquent, cette étude a permis d'identifier les transformations de phases locales dès les premiers instants à haute température et les chemins de diffusion dans les systèmes barrière thermique industriels. Les éléments d'alliage, différents selon les superalliages étudiés, ne modifient ni ces transformations de phases locales ni les chemins de diffusion. Ils ralentissent toutefois la cinétique d'interdiffusion. Les éléments majoritaires de ces systèmes barrière thermique, à savoir le nickel, l'aluminium, le chrome et le platine sont donc en grande partie responsables des phénomènes de diffusion à haute température. L'influence des éléments d'alliage sur l'interdiffusion avec le platine peut être considérée de second ordre. Néanmoins, des ségrégations chimiques ou des interactions chimiques de ces éléments avec le platine peuvent sensiblement affecter la diffusion.

E. Synthèse

Les recuits d'interdiffusion de courtes durées à 1100°C sous vide entre le revêtement de platine et les substrats modèles γ-Ni13Al et γ-Ni11Al10Cr mettent en évidence la formation rapide de la phase tétragonale α-NiPtAl. Le platine diminue l'activité de l'aluminium qui remonte alors plus vite vers la surface et peut même remonter contre son gradient de concentration [1, 2]. L'intensité du transport de l'aluminium vers la surface est remarquable puisqu'elle conduit à la formation de la phase α-NiPtAl contenant 23 at.% d'aluminium, uniquement à partir de deux phases γ contenant initialement 0 et 13 ou 11 at.% d'aluminium. La cinétique de formation de la phase α-NiPtAl est également très rapide puisqu'elle est observée après une montée rapide en température et un palier de 1min à 1100°C. Elle disparait également très rapidement, après 45min-1h à 1100°C. Il peut donc être difficile de l'observer alors qu'elle est importante pour bien modéliser l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine. Les chemins de diffusion sont également déterminés. Après 15min à 1100°C sous vide, les chemins suivis pour les systèmes Ni-Al-Pt et Ni-Al-Pt-Cr sont respectivement :

- α-NiPtAl / γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ / γ-(Ni,Pt,Al) / γ-Ni13Al
- α-NiPtAl / α-NiPtAl + γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ + γ-(Ni,Pt,Al) / γ-(Ni,Pt,Al) / γ-Ni11Al10Cr.

Le chrome ne modifie pas la séquence de transformations de phases locales au cours du temps, γ-Pt → α-NiPtAl → γ'-$(Ni,Pt)_3Al$ + γ-(Ni,Pt,Al). Cependant, il modifie le chemin de diffusion et permet la traversée du domaine triphasé α/γ'/γ. En présence de chrome, les épaisseurs moyennes de zones d'interdiffusion sont plus faibles, ce qui ne signifie pas que l'interdiffusion est ralentie. Les coefficients de diffusion déterminés dans le système quaternaire sont plus grands que ceux dans le système ternaire. Mais comme les coefficients croisés sont aussi plus grands (en valeur absolue), les flux qui en résultent ne sont pas forcément plus importants. Par contre, l'interdiffusion semble ralentie lorsque le platine est déposé à partir d'une feuille métallique par SPS. La taille de grains, la morphologie et la densité du dépôt de platine sont des éléments qui peuvent expliquer les différences de cinétique de diffusion. En particulier, les feuilles de platine ont des grains grossiers de 200 µm alors que le platine électrolytique a une structure nanocristalline.

Quels que soient le substrat modèle et le dépôt de platine utilisés, une large proportion de pores est observée à l'interface zone d'interdiffusion/substrat après différents temps à 1100°C. Les pores sont situés au niveau du front de diffusion du platine et de la zone de déplétion en aluminium. Le procédé de dépôt n'est donc pas responsable de la formation des pores ; celle-ci serait plutôt due à un effet Kirkendall. Après un certain stade d'interdiffusion, dans les systèmes ternaires, les flux de nickel et platine se compensent l'un l'autre. Le flux de lacunes dirigé vers le substrat vient compenser le flux d'aluminium vers la surface et conduit à une sursaturation en lacunes au niveau du front de diffusion du platine puisque c'est là que le flux d'aluminium varie de façon brutale. En présence de chrome, le flux de lacunes peut être augmenté, ce qui expliquerait l'apparition précoce des pores dans les systèmes quaternaires. Toutefois, c'est la diminution de l'activité de l'aluminium par le platine qui est un élément prépondérant pour expliquer la formation des pores due à un effet Kirkendall. La formation de la phase α-NiPtAl est également une conséquence de l'enrichissement en aluminium en surface. La présence de cette phase modifie les profils de diffusion et peut donc jouer un rôle sur la cinétique d'interdiffusion et sur la formation des pores.

La modélisation de l'interdiffusion confirme l'effet thermodynamique du platine sur l'aluminium et l'interaction chimique positive entre le chrome et l'aluminium. En revanche, un résultat nouveau est la détermination d'un coefficient de diffusion croisé D_{CrPt}^{Ni} négatif entre le platine et le chrome. Ainsi, le platine diminuerait l'activité du chrome et augmenterait son transport vers la surface.

L'ajout d'iridium au revêtement de platine ne modifie pas la séquence de transformations de phases locales, mais retarde l'apparition de γ'. Cela peut s'expliquer par le fait que l'iridium partitionne dans γ plutôt que dans γ', mais aussi par le fait qu'il ralentit l'interdiffusion. De plus, l'iridium retarde l'apparition de la phase α-NiPtAl et la remontée de l'aluminium vers la surface. L'iridium qui diffuse vers le substrat n'empêche pas la formation des pores à l'interface ZI/substrat mais semble limiter et retarder leur apparition.

Dans les systèmes barrière thermique, la nature du superalliage à base de nickel n'altère pas les transformations de phases locales. Les équilibres thermodynamiques sont légèrement modifiés. En particulier, les superalliages de deuxième génération voient l'apparition de la phase γ' retardée à 60 min alors que cette dernière est visible dès la première minute pour l'AM1. De plus, l'épaisseur de la zone d'interdiffusion est plus faible d'environ 38 % pour les superalliages comparée aux substrats modèles. Par contre, la nature du superalliage n'influe pas sur la formation des pores à l'interface ZI/substrat.

Afin de mieux comprendre et prévoir la formation des pores, un modèle d'interdiffusion prenant en compte la création et l'annihilation des lacunes est utilisé. Les résultats font l'objet du chapitre suivant.

Références du chapitre IV

[1] Gleeson, B., W. Wang, S. Hayashi, and D. Sordelet, Materials Science Forum, Vol.**461-464**, (2004), p.213-222.

[2] Hayashi, S., W. Wang, D.J. Sordelet, and B. Gleeson, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, Vol.**36A**, (2005), p.1769-1775.

[3] Vande Put, A., M.-C. Lafont, D. Oquab, A. Raffaitin, and D. Monceau, Surface and Coatings Technology, Vol.**205**, (2010), p.717-727.

[4] Audigié, P., A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, P. Bilhé, S. Hamadi, and D. Monceau, Surface & Coatings Technology, Vol.**260**, (2014), p.9-16.

[5] Hayashi, S., S.I. Ford, D.J. Young, D.J. Sordelet, M.F. Besser, and B. Gleeson, Acta Materialia, Vol.**53**, (2005), p.3319-3328.

[6] Monceau, D., D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault, and Y. Cadoret, Surface and Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.771-778.

[7] Monceau, D., C. Petot, and G. Petotervas, Solid State Ionics, Vol.**45**, (1991), p.231-237.

[8] Sundman, B., S. Ford, X.G. Lu, T. Narita, and D. Monceau, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Vol.**30**, (2009), p.602-607.

[9] DICTRA Mobility Database, (2002), http://www.thermocalc.se.

[10] Hayashi, S., D.J. Sordelet, L.R. Walker, and B. Gleeson, Materials Transactions, Vol.**49**, (2008), p.1550-1557.

[11] Smialek, J.L., J.A. Nesbitt, C.A. Barret, and C.E. Lowell, (2000).

[12] Kirkaldy, J.S., *Advances in Materials Research*, ed. H.H. (Ed.). Vol. 4. 1970, New York: John Wiley. 55-100.

[13] Bouhanek, K., O.A. Adesanya, F.H. Stott, P. Skeldon, D.G. Lees, and G.C. Wood, Materials Science Forum, Vol.**639**, (2001), p.369.

[14] Zhang, Y., B.A. Pint, J.A. Haynes, and I.G. Wright, Surface & Coatings Technology, Vol.**200**, (2005), p.1259-1263.

[15] Zhang, Y., J.P. Stacy, B.A. Pint, J.A. Haynes, B.T. Hazel, and B.A. Nagaraj, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2008), p.417-421.

[16] Haynes, J.A., B.A. Pint, Y. Zhang, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.816-819.

[17] Sims, C.T., N.S. Stoloff, and W.C. Hagel, *Superalloys II (extrait)*, in (1987), Wiley-Interscience, p.640.

[18] Pessah-Simonetti, M.C., P., Materials Science and Engineering, Vol.**A254**, (1998), p.1-12.

[19] Kuppusami, P. and H. Murakami, Surface & Coatings Technology, Vol.**186**, (2004), p.377-388.

[20] Meier, G.H. and F.S. Pettit, Surface and Coatings Technology, Vol.**39-40**, (1989), p.1–17.

[21] Durand-Charre, M., *The microstructure of superalloys*. 1997: Gordon and Breach Science Publishers. 124.

[22] Giggins, C.S. and F.S. Pettit, Journal of Electrochemical Society, Vol.**118**, (1971), p.1782-1790.

[23] Young, D.J., *High temperature oxidation and corrosion of metals*. Elsevier Corrosion Series, ed. T. Burnstein. 2008, Amsterdam: Elsevier.

[24] Nesbitt, J.A. and R.W. Heckel, Metallurgical Transactions A, Vol.**18A**, (1987), p.2087-2094.

[25] Taylor, A. and R.W. Floyd, J. Inst. Metal., Vol.**81**, (1952), p.451-464.

[26] Nesbitt, J.A. and R.W. Heckel, Metallurgical Transactions A, Vol.**18A**, (1987), p.2075-2086.

[27] Sundman, B., Personal Communication, 2015,

[28] Lu, X.-G., B. Sundman, and J. Agren, Calphad, Vol.**33**, (2009), p.450-456.

[29] Philibert, J., *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*, ed. M.d. physique. 1990, Paris: Les éditions de Physique. 472.

[30] Wu, F., H. Murakami, and A. Suzuki, Surface & Coatings Technology, Vol.**168**, (2003), p.62-69.

[31] Karunaratne, M.S.A. and R.C. Reed, Acta Materialia, Vol.**51**, (2003), p.2905-2919.

[32] Murakami, H., Y. Matsumura, K. Kasai, A. Sato, A. Tateno, H. Yoshizawa, and K. Noba, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, (2012), Les Embiez (France),
[33] Wu, F., H. Murakami, and H. Harada, Materials Transactions, Vol.**44**, (2003), p.1675-1678.
[34] Asadian, M., *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*. Edited by Nikolai Kolesnikov and Elena Borisenko ed. The Influence of Atmosphere on Oxides Crystal Growth. Vol. Chapter 6 2012: InTech.

Chapitre V : Prévision de la formation des pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat

A. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE : LA POROSITE DANS LES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE 211

A.1. LA POROSITE DANS LE SUPERALLIAGE 211
A.2. LA POROSITE LIEE AUX PROCEDES D'ELABORATION DE LA SOUS-COUCHE 212
A.3. LA POROSITE INTERFACIALE TGO/SUBSTRAT OU TGO/SOUS-COUCHE 212
A.4. LA POROSITE A L'INTERFACE SOUS-COUCHE/SUBSTRAT 213
A.5. CAUSES POSSIBLES DE CETTE GERMINATION ET CROISSANCE DES PORES 216

B. ANALYSE STATISTIQUE DES PORES 218

C. PRECISIONS SUR L'ORIGINE DE LA FORMATION DES PORES 221

D. PREVISION DE LA FORMATION DES PORES 226

D.1. PRINCIPE DE CALCUL 226
D.1.1. Ajout des lacunes 226
D.1.2. Création et annihilation des lacunes 227
D.2. VALIDATION DU MODELE 229
D.3. SIMULATIONS NUMERIQUES 231
D.3.1. Dans le système ternaire Ni-Al-Pt 232
D.3.2. Dans le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt 233
D.3.3. Synthèse 236

E. POUR ALLER PLUS LOIN : PERSPECTIVES DE MODELISATION 237

F. SYNTHESE 238

Une grande quantité de pores est constatée à l'interface revêtement/substrat, tant dans les systèmes revêtus γ-γ' riches en platine testés en oxydation cyclique que dans les systèmes modèles étudiés en interdiffusion. Dans la littérature, diverses causes sont citées pour expliquer la présence d'une porosité dans les systèmes barrière thermique : l'oxydation, les procédés d'élaboration des superalliages ou des sous-couches d'adhérence, l'effet Kirkendall … Ce chapitre s'attache à décrire les pores et à élucider leur origine. L'analyse de la bibliographie et de nos résultats nous amène à choisir parmi les modèles de formation proposés. Cela sera confirmé par des simulations numériques prédictives.

A. Revue bibliographique : la porosité dans les systèmes barrière thermique

A.1. La porosité dans le superalliage

Lors du procédé de solidification, le sillon interdendritique solidifie en dernier. Il est le siège de pores dont la densité et la taille dépendent des conditions de solidification. Si la structure dendritique est fine, une faible quantité de pores est générée. Les pores ont une morphologie irrégulière, on parle alors de pores de solidification ou « S-pores » (Figure V-1.a) [1]. Des porosités sphériques peuvent aussi se former suite au traitement d'homogénéisation. Elles prennent place dans les sillons interdendritiques selon l'effet Kirkendall. On parle de « H-pores » (Figure V-1.b) [2]. Lors d'essais mécaniques à haute température, notamment de fluage, de nouvelles porosités peuvent apparaître avec une morphologie géométrique : les « D-pores » (Figure V-1.c) [3].

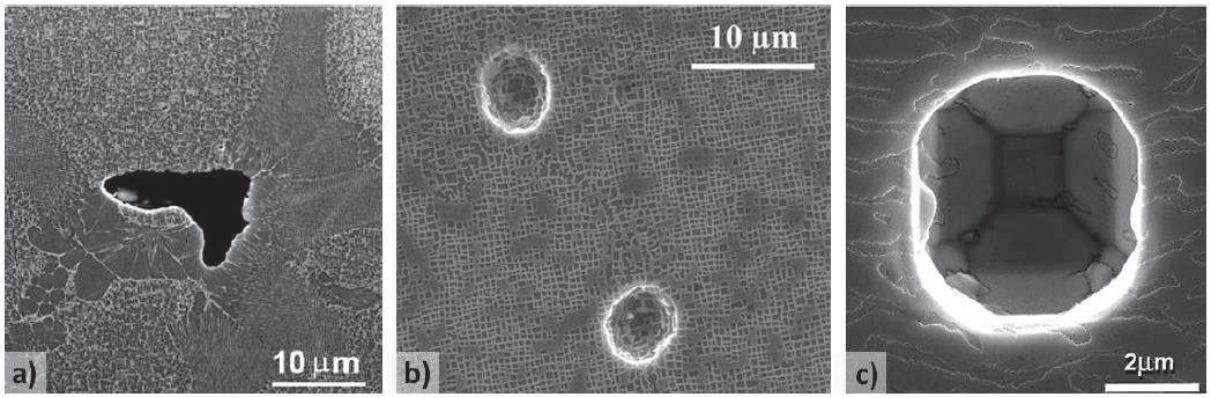


Figure V-1 : Différentes familles de pores rencontrés dans les superalliages a) S-pores [1], b) H-pores [2], c) D-pores [3]

Après élaboration par SPS d'un système barrière thermique avec une barrière thermique bicouche et une sous-couche γ-γ' riche en platine sur de l'AM1, Boidot [4] observe quelques cavités dans le superalliage, probablement des défauts d'élaboration. Sur un pion de ce même superalliage, Selezneff [5] a également observé des pores dans le superalliage après une attaque positive pour dissoudre la phase γ. Le nombre de ces cavités reste relativement faible. Le risque de perturbation du revêtement par une cavité est donc négligeable.

A.2. La porosité liée aux procédés d'élaboration de la sous-couche

D'autres porosités peuvent éventuellement se former selon le procédé utilisé lors de l'élaboration de la sous-couche. Pour les revêtements MCrAlYs modifiés platine, Myoung *et al.* [6] hésitent entre la présence de pores ou d'oxydes internes à l'interface MCrAlY/superalliage lorsque le revêtement est élaboré par un dépôt électrolytique de platine suivi d'une projection plasma sous air. Vande Put [7] insiste quant à elle sur la préparation de surface réalisée sur les sous-couches NiCoCrAlYTa modifiées platine élaborées par co-déposition électrolytique qui peut fermer le réseau de porosités ouvertes et ainsi limiter l'oxydation à l'intérieur d'un revêtement poreux.

A.3. La porosité interfaciale TGO/substrat ou TGO/sous-couche

Dès 1974, Kuenzy et Douglass observent des cavités à l'interface Ni_3Al/Al_2O_3 et attribuent leur formation à un effet Kirkendall. En effet, la diffusion du nickel dans γ' étant plus rapide que celle de l'aluminium, elle est en partie contrebalancée par un flux de lacunes vers la surface [8]. Liu et Gao confirment la présence de pores à cette même interface sur des massifs γ'-Ni_3Al obtenus par coulée ou pulvérisation magnétron après une oxydation de 1h à 1200°C [9]. Quatre ans après Kuenzly et Douglass, Smialek rapporte la formation des cavités à l'interface β-$NiAl/Al_2O_3$ [10]. Brumm et Grabke ont repris l'effet Kirkendall pour expliquer la formation des cavités dans ce système [11]. La présence de pores à l'interface alliage/oxyde est également observée par Grabke lors de l'oxydation d'alliages FeAl et NiAl [12] et par Poquillon *et al.* lors de l'oxydation cyclique et isotherme à 900, 1050, 1100 et 1150°C de monocristaux de β-NiAl [13]. De telles cavités interfaciales ont également été observées par Svensson *et al.* [14] suite à l'oxydation à 1050°C pendant 190h de β-NiAl massif (Figure V-2).

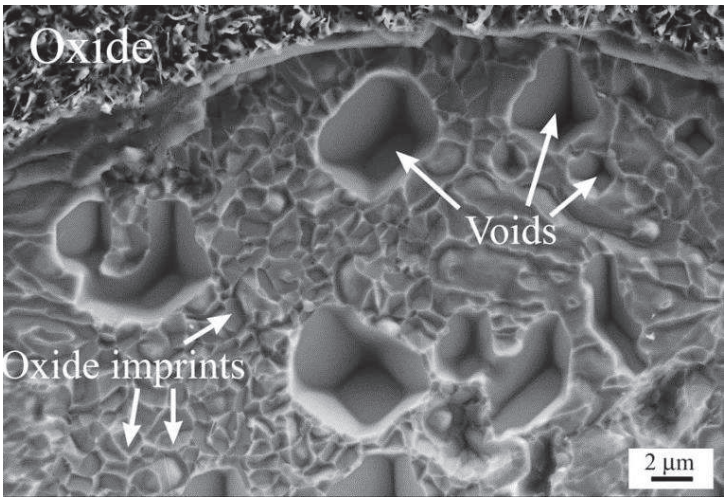


Figure V-2 : Porosités interfaciales (voids) et empreintes des grains d'oxyde (oxide imprints) visibles sur la surface écaillée de Ni-50Al après 190h à 1050°C [14]

Grâce à l'utilisation d'un MEB environnemental, Oquab *et al.* ont montré que de tels pores se forment aussi dans β-(Ni,Pd)Al dès les premiers instants de l'oxydation, lors du chauffage [15]. Cette observation est cohérente avec le modèle de Rivoaland *et al.* [16] et Cadoret *et al.* [17] qui attribuent la formation des pores à la croissance cationique des alumines de transition. Puis, les pores peuvent éventuellement être comblés par la croissance anionique

de l'alumine-α, piégeant alors le soufre qui ségrége fortement sur les surfaces libres des pores à l'interface oxyde/alliage. En ségrégeant à la surface des pores, le soufre les stabilise. Ils peuvent alors plus facilement atteindre la taille critique et continuer à croître [18]. En effet, Molins *et al.* observent des cavités interfaciales après oxydation à 1100°C d'un revêtement β-(Ni,Pt)Al après un maximum de 50h [19, 20] et une accumulation de soufre à la surface de ces cavités.

L'ajout de platine à des aluminiures de nickel, revêtements ou massifs, diminue la formation de ces cavités [21-23]. Haynes *et al.* ont étudié l'influence du soufre, platine et hafnium sur l'oxydation de revêtements β-NiAl obtenus par CVD sur du René N5 bas soufre ou fortement contaminé en soufre [24]. Plus la quantité de soufre est importante, plus le nombre de pores formés augmente. Ils montrent également une réduction du nombre de pores à l'interface alliage/oxyde, voire une absence de pores avec l'ajout de platine. Pour expliquer ce phénomène, ils suggèrent deux effets possibles du platine : une réduction de la concentration du soufre à l'équilibre ou une diminution des vitesses de transport des lacunes thermiques dans les intermétalliques de nickel. Cadoret *et al.* l'attribuent plutôt au fait que le platine diminue la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde [17]. Haynes *et al.* ont également montré qu'un sablage réalisé après aluminisation sur un alliage de type β-(Ni,Pt)Al réduisait la formation de pores interfaciaux [25]. Le sablage pourrait permettre d'éliminer les impuretés de surface telles que le soufre ou de favoriser la formation de l'alumine-α.

Angenete *et al.* [26] ont étudié le système RT22/CMSX-4 et ont observé après 10000h d'oxydation isotherme à 1050°C la formation de pores à l'interface métal/oxyde et dans la zone médiane du revêtement. Ces pores particuliers nommés « worm-holes », se formeraient aux joints de grains du revêtement suite à la coalescence de lacunes du fait de contraintes provoquées par le changement de volume de la transformation de phase β → γ'. La même observation a été refaite sur les systèmes RT22/CMSX-4 et RT22/SCB par Vialas et Monceau [27]. D'après Tolpygo et Clarke, les contraintes générées par le cyclage thermique à 1150 °C peuvent également être à l'origine de la coalescence des lacunes [28].

Du fait de l'effet bénéfique du platine, les revêtements de type β-(Ni,Pt)Al ne forment que peu de pores à l'interface TGO/sous-couche. Ils peuvent néanmoins présenter des pores à l'interface sous-couche/substrat. Des pores situés à cette même interface ont également été constatés pour les revêtements de type γ-γ' riches en platine [29]. Ceci est développé dans le paragraphe suivant.

A.4. La porosité à l'interface sous-couche/substrat

Susan et Marder [30] ont étudié l'interdiffusion entre 800 et 1100°C entre du nickel et un massif NiAl obtenu à partir de particules d'aluminium introduites dans une matrice de nickel. Ils ont observé des porosités à l'interface entre ces deux massifs et dans le revêtement après 50h à 1000°C. Vialas et Monceau [31] ont étudié l'oxydation cyclique longue durée, jusqu'à 15300h à 1050°C, des systèmes β-(Ni,Pt)Al/SCB ou β-(Ni,Pt)Al/IN792 dont les revêtements contenaient différentes teneurs en aluminium suite à un problème d'élaboration. Après 6 cycles de 300h à 1050°C, le revêtement pauvre en aluminium déposé sur le superalliage SCB, présente une microstructure biphasée γ-γ' avec des pores localisés dans la zone d'interdiffusion alors que le revêtement riche en aluminium n'en contient pas. Ces pores sont retrouvés après 35 cycles de 300h à 1050°C (Figure V-3) et sont expliqués par un effet

Kirkendall. En effet, les revêtements pauvre et riche en aluminium ayant été élaborés en même temps sur le même échantillon, il est impossible d'attribuer la formation des pores au procédé d'élaboration ou aux contraintes thermomécaniques vues par l'échantillon. Dans ce cas-là, les lacunes coalescent et forment des cavités dans le superalliage. Aucun pore n'est mentionné en revanche par Pint *et al.* lorsqu'ils étudient la déformation et les transformations de phase durant l'oxydation cyclique de β-NiAl et β-(Ni,Pt)Al à 1100 et 1150°C [32], ce qui confirme à nouveau l'explication de l'effet Kirkendall dans un système pauvre en aluminium majoritairement γ/γ'. Un an plus tard, Stacy *et al.* [33] observent des pores suite à l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine sur du René 142 ou René N5Y avec ou sans aluminisation.

Lorsque Hamadi [34] remplace le platine par du zirconium pour obtenir un revêtement β-NiAlZr, elle observe après 1500 cycles à 1100°C des cavités sphériques de 5 à 10 µm de diamètre localisées au niveau de l'alumine de sablage.

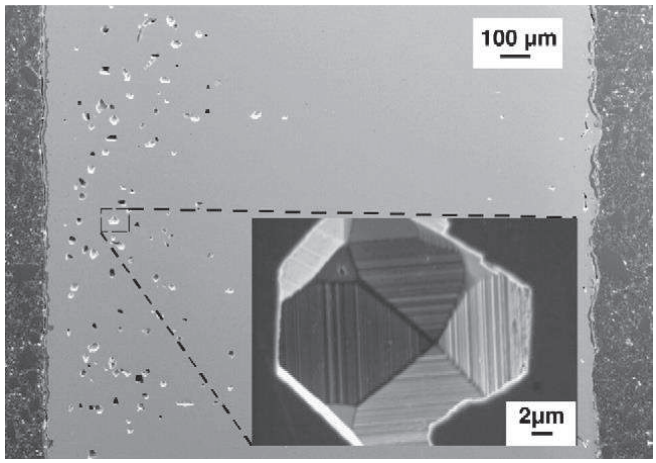


Figure V-3 : Coupe transverse du système RT22/SCB après 35 cycles de 300h à 1050°C, la face pauvre en aluminium à gauche montre de larges cavités alors que le côté de droite, revêtement RT22 avec la teneur habituelle en aluminium n'en contient pas. Un zoom de l'une des cavités est présenté.

Le groupe de l'ORNL a étudié l'influence du substrat sur la tenue à l'oxydation des systèmes revêtus γ-γ' riches en platine entre 900 et 1050°C pour des durées allant de 300 à 40000h [33, 35-38]. Comme Vialas, ils observent des pores à l'interface γ'/superalliage dès l'élaboration, soit après un traitement thermique de 2h à 1175°C et une aluminisation. La taille et le nombre des pores dépendent des conditions utilisées lors du procédé électrolytique de platine : vitesse de dépôt et densité de courant (Figure V-4) [33]. Après 1000h à 1000°C et 1050°C, les pores grossissent mais sont moins nombreux qu'après élaboration, suggérant la coalescence des cavités. Ils restent néanmoins localisés à l'interface γ'/superalliage et s'éloignent de l'interface métal/oxyde.

Dans l'étude de Haynes *et al.* en 2009 [39], après 1000 cycles de 1h à 1150°C, de nombreux pores, de 4 à 20 µm de diamètre, sont observés dans le système γ-γ' riche en platine/N5Y (superalliage N5 contenant de l'yttrium). Cependant, dans les mêmes conditions voire après 2400 cycles, le système β-(Ni,Pt)Al/N5Y présente peu de pores. Haynes *et al.* pensent que ces pores se forment à cause de la réduction de volume liée à la perte d'aluminium du substrat vers le revêtement, cette perte d'aluminium commençant dès l'élaboration et se poursuivant lors de l'oxydation. Toutefois, ils n'en apportent pas la preuve. Ces mêmes auteurs

mentionnent également que la déplétion en γ' et la présence des pores pourraient affecter les propriétés mécaniques du superalliage, notamment pour des aubes à parois fines. Ceux-ci représenteraient deux désavantages des revêtements γ-γ' riches en platine par rapport aux β-(Ni,Pt)Al.

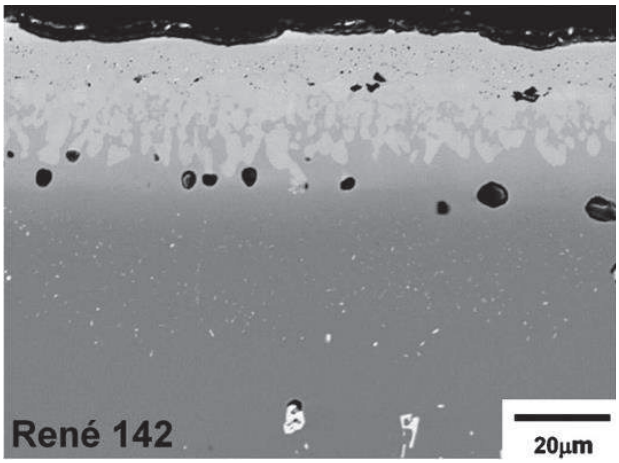


Figure V-4 : Porosités à l'interface γ'/superalliage pour le système René 142 revêtu γ-γ' riche en platine après élaboration (dépôt électrolytique de platine, traitement thermique de diffusion et aluminisation en pack) [33]

Hayashi *et al.* étudient également depuis quelques années le système Ni-Pt-Al. Après 50h à 1150°C, ils montrent que des cavités se sont formées dans la zone d'interdiffusion entre Ni_3Al et Pt_3Al [40]. Cependant, dans les mêmes conditions, ils n'observent aucun pore dans les couples de diffusion Ni-Al-Pt de type γ/γ et γ'/γ' [41].

Des porosités sont aussi observées dans les systèmes modifiés à l'iridium. Lors de l'oxydation cyclique à 1200°C de systèmes TMS82+ revêtus Pt-Ir, Suzuki *et al.* [42] montrent que des porosités internes se forment dans la couche riche en iridium lorsque la teneur en cet élément dépasse 80 at.%. Plus récemment, l'équipe de Murakami [43] a étudié l'effet de l'ajout d'iridium sur la résistance à l'oxydation cyclique de revêtements γ-γ' riches en platine. Pour cela, ils utilisent un substrat modèle de composition Ni-16at.% sur lequel 7-8 µm de Pt, Pt-20at.%Ir ou Pt-30at.%Ir sont déposés par pulvérisation magnétron. La comparaison est faite avec le superalliage TMS-138 sur lequel 7-8 µm de Pt ou Pt-25at.% Ir sont déposés par dépôt électrolytique. Des cavités sont seulement observées après 100h d'oxydation à 1135°C sur le système TMS-138/platine électrodéposé. Ils attribuent l'absence de porosité dans les systèmes contenant de l'iridium à sa faible diffusivité. Cependant, le procédé d'élaboration pourrait aussi être à l'origine des pores puisque le système obtenu par pulvérisation magnétron n'en présente pas.

Des revêtements γ-γ' riches en platine et des systèmes barrière thermique contenant cette sous-couche ont été élaborés par SPS[1] par Boidot [4] et Selezneff [5]. Ils ne recensent aucune formation de pore après élaboration [44-46] lorsque le revêtement est obtenu à partir de platine seul ou de platine et d'aluminium. Cela est expliqué par le fait que le frittage a lieu sous charge. Après recuit à 1100°C, Boidot [4] n'observe pas non plus de pores que ce soit dans le revêtement ou à l'interface sous-couche/superalliage. En revanche, Selezneff [5] observe des cavités de 4 à 9 µm de diamètre, après 1000 cycles à 1100°C. Ces dernières sont

[1] Spark Plasma Sintering

situées à l'interface γ'/superalliage d'un système AM1 revêtu d'élément réactif/γ-γ' riche en platine, fabriqué par SPS. Elles sont également toutes localisées dans des grains de γ'.

En ce qui concerne les MCrAlYs, à notre connaissance, seuls deux papiers reportent des problèmes de porosité dans la zone d'interdiffusion. Ceci est clairement illustré par Czech *et al.* [47] dans un revêtement NiCoCrAl(15at.%)Y déposé par projection plasma sous vide sur de l'INCO738LC après 3000h à 1000°C et dans un revêtement CoNiCrAlY déposé à partir du même procédé sur de l'INCO738LC ou SC16 après 1000h, respectivement à 1000 et 950°C [48]. Ces pores n'ont été observés qu'après des essais d'oxydation isotherme.

Malgré toutes ces observations, l'origine du phénomène n'a pas été démontrée. Vialas et Monceau [31] et Zhang *et al.* [38] évoquent la possibilité d'un effet Kirkendall, sans en apporter de preuve. En 2007, Yamaguchi *et al.* [49] proposent que l'oxydation cyclique, du fait de l'écaillage répété de la couche d'alumine, est une source d'injection de lacunes supplémentaires qui peut conduire à la formation de pores. Dans ce qui suit, on s'attachera à comprendre pourquoi les pores sont toujours localisés à cette interface sous-couche/superalliage, voire plus précisément à l'interface γ'/superalliage pour les revêtements γ-γ' riches en platine.

A.5. Causes possibles de cette germination et croissance des pores

Une revue bibliographique des travaux rapportant la présence de pores dans les revêtements γ-γ' riches en platine, β-(Ni,Pt)Al et MCrAlYs sur superalliages à base de nickel, a été réalisée. De nombreux paramètres ont été relevés afin de déterminer s'ils peuvent être liés à la présence de pores. Pour chaque publication, les cavités sont caractérisées en termes de taille, quantité, morphologie, profondeur à laquelle elles sont situées dans le revêtement et composition chimique environnante. Une liste de facteurs éventuellement responsables de la germination des pores dans les revêtements γ-γ' riches en platine a été définie. Elle est basée sur l'analyse de 112 publications et est présentée dans le Tableau V-1.

A partir de cette revue, il est possible d'éliminer certaines causes possibles de germination des cavités dans les revêtements γ-γ' riches en platine. On citera :

- le type d'essais expérimentaux réalisés (oxydation isotherme/cyclique ou interdiffusion) puisque les cavités sont observées dès l'élaboration. Néanmoins, elles grossissent et coalescent avec le temps lorsque l'on soumet les systèmes à des essais à haute température,
- l'aluminisation en phase vapeur puisque les cavités sont observées même lorsque les revêtements γ-γ' riches en platine sont élaborés à partir d'un seul dépôt électrolytique de platine et d'un traitement thermique de diffusion [33],
- la présence d'une barrière thermique puisque les cavités peuvent être observées sur des systèmes « superalliages revêtus » [31, 39, 50].

En revanche, cette étude bibliographique semble montrer que **la présence de platine** joue un rôle majeur dans la formation des porosités. En effet, ces dernières sont observées généralement après un dépôt électrolytique de platine [39]. Cela peut laisser entendre que des éléments liés à l'électrodéposition, tels que la qualité du bain et la vitesse de dépôt

peuvent générer des cavités. Mais, l'étude d'interdiffusion réalisée sur des systèmes modèles revêtus de platine électrolytique ou d'une feuille métallique de platine a permis d'écarter la piste du procédé électrolytique. L'épaisseur de dépôt de platine ne semble pas non plus affecter la présence des pores puisque ceux-ci peuvent être observés après un dépôt de platine d'épaisseur de 4 µm à 12 µm.

De plus, d'après la revue bibliographique, on peut penser que la nature du substrat joue un rôle sur la formation des pores. En effet, ceux-ci ont majoritairement été observés sur des superalliages à base de nickel de première (AM1) et deuxième génération (CMSX-4, René N5 et René 142) [33, 38]. Ces deux générations de superalliages diffèrent quant à la présence ou non de rhénium et la quantité de titane. Est-ce uniquement parce que la majeure partie des études concerne ces superalliages ? Il est bon de s'interroger car l'étude de la nature du substrat sur la formation des pores (chapitre IV) n'a pas montré de tendance évidente.

Pour conclure d'après cette revue bibliographique, seule **la présence de platine** quel que soit son procédé de dépôt semble être responsable de la formation des pores. La **durée et la température du traitement thermique de diffusion du platine** semblent influer sur la morphologie, la taille, la quantité et la coalescence des cavités. Ce résultat corrobore le fait que les pores sont dus à un effet Kirkendall.

Tableau V-1 : Facteurs éventuellement responsables de la germination des pores, déduits de la revue bibliographique. (-) Facteurs éliminés, (+) Facteurs probables

<table>
<tr><th colspan="4"></th><th>Prépondérance du facteur</th></tr>
<tr><td rowspan="8">Elaboration du système</td><td>Substrat</td><td>Nature et composition</td><td></td><td>+</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Revêtement</td><td>Présence de platine</td><td></td><td>+++</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Elaboration du revêtement</td><td>Procédé de dépôt</td><td rowspan="2">-</td></tr>
<tr><td>Epaisseur du dépôt</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Traitement thermique de diffusion du platine</td><td>Température</td><td rowspan="2">++</td></tr>
<tr><td>Temps</td></tr>
<tr><td>Aluminisation</td><td></td><td>-</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Barrière thermique</td><td>Sablage</td><td>Contraintes résiduelles</td><td rowspan="2">-</td></tr>
<tr><td>Procédé de dépôt</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="3">Essais expérimentaux réalisés</td><td rowspan="3">Oxydation / Interdiffusion</td><td rowspan="2">Isotherme</td><td>Température</td><td rowspan="3">-</td></tr>
<tr><td>Temps</td></tr>
<tr><td>Cyclique</td><td>Epaisseur couche d'oxyde</td></tr>
</table>

B. Analyse statistique des pores

Comme cela a été montré dans les chapitres III et IV, de nombreux pores sont observés à l'interface revêtement γ-γ' riche en platine/superalliage AM1, pour toutes les compositions de revêtements étudiées en oxydation cyclique. Plus exactement, ces pores sont observés à l'interface γ'/superalliage, côté γ' riche en platine. Toujours dans le but de déterminer l'influence des paramètres expérimentaux sur la formation de ces cavités, une analyse statistique est effectuée sur chaque système barrière thermique. Des images ont été prises par microscopie électronique à balayage sur trois zones de l'échantillon (cf. figure II-8.b). Plusieurs données sont recherchées, comme illustré sur la Figure V-5 :

- le nombre de cavités par unité de surface de l'échantillon (#/µm²)
- l'épaisseur moyenne du revêtement (X_r) dont les limites externe et interne correspondent à une ligne moyenne tenant compte respectivement, de la rugosité de surface et de la profondeur des grains γ' riches en platine.
- la composition chimique moyenne du revêtement évaluée par EDS sur une zone rectangulaire de 215 µm de long et 15 µm de large
- la profondeur minimale (MIN) et maximale (MAX) du revêtement affectée par la présence des pores
- la position moyenne des cavités par rapport à la surface (X_c)
- l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde (trois mesures/zone), non représentée sur le schéma. Une image avec un contraste et une brillance plus marqués est nécessaire à l'observation du TGO.

Les résultats sont présentés sous la forme de diagrammes de dispersion, ou plus communément appelés « boîtes à moustache ». Ils sont classés par quartiles (Q25 = trait inférieur du rectangle, Q50 = médiane, Q75 = trait supérieur du rectangle). Les valeurs minimales et maximales correspondent aux points situés aux deux extrémités. Des valeurs isolées peuvent être détectées mais non exclues de l'analyse, elles sont signalées par un astérisque au-delà de la valeur minimale ou maximale. Le schéma (Figure V-5.b) facilite la lecture des résultats.

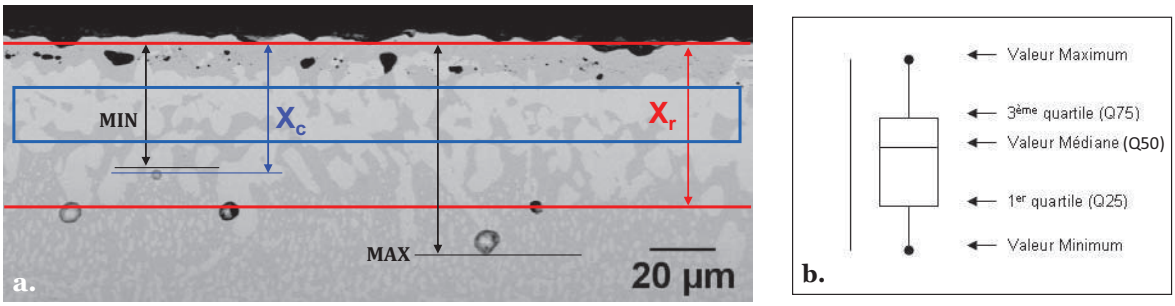


Figure V-5 : a. Définition des paramètres recherchés pour l'analyse statistique des pores : exemple avec le système barrière thermique AM1/γ-γ' riche en platine, composition 5/2, après 565 cycles à 1100°C. b. Lecture des boîtes à moustache

Dans un premier temps, le rapport X_c/X_r est calculé et représenté pour chaque famille de composition de revêtement (5/2, 5/5, 7/2 et 7/5)[2] en fonction du nombre de cycles à 1100°C (Figure V-6). Du fait de la diffusion des espèces chimiques et notamment celle du platine, la

[2] Epaisseur équivalente de platine/épaisseur équivalente d'aluminium (µm)

valeur de X_r augmente avec le temps. Mais, globalement, le rapport X_c/X_r reste constant et proche de 1 quelle que soit la durée de cyclage. Cela montre que la position centrale des cavités par rapport à la surface (X_c) augmente aussi avec le temps. Les observations microscopiques ont montré que les pores sont toujours localisés au niveau du front de diffusion du platine. On en conclue que les cavités se déplacent dans le temps et suivent la diffusion du platine.

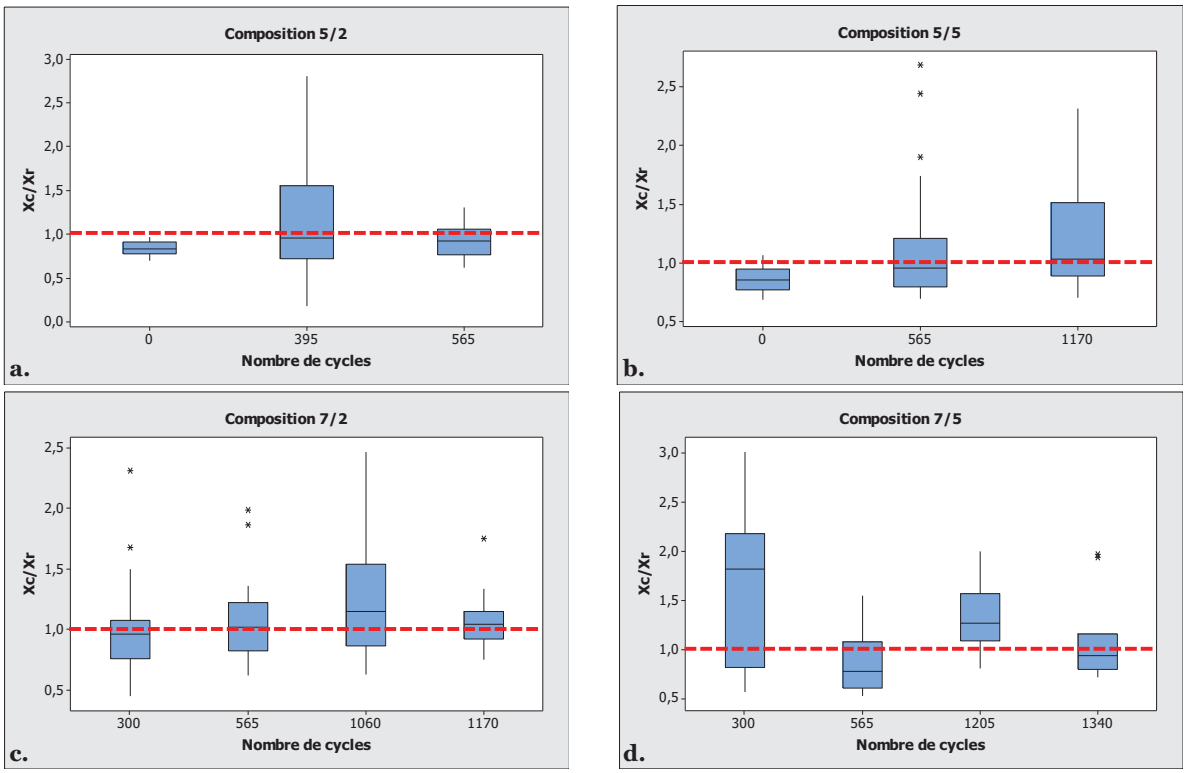


Figure V-6 : Analyse en fonction du nombre de cycles à 1100°C du rapport X_c/X_r pour chaque famille de composition de revêtements γ-γ' riches en platine

Pour un temps donné, ici 565 cycles de 1h à 1100°C, ce même rapport X_c/X_r est calculé pour différentes épaisseurs équivalentes de platine et d'aluminium (Figure V-7). On constate que, quelle que soit la quantité de platine et d'aluminium ajoutés, le rapport X_c/X_r est constant et proche de 1. Cela démontre que la localisation des pores juste en-dessous des gros grains de γ' riches en platine n'est pas dépendante de ces ajouts pour les revêtements γ-γ' Pt+Al. L'analyse des systèmes barrière thermique de la deuxième série d'élaboration viendra confirmer ou infirmer ce résultat.

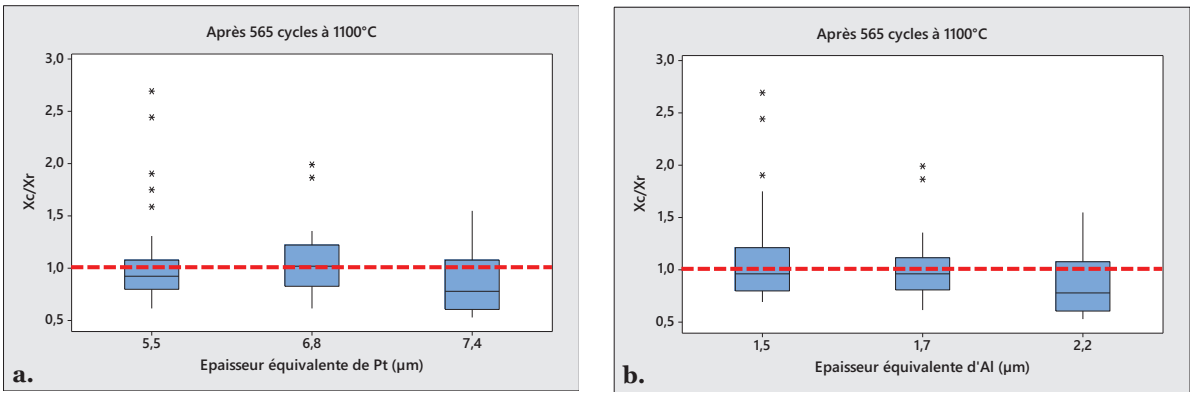


Figure V-7 : Analyse du rapport X_c/X_r en fonction de l'ajout de platine et d'aluminium après 565 cycles de 1h à 1100°C

Pour quantifier la tendance observée par microscopie concernant la proportion de pores, le nombre de cavités est tracé au cours du cyclage, pour chaque famille de composition de revêtements (Figure V-8 et Annexe 3). Cette proportion de pores est évaluée à partir des micrographies MEB. L'hypothèse est faite que lorsque $\mathcal{N}$ pores sont dénombrés sur une longueur ℓ, $\mathcal{N}$ pores sont également présents sur une profondeur $\mathcal{p}$ (la profondeur étant perpendiculaire à l'image). Par exemple, si 20 pores sont comptés sur une longueur de 200 µm parallèle à la surface, alors on considère que l'on a 20 x 20 pores par 200 x 200 µm² d'échantillon, soit 0,01 pores/µm² d'échantillon. Les résultats pour la famille 7/2 (Figure V-8.a) montrent que la densité de pores diminue de plus de la moitié entre 300 et 1060 cycles à 1100°C. La densité de pores diminue également pour les trois autres familles de composition. Par analyse d'image et en considérant que les cavités sont sphériques au regard des observations microscopiques, leur rayon moyen est évalué et tracé en fonction du temps. Les résultats pour la famille 7/2 (Figure V-8.b) témoignent d'une augmentation du rayon des cavités au cours du temps. On passe d'une valeur médiane de 3,4 µm après 300 cycles à 4,2 µm après 1060 cycles. Ainsi, la diminution de la densité de pores et l'augmentation de leur rayon moyen atteste de leur coalescence au cours du temps.

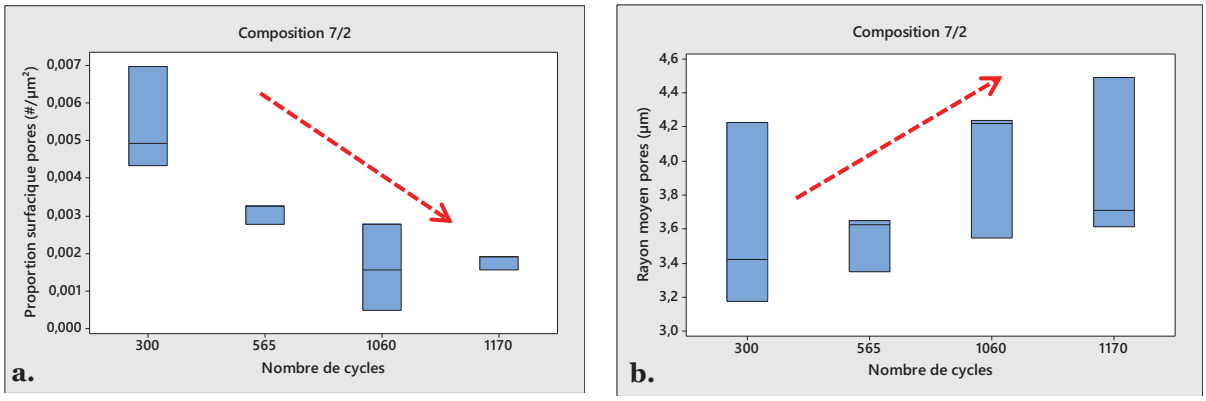


Figure V-8 : Evolution au cours du cyclage à 1100°C de a. la densité surfacique de pores et b. du rayon moyen des pores pour la famille 7/2 de revêtements γ-γ' riches en platine

L'analyse statistique est également réalisée sur le système Ni11Al10Cr revêtu de platine électrolytique, après 1, 15 et 60 minutes d'interdiffusion à 1100°C. Des résultats similaires sont obtenus, en termes de proportion surfacique et de rayon moyen des pores, confirmant leur coalescence au cours du temps (Figure V-9). Cela confirme également que la présence des pores n'est pas liée à la nature de la sollicitation (oxydation isotherme ou cyclique).

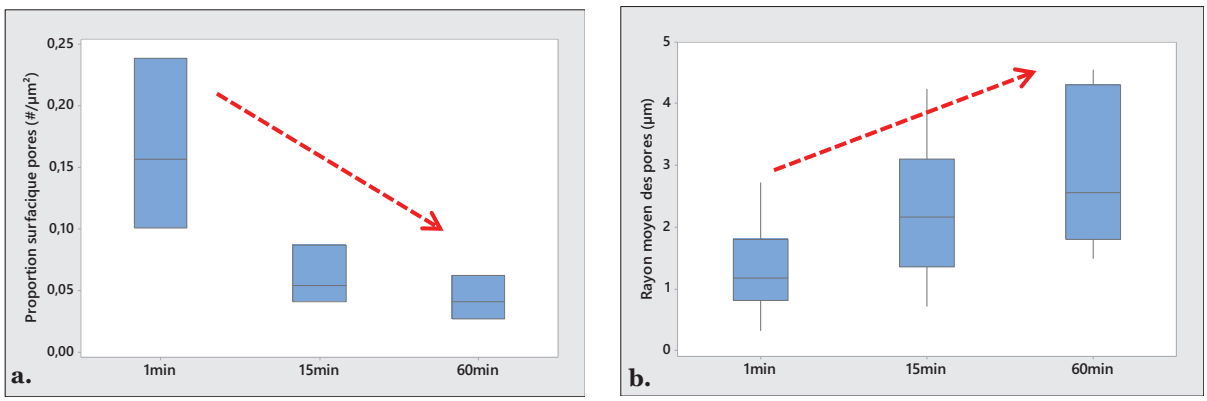


Figure V-9 : Evolution au cours du temps à 1100°C de a. la proportion surfacique de pores et b. du rayon moyen des pores pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique

C. Précisions sur l'origine de la formation des pores

Reprenons dans un premier temps les principaux résultats issus des études d'interdiffusion de systèmes modèles revêtus de platine. Quel que soit le substrat modèle (Ni13Al et Ni11Al10Cr), des pores sont constatés à l'interface zone d'interdiffusion/substrat à la fois dans les systèmes revêtus de platine électrolytique et dans ceux revêtus par SPS d'une feuille métallique de platine. Cela confirme que le procédé de dépôt électrolytique de platine n'est pas responsable de la formation des pores. Les analyses microstructurales et chimiques montrent de plus que les pores se forment à cause de la diffusion et très probablement du fait de l'effet Kirkendall.

La revue bibliographique a conforté cette idée puisque la présence de platine semble jouer un rôle prépondérant dans la formation des pores. La diffusion étant par nature un processus thermiquement activé, le temps et la température vus par l'échantillon sont des éléments primordiaux à considérer pour l'évolution des pores. D'après l'analyse statistique réalisée sur les systèmes barrière thermique et les essais d'interdiffusion sur les systèmes modèles, les pores se déplacent au rythme de la diffusion du platine. Le mouvement et la coalescence des pores sont également les témoins d'un phénomène lié à la diffusion.

Dans un premier temps, des analyses par tomographie X au synchrotron ont été réalisées afin de vérifier si les pores sont toujours localisés au niveau du front de diffusion du platine. En 2006, la porosité dans les superalliages à base de nickel monocristallins a fait l'objet d'une étude par Link *et al.* [3] qui cherchaient à caractériser les différents types de pores par tomographie à rayons X au Synchrotron. Cette technique leur a permis de mettre en évidence les différents types de pores dans les superalliages (cf. partie V.A.1). Plus récemment, la laminographie X, une technique similaire à la tomographie X mais adaptée aux couches minces, a été utilisée [51]. Elle a permis de mieux appréhender la morphologie des transformations de phase ($\beta \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$) et l'endommagement après 1200 cycles de 5 min à 1100°C dans des systèmes barrière thermique AM1/β-(Ni,Pt)Al/BT EBPVD. Dans notre cas, la tomographie à rayons X au synchrotron est appliquée sur une coupe transverse d'un système barrière thermique après 565 cycles de 1h à 1100°C sur lequel la barrière thermique s'est intégralement écaillée. Les conditions expérimentales et la procédure d'analyse d'image sont précisées dans le chapitre II. Le volume analysé (parallélépipède rouge de 927 µm de long x 258 µm de large x 172 µm de profond) est présentée sur la Figure V-10. La matière est représentée en noir, le vide est représenté en vert. Globalement, la plus grande partie des pores est située sur une même surface à une profondeur constante d'environ 60 µm, bien que quelques pores soient situés plus en profondeur. Le plan sur lequel s'aligne la majorité des pores correspond, d'après les analyses chimiques, au front de diffusion du platine. Cela prouve bien que les pores suivent la diffusion du platine. Cette analyse souligne également que les pores ont une morphologie relativement sphérique et ne sont pas interconnectés.

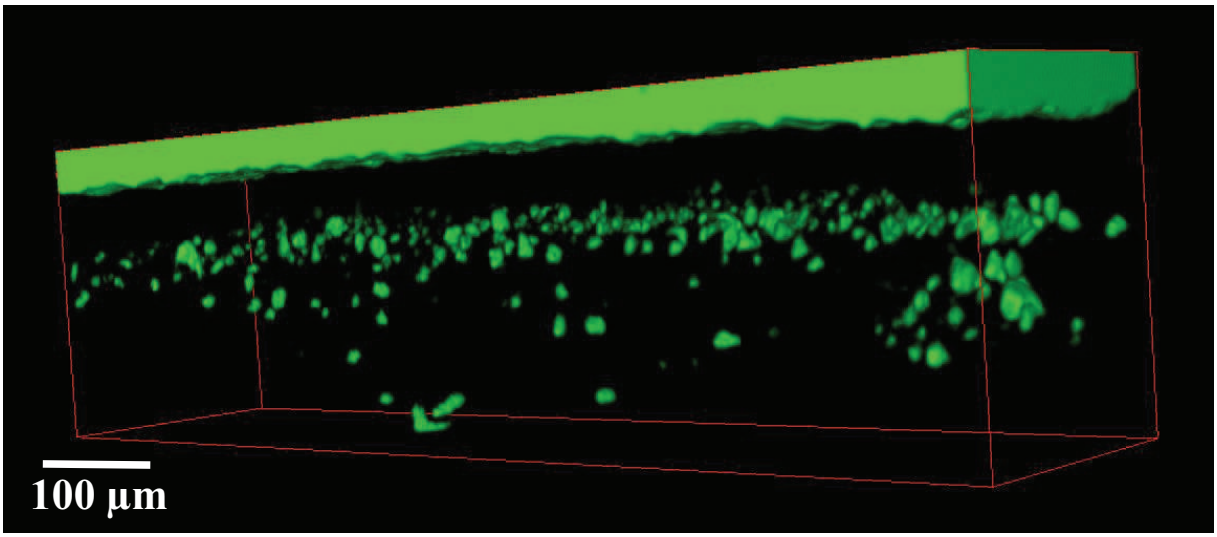


Figure V-10 : Localisation des pores par tomographie à rayons X au synchrotron pour un système AM1/γ-γ' riche en platine/BT EBPVD après 565 cycles de 1h à 1100°C

De plus, cette technique permet l'observation de la rugosité de surface du revêtement. Cela peut être envisagé pour évaluer le rumpling dans les sous-couches β-(Ni,Pt)Al, comme cela a récemment été publié par Zhao *et al.* [52, 53].

Par analyse d'image en 3D, le rayon moyen des pores est estimé et comparé à celui obtenu à partir des micrographies MEB en 2D sur le même échantillon (Figure V-11). Les résultats de tomographie X donnent une valeur médiane sensiblement identique à celle obtenue par analyse d'images MEB. De par l'examen d'un plus grand nombre de pores, l'analyse en tomographie X semble plus propice à une large dispersion des résultats. Les résultats étant globalement similaires entre les deux techniques, cela confirme que la microscopie électronique à balayage reste un outil performant pour la caractérisation des pores. Il est de plus, facilement accessible tant au sein du laboratoire que pour les industriels.

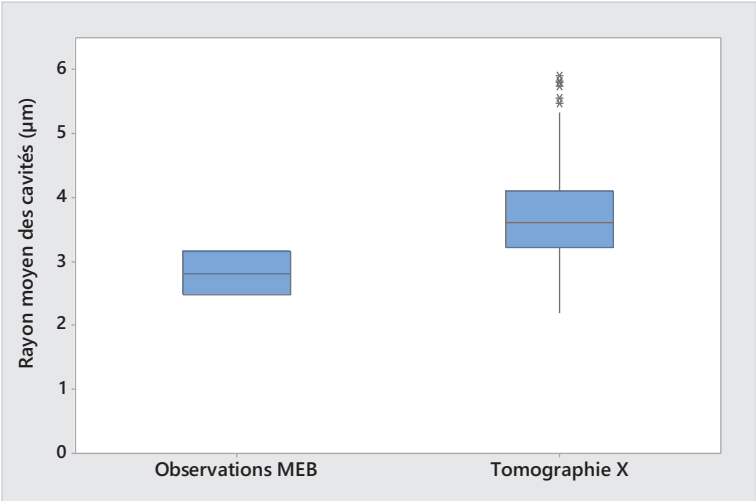


Figure V-11 : Comparaison des rayons moyens des cavités obtenus par analyse d'image en fonction de la technique utilisée

Revenons maintenant aux résultats obtenus sur les systèmes modèles. Un résultat important est la formation rapide de la phase ternaire α-NiPtAl. Après 5 min à 1100°C, dans le système

Ni13Al/Pt SPS, l'épaisseur en surface de la couche de α-NiPtAl est comparable à celle de la feuille de platine initiale. Cela veut dire que le flux de platine partant vers le substrat à partir de la phase α-NiPtAl doit être compensé en grande partie par la somme des flux de nickel et d'aluminium dirigés vers la couche de phase α. On n'observe pas de porosité pendant cette première heure, ce qui veut dire que soit les flux de métaux se compensent parfaitement, soir les sursaturations locales en lacunes n'ont pas atteint les valeurs critiques suffisantes à la germination des pores. Après 1h, la phase α-NiPtAl disparait et les pores apparaissent pour les deux systèmes, platine électrolytique et feuille métallique de platine. A ce stade de l'interdiffusion, le flux de platine vers le substrat ne doit pas être compensé par la somme des flux de nickel et d'aluminium vers la surface, un flux de lacunes net intervient vers le substrat, conduisant à une sursaturation en lacunes au niveau du front de diffusion du platine. Si, dans cette zone où la sursaturation en lacunes est maximale, les lacunes ne sont pas suffisamment éliminées par montée des dislocations, alors des pores peuvent germer. La formation des pores est une conséquence de l'effet Kirkendall. Toutefois, sur ce front de diffusion du platine, la quantité de pores n'est pas homogène. Sur certaines zones, on en retrouve une grande quantité, alors que sur d'autres zones, aucun pore n'est visible. Il est maintenant nécessaire de comprendre pourquoi les pores germent en certains endroits du système.

Dans la littérature, en étudiant l'effet de la préparation de surface et de l'orientation cristallographique sur les évolutions microstructurales des superalliages monocristallins à base de nickel aluminisés, Kasai *et al.* [54] ont montré qu'une plus grande quantité de pores semble se former lorsque l'alliage est orienté selon la direction (110), comparativement aux surfaces orientées (100). La préparation de surface joue également son rôle puisqu'ils retrouvent plus de pores dans les systèmes polis mécaniquement que dans les systèmes sablés [55]. Ils expliquent ensuite les différences de cinétique de formation des pores par le désaccord qui existe entre les coefficients de dilatation thermique (CTE) des phases γ et γ' du superalliage et de la phase β-NiAl du revêtement. Durant les phases de chauffage et de refroidissement, ce désaccord génère des contraintes dans le plan qui aboutissent à des zones de concentration de contraintes proches de l'interface revêtement/superalliage. Notons tout de même que les pores observés par Kasai *et al.* n'ont pas la même morphologie que ceux que nous observons (Figure V-12).

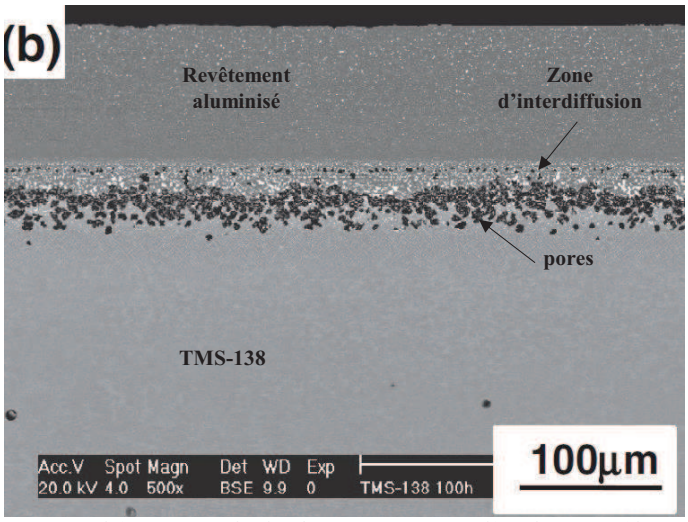


Figure V-12 : Micrographie MEB de la face (100), polie de manière électrolytique, de l'alliage TMS-138 aluminisé après 100 cycles de 1h à 1100°C (mode BSE) [54]

Selon l'interprétation proposée par cette dernière étude, les alliages modèles Ni13Al et Ni11Al10Cr tous deux texturés avec une orientation préférentielle (100) et revêtus de platine devraient former moins de pores que les faces orientées (110). Cette seconde orientation n'a pas été étudiée dans cette thèse, il est donc impossible de statuer. Par contre, les observations réalisées à l'aide d'une binoculaire, sur un échantillon en coupe transverse AM1/γ-γ' riche en platine après 3000 cycles à 1100°C révèlent des zones avec une forte densité de pores, espacées de 90° (cf chapitre III, A.5.1). D'après l'analyse EBSD réalisée selon la direction Z parallèle à la normale [001], le superalliage est orienté [100] selon les directions X et Y dans les zones avec pores, alors qu'il est orienté [101] selon ces deux mêmes directions dans les zones sans pores. Cependant, ce phénomène n'a été observé que sur un échantillon (figure III-23).

Un autre point concerne les coefficients de dilatation thermique de chaque phase. Une différence importante de CTE peut conduire à l'accélération de la formation de pores [54]. Les phases γ-Pt et γ-Ni ont des CTE du même ordre de grandeur qui valent respectivement 12,8 x 10^{-6} K^{-1} et 13,1 x 10^{-6} K^{-1} à 1100°C. Par contre, d'après Hayashi *et al.* [40], le CTE de la phase ternaire α-NiPtAl vaut environ 17 x 10^{-6} K^{-1}. Cette différence pourrait générer des contraintes et peut-être favoriser l'apparition des pores. Il serait de ce fait intéressant de mesurer expérimentalement les coefficients de dilatation thermique de chacune des phases rencontrées dans les systèmes modèles pour pouvoir les comparer.

La microscopie électronique à balayage disposant d'un faisceau ionique focalisé (FIB) est une technique très pertinente pour révéler les pores sans risquer de les boucher avec le polissage [56]. Elle est utilisée dans cette étude pour observer plus finement la morphologie des pores. L'échantillon analysé est une coupe transverse d'un système barrière thermique après 565 cycles de 1h à 1100°C sur lequel la barrière thermique s'est intégralement écaillée. Il se présente sous la forme d'un cube de 1,7 mm d'arête, dont une face a préalablement été polie miroir. Trois zones rectangulaires de dimensions maximales 100 x 20 μm^2 sont analysées sur une profondeur de 10 à 20 μm avec une tension d'accélération de 30 kV et un courant de 47 ou 65 nA pour la colonne ionique. Des photos MEB sont prises toutes les 10 s. Chaque abrasion élimine une couche d'une épaisseur proche du dixième de micromètre. Après de multiples abrasions et observations, il ressort que les pores sont toujours placés à l'extrémité des γ', à l'interface avec le superalliage, comme cela a déjà été observé sur un grand nombre de pores après polissage. Leur surface n'est pas oxydée mais facettée (Figure V-13). Ceci montre l'arrangement libre des atomes suivant les plans atomiques les plus stables. Ceci est cohérent avec une croissance par coalescence de lacunes et pas, par exemple, par déformation plastique.

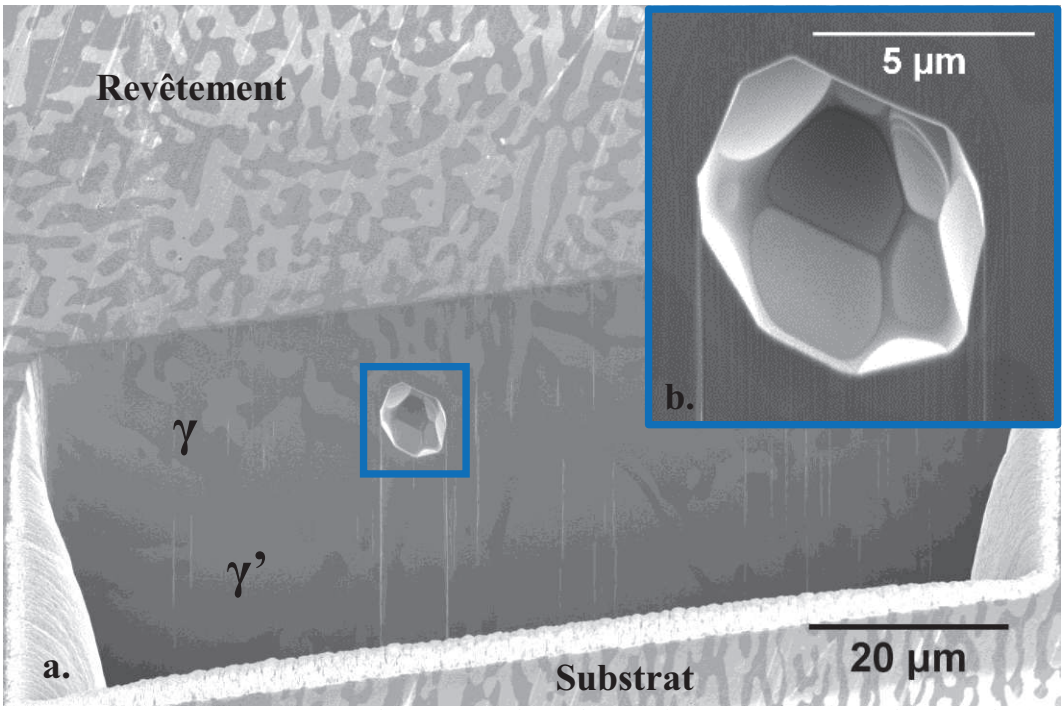


Figure V-13 : Images MEB-FIB d'un pore dans le système AM1/γ-γ' riche en platine/BT EBPVD après 565 cycles à 1100°C (mode SE)

L'appareil FIB disposant d'un détecteur EDS, une analyse chimique à proximité des pores est réalisée. Un fin liseré riche en titane et azote est décelé autour d'un pore (Figure V-14). Est-ce les nitrures de titane qui constituent des sites préférentiels de germination des pores ou est-ce que ces éléments ségrégent à la surface libre des pores ? Il est difficile de le confirmer. Toutefois, bien qu'aucun signe d'azote n'ait été détecté, un fin liseré riche en titane, tantale et niobium a auparavant été observé par Czech *et al.* autour des pores localisés dans la zone d'interdiffusion du système NiCoCrAlY/INCO738LC [47]. D'après le diagramme d'Ellingham issu de HSC, les nitrures de titane, d'aluminium et de tantale sont très stables à 1100°C donc susceptibles de se former. L'azote provenant du superalliage pourrait ségréger à l'interface initiale et former des nitrures avec les éléments γ'-gènes tels que l'aluminium, le titane ou le tantale qui constitueraient alors des sites préférentiels de germination. Outre l'azote, il est également possible qu'une hétérogénéité chimique locale soit à l'origine de cette germination. Oquab *et al.* [56] ont par exemple montré que dans le système FeNiCr, des pores dus à l'oxydation germent autour de microcristaux d'oxydes internes d'aluminium. On peut aussi imaginer la présence de soufre sur la surface de la porosité ou du monoxyde de carbone piégé à l'intérieur des pores. La recherche de ces éléments traces mérite des analyses plus approfondies.

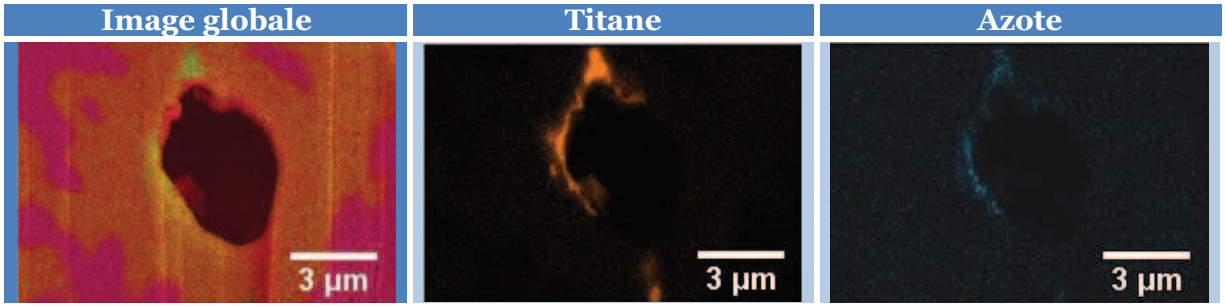


Figure V-14 : Ségrégation chimique de titane et d'azote autour d'un pore, détectée par EDS couplée à l'analyse FIB

D. Prévision de la formation des pores

L'origine des pores étant probablement due à la diffusion et plus particulièrement à un effet Kirkendall, il est intéressant de valider cette hypothèse via le modèle de diffusion utilisé dans le chapitre IV. Ainsi, une première approche est de modifier le modèle « Ni-Al-Cr-Pt » pour y rajouter une espèce, les lacunes. S'il est ainsi possible de reproduire par le calcul les observations expérimentales, on pourrait utiliser la modélisation pour prévoir la localisation des pores et simuler l'effet de différents paramètres chimiques et géométriques sur leur occurrence.

D.1. Principe de calcul

Pour appliquer le modèle « Ni-Al-Cr-Pt » à la prévision de la formation des pores, plusieurs modifications lui sont apportées. Les lacunes (*V* pour « vacancy ») sont tout d'abord ajoutées au modèle. Puis, la création et l'annihilation des lacunes sont traitées.

D.1.1. Ajout des lacunes

Un modèle à cinq espèces est créé, « Ni-Al-Cr-Pt-V ». Dans ce modèle, les lacunes sont considérées comme une espèce chimique. La loi de Fick généralisée est utilisée pour calculer les flux des espèces nickel, aluminium, chrome et platine. Par contre, les concentrations en lacunes étant faibles mais leur flux étant du même ordre de grandeur que les flux des espèces chimiques, il est préférable de calculer le flux de lacunes comme étant la différence des autres afin de limiter les erreurs numériques. On écrit alors :

$$J_V = -\sum_{k=1}^{n-1} J_k \qquad \textbf{Équation V-1}$$

En théorie, vingt-cinq coefficients composent la matrice des coefficients de diffusion intrinsèques du système quinaire étudié :

$$\begin{pmatrix} \overline{D}_{NiNi} & \overline{D}_{NiAl} & \overline{D}_{NiCr} & \overline{D}_{NiPt} & \overline{D}_{NiV} \\ \overline{D}_{AlNi} & \overline{D}_{AlAl} & \overline{D}_{AlCr} & \overline{D}_{AlPt} & \overline{D}_{AlV} \\ \overline{D}_{CrNi} & \overline{D}_{CrAl} & \overline{D}_{CrCr} & \overline{D}_{CrPt} & \overline{D}_{CrV} \\ \overline{D}_{PtNi} & \overline{D}_{PtAl} & \overline{D}_{PtCr} & \overline{D}_{PtPt} & \overline{D}_{PtV} \\ \overline{D}_{VNi} & \overline{D}_{VAl} & \overline{D}_{VCr} & \overline{D}_{VPt} & \overline{D}_{VV} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Matrice V-1}$$

Mais, dans un système quinaire, il n'y a que quatre concentrations indépendantes. Pour s'affranchir des données de diffusion relatives aux lacunes, on calcule le flux de lacunes par différence (Équation V-1) et on élimine les coefficients relatifs aux lacunes dans les autres flux en utilisant la relation :

$$\nabla x_V = -\nabla x_{Ni} - \nabla x_{Al} - \nabla x_{Cr} - \nabla x_{Pt} \qquad \textbf{Équation V-2}$$

Ainsi, la matrice des coefficients de diffusion est réduite à seize coefficients et s'écrit dans notre cas :

$$\begin{pmatrix} D^V_{NiNi} & D^V_{NiAl} & D^V_{NiCr} & D^V_{NiPt} \\ D^V_{AlNi} & D^V_{AlAl} & D^V_{AlCr} & D^V_{AlPt} \\ D^V_{CrNi} & D^V_{CrAl} & D^V_{CrCr} & D^V_{CrPt} \\ D^V_{PtNi} & D^V_{PtAl} & D^V_{PtCr} & D^V_{PtPt} \end{pmatrix}$$ **Matrice V-2**

Avec $D^k_{ij} = \overline{D}_{ij} - \overline{D}_{ik}$ $(i, j = Ni, Al, Cr, Pt \; et \; k = V)$

Et $D^k_{ij} \neq D^k_{ji}$

D^k_{ij} sont les coefficients de diffusion intrinsèques de *i* relatif à *j*, en présence de *k*.

La variation de la concentration en lacunes est ensuite déterminée à partir de la divergence de son flux, de la même manière que pour le nickel, l'aluminium, le chrome et le platine.

Pour les calculs, il est nécessaire de connaitre la concentration en lacunes à l'équilibre. Peu de données sont reportées dans la littérature. Néanmoins, dans son rapport [57], Kraftmakher détermine les concentrations en lacunes dans le nickel pur pour des températures proches de la température de fusion. A partir de ces données, Pérusin [58] a pu estimer la concentration en lacunes à l'équilibre dans le nickel pur à 1100°C comme étant égale à $1{,}7.10^{-3}$. Cette concentration en lacunes est utilisée comme condition initiale mais également comme condition aux limites puisqu'il est imposé qu'en surface (z=0), la concentration en lacunes est égale à la concentration à l'équilibre. On suppose en effet que la surface constitue un puits ou une source parfaite(e).

D.1.2. Création et annihilation des lacunes

En réalité, les lacunes diffèrent des espèces chimiques puisqu'elles peuvent être créées ou annihilées localement. Pour simuler cela, une fonction supplémentaire est rajoutée au programme à 5 espèces « Ni-Al-Cr-Pt-V » pour tenir compte des sources et puits de lacunes dans chaque maille. Le principe est de considérer la dérivée temporelle de la concentration en lacunes comme [59] :

$$\dot{x_V} = -div\, J_v - k_l.\left(x_V - x_{V(eq)}\right)$$ **Équation V-3**

Le premier terme $divJ_v$ représente la divergence du flux de lacunes. Le second terme $k_l.\left(x_V - x_{V(eq)}\right)$ correspond à la vitesse à laquelle les lacunes se créent ou s'annihilent. $x_v - x_{v(eq)}$ est l'écart entre la fraction de lacunes effective et la fraction de lacunes correspondant à l'équilibre, et k_l une constante caractérisant la cinétique de création ou d'annihilation des lacunes en tout point du système, en s^{-1}. Autrement dit, la constante k_l caractérise l'efficacité de la source ou du puits de lacunes. Plus k_l est grand, plus la source ou le puits de lacune est efficace et plus la concentration en lacunes reste proche de l'équilibre. Notons également que dans cette équation, si k_l=0, alors les lacunes constituent une espèce conservative, sauf en surface.

A chaque pas de temps, pour chaque maille, la quantité de lacunes $-k_l.\Delta t.\left(x_V - x_{V_{eq}}\right)$ créées ou annihilées pendant la durée Δt est ajoutée ou retirée à un « réservoir » affecté à chaque maille afin de conserver une « mémoire » de l'activité des sources et des puits. Ainsi, si

$\left(x_V - x_{V_{eq}}\right) < 0$, alors le manque de lacunes par rapport à l'équilibre est compensé. Cette quantité est en partie enlevée à un réservoir affecté à chaque maille et correspond à une source de lacunes. Si $\left(x_V - x_{V_{eq}}\right) > 0$, alors l'excédent de lacunes par rapport à l'équilibre est enlevé. Cette quantité est en partie ajoutée à un réservoir affecté à chaque maille et correspond dans ce cas à un puits de lacunes. Le réservoir en lacunes sur une maille donnée est égal à la somme de toutes les lacunes annihilées dans cette maille auxquelles on retranche toutes les lacunes créées depuis le début de la simulation.

En résumé, une valeur positive du réservoir indique que la maille est globalement une zone de puits pour les lacunes, alors qu'une valeur négative indique une source. De plus, le réservoir a les mêmes unités que la fraction de site de lacunes, mais on ne l'a pas borné si bien qu'il peut être supérieur à 100% ou négatif. Cependant, si la valeur de k_l est correcte et que toutes les lacunes sont annihilées par formation de pores, la valeur du réservoir est exactement égale à la fraction volumique de pores. Si k_l est trop faible, le réservoir sera inférieur à la fraction volumique de pores. De même, si une partie des lacunes est annihilée par montée de dislocations, le réservoir a une valeur supérieure à la fraction volumique de pores. Enfin, il faut noter que le réservoir est réversible. Une maille peut très bien être un puits de lacunes pendant un certain temps puis devenir une source. Le réservoir peut dans ce cas augmenter puis diminuer. En théorie, il est donc aussi possible de suivre le déplacement du front de germination et de déplacement des pores.

Par conséquent, le réservoir permet de déterminer la position où la sursaturation en lacunes est la plus élevée depuis le début de la simulation. Comme le « réservoir » intègre toute la quantité de lacunes qui est éliminée en chaque point de l'échantillon, il donne la localisation la plus probable des pores et également une idée de la densité de pores. Une valeur négative du réservoir est à l'inverse synonyme d'une sous-saturation en lacunes. Le modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » (« ResV » pour Réservoir en lacunes) est décrit dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Description du modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV »

Domaine d'étude	- Référentiel du réseau cristallin (pour les flux) - Echantillon de dimension finie - Calcul en 1 dimension - z=0 → surface de l'échantillon - z=L → cœur de l'échantillon - Système monophasé de type γ-Ni - T = 1100°C
Espèces	Ni – Al – Cr – Pt – V + ResV (V pour « Vacancy » et ResV pour Réservoir en lacunes)
Lois de comportement	**Loi de Fick généralisée** $J_i = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{k} . \nabla c_j$ Avec 1, 2, 3, 4, 5 = Al, Cr, Pt, Ni, V n = 5 $x_i = \frac{c_i}{c_M}$

	Avec c_i la concentration de l'espèce i (mol/cm³), c_M la concentration de sites (mol/cm³) et x_i la fraction de sites Flux de V : $$J_V = -\sum_{i=1}^{n-1} J_i$$
Lois de conservation des espèces et des sites du réseau	$$\dot{x}_i = -div\, J_i \quad \text{(calcul de } x_{Ni}, x_{Al}, x_{Cr} \text{ et } x_{Pt})$$ $$\dot{x_V} = -div\, J_V - k_l\left(x_V - x_{V_{eq}}\right) \quad \text{(calcul de } x_V)$$
Conditions limites	Pour les espèces Ni, Al, Cr, Pt, en z = 0 (oxydation négligée) et z = L (symétrie) : $$J_i = 0$$ Pour les lacunes V : en z = 0 : $x_V = x_{V\,(eq)}$ (concentration de lacunes à l'équilibre thermique) en z = L : $J_V = 0$ (par symétrie)
Conditions initiales	Couple de diffusion avec concentrations imposées à t=0, ou Profil de concentrations expérimental dans un état diffusé (après quelques minutes à haute température)

De la même manière que pour les modèles d'interdiffusion (chapitre IV), le modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » utilise le référentiel du réseau cristallin dans lequel une maille correspond à un nombre de sites ou plans atomiques fixe contenant des sources et des puits de lacunes. Ce volume ne sera modifié que s'il y a création ou destruction de sites. Dans notre cas, cela correspond à une création ou destruction de lacunes. Physiquement, les lacunes peuvent s'annihiler aux surfaces et aux joints de grains, s'associer avec un interstitiel ou réagir entre elles pour former des défauts complexes, ou encore, s'annihiler par montée des dislocations conduisant à des destructions de sites et à un changement de volume. Les essais d'interdiffusion ont montré que les pores sont également un mode d'annihilation de lacunes.

En faisant l'hypothèse que le mécanisme principal d'annihilation ou de création de lacunes est la modification de la taille des pores, nous avons choisi de ne pas modifier la taille des mailles de calcul avec l'annihilation ou la création de lacunes. Une autre hypothèse du modèle est de considérer le volume molaire constant. Il s'agit d'une approximation qui revient à considérer que le changement de volume dû à l'interdiffusion (changement du paramètre de maille avec la composition) est négligeable. Enfin, comme pour les simulations précédentes, l'hypothèse est faite que les coefficients de diffusion ne varient ni avec la composition, ni avec la concentration en lacunes.

D.2. Validation du modèle

Afin de valider le modèle, des comparaisons sont faites à partir de données de la littérature. Les résultats de Hayashi *et al.* [41] sur le couple de diffusion Ni14Al10Pt/Ni7Al18Pt après 50h à 1150°C sont simulés à l'aide du code « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV ». Dans le programme, les

données relatives au chrome sont mises à zéro. En théorie, neuf coefficients de diffusion intrinsèques sont nécessaires pour calculer les flux de trois espèces dans le référentiel du réseau cristallin. Or, d'après les auteurs[41], les coefficients d'interdiffusion sont déterminés à partir de la méthode de Boltzmann-Matano. Ils considèrent également le nickel comme l'espèce dépendante de l'aluminium et du platine. Ils disposent ainsi de la Matrice V-3 :

$$\begin{pmatrix} \widetilde{D}_{AlAl}^{Ni} & \widetilde{D}_{AlPt}^{Ni} \\ \widetilde{D}_{PtAl}^{Ni} & \widetilde{D}_{PtPt}^{Ni} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Matrice V-3}$$

$\widetilde{D}_{ij}^{k}$ sont les coefficients d'interdiffusion de i relatifs à j (Al et Pt), en présence de k (Ni).

Toutefois, pour valider notre modèle et simuler les profils de concentration du couple de diffusion de Hayashi *et al.* à l'aide du code « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV », nous devons disposer de la matrice des coefficients de diffusion intrinsèques ci-dessous (les lacunes sont ici considérées comme l'espèce dépendante des trois autres) :

$$\begin{pmatrix} D_{NiNi}^{V} & D_{NiAl}^{V} & D_{NiPt}^{V} \\ D_{AlNi}^{V} & D_{AlAl}^{V} & D_{AlPt}^{V} \\ D_{PtNi}^{V} & D_{PtAl}^{V} & D_{PtPt}^{V} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Matrice V-4}$$

Pour déterminer les coefficients $\overline{D}_{ik}$ manquants pour les calculs, la relation $D_{ij}^{k} = \overline{D}_{ij} - \overline{D}_{ik}$ est utilisée. De plus, trois hypothèses majeures sont émises :

- les termes diagonaux de la matrice des coefficients de diffusion intrinsèques D_{ii}^{Ni} (i = Al, Pt) déterminés dans le système ternaire Ni-Al-Pt dans le référentiel du réseau cristallin sont applicables au système quaternaire Ni-Al-Pt-V dans le même référentiel. Cela sous-entend que les coefficients D_{ii}^{Ni} ne sont pas modifiés en présence de lacunes, soit $D_{ii}^{Ni} \approx D_{ii}^{V}$
- le terme D_{NiNi}^{V} est égal au coefficient de diffusion intrinsèque du nickel dans la phase γ-Ni, $\overline{D}_{Ni}^{(\gamma)}$.
- $D_{PtNi}^{V} = D_{NiPt}^{V}$ et $D_{AlNi}^{V} = D_{NiAl}^{V}$

De cette manière, les coefficients non-diagonaux D_{AlNi}^{V}, D_{AlPt}^{V}, D_{PtAl}^{V} et D_{PtNi}^{V} sont déterminés. La matrice de coefficients de diffusion intrinsèques vaut alors en m²/s :

$$\begin{pmatrix} 6{,}50.10^{-14} & -2{,}61.10^{-14} & -4{,}70.10^{-15} \\ -2{,}61.10^{-14} & 2{,}90.10^{-14} & -5{,}08.10^{-14} \\ -4{,}70.10^{-15} & -1{,}03.10^{-14} & 7{,}00.10^{-15} \end{pmatrix} \qquad \textbf{Matrice V-5}$$

Ces valeurs respectent les contraintes thermodynamiques imposées sur les coefficients de diffusion intrinsèques dans les systèmes ternaires (cf. chapitre I) puisque :

$$D_{NiNi}^{V} + D_{AlAl}^{V} + D_{PtPt}^{V} = 1{,}01.10^{-13}\ m^2/s \qquad \textbf{Équation V-4}$$

$$\left(D_{NiNi}^{V} + D_{AlAl}^{V} + D_{PtPt}^{V}\right)^2 = 1{,}02.10^{-26}\ m^4/s^2 \qquad \textbf{Équation V-5}$$

$$D_{NiNi}^{V}.D_{AlAl}^{V} + D_{NiNi}^{V}.D_{PtPt}^{V} + D_{AlAl}^{V}.D_{PtPt}^{V} - D_{NiAl}^{V}.D_{AlNi}^{V} - D_{NiPt}^{V}.D_{PtNi}^{V} - D_{AlPt}^{V}.D_{PtAl}^{V} = 1{,}32.10^{-27}\ m^2/s \qquad \textbf{Équation V-6}$$

Les sommes (Équation V-4 et Équation V-6) sont bien positives et le produit (Équation V-5) est bien quatre fois supérieur à la somme (Équation V-6).

Pour les calculs, et après plusieurs essais, la valeur de la constante cinétique k_l est choisie égale à 1 s^{-1}. La Figure V-15 présente la comparaison entre les résultats obtenus par Hayashi *et al.* avec le modèle COSIM (symboles) et ceux issus du modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » en différences finies (courbes). On constate un bon accord entre les deux modèles. Notre modèle reproduit bien la forme des profils de concentration, en particulier la remontée du nickel du côté riche en aluminium. Le réservoir en lacunes est également positif du côté riche en aluminium (Ni14Al10Pt). On constate un pic maximal à 525 µm, suggérant une grande probabilité de former des pores à cette profondeur-là. Cependant, expérimentalement, aucun pore n'est observé. Cela sous-entend que soit :

- la sursaturation en lacunes n'est pas suffisante pour générer la germination de pores,
- la constante k_l correspond à l'activité des dislocations,
- la constante k_l est surévaluée.

Dans ce dernier cas, les lacunes surnuméraires ont pu diffuser vers la surface ou vers la zone des « puits » locaux pour y être annihilées.

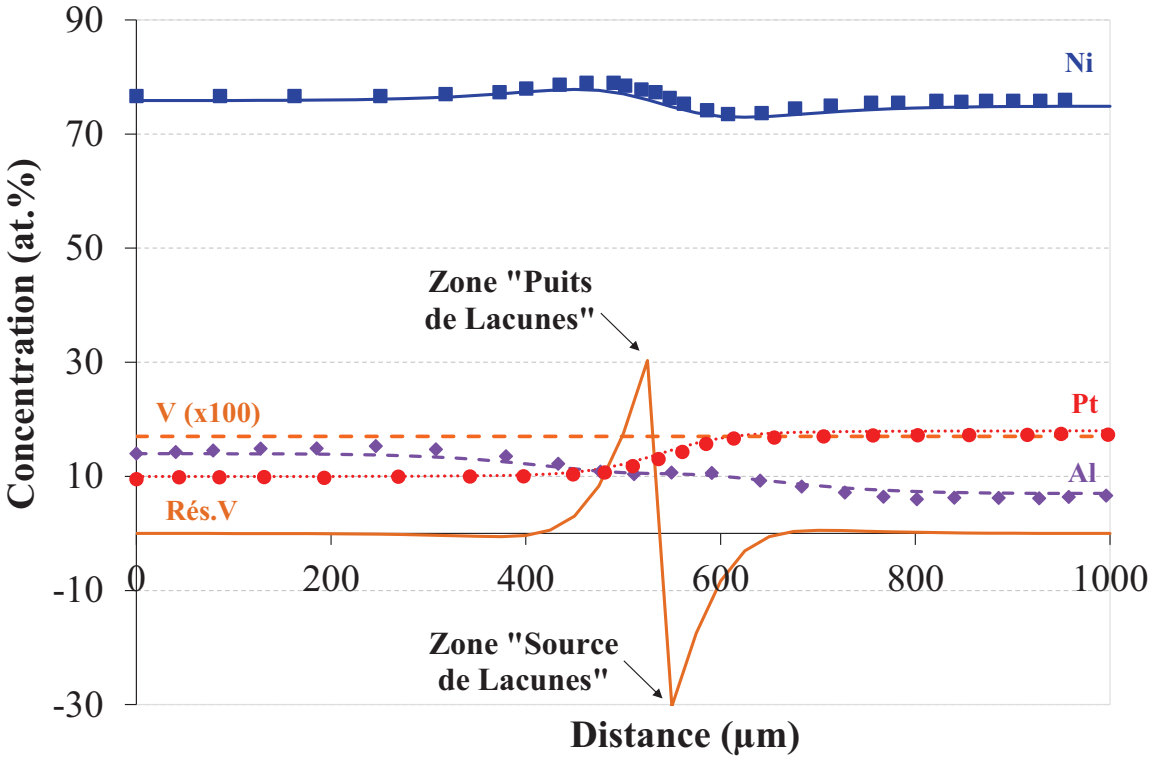


Figure V-15 : Validation du code « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » à partir des données de Hayashi et al. [41] pour le couple de diffusion Ni-14Al-10Pt/Ni-7Al-18Pt après 50h à 1150°C

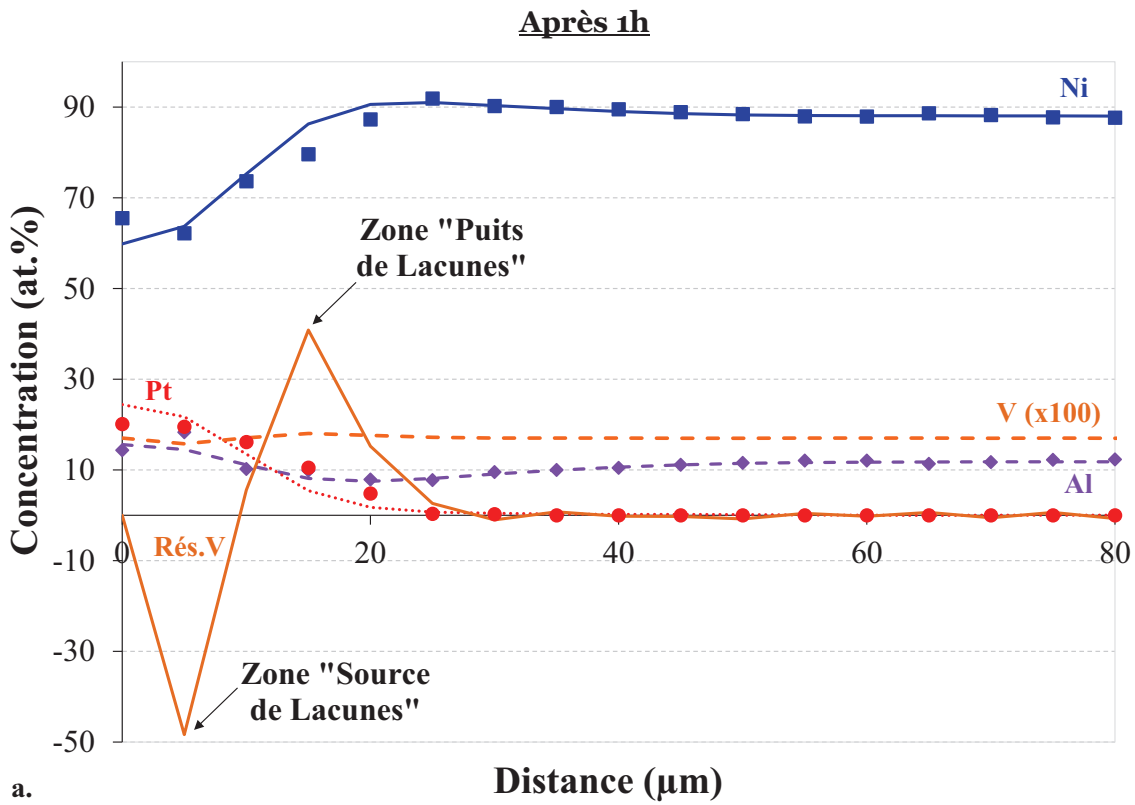
D.3. Simulations numériques

Le modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV est utilisé pour prévoir la formation des pores dans les systèmes Ni13Al/Pt et Ni11Al10Cr/Pt. La concentration en lacunes est maintenue dans les deux cas à $1{,}7.10^{-3}$, d'après [57]. La constante cinétique k_l est choisie égale à 1 s^{-1}, après avoir testé plusieurs valeurs. De la même manière que précédemment, pour simplifier les calculs,

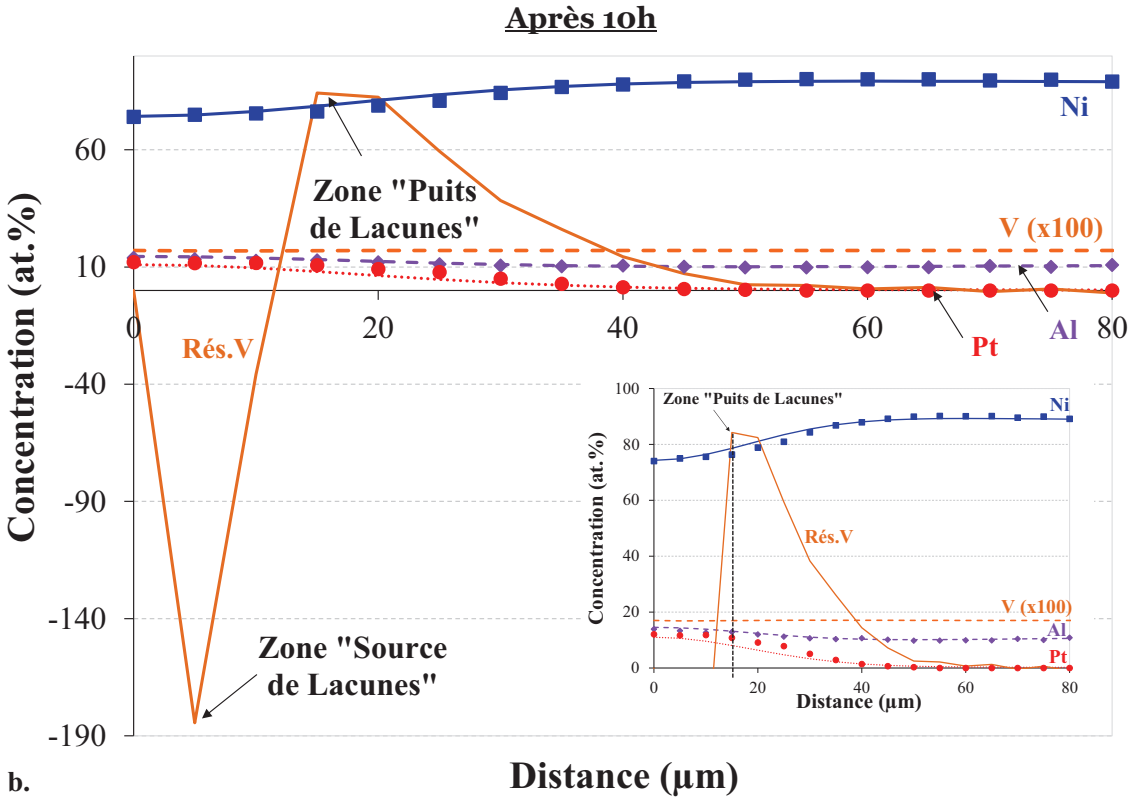
nous avons fait l'hypothèse que les coefficients de diffusion ne dépendent pas de la composition et de la concentration en lacunes. Les changements de phase ne sont pas non plus simulés.

D.3.1. Dans le système ternaire Ni-Al-Pt

Pour les calculs dans le système ternaire Ni-Al-Pt, toutes les données relatives au chrome sont mises à zéro. Les profils de concentration de nickel, aluminium et platine après 15 min sont choisis comme conditions initiales. La Figure V-16 compare les profils expérimentaux et calculés du système Ni13Al/Pt électrolytique après 1h et 10h à 1100°C sous vide primaire. Les coefficients de diffusion utilisés pour ces calculs sont reportés dans le Tableau V-5.



a.



b.

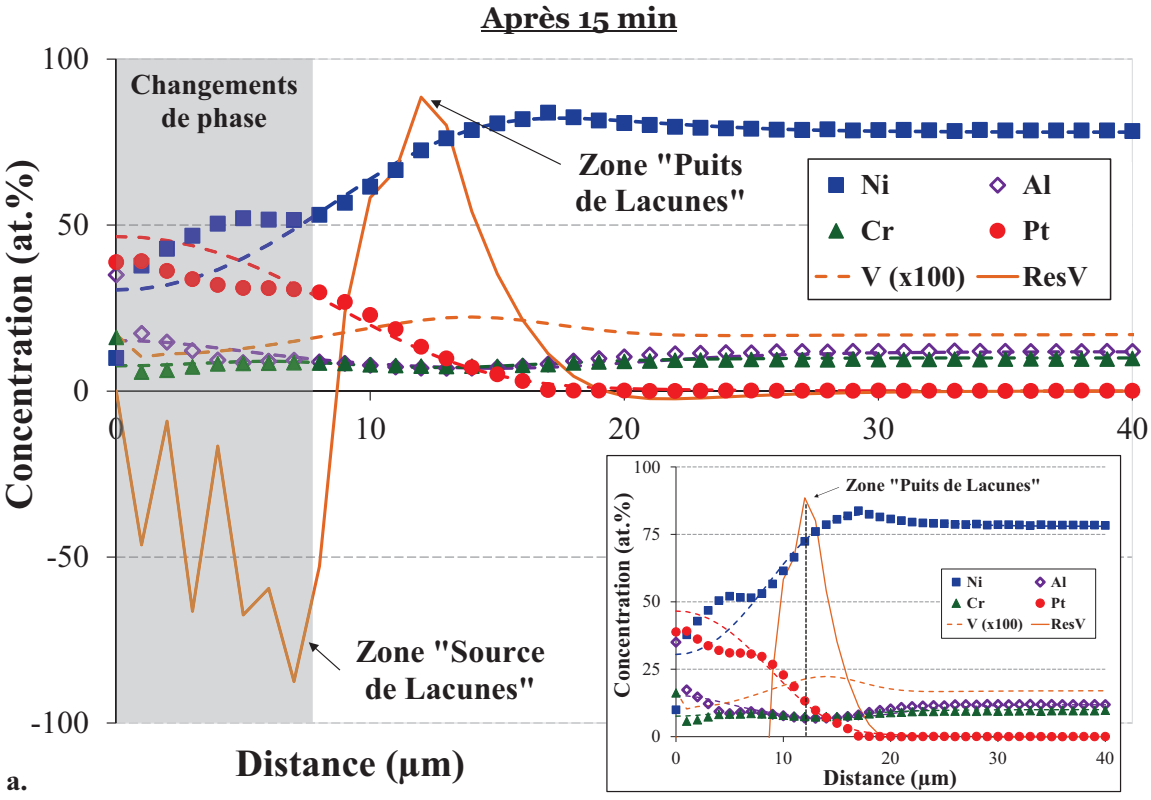
Figure V-16 : Prévision de la formation des pores dans le système Ni13Al/Pt électrolytique après a. 1h et b. 10h à 1100°C sous vide primaire. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes correspondent aux profils simulés.

Tableau V-3 : Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques D_{ij}^{V} (m²/s) utilisée pour la modélisation de la prédiction de la formation des pores dans le système Ni13Al/Pt électrolytique présentée en Figure V-16

i \ j	Ni	Al	Cr	Pt
Ni	$3{,}5.10^{-14}$	$-2{,}6.10^{-14}$	0	$-1{,}7.10^{-15}$
Al	$-2{,}6.10^{-14}$	$2{,}9.10^{-14}$	0	$-5{,}1.10^{-14}$
Cr	0	0	0	0
Pt	$-1{,}7.10^{-15}$	$-1{,}0.10^{-14}$	0	$7{,}0.10^{-15}$

D.3.2. Dans le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt

Pour les calculs dans le système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt, les profils de concentration de nickel, aluminium, chrome et platine après 1 min à 1100°C sont choisis comme conditions initiales. La Figure V-17 compare les profils expérimentaux et calculés du système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15 min et 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon. Les coefficients de diffusion utilisés pour ces calculs sont reportés dans le Tableau V-4, il s'agit de ceux déterminés par essai/erreur.



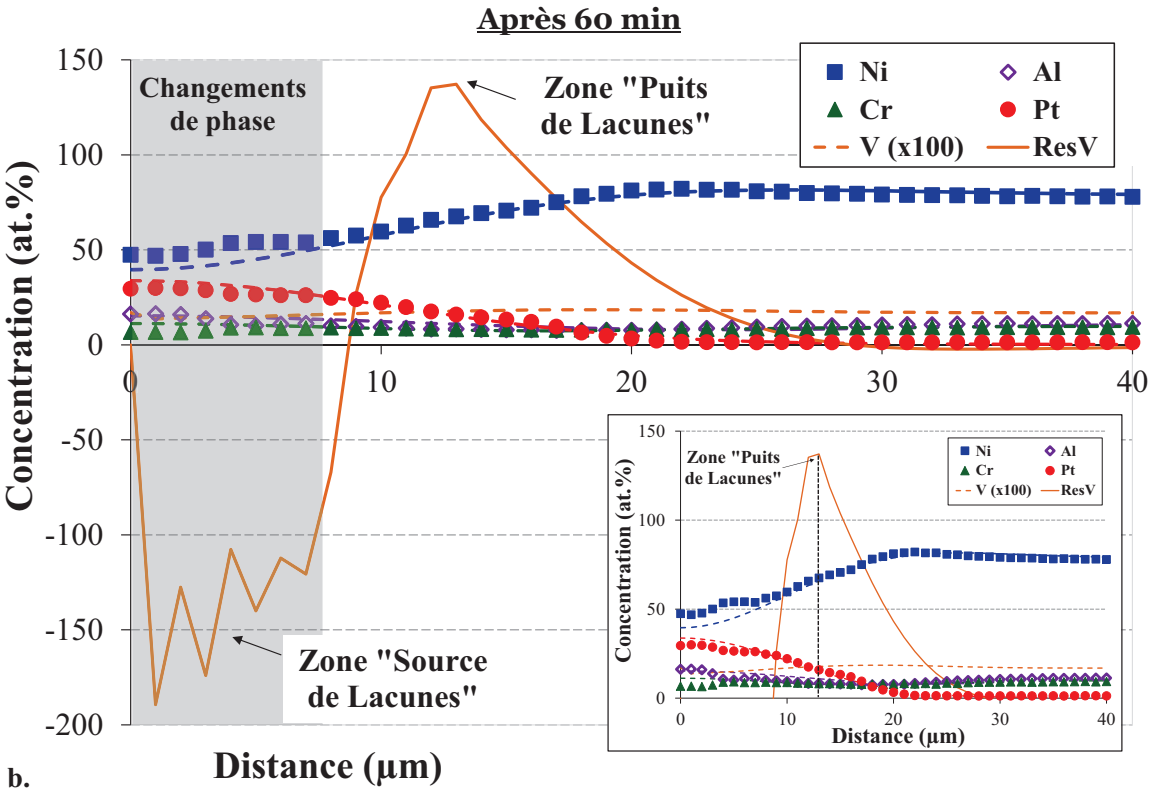


Figure V-17 : Prévision de la formation des pores dans le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après a. 15min et b.60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes aux profils simulés.

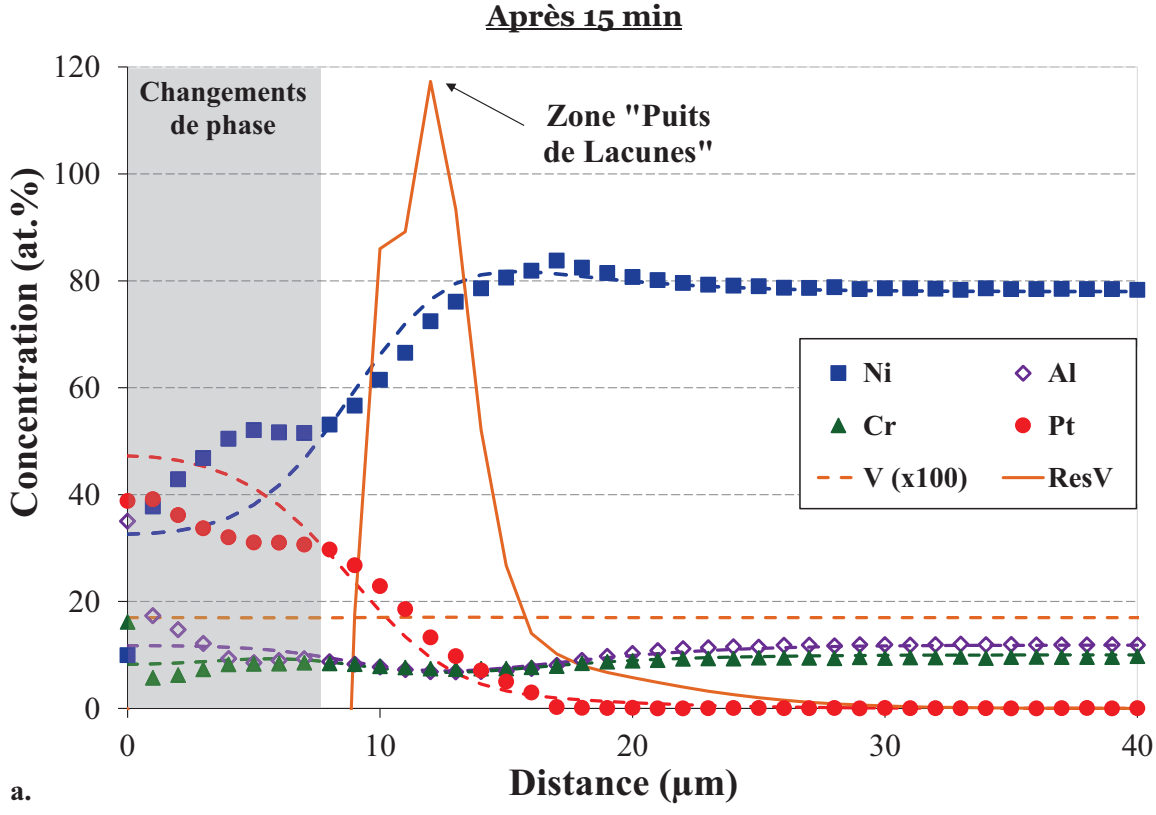
Tableau V-4 : Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques D_{ij}^{V} (m²/s) utilisée pour la modélisation de la prévision de la formation des pores dans le système Ni11Al10Cr/Pt présentée en Figure V-17

i \ j	Ni	Al	Cr	Pt
Ni	$6{,}5.10^{-14}$	$-2{,}6.10^{-14}$	0	$-4{,}7.10^{-15}$
Al	$-2{,}6.10^{-14}$	$1{,}2.10^{-14}$	$7{,}5.10^{-15}$	$-3{,}6.10^{-14}$
Cr	0	$5{,}0.10^{-15}$	$1{,}2.10^{-14}$	$-5{,}0.10^{-15}$
Pt	$-4{,}7.10^{-15}$	$-1{,}0.10^{-14}$	$-5{,}0.10^{-15}$	$7{,}0.10^{-15}$

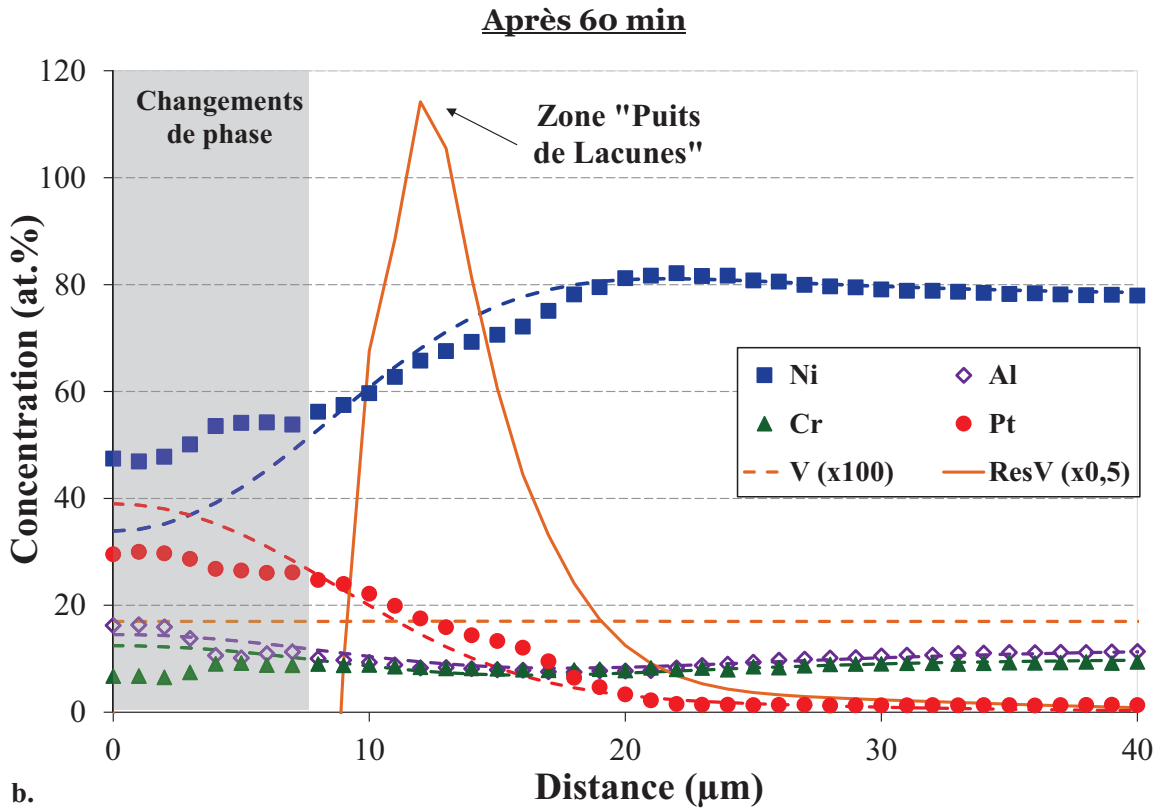
Dans un second temps, les coefficients déterminés par la méthode CALPHAD (Tableau V-5) sont utilisés dans le code « Ni-Al-Cr-Pt-V + ResV » afin de vérifier si les changements de coefficients de diffusion influent sur la position du réservoir en lacunes. La constante cinétique k_l est dans ce cas fixée à 100 s^{-1}. La Figure V-18 présente les résultats des simulations pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après 15 et 60 min à 1100°C.

Tableau V-5 : Matrice des coefficients de diffusion intrinsèques (m²/s) calculés d'après la base de données Calphad appliquée au modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V+ResV » à 1100°C

i \ j	Ni	Al	Cr	Pt
Ni	$8{,}50.10^{-14}$	$1{,}79.10^{-13}$	$-2{,}99.10^{-14}$	$-4{,}59.10^{-15}$
Al	$-2{,}64.10^{-15}$	$2{,}90.10^{-14}$	$-1{,}32.10^{-15}$	$-1{,}05.10^{-14}$
Cr	$-2{,}31.10^{-15}$	$5{,}69.10^{-15}$	$1{,}20.10^{-14}$	$-8{,}0.10^{-15}$
Pt	$-1{,}93.10^{-15}$	$-1{,}52.10^{-14}$	$-5{,}31.10^{-15}$	$7{,}00.10^{-15}$



a.



b.

Figure V-18 : Prévision des profils de concentration et de la formation des pores dans le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique après a. 15min et b. 60 min à 1100°C sous vide partiel d'argon à partir du modèle « Ni-Al-Cr-Pt-V + ResV » et des données issues de la méthode CALPHAD. Les symboles correspondent aux points expérimentaux, les lignes correspondent aux profils simulés.

D.3.3. Synthèse

Pour les deux systèmes étudiés, quelle que soit la durée d'interdiffusion, les simulations indiquent toujours une sursaturation en lacunes dans la zone d'interdiffusion du côté de l'alliage (réservoir > 0) et une sous-saturation en lacunes dans la zone superficielle du revêtement (réservoir < 0). Le réservoir en lacunes est positif sur une zone d'épaisseur croissante avec le temps. Les maximums de la sursaturation en lacunes sont atteints pour une profondeur précise. Après 15 min à 1100°C, le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique présente expérimentalement des pores à une profondeur de 12 µm. Cette même profondeur est retrouvée par le calcul comme étant la position maximale du pic de concentration des lacunes. Malgré un meilleur ajustement des profils de concentration avec les coefficients de diffusion calculés à partir de données thermodynamiques extraits d'une base au format CALPHAD (cf. chapitre IV,B.4.2), la position du maximum du réservoir en lacunes n'est pas modifiée. La forme du profil du réservoir en lacunes est en effet similaire à celle déjà observée sur la Figure V-17. Les lacunes s'accumulent de préférence dans la zone d'interdiffusion du côté du substrat, en particulier à la même profondeur que les zones appauvries en aluminium et chrome.

De plus, les simulations montrent que la position du pic d'annihilation des lacunes se déplace légèrement au cours du temps. On passe d'un pic du réservoir de lacunes positionné à 12 et 13

µm après 15 et 60 min à 1100°C respectivement pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique, bien qu'expérimentalement les pores soient situés à 12 et 20 µm de profondeur après la même durée. Ce déplacement est accentué lorsque la valeur de k_l augmente. Pour k_l égal à 100 s^{-1}, le maximum du pic de lacunes est observé à une profondeur de 20 µm. Cette valeur est plus en accord avec les résultats expérimentaux. Les simulations vont donc dans le sens de l'analyse statistique qui montre que les pores se déplacent avec la diffusion du platine.

Expérimentalement, l'analyse statistique a montré que les pores se forment en plus grande quantité dans le système quaternaire. Cette tendance est retrouvée à partir des simulations. Le pic du réservoir en lacunes atteint une valeur proche de 90% après 15 min à 1100°C pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique contre seulement 40% après 1h pour le système Ni13Al/Pt électrolytique. De plus, conformément à ce qui a été observé expérimentalement, les simulations mettent en évidence que la position de la sursaturation en lacunes est directement liée à la zone de déplétion en aluminium. Autrement dit, le pic positif du réservoir en lacunes est toujours positionné au niveau du creux en aluminium, ce dernier étant dû à l'effet thermodynamique du platine qui attire l'aluminium vers la surface. Cela confirme ce qui a été supposé des résultats expérimentaux : plus le creux en aluminium est profond, plus les lacunes vont s'accumuler à cette position et former très probablement des pores.

Suite à l'analyse statistique pour le système Ni11Al10Cr/Pt électrolytique, une proportion surfacique de 0,25 pores/μm^2 d'échantillon est obtenue après 1min à 1100°C. Il faudrait maintenant pouvoir évaluer la proportion volumique de pores dans les échantillons pour la comparer aux simulations et ajuster k_l à partir de ces fractions volumiques de pores.

E. Pour aller plus loin : perspectives de modélisation

Les modèles utilisés pour simuler l'interdiffusion dans le système monophasé γ-Ni et prévoir la formation des pores et leur localisation fournissent des résultats intéressants et cohérents avec les résultats expérimentaux. Toutefois, des améliorations peuvent être apportées.

Afin de mieux simuler la forme des profils, il serait intéressant de prendre en compte la dépendance des coefficients de diffusion avec la composition. En effet, les données issues de la base de données au format Calphad (Figure IV-23) montrent une forte influence des concentrations sur les coefficients de diffusion du nickel et de l'aluminium dans la phase γ-Ni. De plus, le code employé permet d'utiliser des coefficients de diffusion qui sont des fonctions de la concentration en chaque maille.

Le code permet également de combiner l'oxydation et l'interdiffusion. Afin d'être plus représentatif des conditions en service, la formation d'une couche d'alumine-α en surface du revêtement doit être considérée. Connaissant sa cinétique de croissance à la température d'utilisation, il est possible de modifier le flux sortant à la surface du système. C'est nécessaire pour simuler les oxydations de longues durées puisque l'on a vu que les pertes de masse correspondaient à une quantité importante d'aluminium. Le déplacement de l'interface métal/oxyde est également codé.

L'ajout des lacunes au modèle vient compliquer la modélisation. En présence de lacunes, les coefficients de diffusion peuvent être modifiés. Pour un mécanisme lacunaire, on peut considérer que les coefficients de diffusion sont proportionnels à la concentration en lacunes. On peut ainsi écrire que :

$$D_{effectif} = D_{ij} \frac{x_V}{x_{V_{eq}}} \qquad \textbf{Équation V-7}$$

Cela implique que l'interdiffusion va être fortement accélérée dans les zones de sursaturation en lacunes et « figée » dans les zones appauvries en lacunes.

Comme nous l'avons dit dans la partie D.1.2, le calcul du « réservoir en lacunes » ne différencie pas la formation des pores et la montée de dislocations, et les changements de volume sont négligés. Il est possible de différencier facilement les deux mécanismes en utilisant deux constantes cinétiques différentes k_{l_1} et k_{l_2} :

$$\dot{x_V} = -div\, J_v - k_{l_1}.\left(x_V - x_{V(eq)}\right) - k_{l_2}.\left(x_V - x_{V(eq)}\right) \qquad \textbf{Équation V-8}$$

Où k_{l_1} et k_{l_2} sont respectivement les constantes cinétiques caractérisant la formation des pores et la montée de dislocations.

De plus, au vu des premiers résultats obtenus à l'aide de la méthode Calphad, cette approche mérite d'être approfondie. Il n'est en effet pas envisageable d'ajuster tous les coefficients D_{ij} par essai/erreur. La plus grosse approximation de nos simulations consiste à négliger l'effet des transformations de phase sur l'interdiffusion. En particulier, nous devons pouvoir prédire l'apparition de la phase α dans le revêtement, mais pas l'évolution du revêtement en présence de la phase α, et pas non plus sa disparition. Il faudrait pour cela créer un modèle bi-couche α/γ+γ', et la base Calphad serait utile pour déterminer les concentrations d'équilibre aux interfaces. Cependant, les données de diffusion dans la phase α manquent. Enfin, prendre un modèle avec les termes non-diagonaux de la matrice de mobilité améliorerait également le modèle.

F. Synthèse

Pour comprendre l'origine des pores présents à l'interface revêtement/substrat dans les systèmes revêtus γ-γ' riches en platine et dans les systèmes modèles étudiés en interdiffusion, une revue bibliographique de la porosité dans les systèmes barrière thermique est réalisée. Elle permet d'éliminer certains facteurs, jugeant qu'ils ne sont pas responsables de la formation des pores. On citera le type d'essais expérimentaux réalisés, l'aluminisation en phase vapeur et la présence d'une barrière thermique. Par contre, la présence de platine quel que soit son procédé de dépôt semble être responsable de la formation des pores. La durée et la température du traitement thermique de diffusion du platine semblent influer sur la morphologie, la taille, la quantité et la coalescence des cavités.

Les résultats expérimentaux (chapitre IV) ont montré que le procédé de dépôt électrolytique de platine n'est pas responsable de la formation des pores, mais que celle-ci est due à la

diffusion et très probablement à un effet Kirkendall. L'analyse statistique réalisée sur les systèmes barrière thermique avec une sous-couche γ-γ' riche en platine de composition 5/2, 5/5, 7/2 et 7/5 confirment cette idée. Les pores se déplacent dans le temps au rythme de la diffusion du platine. La quantité de platine et d'aluminium ajoutés lors de l'élaboration n'influent pas sur la position des cavités. La diminution de la densité de pores et l'augmentation de leur rayon moyen au cours du temps confirment également leur coalescence.

Les observations microscopiques des pores, par tomographie X au synchrotron et microscopie électronique à balayage disposant d'un FIB, prouvent bien que les pores suivent la diffusion du platine. L'analyse par tomographie X souligne que les pores ont une morphologie relativement sphérique et ne sont pas interconnectés. Les observations MEB-FIB montrent que la surface des pores n'est pas oxydée mais facettée. Ceci est cohérent avec une croissance par coalescence de lacunes. De plus, un fin liseré riche en titane et azote est décelé autour d'un pore. Il serait maintenant intéressant de vérifier si les nitrures de titane constituent des sites préférentiels de germination des pores ou si ces éléments ségrégent à la surface libre des pores *a posteriori*.

L'origine des pores étant probablement due à la diffusion et plus particulièrement à un effet Kirkendall, le modèle « Ni-Al-Cr-Pt » a été modifié afin d'y ajouter les lacunes et prendre en compte leur création et annihilation pour prévoir la localisation des pores. Pour cela, à chaque pas de temps, pour chaque maille, la quantité de lacunes créées ou annihilées est ajoutée ou retirée à un « réservoir » affecté à chaque maille. Une constante cinétique k_l est introduite pour caractériser l'efficacité des puits ou des sources de lacunes. Pour les deux systèmes étudiés (Ni13Al/Pt et Ni11Al10Cr/Pt), quelle que soit la durée d'interdiffusion, les simulations indiquent toujours une sursaturation en lacunes dans la zone d'interdiffusion du côté de l'alliage et une sous-saturation en lacunes dans la zone superficielle du revêtement. Cette position est cohérente avec les résultats expérimentaux. De plus, l'analyse statistique a montré que les pores se forment en plus grande quantité dans le système quaternaire. Pour une même valeur de constante cinétique k_l (1 s^{-1}), cette tendance est retrouvée à partir des simulations.

Le modèle utilisé pour simuler l'interdiffusion dans le système monophasé γ-Ni et prévoir la formation des pores et leur localisation fournissent des résultats intéressants et cohérents avec les résultats expérimentaux. Toutefois, des améliorations peuvent être apportées. En particulier, il faudrait traiter la dépendance des coefficients de diffusion avec la composition et prendre en compte les changements de phase dans le revêtement.

Références du chapitre V

[1] Texier, D., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2013).

[2] Le Graverend, J.-B., J. Cormier, S. Kruch, F. Gallerneau, and J. Mendez, Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, Vol.**43A**, (2012), p.3988-3997.

[3] Link, T., S. Zabler, A. Epishin, A. Haibel, M. Bansal, and X. Thibault, Materials Science and Engineering: A, Vol.**425**, (2006), p.47-54.

[4] Boidot, M., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).

[5] Selezneff, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).

[6] Myoung, S.-W., S.-H. Park, P.-H. Lee, Y.-G. Jung, D. Joo, K.-H. Lee, and U. Paik, Progress in Organic Coatings, Vol.**61**, (2008), p.316-320.

[7] Vande Put Rouaix, A., (2009).

[8] Kuenzly, J.D. and D.L. Douglass, Oxidation of Metals, Vol.**8**, (1974), p.139.

[9] Liu, Z. and W. Gao, Intermetallics, Vol.**8**, (2000), p.1385-1391.

[10] Smialek, J.L., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.**9A**, (1978), p.309-319.

[11] Brumm, M.W. and H.J. Grabke, Corrosion Science, Vol.**34**, (1993), p.547.

[12] Grabke, H.J., Intermetallics, Vol.**7**, (1999), p.1153-1158.

[13] Poquillon, D., D. Oquab, B. Viguier, F. Senocq, and D. Monceau, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, Vol.**381**, (2004), p.237-248.

[14] Svensson, H., M. Christensen, P. Knutsson, G. Wahnström, and K. Stiller, Corrosion Science, Vol.**51**, (2009), p.539-546.

[15] Oquab, D. and D. Monceau, Scripta Met., Vol.**44**, (2001), p.2741-2746.

[16] Rivoaland, L., V. Maurice, P. Josso, M.-P. Bacos, and P. Marcus, Oxidation of Metals, Vol.**60**, (2003), p.137-157.

[17] Cadoret, Y., M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, and S. Zanna, *Effect of Pt additions on the sulfur segregation, void formation and oxide scale growth of cast nickel aluminides*, in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings*, (2004), Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, p.247-254.

[18] Grabke, H.J., G. Kurbatov, and H.J. Schmutzler, Oxidation of Metals, Vol.**43**, (1995), p.97-114.

[19] Molins, R. and P.Y. Hou, Surface and Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3841-3845.

[20] Molins, R., I. Rouzou, and P. Hou, Oxidation of Metals, Vol.**65**, (2006), p.263-283.

[21] Felten, E.J. and F.S. Pettit, Oxidation of Metals, Vol.**10**, (1976), p.189-223.

[22] Felten, E.J., Oxidation of Metals, Vol.**10**, (1976), p.23-28.

[23] Fountain, J.G., F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C. Wood, Oxidation of Metals, Vol.**10**, (1976), p.341–345.

[24] Haynes, J.A., B.A. Pint, K.L. More, Y. Zhang, and I.G. Wright, Oxidation of Metals, Vol.**58**, (2002), p.513-544.

[25] Haynes, J.A., Scripta Materialia, Vol.**44**, (2001), p.1147-1152.

[26] Angenete, J., K. Stiller, and E. Bakchinova, Surface and Coatings Technology, Vol.**176**, (2004), p.272-283.

[27] Vialas, N. and D. Monceau, Oxidation of Metals, Vol.**68**, (2007), p.223-242.

[28] Tolpygo, V.K. and D.R. Clarke, Acta Materialia, Vol.**48**, (2000), p.3283-3293.

[29] Wu, R.T., X. Wang, and A. Atkinson, Acta Materialia, Vol.**58**, (2010), p.5578-5585.

[30] Susan, D.F. and A.R. Marder, Acta Materialia, Vol.**49**, (2001), p.1153-1163.

[31] Vialas, N. and D. Monceau, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3846-3851.

[32] Pint, B.A., S.A. Speakman, C.J. Rawn, and Y. Zhang, Jom, Vol.**58**, (2006), p.47-52.

[33] Stacy, J.P., Y. Zhang, B.A. Pint, J.A. Haynes, B.T. Hazel, and B.A. Nagaraj, Surface & Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.632-636.

[34] Hamadi, S., **Thèse**, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2009).

[35] Zhang, Y., B.A. Pint, J.A. Haynes, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**200**, (2005), p.1259-1263.
[36] Zhang, Y., D.A. Ballard, J.P. Stacy, B.A. Pint, and J.A. Haynes, Surface & Coatings Technology, Vol.**201**, (2006), p.3857-3861.
[37] Haynes, J.A., B.A. Pint, Y. Zhang, and I.G. Wright, Surface & Coatings Technology, Vol.**202**, (2007), p.730.
[38] Zhang, Y., J.P. Stacy, B.A. Pint, J.A. Haynes, B.T. Hazel, and B.A. Nagaraj, Surface and Coatings Technology, Vol.**203**, (2008), p.417-421.
[39] Haynes, J.A., B.A. Pint, Y. Zhang, and I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.816-819.
[40] Hayashi, S., S.I. Ford, D.J. Young, D.J. Sordelet, M.F. Besser, and B. Gleeson, Acta Materialia, Vol.**53**, (2005), p.3319-3328.
[41] Hayashi, S., D.J. Sordelet, L.R. Walker, and B. Gleeson, Materials Transactions, Vol.**49**, (2008), p.1550-1557.
[42] Suzuki, A., Y.N. Wu, A. Yamaguchi, H. Murakami, and C.M.F. Rae, Oxidation of Metals, Vol.**68**, (2007), p.53-64.
[43] Galetz, M.C., X. Montero, and H. Murakami, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, Vol.**63**, (2012), p.921-928.
[44] Selezneff, S., M. Boidot, J. Hugot, D. Oquab, C. Estournès, and D. Monceau, Surface and Coatings Technology, Vol.**206**, (2011), p.1558-1565.
[45] Boidot, M., S. Selezneff, D. Monceau, D. Oquab, and C. Estournès, Surface and Coatings Technology, Vol.**205**, (2010), p.1245-1249.
[46] Monceau, D., D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault, and Y. Cadoret, Surface and Coatings Technology, Vol.**204**, (2009), p.771-778.
[47] Czech, N., F. Schmitz, and W. Stamm, Surface and Coatings Technology, Vol.**76-77**, (1995), p.28-33.
[48] Anton, R., J. Birkner, N.Czech, and W. Stamm, Materials Science Forum, Vol.**369-372**, (2001), p.719-726.
[49] Yamaguchi, A., H. Murakami, S. Kuroda, and H. Imai, Materials Transactions, Vol.**48**, (2007), p.2422-2426.
[50] W. Beele, N. Czech, W. J. Quadakkers, and W. Stamm, Surface & Coatings Technology, Vol.**94-95**, (1997), p.41-45.
[51] Maurel, V., L. Helfen, R. Soulignac, T.F. Morgeneyer, A. Koster, and L. Rémy, Oxidation of Metals, Vol.**79**, (2013), p.313-323.
[52] Zhao, Y., A. Shinmi, X. Zhao, P.J. Withers, S. Van Boxel, N. Markocsan, P. Nylen, and P. Xiao, Surface & Coatings Technology, Vol.**206**, (2012), p.4922-4929.
[53] Zhao, Y., **Thèse**, University of Manchester, (2013).
[54] Kasai, K., H. Murakami, S. Kuroda, and H. Imai, Materials Transactions, Vol.**52**, (2011), p.1768.
[55] Kasai, K., H. Murakami, and K. Noda, Materials Transactions, Vol.**54**, (2013), p.2252-2257.
[56] Oquab, D., N. Xu, D. Monceau, and D.J. Young, Corrosion Science, Vol.**52**, (2010), p.255–262.
[57] Kraftmakher, Y., Physics Reports, Vol.**299**, (1998), p.79-188.
[58] Pérusin, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
[59] Philibert, J., *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*, ed. M.d. physique. 1990, Paris: Les éditions de Physique. 472.

Conclusions et perspectives

L'objectif de ce travail était de comprendre la formation des revêtements γ-γ' riches en platine et d'évaluer leurs performances en oxydation cyclique, pour une application dans les systèmes barrière thermique. Pour cela, l'interdiffusion et le comportement en oxydation cyclique d'un superalliage revêtu ont été étudiés puis modélisés. La tenue en oxydation cyclique de systèmes barrière thermique correspondants a également été évaluée.

La première étape fut d'élaborer, à partir de moyens industriels conventionnels, deux compositions chimiques de revêtements γ-γ' riches en platine, l'une enrichie en aluminium, l'autre en platine, ayant fait preuve d'une bonne résistance à l'oxydation [1]. La gamme d'élaboration adoptée est identique à celle des aluminiures de nickel modifiés platine β-(Ni,Pt)Al. Seules les conditions de l'aluminisation en phase vapeur ont dû être ajustées pour introduire moins d'aluminium. Néanmoins, les revêtements γ-γ' sont généralement obtenus par simple diffusion de platine. Afin de mieux comprendre l'effet du platine et de l'ajout d'aluminium, diverses compositions de sous-couches ont été élaborées : γ-γ' Pt seul, γ-γ' Pt+Al avec différentes teneurs en aluminium et platine et β-(Ni,Pt)Al pour comparaison avec ce système de référence.

Les cinétiques d'oxydation cyclique ont été déterminées par cyclage thermique de plusieurs milliers de cycles de 1h à 1100°C sur de l'AM1 revêtu mais sans barrière thermique. Tous les systèmes présentent de l'écaillage. Ce phénomène survient relativement tôt pour les systèmes revêtus γ-γ' riches en platine. Cependant le modèle p-k_p a permis de quantifier cet écaillage à seulement 0,1 % de la couche d'oxyde formée à chaque cycle, jusqu'à plus de 5000 cycles de 1h à 1100°C. Les revêtements γ-γ' riches en platine sur l'AM1 monocristallin dopé en hafnium se sont révélés meilleurs que les revêtements β-(Ni,Pt)Al sur le même superalliage. Un gain de durée de vie de 65% a en effet été quantifié, malgré une concentration initiale en aluminium plus faible. Cet écart peut s'expliquer par les différences de comportement entre les deux revêtements. Alors qu'une teneur en aluminium devenue insuffisante pour continuer à former de l'alumine est responsable de la fin de vie des revêtements γ-γ' riches en platine, la fin de vie des revêtements β-(Ni,Pt)Al est provoquée par un phénomène dû à l'oxydation, à la transformation martensitique et au fluage de la sous-couche : le rumpling. Une meilleure résistance au cyclage thermique a aussi été observée pour les revêtements γ-γ' Pt+Al comparativement aux revêtements γ-γ' Pt seul, jusqu'à 6000 cycles de 1h à 1100°C. Cela démontre l'importance de l'ajout d'aluminium lors de l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine sur la tenue à l'oxydation cyclique, bien que la quantité d'aluminium consommée par oxydation soit nettement supérieure à la quantité d'aluminium ajoutée dans le revêtement. Les performances inférieures des revêtements « γ-γ' Pt seul » sont attribuées à un effet amplificateur du platine sur l'effet négatif du titane et du tantale sur la résistance à l'oxydation. Du fait du platine, la remontée en surface de ces deux éléments jusqu'à des concentrations supérieures à celles du superalliage conduit à la formation d'un oxyde de type rutile, $TiTaO_4$, en surface de l'alumine-α. Par sa croissance, ce dernier peut générer des contraintes et provoquer la fissuration de la couche d'oxyde et son écaillage. Mais, il n'est pas seul responsable de la fin de vie des systèmes revêtus γ-γ' riches en platine. Une dernière différence constatée entre les revêtements β et γ-γ' riches en platine est la présence de pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat pour les revêtements biphasés. Aucune corrélation n'a cependant été faite entre ces pores et la fin de vie en oxydation. Mais on peut bien sûr

faire l'hypothèse que ces pores alignés sous le revêtement sont néfastes vis-à-vis de la tenue mécanique du système.

Les essais de tenue à l'oxydation cyclique des systèmes barrière thermique ont également mis en évidence la supériorité des systèmes comprenant une sous-couche γ-γ' riche en platine par rapport aux systèmes de référence composés d'une sous-couche β-(Ni,Pt)Al. A l'exception de deux systèmes, les revêtements γ-γ' riches en platine ont tous montré des durées de vie supérieures à 1000 cycles de 1h à 1100°C, ce qui est très bon pour un superalliage de première ou même deuxième génération d'après les données de la littérature. Pour les systèmes revêtus γ-γ' Pt+Al, la rupture a toujours lieu à l'interface TGO/sous-couche, point faible de ces systèmes. Comprendre et améliorer l'adhérence de la couche d'alumine sur une phase γ contenant environ 6 at.% d'aluminium mais également beaucoup d'éléments d'alliage (Cr, Ti, Ta ...) s'avère par conséquent primordial. Une réduction d'épaisseur de 2 µm de platine a également conduit à des performances équivalentes voire supérieures à celles des systèmes de référence. Contrairement aux systèmes sans barrière thermique, l'ajout d'aluminium dès l'élaboration ne semble pas bénéfique pour la tenue en oxydation des systèmes barrière thermique comprenant une sous-couche γ-γ' riche en platine. En effet, les revêtements « γ-γ' Pt seul » se sont révélés être les plus résistants à l'écaillage, avec des durées de vie supérieures à 1600 cycles de 1h à 1100°C. Une caractérisation de ces systèmes doit donc être entreprise afin de comprendre cette différence de comportement entre les systèmes avec et sans barrière thermique.

En vue d'une future application industrielle, il était également nécessaire de mieux comprendre la formation des revêtements γ-γ' riches en platine. En diminuant l'activité de l'aluminium, le platine accélère sa remontée vers la surface et lui permet d'atteindre une concentration supérieure à celle contenue dans l'alliage. Cela conduit à des transformations de phases, et plus particulièrement à la formation de la phase α-NiPtAl. Les essais réalisés sur les substrats modèles revêtus d'un dépôt de 5 µm de platine soulignent l'intensité du transport de l'aluminium vers la surface. La phase α s'est formée sous la surface avec une concentration de 23 at.% d'aluminium, uniquement à partir de deux phases γ, γ-Pt et γ-Ni avec 13 at.% d'aluminium. Pour la première fois, sa formation rapide a été révélée par diffraction des rayons X in-situ. Cependant, sa transformation en γ'-Ni_3Al riche en platine se produit également très vite, après seulement 45min à 1h à 1100°C, justifiant la difficulté d'observer cette phase. Les chemins de diffusion et les séquences de transformations de phases locales ont également été déterminés à 1100°C pour les systèmes ternaires Ni-Al-Pt et quaternaires Ni-Al-Cr-Pt. L'étude du système quaternaire Ni-Al-Cr-Pt est intéressante puisque le chrome est le troisième élément majoritaire des superalliages à base de nickel. Une teneur en chrome supérieure à celle du superalliage est mesurée en surface des sous-couches après plusieurs milliers de cycles à 1100°C. Les essais d'oxydation cyclique ont révélé que le chrome diffuse vers la surface pour atteindre une concentration supérieure à celle du superalliage. Ce résultat, observé uniquement pour les revêtements γ-γ' riches en platine, met une nouvelle fois en avant une différence de comportement entre les revêtements γ-γ' riches en platine et les revêtements β-(Ni,Pt)Al. En présence de pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat, la concentration en chrome dans la zone externe du revêtement est plus élevée. Cette observation inattendue suppose que le chrome ne se comporte pas comme le nickel. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le platine favorise la remontée du chrome vers les zones les plus riches en platine. La modélisation de l'interdiffusion dans les systèmes Ni11Al10Cr/Pt confirme cette hypothèse en mettant en évidence la valeur négative du

coefficient de diffusion D_{CrPt}^{Ni}, suggérant une diminution de l'activité du chrome par le platine. Le chrome ne modifie cependant pas la séquence de transformations de phases locales au cours du temps, même s'il modifie le chemin de diffusion et permet la traversée du domaine triphasé α/γ'/γ. Il modifie les cinétiques de diffusion, mais cela n'a pas de conséquence visible sur les épaisseurs de zone d'interdiffusion. D'après les profils de concentration, le chrome ségrége préférentiellement dans γ par rapport à α avec un coefficient de partage γ/α d'environ 1,4. Il serait maintenant intéressant de connaitre les coefficients de partage entre γ' et α.

Depuis de nombreuses années, l'équipe du NIMS propose de remplacer le platine par de l'iridium, malgré les comportements différents de ces deux éléments [2]. Les séquences de transformations de phases locales ne sont pas modifiées en présence d'iridium, d'après les essais d'interdiffusion réalisés à partir de revêtements Pt-25Ir. Par contre, les équilibres thermodynamiques et les cinétiques de transformation le sont. L'iridium retarde l'apparition des phases α et γ'. L'apparition plus tardive de α s'explique par le fait que l'iridium diminue l'effet du platine par dilution et limite ainsi la remontée de l'aluminium. Le fait que l'iridium ségrége préférentiellement dans γ par rapport à γ', contrairement au platine, peut justifier l'apparition retardée de γ'. De plus, l'iridium n'empêche pas la formation des pores à l'interface zone d'interdiffusion/substrat mais semble limiter et retarder leur apparition. La volatilisation de l'oxyde d'iridium IrO_3 reste également problématique.

Un autre résultat concerne le très bon comportement en oxydation cyclique du superalliage monocristallin AM1 dopé en hafnium. De façon inattendue, celui-ci est plus performant que tous les systèmes revêtus après 6000 cycles de 1h à 1100°C. Ses excellentes performances peuvent être attribuées à une optimisation du dopage en hafnium et à une très faible quantité de soufre, et ce malgré une forte teneur en titane. Des essais de cyclage thermique pourraient alors être réalisés sur des systèmes « AM1/BT EBPVD », c'est-à-dire sans sous-couche, mais aussi des essais de tenue à la corrosion à haute température, pour confirmer la nécessité de cette couche.

L'effet de la nature du substrat a été étudié pour des durées courtes d'interdiffusion, relatives à l'élaboration des revêtements. Quel que soit le superalliage étudié (AM1, CMSX-4 ou René N5), les transformations de phases locales sont identiques. Par contre, les équilibres thermodynamiques sont légèrement modifiés. L'apparition de la phase γ' survient plus tard pour les superalliages de deuxième génération alors qu'elle est visible dès la première minute pour l'AM1.

Un modèle numérique d'interdiffusion en différences finies a été adapté à partir d'un code utilisé à l'origine pour des oxydes. Les résultats des simulations confirment l'effet thermodynamique du platine sur l'aluminium et l'interaction chimique positive entre le chrome et l'aluminium. Les simulations ont également permis la détermination du coefficient de diffusion croisé négatif D_{CrPt}^{Ni} entre le platine et le chrome, suggérant que le platine diminue l'activité du chrome. Ce modèle a ensuite été modifié afin de prendre en compte les lacunes et leur création et annihilation. De manière similaire aux systèmes industriels cyclés thermiquement, de nombreux pores sont observés au niveau du front de diffusion du platine et de la zone de déplétion en aluminium, quels que soient le substrat modèle et le procédé de dépôt de platine utilisés. Cela démontre bien que le procédé de dépôt n'est pas responsable de la formation des pores. Leur présence est due à un effet Kirkendall, comme le prouve la

modélisation. Dans les systèmes ternaires, les flux de nickel et platine se compensant l'un l'autre, le flux de lacunes dirigé vers le substrat vient compenser le flux d'aluminium vers la surface et conduit à une sursaturation en lacunes au niveau du front de diffusion du platine. En présence de chrome substitué à du nickel, le flux de lacunes est augmenté, ce qui expliquerait l'apparition précoce des pores dans les systèmes quaternaires. L'analyse statistique a montré que les pores se forment en plus grande quantité dans le système quaternaire. Les simulations confirment cette tendance avec une sursaturation en lacunes plus importante pour le système quaternaire que pour le système ternaire. Mais les simulations mettent surtout en évidence que la position de la sursaturation en lacunes est directement liée à la zone de déplétion en aluminium. La diminution de l'activité de l'aluminium par le platine semble être l'élément prépondérant pour expliquer la formation des pores due à un effet Kirkendall. L'apparition de la phase α-NiPtAl n'est qu'une conséquence de cet enrichissement en aluminium. Mais elle modifie les flux de diffusion en surface et devrait être intégrée dans de futures modélisations pour obtenir des résultats plus précis.

Pour ce travail, la modélisation de l'interdiffusion a été appliquée pour des temps courts, représentatifs de l'élaboration des revêtements. Les résultats sont très prometteurs, en particulier lorsque la base de données thermodynamiques de type CALPHAD est utilisée pour aider à la détermination des coefficients de diffusion croisés. Le modèle arrive également à prévoir la formation des pores. Il serait maintenant intéressant d'utiliser le code pour mieux comprendre et éviter la sursaturation en lacunes. La prévision des cinétiques de formation de la phase α-NiPtAl mérite également d'être améliorée pour bien modéliser l'élaboration des revêtements γ-γ' riches en platine. Il faudrait pour cela réaliser une étude paramétrique afin de déterminer l'effet de l'épaisseur du dépôt de platine ou de la quantité d'aluminium ajouté. Ces résultats permettraient de définir de nouvelles compositions de sous-couches, avant de les tester expérimentalement en oxydation cyclique. Il est aussi possible de prévoir les durées de vie des systèmes « superalliage revêtu » et systèmes barrière thermique en couplant le modèle d'interdiffusion avec le modèle de cinétique d'oxydation cyclique p-k_p pour les systèmes sans barrière thermique et un modèle parabolique pour les systèmes avec barrière thermique. L'effet de la présence de la barrière thermique pourrait ainsi être estimé. L'épaisseur du superalliage affectée par l'interdiffusion pourrait également être précisément évaluée afin d'en déduire une perte de tenue mécanique du système.

Références des conclusions et perspectives

[1] Selezneff, S., **Thèse**, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2011).
[2] Wu, F., H. Murakami, and H. Harada, Materials Transactions, Vol.**44**, (2003), p.1675-1678.

Annexe 1 : comportement en oxydation cyclique d'un système AM1 revêtu γ-γ' riche en platine présentant un défaut d'élaboration

Le système « AM1 / γ-γ' Pt+Al » (échantillon PA5,2/2,2) non revêtu de barrière thermique présentait un défaut d'élaboration avant cyclage, ressemblant à une « trace de doigt ». Ceci a eu pour effet une oxydation et un écaillage préférentiel au niveau du défaut. L'écaillage a même conduit à la formation d'un trou de quelques millimètres de profondeur. L'échantillon a finalement atteint sa fin de vie plus tôt que les autres systèmes γ-γ' Pt+Al intacts, soit après 10600 cycles (Figure A1-1).

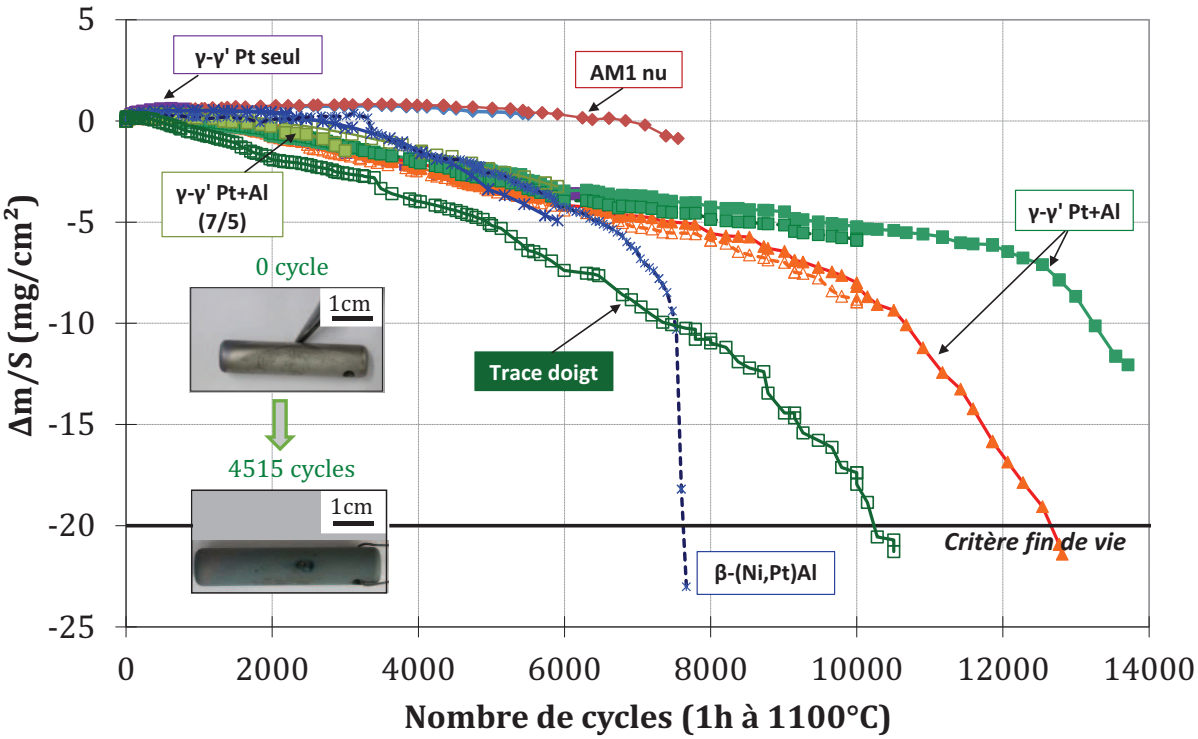


Figure A1-1 : Comparaison de la variation de masse d'un échantillon AM1/γ-γ' Pt+Al présentant une trace de doigt après élaboration avec celles de tous les systèmes nus et revêtus, après oxydation cyclique à 1100°C sous air du laboratoire, avec un refroidissement forcé à l'air comprimé

La modélisation p-k_p est appliquée à cet échantillon après 10000 cycles à 1100°C. Quatre couples de valeurs sont utilisés pour décrire la cinétique d'oxydation cyclique. En comparant avec les données des autres systèmes AM1/γ-γ' Pt+Al après 5000 cycles, on constate une valeur de k_p similaire ($9{,}0.10^{-8}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) mais un écaillage trois fois plus prononcé (0,37%) (Tableau A1-1). Ensuite, les mêmes tendances sont retrouvées. De 5130 à 6000 cycles, le k_p reste constant mais la proportion d'écaillage p augmente d'un facteur supérieur à 2. Puis, le k_p est multiplié par 10 à chaque changement de pente (6000 et 7460 cycles) et la proportion d'écaillage diminue à nouveau de plus d'un facteur 2. La carte de performance (Figure A1-2) illustre bien ces changements de cinétique.

Tableau A1-1 : Valeurs p et k_p du système PA5,2/2,2 après 10000 cycles à 1100°C

Nombre de cycles	p (%)	k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
[0 ; 5130]	0,365	$9{,}0.10^{-8}$
[5130 ; 6000]	0,850	$9{,}0.10^{-8}$
[6000 ; 7460]	0,300	$9{,}0.10^{-7}$
[7460 ; 10000]	0,145	$9{,}0.10^{-6}$

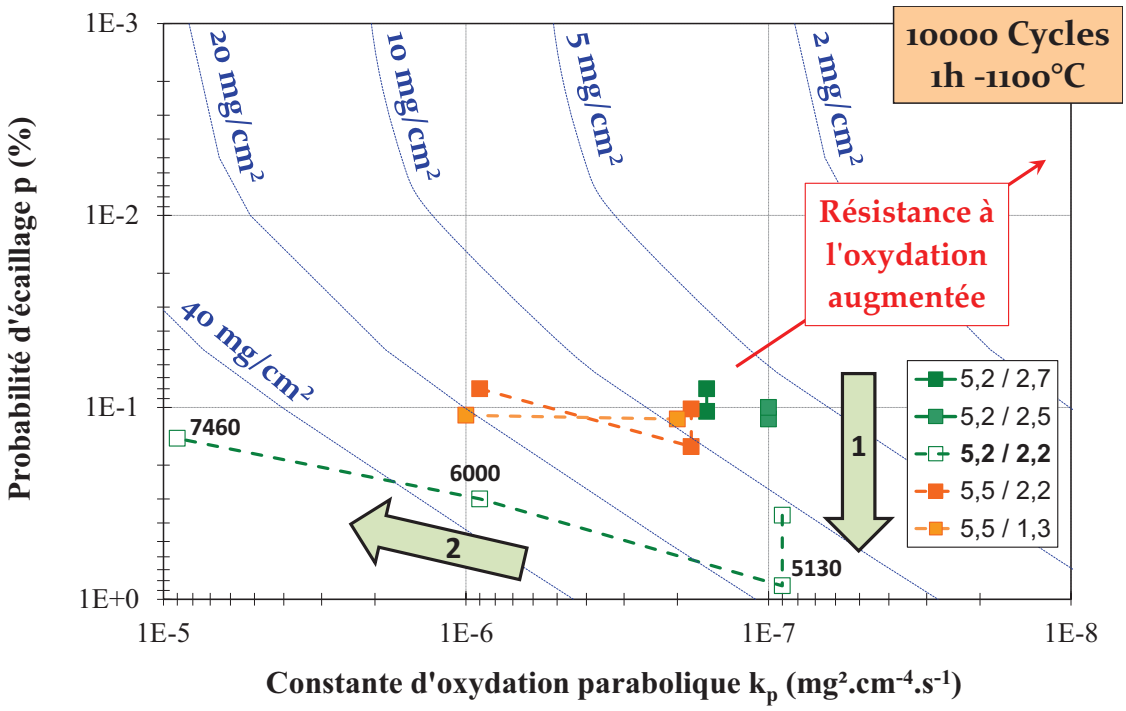


Figure A1-2 : Carte de performance « p-k_p » des systèmes AM1/γ-γ' Pt+Al (1S) après 10000 cycles à 1100°C. L'échantillon 5,2/2,2 est le système présentant la trace de doigt.

Des observations MEB et des analyses EDS sont réalisées au niveau du « trou » après 10601 cycles (Figure A1-3). Des oxydes riches en nickel, sous la forme de larges grains facettés et des oxydes riches en tantale, sous la forme de petits grains enchevêtrés sont détectés. D'après les analyses de diffraction réalisées au niveau du trou après 4435 cycles, il s'agit d'oxydes NiO et TaO_2. La présence de ces deux oxydes dans la zone très abimée explique la cinétique et l'écaillage plus rapide de cet échantillon. Par contre, sur les zones intactes de l'échantillon, une couche continue d'alumine est observée.

Remarque : le trou étant trop profond après 10601 cycles, les analyses DRX n'ont pas pu être réalisées dans cette zone.

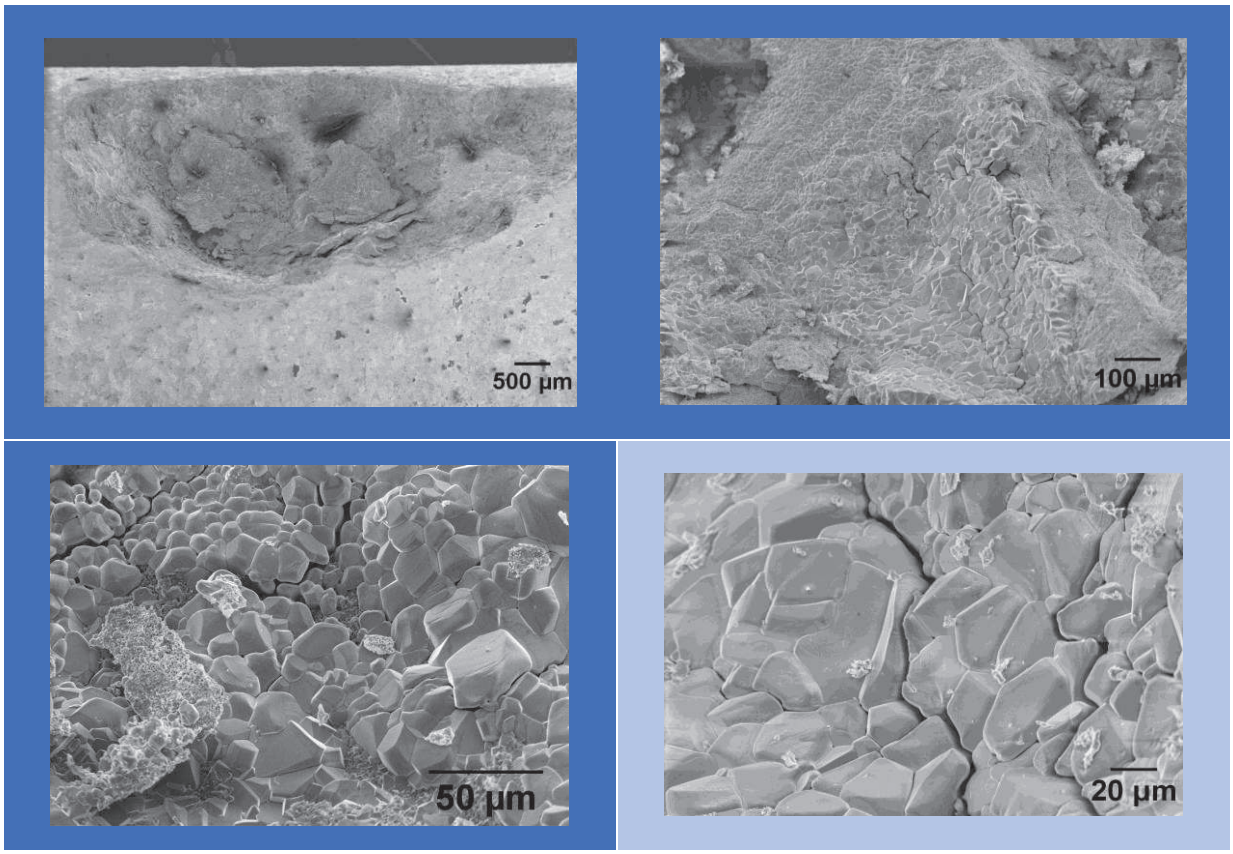


Figure A1-3 : Images MEB réalisées à la surface du défaut après 10601 cycles à 1100°C du système AM1/γ-γ' Pt+Al (échantillon PA5,2/2,2, mode SE)

Annexe 2 : Stabilité des carbures, sulfures et des nitrures

La stabilité des carbures (Figure A2-1), sulfures (Figure A2-2) et nitrures (Figure A2-3) est estimée à partir de la base de données HSC 7.0 pour les différents éléments majeurs et mineurs contenus dans le superalliage AM1. Les valeurs sont normalisées pour 1 mol respectivement de carbone, soufre et azote, ce qui permet de prédire quel élément est le plus susceptible de former des carbures, sulfures et nitrures.

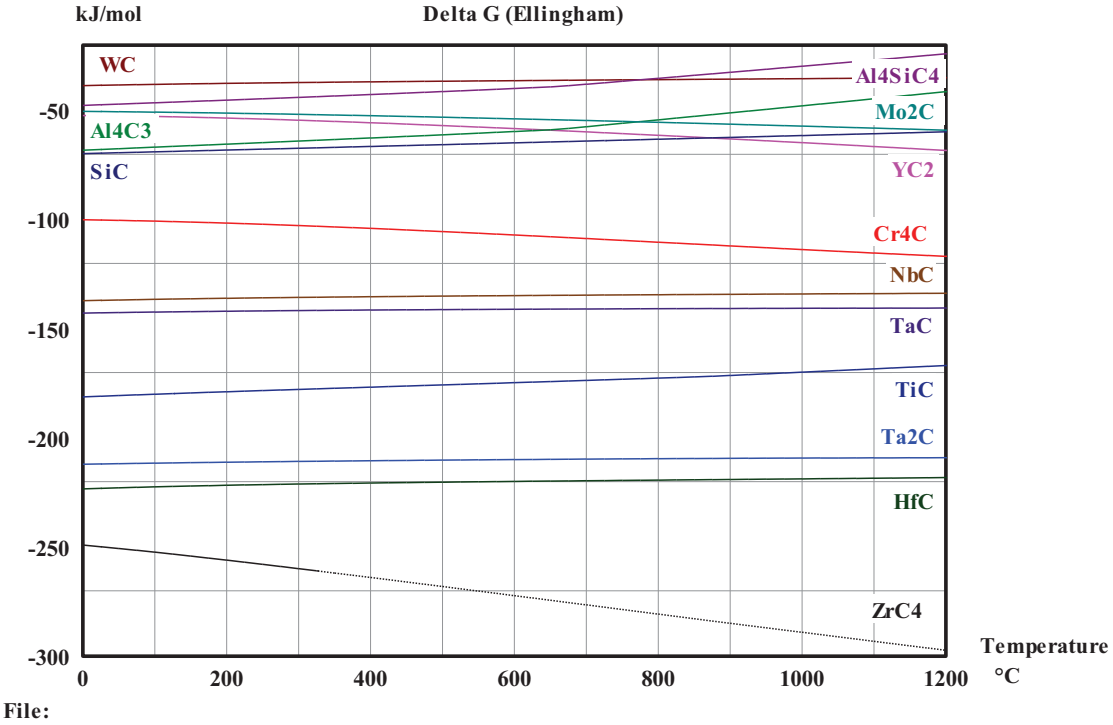


Figure A2-1 : Diagramme d'Ellingham de stabilité des carbures

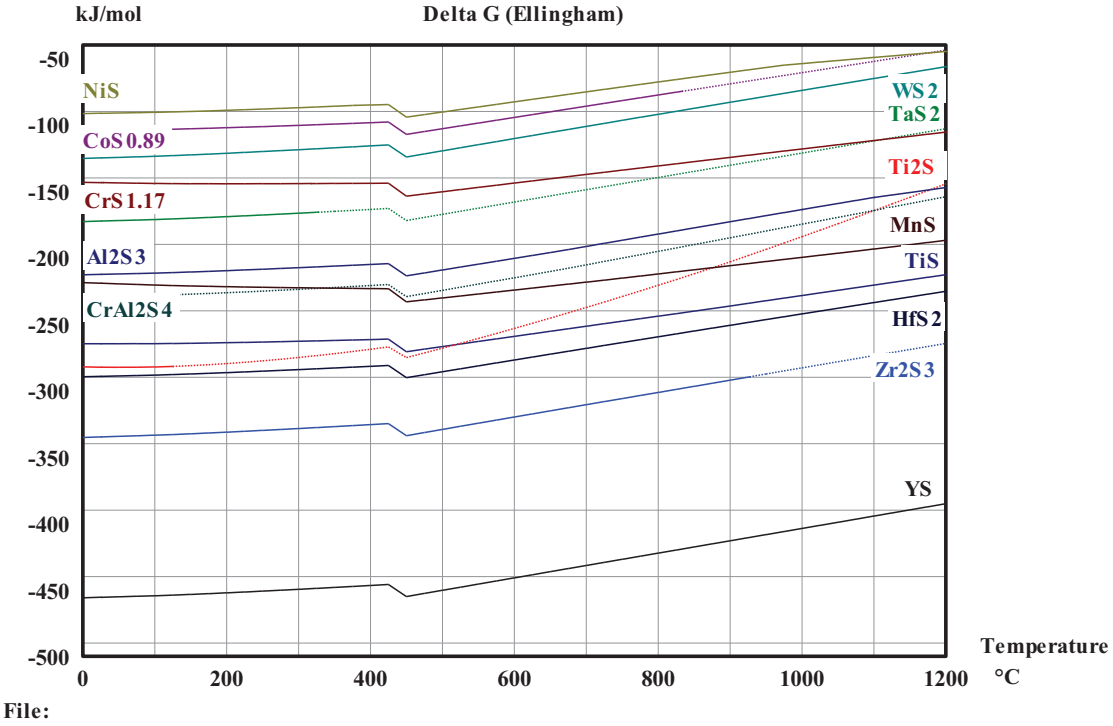


Figure A2-2 : Diagramme d'Ellingham de stabilité des sulfures

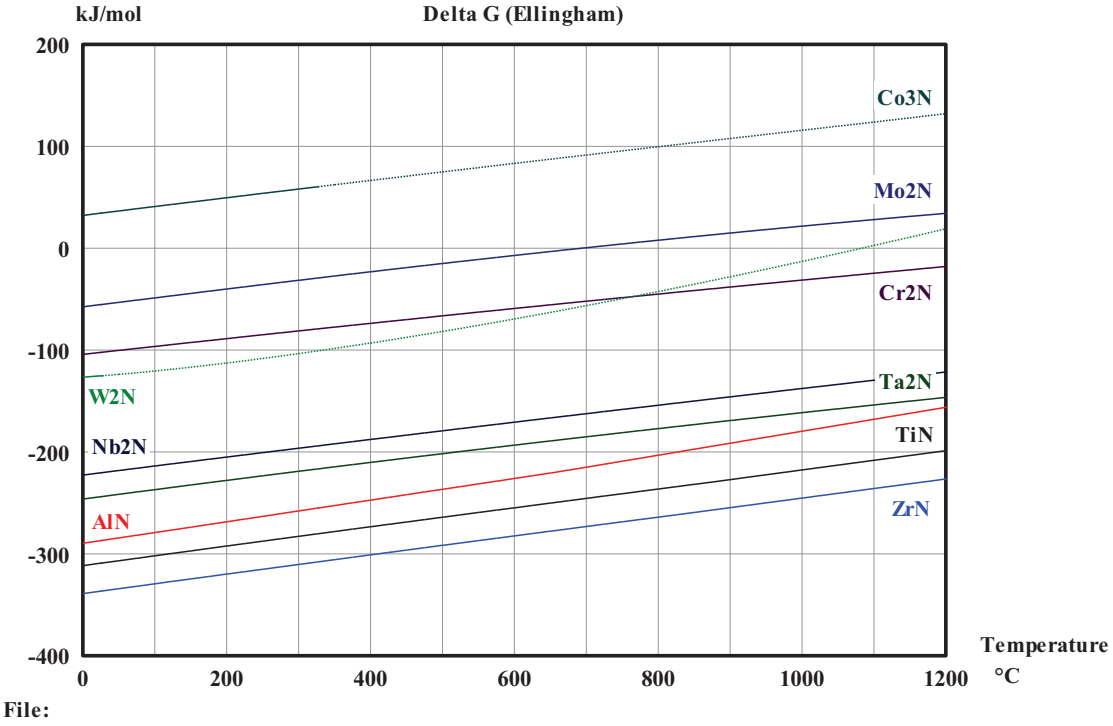


Figure A2-3 : Diagramme d'Ellingham de stabilité des nitrures

Annexe 3 : Evolution au cours du cyclage de la proportion surfacique de pores et du rayon moyen des pores pour chaque composition cible de revêtements γ-γ' riches en platine

Pour vérifier la coalescence des pores au cours du cyclage à 1100°C, la proportion surfacique de pores (nombre/µm² d'échantillon) et le rayon moyen des pores (en considérant qu'ils sont sphériques), sont tracés en fonction du nombre de cycles à 1100°C pour chaque composition cible de revêtements γ-γ' riches en platine. Les résultats pour la famille 7/2[1] sont présentés dans le chapitre V. Les résultats pour les compositions cibles 5/2 (Figure A3-1, a, b), 5/5 (Figure A3-1, c, d) et 7/5 (Figure A3-1, e, f) sont présentés ci-dessous.

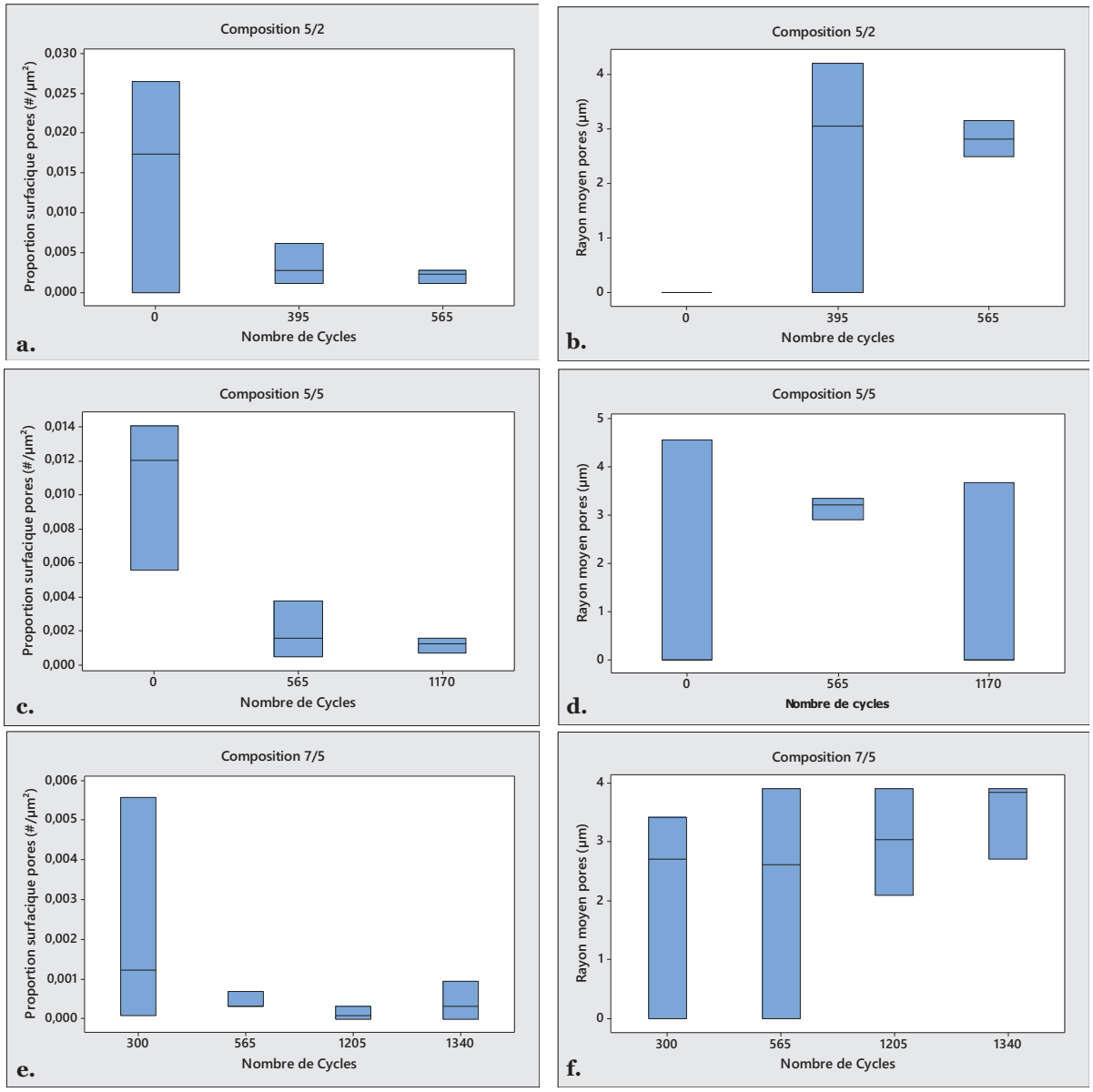


Figure A3-1 : Evolution au cours du cyclage à 1100°C de la densité surfacique de pores et du rayon moyen des pores pour les compositions cibles (a, b) 5/2, (c, d) 5/5 et (e, f) 7/2 de revêtements γ-γ' riches en platine

[1] Epaisseur équivalente de platine/épaisseur équivalente d'aluminium (µm)

Liste des travaux

Publications

P. Audigié, S. Selezneff, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournès, S. Hamadi, D. Monceau, Cyclic Oxidation Behavior of TBC Systems with a Pt-rich γ-Ni + γ'-Ni_3Al Bond-Coating Made by SPS, Oxidation of Metals, Vol 81, Issue 1-2, Special Issue, pp 33-45, 2014.

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, P. Bilhé, S. Hamadi, D. Monceau, Observation and Modeling of α-NiPtAl and Kirkendall Void Formations during Interdiffusion of a Pt Coating with a γ-Ni(Al) Alloy at High Temperature, Surface and Coating Technologies, Vol 260, pp 9–16, 2014.

Congrès

Posters

P. Audigié, S. Selezneff, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournès, S. Hamadi, D. Monceau, *Cyclic Oxidation Behavior of TBC Systems with a Pt-rich γ-Ni + γ'-Ni_3Al Bond-Coating Made by SPS*, High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez, France, Mai 2012.

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, S. Hamadi, D. Monceau, *Quantitative Analysis of the Cyclic Oxidation Kinetics of Pt-Rich γ-γ' Bond-Coatings for Thermal Barrier Coating Systems*, Gordon Research Conference, New London, USA, Juillet 2013.

Présentations orales

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournès, D. Monceau, S. Selezneff, S. Hamadi, *Comportement en Oxydation Cyclique de Systèmes Barrière Thermique avec une sous-couche γ-γ' riche en platine élaborée par Spark Plasma Sintering*, **Présentation orale**, Journées d'Etudes de Cinétique Hétérogène, Nancy, France, Avril 2012.

P. Audigié, S. Selezneff, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournès, S. Hamadi, D. Monceau, *Failure mechanisms of TBC systems made by Spark Plasma Sintering and EBPVD under thermal cycling: influence of Pt-rich γ-Ni + γ'-Ni_3Al bond-coating composition*, **Présentation orale**, Eurocorr, Istanbul, Turkey, Septembre 2012.

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, S. Hamadi, D. Monceau, *Quantification de la cinétique d'oxydation cyclique de systèmes AM1 / γ-γ' riches en Platine pour systèmes barrière thermique*, **Présentation orale**, Journées d'Etudes de Cinétique Hétérogène, Gif-sur-Yvette, France, Avril 2013.

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, S. Hamadi, D. Monceau, *Quantitative Analysis of the Cyclic Oxidation Kinetics of Pt-Rich γ-γ' Bond-Coatings for Thermal Barrier Coating Systems*, Gordon Research Seminar (Young session), New London, USA, Juillet 2013.

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, P. Bilhé, S. Hamadi, D. Monceau, *Modeling of the Interdiffusion between a γ-Ni(Al) Alloy and a Pt coating for Thermal Barrier Coating System Applications*, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA, Avril 2014.

P. Audigié, A. Rouaix-Vande Put, A. Malié, P. Bilhé, S. Hamadi, D. Monceau, *Modeling of the Interdiffusion between a γ-Ni(Al) Alloy and a Pt coating for Thermal Barrier Coating System Applications*, International Symposium On High-Temperature Oxidation And Corrosion, Hakodate, Japon, Juin 2014.

Séminaire invité

P. Audigié, Aurélie Rouaix-Vande Put, A. Malié, P. Bilhé, S. Hamadi, D. Monceau, *Interdiffusion and cyclic oxidation behavior modeling of Ni-based superalloy / Pt-rich γ-γ' bond-coating. Application to TBC systems*, **Séminaire invité par Pr. Hayashi**, Tokyo Institute of Technology, Japon, Juillet 2014.

Séjour de recherche

De Juin à Août 2014 au National Institute for Materials Science (NIMS), Surface and Kinetics Group, (Tsukuba, Japon), sous la direction de Dr. Hideyuki Murakami.

RESUME

Les systèmes barrière thermique (BT) actuels connaissent une importante dispersion de durées de vie liée principalement aux ondulations de surface du revêtement métallique β-(Ni,Pt)Al provoquant l'écaillage du dépôt céramique. Les revêtements γ-γ' riches en platine sont étudiés en tant qu'alternative au système actuel. Ce travail de thèse s'est d'abord intéressé à l'élaboration, à partir de moyens industriels conventionnels, de diverses compositions de revêtements γ-γ' riches en Pt : γ-γ' Pt seul et γ-γ' Pt+Al avec différentes teneurs en Al et Pt. Pour comparaison, des sous-couches β-(Ni,Pt)Al ont également été élaborées. La détermination des cinétiques d'oxydation cyclique à 1100°C sur les systèmes non revêtus de BT et la modélisation cinétique « p-k_p » ont mis en évidence le très bon comportement du superalliage monocristallin AM1 dopé en Hf après 6000 cycles et une meilleure tenue à l'oxydation cyclique des systèmes revêtus γ-γ' Pt+Al comparée aux deux autres systèmes revêtus. Les essais de tenue à l'oxydation cyclique des systèmes BT ont mis en exergue la supériorité des systèmes revêtus γ-γ' riches en Pt par rapport aux systèmes de référence, avec des durées de vie supérieures à 1600 cycles de 1h à 1100°C pour les revêtements « γ-γ' Pt seul ». Quel que soit le revêtement, la rupture a toujours lieu à l'interface TGO/sous-couche, point faible de ces systèmes. Outre l'oxydation, les phénomènes d'interdiffusion lors des tous premiers instants à haute température ont été étudiés à partir de matériaux modèles (Ni13Al et Ni11Al10Cr) et de revêtements de Pt et/ou de Pt-Ir. Ces essais ont mis en avant la formation rapide de la phase α-NiPtAl, les transformations de phases et les chemins de diffusion à 1100°C dans les systèmes Ni-Al-Pt et Ni-Al-Cr-Pt. L'effet du chrome et de l'iridium sur les cinétiques de diffusion a été estimé. La modélisation de l'interdiffusion a mis en évidence les interactions chimiques entre les espèces (principalement Pt/Al, Al/Cr et Pt/Cr) et une sursaturation en lacunes dans la zone d'interdiffusion prouvant que l'effet Kirkendall est responsable de la formation des pores à l'interface revêtement/substrat.

Mots clés : Système barrière thermique, γ-γ' riche en platine, oxydation cyclique, interdiffusion, modèle p-k_p, phase α-NiPtAl, chemin de diffusion, porosité, effet Kirkendall.

ABSTRACT

TBC systems currently used in aircraft engines with a β-(Ni,Pt)Al aluminide bond-coating suffer from surface undulations of the bond-coating. This phenomenon called "rumpling" leads to the ceramic scale spallation which is the most common degradation mechanism of TBCs. Pt-rich γ-γ' bond-coatings have been developed as a lower cost alternative to β-(Ni,Pt)Al coatings. The aim of this PhD work was first to fabricate several compositions of Pt-rich γ-γ' bond-coatings by using conventional industrial processes. β-(Ni,Pt)Al coatings were also fabricated for comparison. The cyclic oxidation behaviours at 1100°C of these systems were characterized and compared. The cyclic oxidation kinetics was determined by using the p-k_p model. This highlighted the excellent behaviour of the single-crystal AM1 superalloy doped in Hf up to at least 6000-1h cycles. It was shown that the oxidation resistance of the Pt+Al γ-γ' systems was superior to the one of the two other coated systems. The oxidation tests performed on complete TBC systems pointed out the superiority of the Pt-rich γ-γ' coatings when compared with the reference β-(Ni,Pt)Al system. In particular, the TBCs with a Pt-only γ-γ' bond-coating showed lifetimes superior to 1600-1h cycles at 1100°C. Whatever the bond-coating, the failure occurred at the TGO/bond-coating interface which appeared to be their weakness. Interdiffusion between model alloys (Ni13Al and Ni11Al10Cr) and Pt and/or Pt-Ir coatings was investigated. The rapid formation and dissolution of the α-NiPtAl phase was evidenced. Phase transformations and diffusion paths in the ternary Ni-Al-Pt and quaternary Ni-Al-Cr-Pt systems were studied. Cr and Ir effects on diffusion kinetics were evaluated. Interdiffusion modelling highlighted the chemical interactions between the species -mainly Pt/Al, Al/Cr and Pt/Cr-. It was also shown that the vacancy supersaturation due to the Kirkendall effect was responsible for the voids formation at the bond-coating/substrate interface.

Keywords: Thermal Barrier Coating Systems, Pt-rich γ-γ', cyclic oxidation, interdiffusion, p-k_p model, α-NiPtAl phase, diffusion path, void, Kirkendall effect.