THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

Présentée et soutenue par

Tom SANVIEMVONGSAK

Le 21 septembre 2020

Oxydation et corrosion à haute température de superalliages à base de nickel issus de la fabrication additive

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche : **CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux**

Thèse dirigée par

Daniel MONCEAU

Jury

M. Patrice PEYRE, Arts et Métiers, Rapporteur
M. Jérôme FAVERGEON, Université de Technologie de Compiègne, Rapporteur
M. Michel VILASI, Université de Lorraine, Examinateur
Mme. Cécilie DUHAMEL, Mines ParisTech, Examinatrice
M. Joël DOUIN, Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, Examinateur
M. Eric ANDRIEU, Toulouse INP, Examinateur
M. Bruno MACQUAIRE, Safran Tech, Examinateur
M. Daniel MONCEAU, Toulouse INP, Directeur de thèse
Mme. Clara DESGRANGES, Safran Tech, Invitée
M. Fabrice CRABOS, Safran Helicopter Engines, Invité

« Celui qui aime à apprendre est bien près du savoir. »

Kong Qiu

À ma famille

Remerciements

Cela fait maintenant quelques années que j'avais eu cette folle idée de continuer en doctorat en sciences des matériaux. Aujourd'hui, cette aventure touche à sa fin. J'en ressors scientifiquement et humainement enrichi. Le bon déroulement d'une telle aventure ne se fait pas sans le soutien d'une équipe et l'encouragement des proches, que je tiens profondément à remercier.

En premier lieu, je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance et mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Daniel Monceau. Au cours de notre premier entretien téléphonique, je lui partageais mes craintes vis-à-vis de continuer en doctorat sur un sujet que je ne connaissais pas qui est « *l'oxydation et la corrosion à haute température* ». Il a su trouver les bons mots pour me convaincre de me lancer dans cette thèse. Je le remercie de m'avoir pris sous son aile, de m'avoir transmis son savoir et de m'avoir fait confiance tout au long de la thèse. Je lui dois beaucoup.

Je voudrais chaleureusement remercier Bruno Macquaire, mon responsable industriel à Safran, sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je le remercie de m'avoir aidé à prendre du recul sur mon sujet et à identifier de nouvelles contraintes à plus grande échelle. Je le remercie pour sa confiance, ses conseils et sa vision qu'il m'a apportés.

J'adresse mes sincères remerciements à Clara Desgranges, avec qui j'ai pu travailler et échanger autour d'un café ou d'un verre. Je la remercie pour le grand intérêt qu'elle a porté à mes travaux, ce qui m'a grandement motivé. Je la remercie pour les travaux de calcul thermodynamique et pour toutes les discussions qu'on a pu avoir. « *Quand est-ce qu'on se refait une partie de tennis de table ?* ».

Au cours de ma thèse, Clara, Bruno et Daniel, ont su me challenger et me tirer vers le haut tout en me motivant, ils sont ce qu'on appelle des « *Happy Managers* ». Ils se sont adaptés à mon profil et mes compétences, et m'ont donné suffisamment de liberté pour libérer mon potentiel.

Un grand merci à mes collègues de Safran Tech et de Safran Helicopter Engines pour leur soutien et pour les discussions qu'on a pu avoir. Un remerciement particulier à Fabrice Crabos, Baptiste Larrouy et Elodie Hourcastagne, qui sont à l'origine de ce sujet de thèse. Merci pour tous les points qu'on a pu avoir à Bordes qui m'ont été d'une grande aide. Le fait de savoir que mes travaux vous servent à développer de nouvelles pièces de turbines m'a beaucoup stimulé dans mes travaux. Merci Baptiste et Fabrice de m'avoir suivi tout au long de la thèse et de m'avoir partagé un grand nombre d'informations. Merci Elodie pour la réalisation des essais sur le banc brûleur et de m'avoir confié la caractérisation des échantillons corrodés.

J'adresse mes sincères remerciements à mes rapporteurs de thèse Jérôme Favergeon et Patrice Peyre. Je les remercie d'avoir pris le temps de lire avec attention mon manuscrit, pour leur travail de synthèse et pour l'écriture des rapports. Un remerciement particulier à Jérôme qui m'a eu en cours et qui a suivi l'évolution de mes compétences. De l'école au doctorat, il y a eu un grand pas !

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, je les remercie pour leurs retours et les discussions enrichissantes qu'on a pu avoir. Merci Michel Vilasi qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je le remercie pour toutes les corrections qu'il a apportées sur la partie « *Corrosion chaude* » ; Un grand merci Cécilie Duhammel d'avoir pris le temps de lire avec attention mon manuscrit jusqu'à trouver quelques coquilles. Merci à Joël Douin, mon parrain de thèse, merci de m'avoir suivi tout au long de la thèse. Un grand merci à Eric Andrieu, l'expert 718, je le remercie d'avoir accepté d'évaluer mes travaux et de m'avoir transmis son savoir à travers les discussions que j'ai pu avoir avec ses doctorants.

J'aimerais également remercier mes collègues de la plateforme Castaing qui m'ont beaucoup aidé à caractériser mes échantillons. Un grand merci à Arnaud Proietti, avec qui j'ai beaucoup travaillé, merci pour toutes les analyses, les formations et les discussions sans oublier les pauses cafés. Merci à

Sophie Gouy pour la réalisation des analyses à la microsonde de Castaing. Les profils WDS ainsi que les analyses EBSD ont permis de montrer des résultats importants de ma thèse.

Ces travaux de thèse n'auraient pas été réalisables sans le soutien des collègues du laboratoire. Un grand merci au personnel technique, Ronan Mainguy et Rémi Garcia pour leur aide à la réalisation des expériences sur les bancs d'essais. Merci Alexandre Freulon pour les conseils et les formations sur toutes les machines de préparations métallographiques. Merci Vincent Noisel et Gilles Humbert pour la fabrication du module de flexion. Je voudrais remercier sincèrement mes stagiaires Martin Madelain et Vincent Michel, qui ont contribué à la réussite de quelques analyses et essais. En ces « *temps de guerre* », je tenais à remercier Dominique Poquillon pour le soutien moral, pour la gestion du laboratoire, pour les petits rappels à l'ordre, pour son dynamisme et sa joie de vivre. Un grand merci à Katia Reliquet et Caroline Job, pour votre aide administrative. Merci à tous le 2ème étage pour les petits échanges qu'on a pu avoir. Je tiens à remercier Julitte Huez pour sa générosité, ses conseils, ses croissants du matin, ses visites d'entreprise et les formations qu'elle nous propose. Un grand merci à Ghislaine Bertrand, Benoît Malard, Farid Regad et Ronan Guivarch, avec qui j'ai pu travailler pour réaliser des projets en lien avec « *Via-Sup* » et les « *Cordées de la réussite* ». J'ai pris plaisir à organiser et à participer à ces projets qui j'espère permettront aux jeunes de trouver leur voie.

J'aimerais maintenant remercier les doctorants, les docteurs et les post-doctorants du laboratoire, sans qui la vie au laboratoire ne serait pas aussi chaleureuse. Tout d'abord merci aux anciens du bureau pour votre accueil, « *C'est super ce que vous faites !* », merci Marlette pour avoir diffuser un surnom à tout le laboratoire à partir du slogan « *Jouer avec Tomy, c'est jamais fini !* », merci Elodie (voix officielle de Céline Dion) pour tes séances de karaoké, merci Alexandra pour ta « *bonne* » humeur, jamais en train de râler, merci Julien pour m'avoir fait découvrir la phase δ et TTFL, j'ai hâte d'être à la prochaine saison, enfin un grand merci à Aurélien pour ton aide, ton soutien et les soirées arrosées. Merci aux nouveaux du bureau, merci Ghadi, toujours motivé à l'idée de faire des activités, merci Vanina pour ton franc parler, tes idées de déco et tes photos artistiques. Un grand merci à Loïc, l'artiste du bureau, merci de m'avoir fait découvrir comment fonctionne un « *disjoncteur automatique* », j'espère que tu pourras faire de ta passion un métier (je suis disponible si t'as besoin de quelqu'un pour créer ta marque) ! Merci à « *l'équipe oxydation* » pour tous les échanges et les évènements qu'on a pu partager ensemble. Il faut continuer à faire ces réunions du mardi et continuer le « *séminaire grand-froid* » avec Petit-Louis. Merci Maxime pour les découvertes gustatives et le superbe week-end gersois. Un remerciement particulier à André, merci pour toutes les discussions qu'on a pu avoir, merci pour tous les évènements qu'on a pu partager, que de bons souvenirs surtout à New York ! Un grand merci à Clément, partenaire du Bodyfit, la machine de guerre, le mec qui enchaîne les pompes sur 3 doigts, merci pour les soirées « *beer-pong* », les soirées jeux, je te dois toujours une vidéo souvenir de Portland. Je tiens également à remercier Laulau, pour sa bonne humeur cachée, pour m'avoir fait découvrir les chocolats pralinés « *Cémoi* », et pour les restaurants qu'elle m'a fait découvrir. Merci Claire du LGC pour tous les petits évènements sportifs et festifs que nous avons pu partager.

Enfin j'aimerais remercier mes colloques Antoine et Adrien, la colloque de sportifs, merci pour tous les moments qu'on a pu passer ensemble, merci pour les soirées (en particulier la soirée année 90-2000), les jeux, les randonnées, les parties de badminton, de tennis de table et les nombreux repas. Merci Adrien pour m'avoir fait découvrir le rôti de porc en croûte, un vrai régal, de m'avoir montrer comment changer son filtre à huile « *sans problème* ». Merci Antoine de n'avoir pas pris notre carafe d'eau pour un vase et merci de m'avoir fait découvrir HxH. Notre routine matinale et notre routine de course me manque déjà.

Dans un tout autre registre, j'aimerais également remercier mes amis que j'ai rencontrés tout au long de mes études. À commencer par les Insaliennes, les habituées de la salle de chouille, merci à Lucius (ma cobizuth), Jeannus, Sara et Hélène (Shrek) merci pour tous les moments de partage. Merci aux Cachanais, Maéva et Pauline, merci pour votre soutien et votre joie, toujours un plaisir de vous voir. Merci aux UTCéens : Loïc, Jérémy, Thomas, Alexis, Geraldine, Mikel, Thida, Lydie, Yasmine, Naomie, Sullivan, Toky, Coline, Delphine, Marion, Laurine, David, merci pour tous les évènements qu'on a pu partager, des moments de galère à plancher sur les projets, à réviser les partiels, à faire la fête ou faire du ski.

J'aimerais également remercier mes amies de Bussy, les 4 fantastiques : Pauline, Johanna, Léa, et Chloé, merci de me partager votre joie de vivre et votre folie, merci de me rappeler d'où je viens, de me faire changer les idées, d'écouter mes histoires. Merci également à Bryand, je te remercie pour m'avoir transmis ta motivation pour aller courir, toujours quand il faut.

Enfin je remercie ma famille, mes parents et mes frères, pour leur soutien, merci d'avoir toujours cru en moi. Avec mes études je n'ai pas été très souvent à vos côtés, mais vous m'avez accompagné à distance. Les frérots, je vous remercie d'être là, je sais que je pourrai toujours compter sur vous. Je suis très fier de vous. Merci pour tous ces petits moments en famille si importants. Un grand merci également à tous mes cousins et cousines pour leur soutien.

Enfin, je souhaiterais remercier ma Bibita, ma princesse, ma Silvia Alejandra Villarreal Soto ! Je tiens sincèrement à te remercier pour tous les moments qu'on a vécus durant cette thèse. Tout d'abord merci d'être venue me parler le soir du vendredi 5 avril 2019, merci de m'avoir laissé ton adresse mail (que je n'ai pas su retenir). Merci d'avoir été là durant le confinement, merci de m'avoir fait rire, de m'avoir donné le sourire durant cette période difficile. Merci de m'avoir fait changer les idées, de m'avoir motivé à faire du sport, « *Bien dans le corps bien dans la tête* ». Merci d'avoir supporté mes quelques sauts d'humeur en cuisine. Merci d'avoir égayé mes journées ! Je t'aime mon amour !

Merci à toutes et tous !

Tom Sanviemvongsak

Table des Matières

Introduction **4**

Chapitre 1 ..... **4**

1. Bibliographie **5**

1.1. Procédés de fabrication additive d'alliages métalliques et de superalliages **6**

1.1.1. Définition et histoire de la fabrication additive 6

1.1.2. Fusion sur lit de poudre : Comparaison LBM et EBM 8

1.1.3. Intérêt de la fabrication additive des superalliages dans l'aéronautique 10

1.2. Influence de la composition chimique des superalliages sur leur microstructure et leur durabilité à haute température **11**

1.2.1. Précipités durcissants participant à la résistance mécanique 12

1.2.2. Principaux éléments participant à la résistance à l'environnement 14

1.2.3. Principaux éléments néfastes à la résistance à l'environnement 16

1.3. Spécificités des superalliages à base de nickel issus de la fabrication additive - Répercussions sur leur résistance à l'oxydation à haute température **18**

1.3.1. Paramètres de fabrication et plans de construction 18

1.3.2. Spécificités liées à l'état de surface 19

1.3.3. Microstructures, défauts et composition chimique 23

1.4. Oxydation intergranulaire **35**

1.4.1. Effet des éléments d'alliages et de la microstructure 35

1.4.2. Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire 37

1.5. Oxydation cyclique **38**

1.5.1. Facteurs favorisant l'écaillage de la couche d'oxyde 38

1.5.2. Modes de rupture 40

1.5.3. Modèles de cinétique d'oxydation cyclique 41

1.6. Corrosion à chaud des superalliages **45**

1.6.1. Les principaux types de corrosion chaude par le sulfate de sodium 45

1.6.2. Les cinétiques de corrosion chaude 47

1.6.3. Le mécanisme de fluxage 47

1.6.4. Protection contre la corrosion chaude 50

1.7. Synthèse **51**

Chapitre 2 ..... **54**

2. Procédés, matériaux et techniques expérimentales **55**

2.1. Matériaux **55**

2.1.1. Alliage 718 (LBM, EBM, Forgé) 55

2.1.2. Alliage 738 (LBM, Coulé), Hastelloy X (LBM), C1023 (Coulé) 57

2.1.3. Composition chimique des matériaux étudiés 57

2.2. Moyens d'essai d'oxydation et de corrosion à haute température **59**

2.2.1. Préparation des échantillons 59

2.2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG) et oxydation en four à moufle 59

2.2.3. Grand Banc d'Oxydation Cyclique (GBOC) 60

2.2.4. Banc brûleur 61

2.2.5. Module de flexion à haute température 62

2.3. Techniques de caractérisation **64**

2.3.1. Evaluation de la densité des matériaux et taux de porosité 64

2.3.2. Observations des surfaces et des microstructures 64

2.3.3. Caractérisations cristallographiques et chimiques 66

2.4. Synthèse des matériaux, des procédés étudiés et des tests réalisés 69

Chapitre 3 70

3. Oxydation isotherme sous air à 850 °C de l'alliage 718 issu de la fabrication additive 71

3.1. Comparaison des états de référence 72

3.1.1. Compositions chimiques 72

3.1.2. Etats de surface 72

3.1.3. Microstructures initiales 74

3.1.4. Masses volumiques, densités et porosités 76

3.2. Effet de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation isotherme 79

3.2.1. Détermination des cinétiques d'oxydation isotherme 79

3.2.2. Nature et morphologie des couches d'oxydes 85

3.2.3. Analyses thermodynamiques 90

3.2.4. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire 93

3.2.5. Corrélation entre la rugosité de la surface et la cinétique d'oxydation 96

3.3. Effet de la microstructure et la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire 104

3.3.1. Cinétiques d'oxydation intergranulaire : $k_{p\mathrm{GBO}}$ 104

3.3.2. Effet de la microstructure et de la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire 110

3.3.3. Effets de la contrainte et de la déformation sur l'oxydation intergranulaire 116

3.4. Synthèse 125

Chapitre 4 128

4. Oxydation cyclique sous air à 850 °C et 900 °C de l'alliage 718 issu de la fabrication additive…. 129

4.1. Comparaison des états de référence : Effet du traitement thermique 130

4.2. Cinétiques d'oxydation cyclique 133

4.2.1. Cinétiques d'oxydation cyclique à 850 °C 133

4.2.2. Cinétiques d'oxydation cyclique à 900 °C 139

4.3. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons soumis aux essais d'oxydation cyclique 145

4.3.1. Quantification de l'oxydation cyclique à 850 °C 145

4.3.2. Quantification de l'oxydation cyclique à 900 °C 147

4.3.3. Comparaison des cinétiques d'oxydation intergranulaire obtenues lors des essais cycliques à 850 °C et 900 °C 148

4.4. Comparaison des essais d'oxydation cyclique et isotherme à 850 °C 150

4.4.1. Comparaison des cinétiques de variation de masse 150

4.4.2. Comparaison des quantifications de l'oxydation externe et intergranulaire 151

4.5. Discussion sur l'adhérence de la couche d'oxyde 154

4.5.1. Effet du traitement thermique 154

4.5.2. Effet de l'état de surface 155

4.5.3. Effet de la ségrégation d'éléments à l'interface métal/oxyde 156

4.5.4. Calcul du soufre libre dans les alliages 158

4.6. Synthèse 164

Chapitre 5 166
5. Oxydation cyclique sous air et corrosion chaude cyclique de superalliages à base de nickel……. 167
5.1. Comparaison des microstructures initiales 169
5.2. Essais d'oxydation cyclique sous air sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C (CIRIMAT) 171
5.2.1. Oxydation cyclique sous air à 900 °C (GBOC) 171
5.2.2. Oxydation cyclique sous air à 1100 °C (GBOC) 180
5.3. Essais de corrosion chaude cyclique à 900 °C et oxydation cyclique à 1100 °C réalisés sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines) 188
5.3.1. Corrosion cyclique à 900 °C (banc brûleur) 188
5.3.2. Oxydation cyclique à 1100 °C (banc brûleur) 194
5.4. Comparaison des essais réalisés sur le GBOC (CIRIMAT) et sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines) 198
5.4.1. Comparaison des cinétiques : Effet de l'atmosphère et du ΔT de température 198
5.4.2. Comparaison des produits d'oxydation et de corrosion entre les deux bancs d'essai . 205
5.5. Discussion sur le rôle des éléments d'alliage et comparaisons des résultats à la littérature 207
5.5.1. Mécanismes d'oxydation 207
5.5.2. Sulfuration interne 208
5.5.3. Effet des teneurs en Cr, Mo, Co et Fe sur l'oxydation et la corrosion 208
5.5.4. Tableaux de synthèse et classements des alliages 210
5.6. Synthèse 213

Conclusion générale 215

Liste des figures 233

Liste des tableaux 242

Liste des références 219

Liste des notations et acronymes 4

Annexes 246

Résumé 270

Liste des notations et acronymes

FA:	fabrication additive
PBF:	*powder bed fusion*, fusion sur lit de poudre
LBM:	*laser beam melting*, fusion par faisceau laser
SLM:	*selective laser melting*, marque déposée du groupe SLM Solutions
EBM:	*electron beam melting* fusion par faisceau d'électron
FRG:	forgé
HT:	*heat-treated*
HIP ou CIC	*hot isostatic pressing* ou compression isostatique à chaud
NMT:	*must not be more than*, utilisée pour définir la répartition granulométrique d'une poudre
IO	*internal oxidation,* oxydation interne
GBO	*grain boundary oxidation*, oxydation intergranulaire

Paramètres de caractérisation de la rugosité :

Sa, Ra, Wa:	moyenne arithmétique des hauteurs (µm), 'S' pour une surface 3D, 'R' pour un profil de rugosité, 'W' pour un profil d'ondulation
Sq, Rq, Wq:	moyenne quadratique (µm)
Sz, Rz, Wz:	hauteur maximale (µm)
Zp, Zv:	respectivement le plus haut pic et la plus profonde vallée (µm)
Ssk, Rsk, Wsk:	mesure d'asymétrie
Zt_i:	amplitude du motif constitué d'un pic et d'une vallée (µm)
XS_i:	longueur du motif constitué d'un pic et d'une vallée (µm)
Rc, Wc:	moyenne des amplitudes (µm)
RSm, WSm:	moyenne des longueur formés par un pic et une vallée (µm)
A:	paramètre d'amplitude pour la modélisation de surface, correspond aux valeurs de Rc ou Wc (µm)
B. $\vec{x}$*, C.* $\vec{y}$*:*	paramètre d'amplitude pour la modélisation de surface, correspond aux valeurs RSm ou WSm, suivant les directions de fabrication $\vec{x}$ et $\vec{y}$ (µm)

Cinétique d'oxydation *:*

k_p*:*	constante parabolique d'oxydation ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
$k_{p\%}$*:*	constante parabolique d'oxydation déterminée expérimentalement à partir des échantillons constitués de surface brute et de surface polie ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
k_{pP600}*:*	constante parabolique d'oxydation déterminée expérimentalement à partir d'un échantillon 100% poli jusqu'au grade P600 ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
k_{praw}*:*	constante parabolique d'oxydation déterminée expérimentalement par calcul d'un échantillon constitué à 100% de surface brute ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
$k_{praw.corr}$*:*	constante parabolique d'oxydation déterminée par un calcul et corrigée en considérant l'état de surface ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)
k_pIO	constante parabolique d'oxydation de l'oxydation interne
k_pGBO	constante parabolique d'oxydation de l'oxydation intergranulaire
$z_{(IO)}$	profondeur affectée par l'oxydation interne ou intergranulaire
N_i	solubilité de l'élément i
$D_{i/j}$	coefficient de diffusion de l'élément i dans j

Introduction

À l'origine réservés au prototypage rapide et à la fabrication rapide d'outillage, les procédés de Fabrication Additive (FA) permettent désormais de produire en petite série des pièces fonctionnelles en métal ou en céramique. Cette technologie est utilisée aujourd'hui dans tous les domaines, aussi bien dans le secteur des transports que dans le médical ou la bijouterie. Les groupes aéronautiques utilisent la fabrication additive dans le but de diminuer les coûts de production en réduisant les étapes de production et de matière première. Ces procédés innovants permettent également de construire des pièces monobloc au design fonctionnel optimisé, qui seraient irréalisables au moyen de procédés conventionnels, tels que la fonderie ou l'usinage. Cependant, malgré leurs nombreux avantages, les procédés de FA ne remplaceront pas les procédés conventionnels. L'utilisation de la FA n'est pas toujours rentable, la reproductibilité des pièces fabriquées reste encore difficile à maîtriser, de nombreux traitements de parachèvement sont parfois nécessaires et enfin il existe des surcoûts liés à la normalisation et la qualification de ces nouvelles pièces.

Conscient des enjeux majeurs qu'offrent les procédés de FA, le groupe Safran a consacré ces vingt dernières années une partie de ses travaux de recherche et de développement à monter en compétences sur ces nouvelles méthodes de conception et de fabrication. Aujourd'hui, certains couples procédé/matériau sont suffisamment matures pour permettre de produire quelques pièces des turbines d'avion et d'hélicoptère en petites séries. Pour arriver à obtenir les certifications de navigabilité, de nombreux travaux ont été consacrés à étudier l'effet des paramètres d'élaboration sur la métallurgie et le comportement mécanique de ces nouveaux matériaux. Cependant, avant de proposer ce sujet de thèse, très peu de travaux avaient été dédiés à l'étude de leur résistance à l'environnement à haute température. Au début de la thèse, seules deux études internationales, publiées en 2014, avaient discuté de la résistance à l'oxydation à haute température de l'alliage 718 produit par Laser Beam Melting (LBM) [1] et Electron Beam Melting (EBM) [2]. La comparaison des cinétiques d'oxydation obtenues par Jia & Gu [1], avec celles connues pour le 718 forgé ou laminé [3] montrait qu'elles étaient bien plus élevées, ce qui pouvait limiter l'utilisation de ces matériaux produits par ces nouveaux procédés.

Les températures de fonctionnement des turbines à gaz ne cessent de s'accroitre afin d'augmenter leur rendement. Les composants sont soumis à des sollicitations thermiques et mécaniques de plus en plus élevées. Ces sollicitations peuvent entraîner une dégradation par fatigue, par fluage ou par oxydation et corrosion. Les matériaux sont sujets à l'oxydation à haute température au contact de l'air et de la corrosion à chaud peut apparaitre en présence des gaz de combustion et des vapeurs d'eau salée [4]. Les superalliages à base de nickel sont les plus utilisés dans la partie chaude des turbines. C'est d'ailleurs pour cela qu'ils ont été conçus à l'origine. Ils sont optimisés pour résister au fluage et à la fatigue à des températures pouvant atteindre 1100 °C [5]. Ils sont reconnus pour leur résistance à l'oxydation à haute température et dans une moindre mesure à la corrosion chaude [6]. Pour autant, ces alliages ne sont pas optimisés pour ces sollicitations, ce qui conduit souvent à l'utilisation de revêtements protecteurs.

Cette thèse CIFRE est consacrée à l'étude de la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température de superalliages à base de nickel issus de la FA. Elle a été lancée par Safran Tech, le pôle recherche et technologie du groupe Safran (équipe Safran Additive Manufacturing, SAM). Elle répond aux besoins de la société Safran Helicopter Engines (équipe Matériaux Procédés Expertises, MPE) qui cherche à introduire des superalliages issus de la FA dans la partie chaude des turbines d'hélicoptère.

Dans le groupe Safran, les superalliages à base de nickel, tels que l'alliage 718 ou l'Hastelloy X, font partie des premiers matériaux développés par procédés de FA. La fabrication par fusions successives de lits de poudre entraîne une histoire thermique très différente de celles rencontrées au cours des procédés de fonderie ou de corroyage. Ainsi, les alliages produits par FA présentent des états de surface et des microstructures très différentes de celles observés habituellement dans les alliages produits par des procédés conventionnels. Par conséquent, il est important d'identifier ces différences et d'évaluer leurs effets sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température.

De plus, l'un des intérêts de l'élaboration des composants de turbine par procédé de FA, est le fait de pouvoir concevoir des pièces monobloc intégrant des canaux de refroidissement. Bien que la plupart des surfaces des composants soient polies et revêtues d'une barrière thermique, certaines surfaces internes/cachées ne pourront pas l'être. Par conséquent, il est important de considérer l'influence de l'état de surface brut de fabrication sur la résistance à l'oxydation de ces alliages.

L'objectif principal de la thèse est d'évaluer la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température de différents superalliages élaborés par FA (alliage 718, alliage 738 et Hastelloy X), et de les comparer aux alliages de références coulés ou forgés (alliage 718, alliage 738 et C1023). Cet objectif passe par l'identification des caractéristiques propres aux alliages issus de la FA (état de surface, chimie, microstructure et défauts) et la quantification de leurs effets sur leur résistance à l'oxydation à haute température. L'ensemble des caractérisations permet ensuite d'identifier les mécanismes d'oxydation et de corrosion, et de comprendre les différences de cinétique qu'il peut y avoir entre les multiples couples procédé/matériau.

Ce mémoire commence par une revue bibliographique présentant brièvement les procédés de fabrication additive et le rôle des éléments chimiques sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température. Cet état de l'art présente également les spécificités des superalliages à base de nickel issus de la fabrication additive et leurs répercussions potentielles sur la tenue à l'oxydation à haute température. De plus, quelques points clés pour notre étude sont présentés dans ce premier chapitre. Il s'agit de l'oxydation intergranulaire, l'oxydation cyclique et la corrosion chaude cyclique.

Une grande partie des travaux de la thèse a été consacrée à l'alliage 718, le superalliage à base de nickel le plus utilisé dans l'industrie aéronautique et nucléaire. Il est notamment employé pour la fabrication des disques de turbine. D'autres alliages utilisés pour la fabrication de pièces fixes de la chambre de combustion ont été étudiés : l'alliage 738, le C1023 et l'Hastelloy X. Ces derniers, ainsi que les procédés d'élaboration, les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation sont présentés dans le chapitre 2.

La présentation des résultats de thèse s'articule autour de trois axes principaux : l'oxydation isotherme de l'alliage 718, l'oxydation cyclique de l'alliage 718 et enfin l'oxydation et la corrosion chaude cyclique des alliages 738, C1023 et Hastelloy X.

Dans un premier temps, la tenue à l'oxydation à 850°C des alliages 718 fabriqués par les procédés Laser Beam Melting (LBM) et Electron Beam Melting (EBM), a été comparée à celle de l'alliage 718 forgé. Les essais d'oxydation isotherme sous air du laboratoire ont été réalisés à 850 °C. Les résultats présentés dans le chapitre 3 sont focalisés sur l'effet de l'état de surface sur les cinétiques de variation de masse, sur l'effet de la microstructure et de ses défauts sur l'oxydation intergranulaire. Par ailleurs, ce chapitre expose une modélisation originale de la cinétique d'oxydation intergranulaire de l'alliage 718.

En réalité, les composants des turbines ne sont pas exposés à des conditions isothermes de longue durée mais à des cycles thermiques. Le chapitre 4, rapporte la tenue à l'oxydation cyclique à 850 °C et 900 °C, des différents alliages 718 produits par LBM, EBM et forgés. Ces essais ont permis de quantifier la résistance de ces alliages au cyclage thermique et ont permis de mettre en évidence des différences importantes d'adhérence des couches d'oxyde suivant les procédé d'élaboration.

Enfin, lors d'interventions en mer, les turbines d'hélicoptère sont exposées à un environnement salin. Les pièces de la partie chaude des turbines peuvent alors être sujettes à la corrosion chaude, ou en anglais « hot corrosion », au contact du mélange de gaz de combustion et de brouillard salin. Dans le dernier chapitre, les résistances à l'oxydation et à la corrosion chaude en cyclage thermique de superalliages (738, Hastelloy X, C1023) ont été comparées. Pour cela, des expériences de longues durées ont été conduites à 900 °C et 1100 °C sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines et sur le banc de cyclage thermique du CIRIMAT, ce qui a permis de discuter le rôle de l'atmosphère. La caractérisation des produits de corrosion, l'évaluation des cinétiques et l'identification des rôles des éléments chimiques constituant les superalliages ont été réalisées.

In fine, les résultats de ces travaux de thèse ont montré que la résistance à l'environnement des alliages élaborés par procédé de fusion sur lit de poudre pouvait être aussi performante que celle des alliages de référence coulés ou corroyés.

Chapitre 1

1. Bibliographie 5

1.1. Procédés de fabrication additive d'alliages métalliques et de superalliages 6
1.1.1. Définition et histoire de la fabrication additive 6
1.1.2. Fusion sur lit de poudre : Comparaison LBM et EBM 8
1.1.3. Intérêt de la fabrication additive des superalliages dans l'aéronautique 10

1.2. Influence de la composition chimique des superalliages sur leur microstructure et leur durabilité à haute température 11
1.2.1. Précipités durcissants participant à la résistance mécanique 12
1.2.1.1. La phase γ' 12
1.2.1.2. Phases γ'' et δ 13
1.2.2. Principaux éléments participant à la résistance à l'environnement 14
1.2.3. Principaux éléments néfastes à la résistance à l'environnement 16

1.3. Spécificités des superalliages à base de nickel issus de la fabrication additive - Répercussions sur leur résistance à l'oxydation à haute température 18
1.3.1. Paramètres de fabrication et plans de construction 18
1.3.2. Spécificités liées à l'état de surface 19
1.3.2.1. Effet « *balling* » 19
1.3.2.2. Effet « *satellites* » 19
1.3.2.3. Effet « *staircase* » et effet de l'angle de construction 20
1.3.2.4. Effet de l'atmosphère de construction et recyclabilité des poudres 21
1.3.3. Microstructures, défauts et composition chimique 23
1.3.3.1. Porosités et fissuration à chaud 23
1.3.3.2. Tailles de grains, texture et phases 25
1.3.3.3. Contraintes résiduelles et déformations 29
1.3.3.4. Post-traitements 30

1.4. Oxydation intergranulaire 35
1.4.1. Effet des éléments d'alliages et de la microstructure 35
1.4.2. Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire 37

1.5. Oxydation cyclique 38
1.5.1. Facteurs favorisant l'écaillage de la couche d'oxyde 38
1.5.1.1. Contraintes et déformations 38
1.5.2. Modes de rupture 40
1.5.3. Modèles de cinétique d'oxydation cyclique 41

1.6. Corrosion à chaud des superalliages 45
1.6.1. Les principaux types de corrosion chaude par le sulfate de sodium 45
1.6.2. Les cinétiques de corrosion chaude 47
1.6.3. Le mécanisme de fluxage 47
1.6.4. Protection contre la corrosion chaude 50

1.7. Synthèse 51

1. Bibliographie

Ces vingt dernières années, de nombreux travaux de recherche et de développement sur les procédés de fabrication additive (FA) ont permis de produire des machines de plus en plus performantes [7]. Ces dernières répondent aux nouveaux besoins des industriels des secteurs de l'aéronautique, du spatial, du médical ou encore de l'automobile [8, 9]. À leurs débuts, ces procédés d'élaboration « 3D » étaient réservés au prototypage rapide et à la fabrication d'outillages plastiques ou métalliques. Ils sont dorénavant utilisés pour produire en petites séries des pièces au design fonctionnel complexe et optimisé [7]. Avec l'introduction de cette nouvelle méthode d'élaboration, de nouveaux matériaux émergent avec un état métallurgique et un état de surface différents de ceux des matériaux moulés, coulés ou corroyés. Ainsi, ces dix dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés à l'étude de l'effet de la FA (paramètres et procédés) sur l'état métallurgique, la résistance mécanique et la durabilité de ces nouveaux matériaux. La **Figure 1** montre l'évolution du nombre de citations dans des revues scientifiques internationales, traitant de la tenue à l'oxydation à haute température de matériaux de FA.

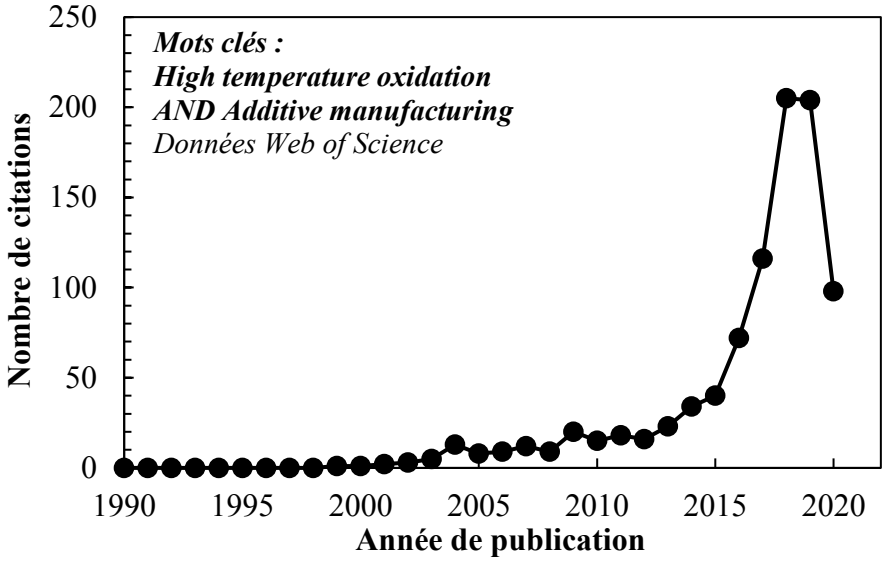


Figure 1. Graphique représentant l'évolution du nombre de citations sur la thématique de fabrication additive et d'oxydation à haute température d'après la base de données *Web of Science*, le 20/06/2020.

Dans le groupe Safran, la FA est notamment utilisée pour produire des pièces de turbines plus légères au design fonctionnel optimisé [10]. Elle permet de concevoir d'un seul bloc des pièces auparavant assemblées par soudage ou par de la visserie et de produire des pièces constituées de canaux ou d'une morphologie irréalisable par procédés conventionnels (fonderie, corroyage, usinage). La **Figure 2**, montre quelques exemples de pièces de turbine produites en série par le groupe Safran par procédé de fusion laser, les injecteurs et les tourbillonneurs du moteur Arrano de Safran Helicopter Engines et le distributeur du groupe auxiliaire de puissance de Safran Power Units. Pour pouvoir utiliser ces nouveaux matériaux produits par FA dans les turbines aéronautiques, il est primordial d'étudier leur durabilité à haute température et de les

comparer aux alliages de références coulés ou forgés. Il est indispensable d'identifier les différences en termes d'état de surface, de microstructure et de chimie pour identifier leurs effets sur la résistance à l'oxydation et la corrosion à haute température.

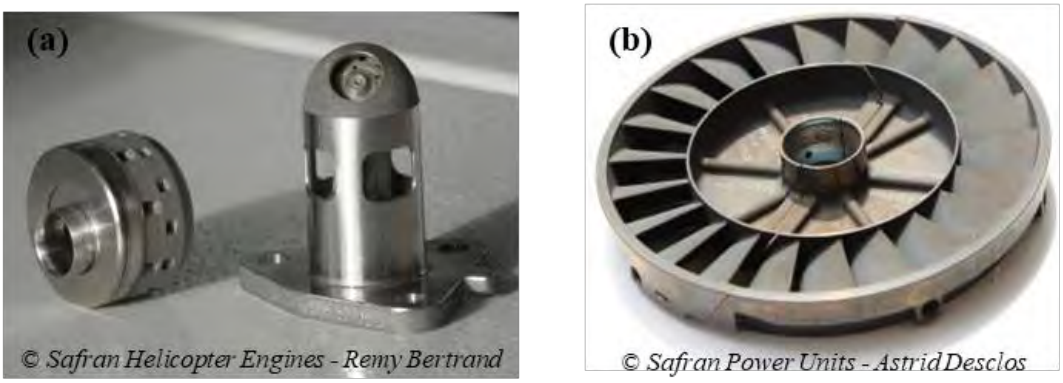


Figure 2. (a) Injecteur et tourbillonneur du moteur Arrano de Safran Helicopter Engines produits en série depuis 2015 [Communiqué Safran]; (b) Distributeur du groupe auxiliaire de puissance eAPU60 de Safran Power Units produit en série depuis 2017 [10].

1.1. Procédés de fabrication additive d'alliages métalliques et de superalliages

1.1.1. Définition et histoire de la fabrication additive

La fabrication additive est définie d'après la norme NF EN ISO/ASTM 52900 [11], comme étant « un procédé consistant à assembler des matériaux pour fabriquer des pièces à partir de données de modèles en 3D, en général couche après couche [12]. ».

À sa création, l'impression 3D répondait à un besoin unique de prototypage, celui de construire rapidement une maquette pour avoir un aperçu réel du design ou d'un mécanisme. Le premier brevet sur l'impression 3D a été publié en juillet 1984 par trois Français, Alain Le Méhauté, Olivier de Witte and Jean Claude André. Ces derniers présentent pour la première fois de l'histoire le principe de l'impression 3D polymère [13]. Cependant, deux ans plus tard, les groupes Cilas et Alcatel, détenteurs du brevet, estiment que cette technologie n'est pas assez prometteuse et refusent de maintenir le brevet [14]. Un mois plus tard, en août 1984, l'américain Charles Hull dépose son brevet présentant un appareil de production d'objets 3D par stéréolithographie [15], un système permettant de reproduire une pièce par polymérisation de résine couche par couche. Par la suite, il réussit à industrialiser et à vendre ses imprimantes et développe l'extension de fichier « .stl ». Il est à l'origine de la création de 3D Systems, l'un des plus grands fabricants de machines de FA. Il est aujourd'hui considéré comme le père fondateur des procédés de fabrication additive [16].

À la fin du 20ème siècle, en Allemagne, se développent les premières machines de FA métallique, notamment grâce aux recherches sur les technologies lasers et l'interaction laser/matière. Le premier brevet sur la fabrication additive métallique laser a été déposé par l'Allemand Hans Langer et le Français Miguel Cabrera en 1995 avec Electro Optical Systems (EOS). Ces deux chercheurs ont donné naissance à la première machine de frittage laser couche

par couche pour poudre métallique, connu sous le nom de « Direct Metal Laser Sintering » (DMLS) [17]. Cette machine, appelée EOS INT M250, était destinée à la fabrication d'outillages de moulage plastique. Puis en 1997, trois Allemands, Wilhelm Meiners, Konrad Wissenbach et Andres Gasser, s'associent pour développer le procédé de fabrication additive par fusion laser au laboratoire Fraunhofer-Gesellschaft [18]. Cette technologie sera reprise plus tard sous le nom de « Selective Laser Melting » (SLM). C'est au début des années 2000 que les machines ont été commercialisées notamment grâce aux travaux de Dieter Shwarze et Matthias Fockele [19].

Les différentes catégories des procédés de FA sont présentées dans la norme ISO 17296-2:2015 [20]. La **Figure 3** montre les deux principales catégories de fabrication additive d'alliages métalliques. Parmi les procédés de fusion, on distingue la fusion sur lit de poudre (Powder Bed Fusion, PBF) et le dépôt de matière en fusion (Direct Energy Deposition, DED). Dans le groupe Safran les procédés de dépôt de matière en fusion (fil ou poudre) sont principalement utilisés pour le rechargement de matière, l'ajout de surfaces fonctionnelles ou la réparation de pièces de grand volume. Quant aux procédés de fabrication sur lit de poudre schématisés sur la **Figure 4**, ils permettent de produire des pièces avec de meilleures finitions que celles des pièces élaborées par dépôt de matière. Ils sont utilisés pour la fabrication de pièces de plus petites dimensions, au design complexe, et font l'objet de cette thèse.

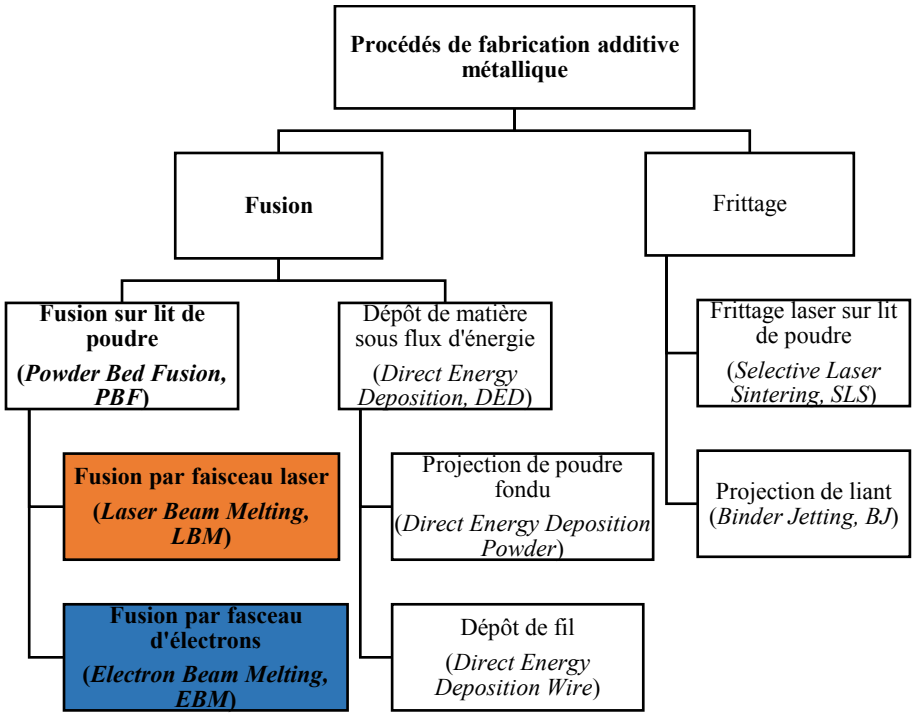


Figure 3. Les procédés de fabrication additive des métaux, d'après [21]

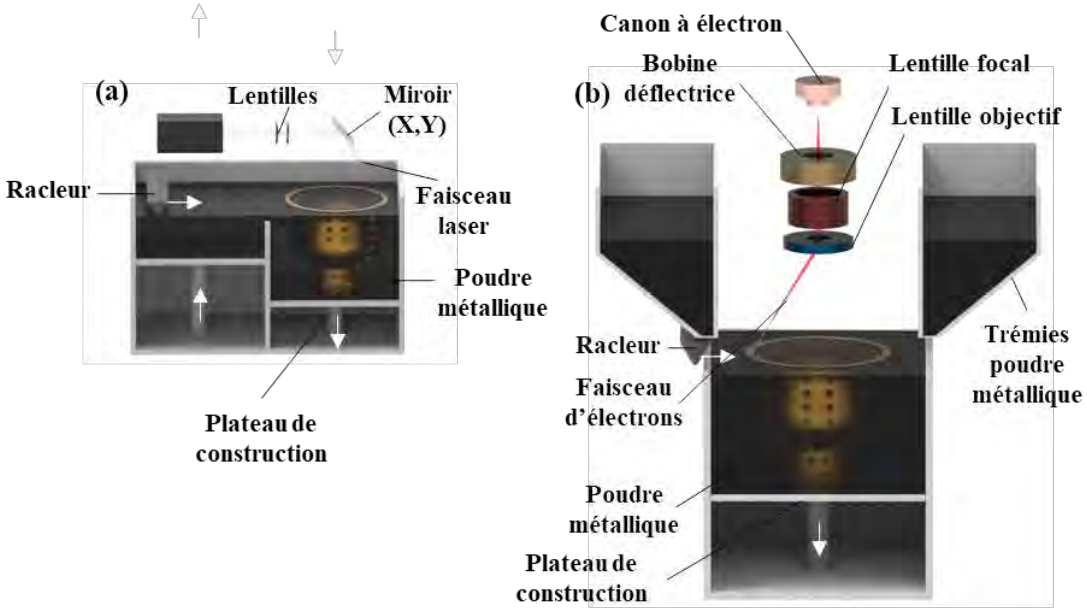


Figure 4. Schéma de principe de fonctionnement des procédés de fabrication additive sur lit de poudre (a) par fusion par faisceau laser (LBM) d'après [22] ; (b) par fusion par faisceau d'électrons (EBM) d'après brochure Arcam®.

1.1.2. Fusion sur lit de poudre : Comparaison LBM et EBM

Les procédés de fusion sélective par faisceau laser (Laser Beam Melting, LBM) et par faisceau d'électrons (Electron Beam Melting, EBM) fonctionnent sur le même principe. La poudre est fusionnée localement par le faisceau laser ou le faisceau d'électrons couche après couche. Ces opérations sont réitérées jusqu'à ce que la pièce soit complètement fabriquée. Dans le cas du procédé LBM, le laser utilisé sur la machine EOS M290 est une fibre laser dopée en Ytterbium 400W (longueur d'onde : 1050-1070 nm). Il est dirigé vers le lit de poudre par un jeu de miroirs de type « galvano-scanners » capable d'effectuer des micromouvements. La fusion du lit de poudre est effectuée typiquement sous flux d'argon avec une $P(O_2)$ inférieure à 0,2 mbar [EOS M290 Datasheet]. Cette $P(O_2)$ diminue à proximité du bain de fusion grâce au flux d'argon.

À l'inverse pour le procédé EBM, le principe de rayonnement de faisceau est identique à un microscope électronique à balayage (MEB). Pour générer ce faisceau d'électrons, la machine Arcam A2X fonctionne sous vide à une pression inférieure à 10^{-4} mbar [Arcam A2X Datasheet] soit une $P(O_2)$ inférieure à $2{,}10^{-5}$ mbar. L'une des particularités du procédé EBM est l'étape de préchauffage. Cette étape est indispensable pour éviter la répulsion électrostatique des particules de poudre lors de la fabrication. Grâce à ce préchauffage, les particules de poudre se retrouvent frittées à une température atteignant 0,8 fois la température de fusion (en Kelvin) du matériau. Cela permet de solidariser le lit poudre et d'augmenter sa conductivité électrique et thermique [23]. Ce préchauffage a une conséquence sur l'histoire thermique, la microstructure et l'état de surface des échantillons issus du procédé EBM.

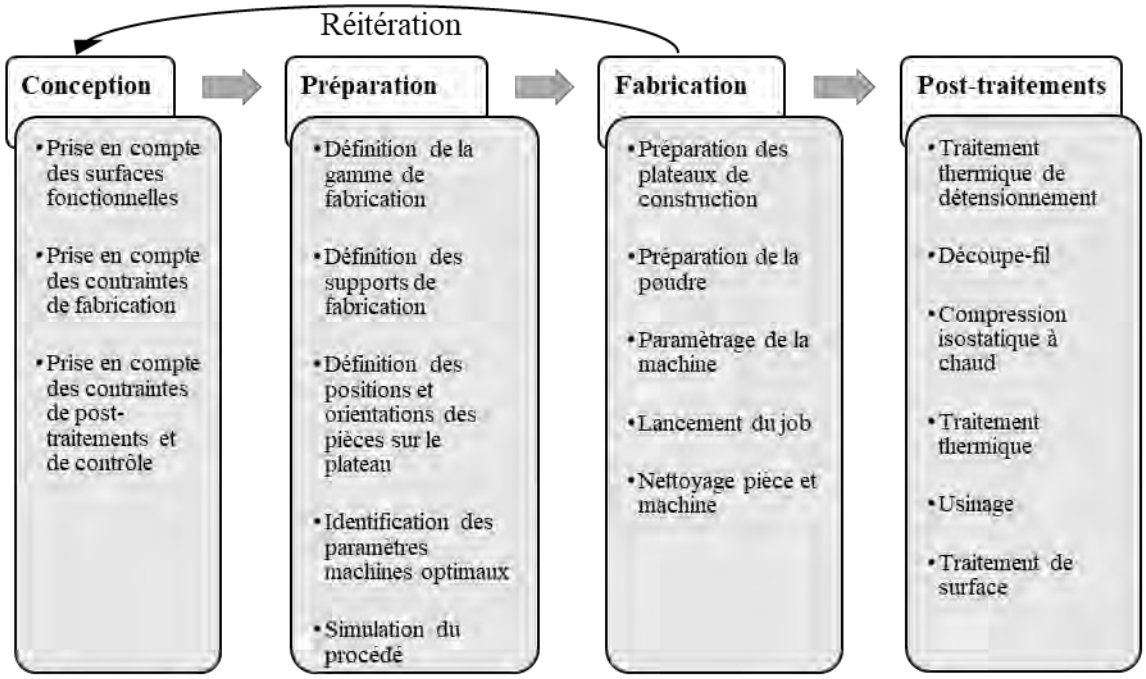


Figure 5. Les principales étapes du processus de fabrication additive par fusion sur lit de poudre.

Une fois les pièces fabriquées, elles peuvent subir une série de post-traitements. Elles peuvent être sujettes à un recuit de détententionnement pour réduire les contraintes résiduelles, sans affecter la microstructure. Lorsque les pièces ne sont pas assez denses, et qu'elles présentent de la porosité interne, elles peuvent être soumises à un traitement de compression isostatique à chaud (CIC) [24]. Ce traitement permet de refermer une grande partie des pores présents au cœur du matériau. Les traitements thermiques de remise en solution et de vieillissement sont utilisés pour supprimer les zones de ségrégation chimique, uniformiser la taille des grains, précipiter les phases dans la fraction volumique souhaitée dans le but de se rapprocher des microstructures et des propriétés mécaniques des alliages forgés ou coulés [25]. Enfin, pour limiter les défauts de surface, les pièces issues de la FA peuvent être polies par polissage chimique ou électrochimique, par procédé de rodage par extrusion de pâte abrasive ou encore par tribofinition.

Le **Tableau 1**, présente quelques exemples de constructeurs de machine de FA par fusion sur lit de poudre et quelques fabricants de pièces.

Tableau 1. Fabricants de machine de FA par fusion sur lit de poudre et fabricants français de pièces.

LBM	3D systems (USA), Concept Laser (GER-USA), Renishaw (GB), EOS (GER), SLM Solutions (GER), DMG-MORI Realizer (GER), Addup (FR), Trumpf (GER), HP metal Jet (USA)
EBM	Arcam (USA)
Fabricants de pièces (FR)	SafranTech, CETIM, Addup, Polyshape, Lisi aerospace, Sculpteo, Thales Alenia Space, Airbus, Ariane group, Fusia

1.1.3. Intérêt de la fabrication additive des superalliages dans l'aéronautique

Jusqu'à la fin des années 30, les aciers inoxydables, connus pour leur résistance à la corrosion, étaient les matériaux les plus utilisés pour des applications fonctionnant à haute température [5]. Au fil des années, dans un contexte de course à l'armement, l'aviation s'est développée et les turbines sont devenues de plus en plus puissantes avec des températures de fonctionnement qui ont augmenté jusqu'à atteindre la température limite des aciers inoxydables. Ceux-ci deviennent inutilisables au-delà de 540 °C [26]. Les superalliages à base de nickel ont été développés durant l'entre-deux-guerres pour répondre à cette contrainte. Ces alliages réfractaires sont aujourd'hui très utilisés dans l'aéronautique pour leurs propriétés mécaniques et leur résistance à l'oxydation à haute température, entre 600 °C et 1100 °C [27]. Ils sont conçus pour résister au fluage et à la fatigue, et dans une moindre mesure à la corrosion à chaud [6]. À titre d'exemple, près de 40% des composants actuels des turboréacteurs sont fabriqués à partir de superalliages à base de nickel [28]. Ils sont utilisés pour fabriquer les disques, les arbres de transmission, les pièces de la chambre de combustion, la tuyère ou encore les aubes des turbines hautes et basses pressions.

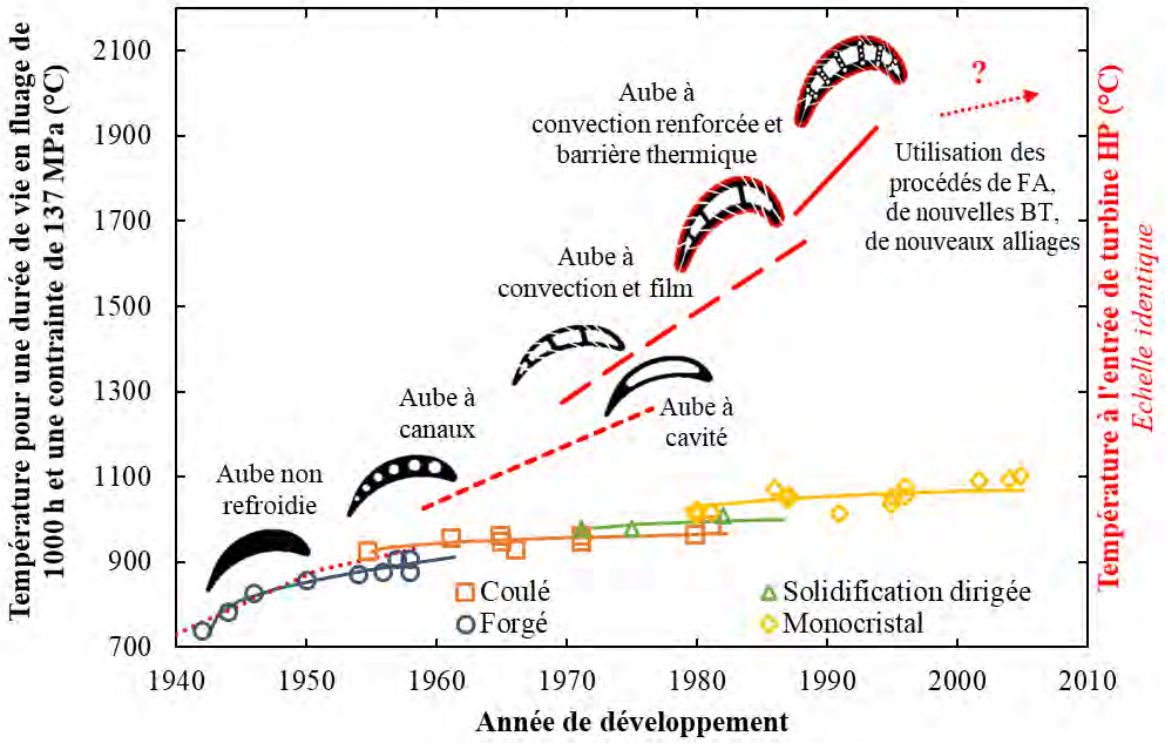


Figure 6. Évolution de la température à l'entrée des turbines (TET) en fonction du design d'aube et des microstructures des superalliages, figure adaptée de [5] et [29].

La **Figure 6** montre l'évolution de la température des turbines en fonction du design des aubes, des microstructures et de la chimie des superalliages [5, 29]. Ces 40 dernières années la température à l'entrée de la turbine haute pression (HP) n'a cessé d'augmenter en très grande partie grâce au design des aubes. L'introduction des canaux de refroidissement, le développement du principe de refroidissement par film d'air, ainsi que le développement de

barrières thermiques ont permis d'augmenter la température des turbines beaucoup plus que la température supportée par les matériaux [28, 29]. En effet, bien que le design d'alliage - optimisation de la composition chimique et contrôle de la microstructure - ait permis d'augmenter la température d'utilisation des superalliages passant de 700 °C à 1100 °C entre 1940 et 2010, la température à l'entrée de turbine HP est quant à elle passée de 700 °C à 1900 °C. L'amélioration du design fonctionnel des aubes et le développement des revêtements permettent ainsi d'augmenter le rendement des turbines.

Aujourd'hui, les pièces issues de la fusion sur lit de poudre sont fabriquées avec des poudres dont la composition chimique a été calquée sur des matériaux déjà en fonctionnement. À ce jour, l'un des objectifs majeurs des industriels de l'aéronautique est d'acquérir plus de maturité et de compétences autour de la FA et d'utiliser ce procédé comme un moyen d'optimisation de design fonctionnel de composant [7]. Les matériaux étudiés dans cette thèse ne sont pas issus de nouvelles compositions chimiques et ne sont pas destinés à une application pour les aubes, mais sont étudiés pour des applications de disques (IN 718) ou de pièces fixes de la chambre de combustion (IN 738, Hastelloy X, C1023). Ces dernières peuvent être exposées à des températures très élevées entre 900 et 1200 °C [28] et doivent présenter une bonne résistance au fluage et à la fatigue à l'image de l'alliage 718, et surtout une bonne résistance à l'oxydation à haute température et à la corrosion chaude à l'image de l'alliage 738.

Aujourd'hui, bien que les algorithmes de design d'alliage se développent et permettent d'élaborer de nouveaux superalliages optimisés [30], il semble difficile d'améliorer considérablement la performance des turbines en jouant seulement sur l'augmentation de performance des matériaux. L'utilisation des procédés de FA peut permettre d'améliorer la durée de vie des composants et le rendement des turbines en améliorant leur design fonctionnel [8], c'est-à-dire en optimisant leur système de refroidissement, l'étanchéité des assemblages et l'écoulement des gaz au sein de la turbine [31]. La FA permet d'élaborer des pièces au design complexe difficile à mettre en œuvre par procédé de fonderie ou de corroyage, à l'image de pièces comprenant un réseau de cavités internes ou comprenant des « structures lattices » [32]. Elle peut permettre également de diminuer les coûts de fabrication en diminuant les délais et le nombre d'étapes de fabrication. À titre d'exemple, Avio Aero produirait des aubes de turbines basse pression en TiAl destinées au turboréacteur GE9X pour l'avion Boeing 777X en utilisant le procédé EBM [Communiqué Boeing].

1.2. Influence de la composition chimique des superalliages sur leur microstructure et leur durabilité à haute température

Les superalliages à base de nickel peuvent être élaborés par 4 procédés principaux : la fonderie, la forge, la métallurgie des poudres (frittage) et la fabrication additive. Ces matériaux se distinguent par leur microstructure (équiaxe, colonnaire, monocristallin ou mixte) et les phases les constituant. Ces deux caractéristiques dépendent de leur composition chimique, de la technique d'élaboration et de l'histoire thermique qu'ils ont vécue. Les superalliages sont durcis par solution solide, par précipitation de carbures et par précipitation de phases

durcissantes telles que γ' et γ''. Les différents éléments chimiques présents dans les superalliages à base de nickel sont présentés sur la **Figure 7**. Bien qu'une multitude d'associations d'éléments soit possible, leurs compositions chimiques ainsi que leurs microstructures restent relativement proches. Chaque élément, suivant sa quantité introduite dans l'alliage, joue un rôle spécifique présenté dans le **Tableau 2.**

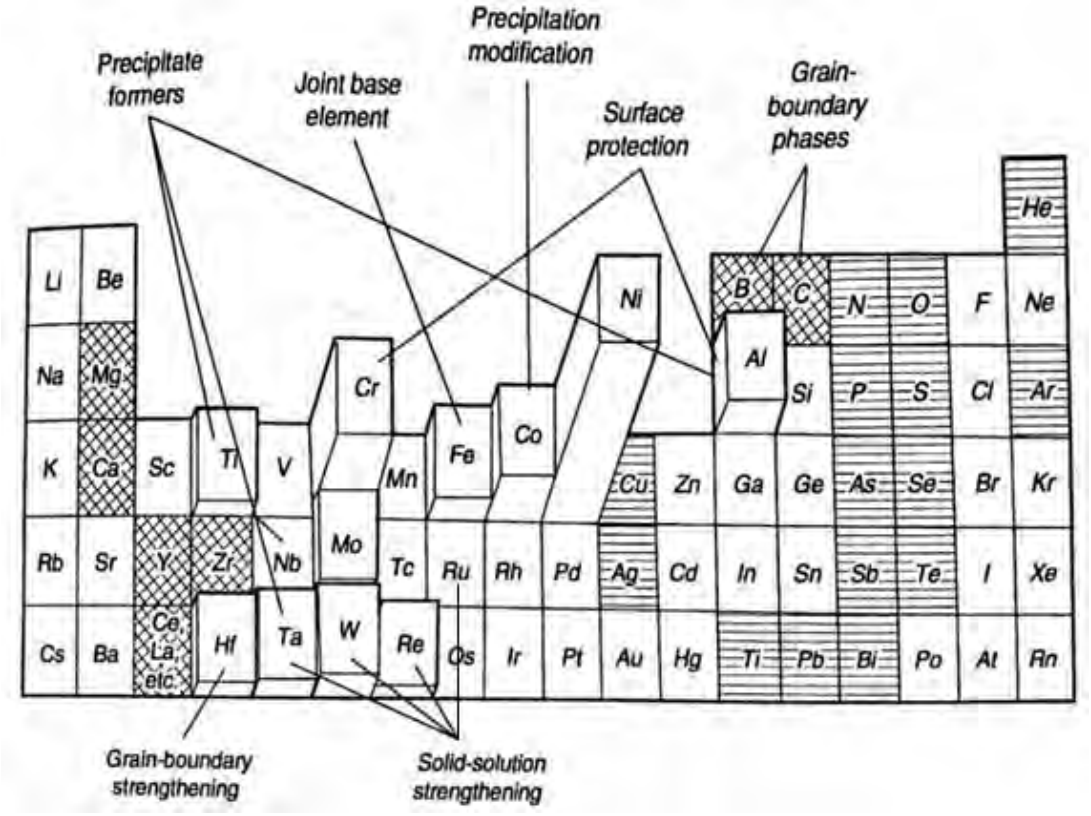


Figure 7. Tableau des éléments d'alliage constituant les superalliages à base de nickel et leurs principaux rôles, les éléments hachurés par des croix sont des éléments minoritaires bénéfiques à l'alliage, les éléments hachurés par des traits horizontaux sont les éléments néfastes aux superalliages [26].

1.2.1. Précipités durcissants participant à la résistance mécanique

1.2.1.1. La phase γ'

Les précipités présents dans les superalliages à base de nickel sont essentiels à leur tenue mécanique. Les phases précipitées rencontrées dans les superalliages sont listées dans le **Tableau 3**. L'introduction d'Al et de Ti, permet de précipiter la phase γ'-Ni_3(Ti,Al) qui est en grande partie responsable de leur résistance au fluage à haute température [33]. D'après les travaux de Pope et Ezz (**Figure 8**), la résistance au fluage d'un alliage Ni-Cr-Al augmente entre 500 °C et 800 °C lorsque la fraction volumique de phase γ' atteint une valeur comprise entre 40 et 80 %vol. [34]. C'est pour cette raison que les alliages qui précipitent plus de 40 %vol. de phase γ' à haute température ne sont pas adaptés au forgeage [28]. Lorsqu'elle précipite, la phase γ' peut se présenter sous une forme de cuboïdes à l'image de celle présente dans l'alliage 738 de fonderie après vieillissement (**Figure 9(a)**). Parmi les alliages étudiés, la fraction volumique des phases présentes à l'équilibre a été calculée à l'aide du logiciel Thermocalc®

(TCNI9). Les calculs montrent que le 738 et le C1023 peuvent contenir à 900 °C environ 40 %vol. de phase γ'. Cependant, cette valeur chute entre 15 et 20 %vol. à 1100°C. Ces matériaux sont généralement élaborés par procédé de fonderie et sont très souvent utilisés avec un revêtement protecteur associé à une barrière thermique [28].

Tableau 2. Rôle des éléments d'alliage dans les superalliages à base de nickel.

Effet	Éléments d'alliage	Réf.
Participe au durcissement de la matrice par solution solide	Cr, Mo, Co, W, Ta, Re et Ru	[35] [36]
Participe à la formation de précipités durcissants	Al, Ti, Nb, Ta	[35]
Renforce les joints de grains	B, C, Zr, P, Hf	[37-40]
Participe à la résistance à l'oxydation et la corrosion	Cr, Al,	[41-43] [44-46] [47, 48]
Améliore l'adhérence de la couche d'oxyde	Hf , Y, La, Ce, Pt, Ru	
Participe à la résistance à la corrosion chaude	Cr, Al, La, Y, Ce , Ta	[49-51]
Retarde la croissance de γ'	Re, W, Co, Mo	[52]
Dégrade la résistance à l'oxydation et la corrosion	Fe, Mo, Ti, S, Si	[46, 53, 54]

Tableau 3. Principales phases présentes dans les superalliages à base de nickel d'après [27, 55].

Phase	Formule chimique de base	Structure cristalline et paramètres de maille (nm)
γ	Ni	Matrice austénite, cfc, A1 (a = 3,616 Å)
γ'	$Ni_3(Al, Ti)$	Précipité durcissant, cfc, $L1_2$ (a = 3,605 Å)
γ''	Ni_3Nb	Précipité durcissant, tétragonale $D0_{22}$ (a = 0,3624 Å ; c = 0,7476 Å)
δ	Ni_3Nb	État stable de γ'', orthorhombique, DO_a (a = 0,5141 Å ; b = 0,4231 Å ; c = 0,4534 Å)
Laves	$(Ni,Fe,Cr)_2$ (Nb,Mo,Ti)	Phase intermétallique, hexagonale, C14 (a = 0,477 Å ; c = 0,779 Å)
Carbures : MC, M_6C, $M_{23}C_6$		
Nitrure : MN ; borure : M_3B_2		
Autres phases observées : σ, μ , η		

1.2.1.2. Phases γ'' et δ

L'alliage 718 est durci par précipitation de la phase γ'-$Ni_3(Ti,Al)$ et γ''-Ni_3Nb [56]. Après un traitement thermique d'homogénéisation suivi d'un vieillissement (double revenu), la fraction volumique de (γ'+ γ'') dans l'alliage atteint 15 à 17 % avec 4 fois plus de γ'' que de γ' [57]. Dans l'alliage 718, ces précipités durcissants, présentés sur la **Figure 9(b)**, sont visibles au microscope électronique en transmission. Après un traitement de vieillissement entre 650 °C et 950 °C, la phase γ'' se stabilise en phase δ-Ni_3Nb de façon non uniforme dans la matrice

[58]. Elle précipite dans la matrice sous forme aciculaire, et globulaire ou sous forme de plaquettes dans les joints de grains comme le montre la **Figure 9(c)**. Cette phase n'est pas durcissante, en précipitant dans la matrice, elle réduit la fraction volumique de γ'' [59]. De plus, lorsque qu'elle est présente sous forme aciculaire dans les grains, elle est connue pour être un chemin privilégié à la propagation de fissures. Au contraire, si elle précipite dans les joints de grains avec une forme globulaire ou sous forme de plaquettes, la phase δ limite le déplacement des joints de grains par effet d'ancrage mécanique et limite ainsi la croissance des grains [60]. Précipitée aux joints de grains, elle améliore la résistance au fluage [59, 60] et augmente la ductilité de l'alliage 718 [61].

1.2.2. Principaux éléments participant à la résistance à l'environnement

Le chrome est un élément essentiel présent dans tous les superalliages. À l'image du molybdène, il permet de durcir le matériau par solution solide par distorsion du réseau cristallin [62]. De plus, lorsqu'il est présent avec une teneur proche de 19 %m, il améliore la résistance à l'oxydation [63]. Il est particulièrement efficace contre la « corrosion chaude », comme le montre la **Figure 10** [50]. Cela est dû à la formation d'une couche protectrice de chromine. En effet, dans ces conditions extrêmes, le chrome agit comme un tampon et empêche une augmentation de la basicité des solutions fondues pouvant mener à la dissolution de la couche de Cr_2O_3 [50, 64]. Cependant pour des températures au-dessus de 1000 °C sous air, la chromine se volatilise en $CrO_{3(g)}$, un résultat amplifié sous air humide (formation d'un hydroxyde dans ce cas) ou sous flux d'air élevé [65, 66]. Lorsqu'il est introduit dans les superalliages en plus faible quantité (< 10 %), le Cr peut aider à la formation de la couche d'Al_2O_3, c'est le « *third element effect* » [5]. En s'oxydant, le chrome peut former une fine couche de Cr_2O_3, permettant d'abaisser la $P(O_2)$ à la surface de l'alliage et ainsi promouvoir la formation de la couche d'Al_2O_3 [67, 68].

L'aluminium est l'élément indispensable pour précipiter la phase γ', sa concentration dans l'alliage est avant tout fixée suivant les besoins mécaniques. Lorsqu'il est introduit dans l'alliage entre 5 et 6 %m, avec la présence de Cr (entre 5-10 %m.), l'aluminium permet de faire précipiter dans les superalliages polycristallins jusqu'à 70 %vol. de phase γ' [28]. Mais cet élément est également essentiel à la protection contre l'oxydation à haute température par la formation d'une couche protectrice d'Al_2O_3 [69], aux températures où Cr_2O_3 devient une protection insuffisante. Cependant, lorsque Al est présent en faible quantité (< 4,5 %m.) dans un alliage Ni-Cr-Al avec une teneur en Cr supérieure à 15 %m, il va provoquer de l'oxydation interne et/ou intergranulaire [41]. Contrairement à la chromine, l'alumine peut conférer une protection à des températures supérieures à 1000 °C, avec un potentiel jusqu'à 1300°C comme c'est le cas pour les alliages FeCrAl ferritiques [6].

Quelques éléments réactifs tels que Y, Ce, La, Hf ou Zr peuvent être introduits dans les superalliages en faible quantité, souvent inférieure à 1 %m [70]. Ces éléments dont les oxydes sont plus stables que les oxydes de chrome ou d'aluminium, peuvent diminuer les vitesses de croissance de Al_2O_3 et Cr_2O_3 en inhibant la diffusion cationique de l'élément protecteur [71]. Ils peuvent également améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde protectrice en précipitant

des oxydes servant d'ancrage mécanique ou en limitant la ségrégation d'éléments non protecteurs, principalement le S, à l'interface métal/oxyde [72]. Les éléments réactifs diminuent également les contraintes mécaniques dans les couches d'oxyde [72]. Certains auteurs pensent par exemple que l'yttrium introduit à hauteur de 0,8 %m. dans un alliage Fe-27Cr-4Al limiterait la diffusion de l'aluminium présent dans la couche externe d'Al_2O_3 et empêcherait ainsi la croissance latérale des grains d'oxyde. Il limiterait ainsi les déformations de croissance qui induisent des phénomènes d'ondulation de la couche d'Al_2O_3 [47]. Hf et Y, mais aussi Zr et Mn sont connus pour piéger le soufre par la formation de sulfures dans l'alliage [38, 72, 73]. Ils diminuent ainsi la quantité de soufre libre susceptible de ségréger à l'interface métal/oxyde pouvant provoquer la décohésion de cette dernière lors d'essais d'oxydation cyclique [53]. Le Pt pourrait également avoir cet effet [72, 74]. D'autres auteurs ont montré que le Pt limite la diffusion d'éléments réfractaires vers le revêtement durant l'oxydation [75-77]. Il permet de réduire la formation d'oxydes néfastes à l'adhérence de la couche d'oxyde [74, 78] et permet de réduire la formation de précipités dans la zone d'interdiffusion [79].

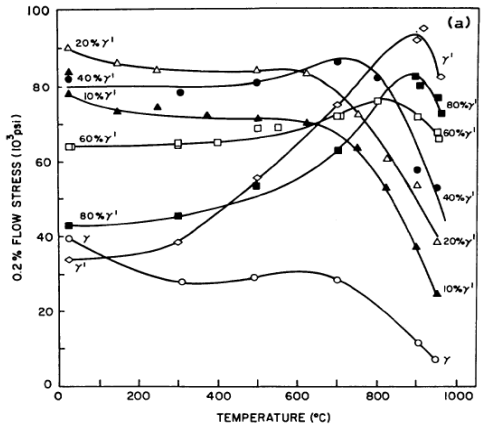


Figure 8. Effet de la fraction volumique de phase γ' sur la limite d'élasticité à haute température d'un alliage modèle Ni-Cr-Al [34].

Tableau 4. Fractions volumiques des phases en présence dans les alliages étudiés, calculées à l'équilibre aux températures d'essais, à l'aide du logiciel Thermocalc® (TCNI9).

Fraction volumique de phase (%)						
Matériau	Temp. (°C)	γ	γ'	δ	NbC	M6C
IN718	750	83	1	15	1	0
	850	83	1	15	1	0
	900	88	0	11	1	0
HX	900	97	0	0	0	3
	1000	97	0	0	0	3
	1100	98	0	0	0	2
IN738	900	57	43	0	0	0
	1000	66	34	0	0	0
	1100	84	16	0	0	0
C1023	900	57	43	0	0	0
	1000	64	36	0	0	0
	1100	80	20	0	0	0

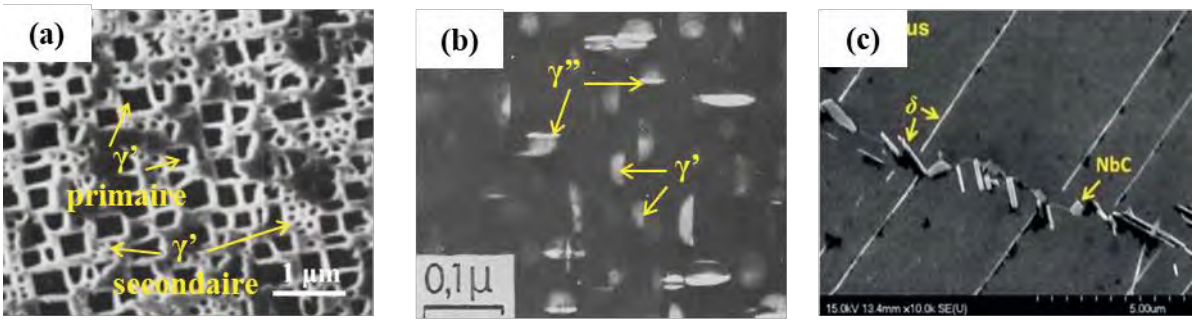


Figure 9. (a) Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'un alliage 738 après vieillissement (788 °C, 1000 h) [80]. (b) Micrographie MET d'un alliage 718 après vieillissement (700 °C, 524 h) [81]. (c) Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'un alliage 718 forgé après traitement thermique montrant la phase δ aciculaire dans les grains et globulaire ou sous forme de plaquettes dans les joints de grains [82].

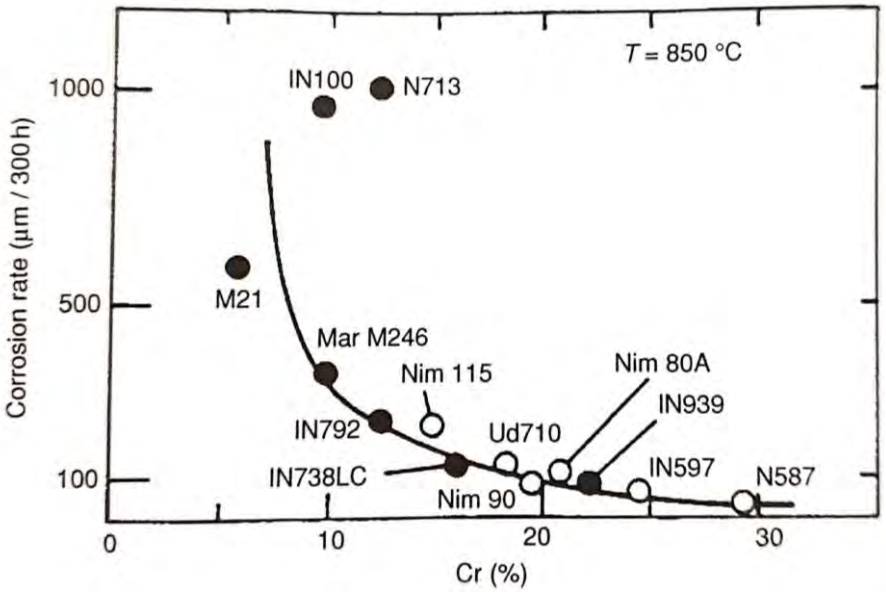


Figure 10. Evolution des vitesses de corrosion chaude de type I de différents superalliages testés à 850 °C en fonction de leur teneur en chrome, (critère d'estimation de la vitesse non précisé) [5].

1.2.3. Principaux éléments néfastes à la résistance à l'environnement

Très souvent introduit dans les superalliages en petite quantité (< 1 %m.), le titane participe à la précipitation de γ' [83] mais peut aussi avoir un effet négatif sur l'adhérence de la couche d'oxyde par la précipitation de TiO_2 à l'interface métal/oxyde [46]. En effet, Vialas et al. ont montré que sur un alliage NiAl(Ti), le facteur d'expansion volumique (Pilling-Bedwirth Ratio, PBR) était de 2,6 pour la croissance de TiO_2 alors qu'il est de 1,8 pour la croissance de Al_2O_3. La croissance de TiO_2 entraîne donc des déformations de croissance supplémentaires. Lors d'essais d'oxydation cyclique, ces contraintes de compression viennent s'ajouter aux contraintes de compression d'origine thermique durant le refroidissement, ce qui peut provoquer la fissuration de la couche d'oxyde [54]. Les éléments comme le platine ou l'yttrium, introduits avec une teneur de plusieurs centaines de ppm. sont connus pour inhiber la formation d'oxyde de titane mais seulement jusqu'à une certaine teneur en titane dans l'alliage [46]. Comme le Ti, le silicium peut former un oxyde plus stable que la chromine. Romedenne *et al.* ont proposé que la couche d'oxyde d'un alliage Hastelloy X produit par EBM, oxydé sous air à 950 °C, s'écaille plus rapidement en raison de la précipitation d'une fine couche de SiO_2 à l'interface métal/ Cr_2O_3 [84].

Le molybdène, comme le chrome, est utilisé pour durcir l'alliage par solution solide. Il participe également à l'oxydation sélective du chrome [85]. Peters *et al.* ont montré sur la **Figure 11**, qu'un alliage Ni-15Cr contenant une teneur en Mo supérieure à 3 %m, peut être sujet à de la corrosion catastrophique [86] et particulièrement sous une atmosphère statique [87]. À 900 °C, le molybdène s'oxyde sous la forme $MoO_{3(g)}$, un oxyde volatile qui peut réagir en surface avec le sulfate de sodium (Na_2SO_4) et entraîner la dégradation de la couche d'oxyde

protectrice par fluxage acide. Cette effet négatif du molybdène peut être contré par une teneur en chrome suffisante [86].

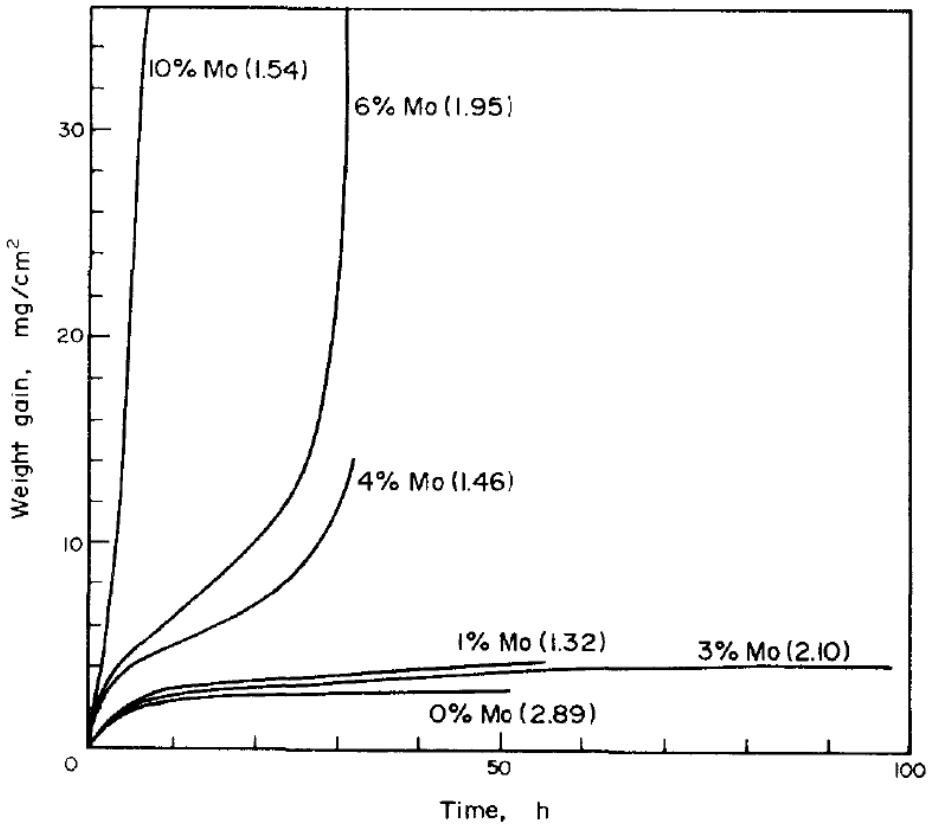


Figure 11. Cinétiques de corrosion chaude sous air d'alliages Ni-15%Cr-Mo revêtus d'une couche de Na_2SO_4 à 900 °C. (Les nombres entre parenthèse correspondent aux épaisseurs des couches déposées) [86].

Le soufre peut être présent dans les superalliages à cause de la pollution chimique au cours de l'élaboration, ou en raison de sa réaction avec un environnement soufré [46]. Le S est connu pour ségréger à l'interface métal/oxyde et entraîner l'écaillage de cette dernière en particulier lors d'essais d'oxydation cyclique. Ce phénomène concerne aussi bien les alliages alumino-formeurs [53, 88] que les alliages chromino-formeurs [89, 90]. Smialek a montré qu'il suffit de 1 ppm. de soufre dans un alliage NiCrAl de 1 mm d'épaisseur, pour que ce dernier ségrège à l'interface métal/oxyde et provoque la décohésion de la couche d'Al_2O_3 [53]. À notre connaissance, la quantité minimale de S pouvant provoquer la décohésion d'une couche de Cr_2O_3 n'a pas été déterminée. Hou et Smialek ont montré qu'un recuit sous H_2 à très haute température (typiquement 100 h à 1200 °C) permet de diminuer considérablement la teneur en soufre au cœur d'un alliage Ni-Cr, passant de 28 ppm. à 0,03 ppm. par exemple [91]. Certains éléments comme le Cr, le Mn, l'Y ou le Hf peuvent piéger le soufre en formant des sulfures au cœur du matériau [6]. La quantité ségrégée à la surface dépend alors de la teneur en soufre « libre », en solution dans l'alliage et de l'épaisseur de l'échantillon [53]. Enfin, Pint et Schneibel ont montré qu'en réduisant la quantité de C dans un alliage Fe-40Al, ce dernier résiste moins mécaniquement mais s'accommode plus facilement aux contraintes générées au cours du cyclage thermique, ce qui améliore l'adhérence des couches d'oxyde [92].

1.3. Spécificités des superalliages à base de nickel issus de la fabrication additive - Répercussions sur leur résistance à l'oxydation à haute température

1.3.1. Paramètres de fabrication et plans de construction

La fabrication additive par fusion sur lit de poudre implique une multitude de paramètres d'élaboration qui ont un effet sur l'état de surface et la microstructure des matériaux fabriqués [7, 93]. Il existe pour chaque procédé des paramètres liés au faisceau, tels que le diamètre, la puissance, la vitesse, le motif de balayage et l'écart-vecteur (distance entre passes de faisceau). Ces paramètres conditionnent l'état métallurgique du matériau élaboré. Il existe également des paramètres en lien avec le procédé de fabrication et ses outils, tels que l'environnement de construction, le plateau de construction ou encore le nombre de faisceaux. Enfin, il est important de considérer l'état de la poudre, telle que l'épaisseur du lit de poudre, la granulométrie, la morphologie et la chimie des particules. Ces paramètres auront une conséquence directe sur l'absorption d'énergie, sur l'écoulement des particules de poudre ou encore sur la densité du lit de poudre. Par conséquent, d'un maître d'œuvre à un autre, il est difficile de reproduire une pièce ayant les mêmes caractéristiques. Chaque constructeur de machine possède ses propres paramètres de fabrication optimisés pour un matériau donné et ajustables selon les besoins du client.

L'élaboration par fusion sur lit de poudre, couche après couche, induit une direction préférentielle de fabrication. Pour ces procédés, la direction de fabrication est toujours perpendiculaire au plateau de construction. Par convention la direction principale de fabrication est désignée comme la direction « Z » et le vecteur « $\vec{z}$ ». En raison du gradient thermique causé par la fusion additive, les microstructures sont différentes entre les plans parallèles à la direction de fabrication, c'est-à-dire les plans (XZ) et (YZ), et le plan perpendiculaire à la direction de fabrication, le plan (XY).

Lors de la fusion sur lit de poudre, une source d'énergie concentrée - photons ou électrons - interagit avec les particules de poudre. Cette interaction laser/matière est fréquemment caractérisée par une énergie. Elle est définie dans la littérature comme une densité d'énergie volumique (J.mm^{-3}), en anglais « *volume energy density, VED* ». Ce paramètre physique qui ne prend en considération que les paramètres d'élaboration, caractérise la quantité d'énergie fournie à une unité de volume du lit de poudre et permet de chiffrer en une seule grandeur la combinaison des paramètres de puissance du faisceau P (W), vitesse de balayage V (mm.s^{-1}), l'écart vecteur h (mm) et l'épaisseur de couche e (mm) [94-96].

$$VED = \frac{P}{V.h.e} \quad \textbf{(1)}$$

L'**équation (1)** montre que la VED intègre l'énergie reçue par une unité de volume de poudre pendant un passage du faisceau. Cette densité d'énergie volumique est étroitement liée à la densité relative du matériau mais elle n'est pas proportionnelle à cette dernière. En effet, un surplus d'énergie transmis au lit de poudre dégrade la santé-matière de l'alliage [95]. Cette formule ne prend pas en compte non plus les propriétés thermiques du matériau, et ne donne donc pas directement la température vue par celui-ci.

1.3.2. Spécificités liées à l'état de surface

1.3.2.1. Effet « *balling* »

La rugosité de surface est un des défauts majeurs des matériaux produits par FA. L'un des défauts de surface des pièces produites par le procédé de fusion laser (LBM) est la formation localisée de microsphères à la surface du matériau, appelées en anglais « *balling* » [97, 98]. Ce défaut peut être dû au mouillage partiel des gouttelettes de métal éjectées du bain de fusion sur la couche de métal solidifiée, appelées en anglais « *spatters* » [99]. Pour éviter ce premier cas de « *balling* », il est possible d'éliminer ces éjections métalliques en diminuant la densité d'énergie volumique tout en augmentant le diamètre du faisceau [99]. Ce défaut peut être également dû à une vitesse de balayage de faisceau laser trop lente provoquant une augmentation de la taille de bain de fusion. Une telle augmentation entraîne une élévation du gradient thermique et d'avantage de courants de Marangoni dans le bain de fusion, ce qui provoque des différences de tension de surface et la sphéroïdisation de la matière [100], comme observé sur la **Figure 12(a)**. Ces gouttelettes de forme sphérique ont des dimensions très aléatoires. Leurs diamètres peuvent atteindre une dizaine de micromètres, inférieurs à celui des particules de poudre utilisées, mais également atteindre des centaines de micromètres. Pour éviter ce défaut, il est recommandé dans certains cas, d'augmenter la puissance du laser ou de diminuer l'épaisseur de couche de poudre [101, 102].

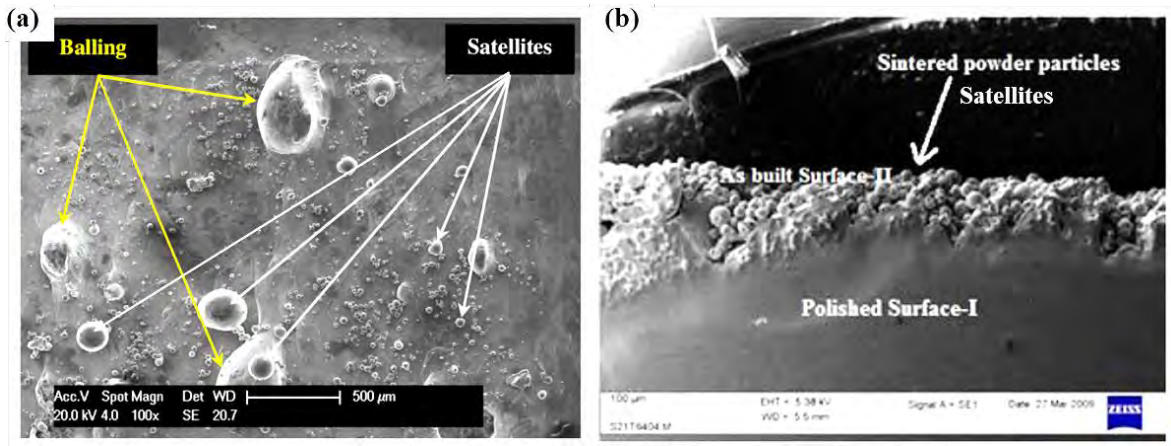


Figure 12. Défauts de surface (a) « balling » et « satellites » surface LBM AlSi10Mg sur le plan (XZ) parallèle au sens de construction [103] et (b) « satellites » sur une surface EBM TA6V, coupe sur le plan (XY) perpendiculaire à la direction de fabrication [104].

1.3.2.2. Effet « *satellites* »

Le principal défaut de surface des matériaux produits par procédé EBM est appelé en anglais « *satellites* » [103-105]. Ce terme désigne les particules de poudre non fondues ou semi-fondues, frittées à la surface, visibles sur la **Figure 12(b)**. Le terme « *satellites* » est également utilisé pour définir les petites particules de poudre frittées à une autre particule de poudre de plus grande dimension, ce qui affecte la coulabilité et la compacité du lit de poudre [106]. Contrairement au « *balling* » décrit précédemment pour le LBM, les défauts de type « *satellites* » ne sont pas passés par l'état de fusion. En effet, durant la fabrication par EBM, une grande quantité d'énergie et d'électrons est transmise au lit de poudre [107]. Ce dernier se

retrouve chargé électrostatiquement ce qui provoque la répulsion mutuelle des particules de poudre. Ce phénomène est appelé en anglais « *smoking effect* » [108]. Afin d'éviter cet effet, l'ensemble du lit de poudre doit être entièrement préchauffé à une température atteignant 1000 °C pour un superalliage à base de nickel, soit environ 0,8 fois la température de fusion (K) de l'alliage 718. L'objectif du préchauffage est de fritter légèrement le lit de poudre afin d'éviter les phénomènes de répulsion électrostatique des particules de poudre [109]. Cette accumulation de chaleur facilite le frittage inévitable des particules de poudre aux surfaces fusionnées au cours de la fabrication par procédé EBM [104, 108, 109]. Ce préchauffage sert également à mieux soutenir les zones en porte-à-faux (angle de construction > 45°) et permet ainsi d'éviter l'ajout de supports de fabrication.

Il est également possible de retrouver ce type de défaut plus localisé sur les matériaux produits par LBM [103, 110].

1.3.2.3. Effet « *staircase* » et effet de l'angle de construction

Quels que soient les procédés de FA, il existe un effet dit « escalier » ou en anglais « *staircase* », qui est dû au principe de fabrication couche par couche. Cet effet est directement lié à l'épaisseur de matière fusionnée/frittée ainsi qu'à l'angle de construction [111]. Les défauts apparaissent alors sous forme de renflements ou de « marches », d'une épaisseur proche de celle du lit de poudre fusionnée, **Figure 13(a)**. Ce défaut est d'autant plus visible que l'épaisseur du lit de poudre est grand, et que la courbure et l'inclinaison des surfaces sont importantes [98]. De plus, la fabrication d'une pièce inclinée génère deux surfaces différentes, la « peau supérieure » en anglais « *up-skin* » et la « peau inférieure », « *down-skin* » [98, 112]. Pour la « peau supérieure », la diffusion de la chaleur s'effectue à travers le matériau préalablement fondu et solidifié, contrairement à la « peau inférieure », où la diffusion de chaleur s'effectue vers les particules de poudre non-fondues [113]. Ainsi, cette dernière est d'avantage exposée aux défauts de type « *satellite* » et présente une rugosité de surface plus importante que la « peau supérieure ». Tian *et al.* ont montré (**Figure 13(b)**) que la surface « peau inférieure » de l'Hastelloy X produit par procédé LBM, peut atteindre une rugosité maximale de 45 µm (Ra) pour un angle de construction de 45° avec la densité linéique (P/V) la plus élevée [112].

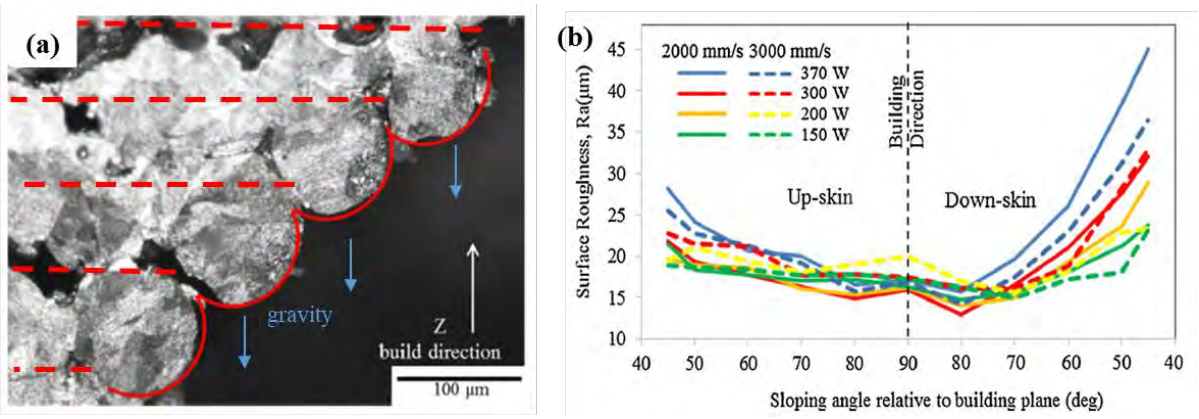
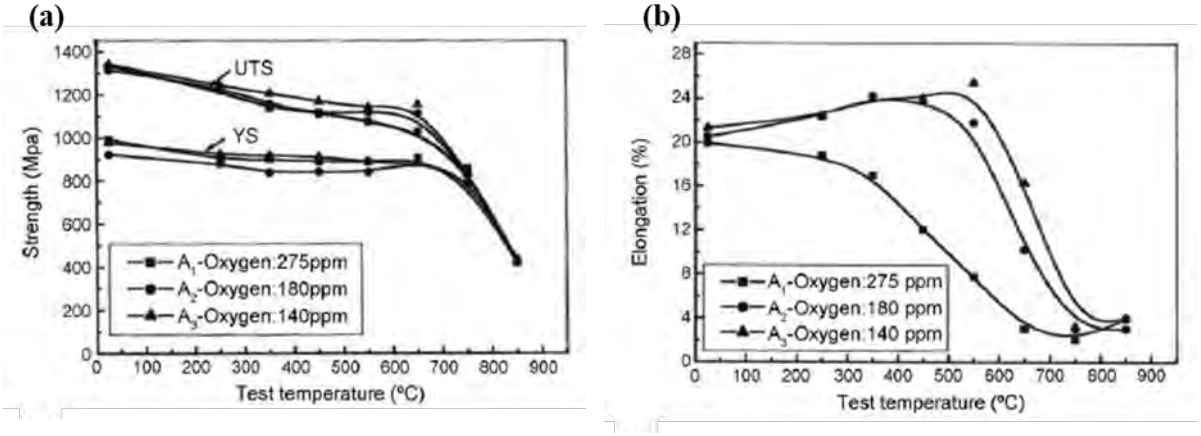


Figure 13. (a) Effet « escalier » et (b) effet de l'angle de construction sur la topographie de surface [112].

Aujourd'hui, avec les moyens actuels, et sans traitement de surface, il est possible de minimiser la rugosité en jouant sur les paramètres du procédé et du faisceau, mais seulement jusqu'à un certain point. Dans tous les cas, on est loin d'atteindre l'état de surface d'une pièce usinée ou moulée [100-102]. Pour la fabrication par procédé LBM, il est possible de réduire la rugosité en procédant à un balayage de contour et en évitant les concentrations d'énergie (mode « *skywriting*[1] ») [112, 114]. De plus, la rugosité des pièces produites par EBM est étroitement liée à la taille des particules de poudre et sera toujours supérieure à celle d'un échantillon LBM à cause du préfrittage du lit poudre, ce qui pourrait limiter l'utilisation de ce procédé.

1.3.2.4. Effet de l'atmosphère de construction et recyclabilité des poudres

L'atmosphère d'élaboration est un paramètre à considérer pour étudier la durabilité à haute température des matériaux imprimés en 3D. La chambre de fabrication doit être la plus inerte possible pour éviter les phénomènes d'oxydation ou de pollution chimique. En effet, lors de fabrication, il est difficile de garantir que la chambre soit exemptée de gaz tels que O_2, H_2, CO et CO_2. Ces derniers peuvent émaner de la fusion et polluer le matériau et les particules de poudre recyclées [115]. Hao *et al.* ont démontré que de fines particules d'Al_2O_3 se sont formées durant la fabrication de l'alliage 718 par les procédés EBM et LBM [116]. Ces particules ont été identifiées comme étant des sites de germination pour des carbures de titane ou niobium. De plus, comme montré sur la **Figure 14**, l'oxygène présent dans des poudres neuves peut avoir un effet négatif sur les propriétés mécaniques du matériau élaboré, comme démontré sur l'alliage 718 produit par compression isostatique à chaud (CIC) [117]. L'alliage fabriqué avec de la poudre contenant 275 ppm. d'oxygène s'est montré moins ductile à haute température comparé à l'alliage fabriqué avec une poudre contenant 140 ppm. d'oxygène.



[1] Le mode « *skywritting* » est un mode de balayage laser qui consiste à optimiser les phases d'accélération et de décélération de balayage en début et fin de passe pour éviter les concentrations d'énergie.

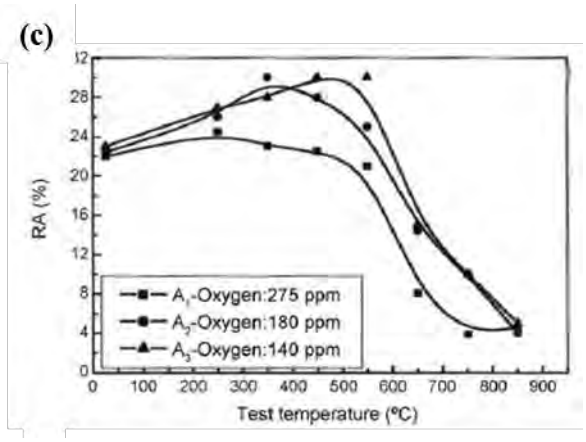


Figure 14. Propriété mécanique en traction d'un alliage 718 élaboré par CIC en fonction de la température. Effet de la teneur en oxygène sur (a) la limite d'élasticité, (b) l'allongement à rupture et (c) la déformation en striction [117].

Lors de la fusion sur lit de poudre, seule une partie du lit de poudre est fondue, l'autre partie est recyclée pour la prochaine fabrication. Par conséquent, cette dernière peut être polluée par l'environnement de la chambre de fabrication ou par les éclaboussures de matière fondue, « *spatters* ») [99]. Il est important de quantifier à quel point ces particules de poudre ont été affectées par l'environnement du procédé du point de vue de leur morphologie, de leur microstructure et de leur composition. Ainsi, la recyclabilité des poudres en FA (LBM ou EBM) a fait l'objet de nombreuses études notamment sur les alliages les plus utilisés en FA, l'alliage de titane TA6V [118-121] et le superalliage 718 [119, 122-124]. Les résultats, résumés dans le **Tableau 4**, montrent que l'atmosphère des procédés LBM et EBM reste protectrice vis-à-vis de l'oxydation des alliages 718 et TA6V. La poudre de l'alliage 718 ne semble pas être affectée chimiquement ni métallurgiquement par le recyclage, même après avoir été recyclée 38 fois [124]. Seule la distribution et la coulabilité de la poudre sont affectées notamment par un effet « *satellite* » des particules de poudre. Au contraire, l'alliage TA6V semble légèrement plus sensible à l'atmosphère de fabrication, en particulier lors de la fabrication par procédé EBM. Une augmentation de 0,11 %m. d'oxygène a été mesurée pour de la poudre TA6V recyclée 21 fois [118]. Mais ces résultats ne sont que des ordres de grandeurs qui peuvent changer d'une machine à une autre ou d'une construction à une autre. Ces pollutions en oxygène dépendent du volume fusionné, du type d'alliage, de la machine et la procédure d'inertage.

Tableau 4. Comparaison de l'effet du recyclage des poudres des alliages 718 et TA6V.

718				
Nb recyclage	Taux d'oxygène	Procédé	Notes	Réf
R38	Aucun effet	LBM	Distribution affectée Apparition de quelques satellites Pas d'effet significatif sur la chimie	[124]
R0 à R10	151 à 171 ppm.	LBM	Pas d'effet sur la distribution et la morphologie Pas d'effet sur le comportement mécanique	[123]
TA6V				
R0 à R21	0,08 à 0,19 %m.	EBM	R11 : apparition de satellite R16 : poudre moins sphérique Aucun effet sur l'allongement en traction	[118]
R0 à R30	0,15 à 0,20 %m.	EBM	R0 : microstructure α′ R30 : microstructure α′ et quelques particules α + β	[120]

1.3.3. Microstructures, défauts et composition chimique

1.3.3.1. Porosités et fissuration à chaud

En FA, la densité du matériau fabriqué est étroitement liée aux paramètres de fabrication et à l'interaction laser/matière qui en découle [102, 125]. Les **Figure 15(a), (b)** et **(c)** montrent les principaux défauts affectant la densité des matériaux issus de la FA [126]. La présence de pores de forme sphérique (**Figure 15(a)**) peut être due au piégeage de bulles de gaz provenant des espèces gazeuses présentes en amont entre les particules de poudres ou des espèces gazeuses piégées dans les bains de fusion au cours de la fabrication [127]. La fusion entre les couches de fabrication n'est pas toujours optimale ou l'écart vecteur est parfois trop élevé, ce qui entraîne la formation de pores dus à des zones de manque de fusion, **Figure 15(b)**, [127]. Proches des matériaux soudés, les matériaux issus de la FA peuvent être sujets à de la fissuration à chaud comme le montre la **Figure 15(c)**. Ces fissures s'amorcent dans les espaces interdendritiques, où la matière est encore liquide. Elles s'amorcent du fait des contraintes d'origine thermique et des contraintes de retrait lors de la solidification [128], générant une fissuration de solidification. Ces matériaux sont également soumis à de la fissuration par liquation [129, 130]. Ces fissures s'amorcent dans la zone affectée thermiquement (ZAT). Elles sont dues à une hétérogénéité chimique dans la couche préalablement solidifiée, d'éléments tels que les carbures ou les borures qui ségrégent dans les joints de grains et provoquent la formation de films intergranulaires les fragilisant [131]. Kitouri *et al.* ont montré (**Figure 15(d**)), que le taux de porosité peut atteindre des valeurs très dispersées, allant de 0,2 à 7,2 %, en fonction de la densité d'énergie volumique et de l'épaisseur du lit de poudre [102].

Il est possible de limiter ces défauts de fissuration en jouant sur les paramètres d'élaboration dans le but de réduire la vitesse de refroidissement (e.g. diminuer la vitesse de balayage laser ou réduire l'écart vecteur) [130].

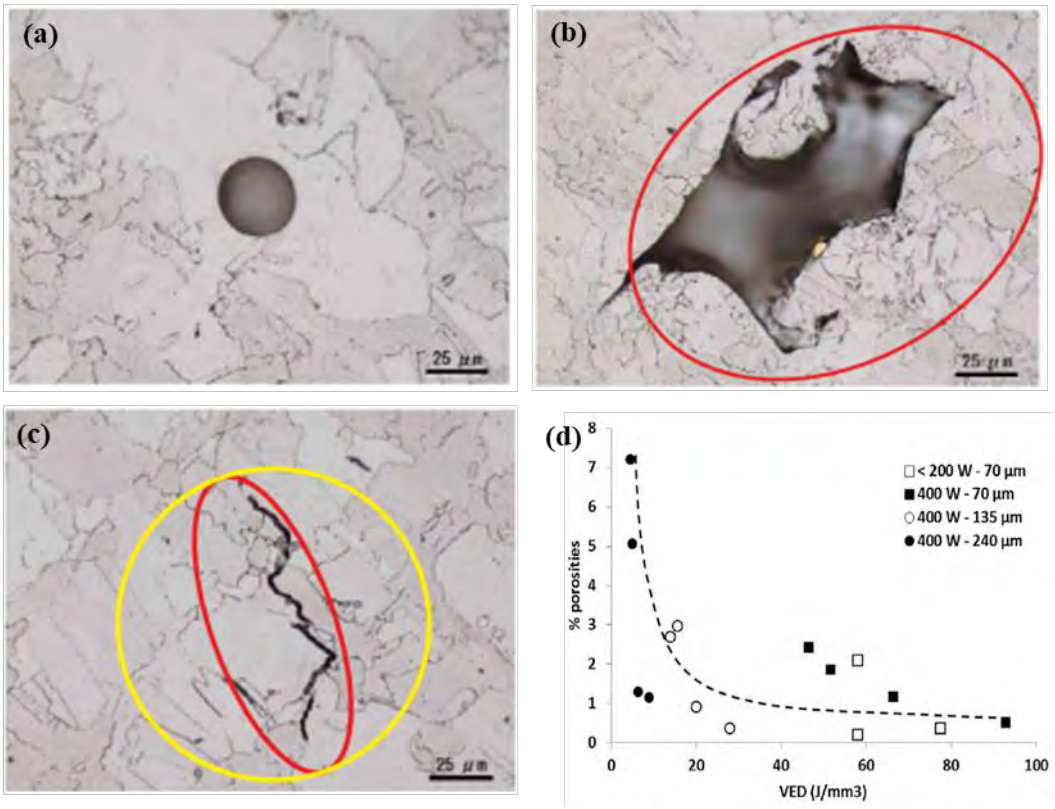


Figure 15. Les types de défauts affectant la densité du matériau : (a) porosité sphérique due au piégeage de gaz formant une bulle, (b) porosité due au manque de fusion, (c) fissuration à chaud, figures adaptées de [126] ; (d) Influence de la densité d'énergie volumique sur le taux de porosité [102].

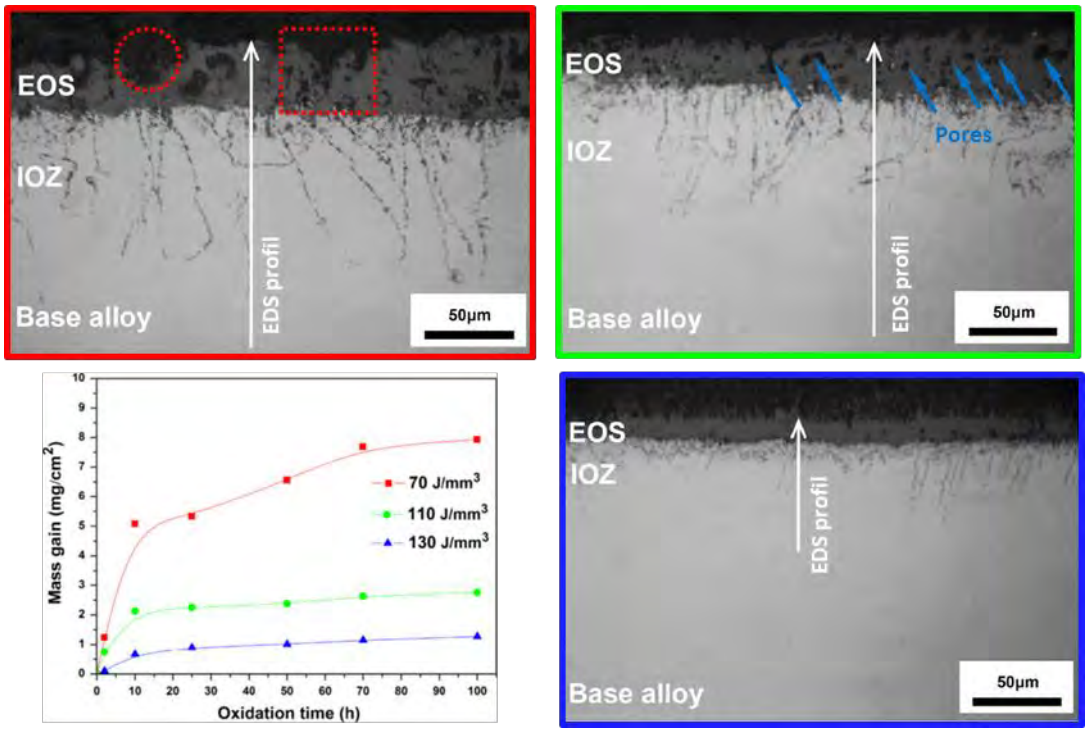


Figure 16. Oxydation isotherme sous air à 850 °C de l'alliage 718 produit par LBM, effet de la densité d'énergie volumique sur les cinétiques d'oxydation et sur les profondeurs d'oxydation intergranulaire, figure adaptée de [1].

En 2014, Jia et Gu sont les premiers à avoir publié sur la résistance à l'oxydation à haute température de l'alliage 718 produit par procédé LBM [1]. Ils montrent à travers leurs travaux que la résistance de l'alliage est étroitement liée à la densité des alliages fabriqués par LBM. Les essais présentés sur la **Figure 16**, réalisés à 850 °C sous air durant 100 h montrent des cinétiques d'oxydation proches d'une croissance parabolique avec deux formes différentes d'oxydes identifiées : la chromine de structure corindon (Cr_2O_3) et la spinelle ($NiCr_2O_4/NiFe_2O_4$). Au bout de 100 h d'oxydation, l'échantillon fabriqué avec la plus faible VED (70 $J.mm^{-3}$) est celui qui s'oxyde le plus vite, avec un gain de masse de 8 $mg.cm^{-2}$ et une épaisseur de couche d'oxyde externe de 40 µm, des valeurs 10 fois plus élevées que celles obtenues sur l'alliage produit avec une plus haute VED (130 $J.mm^{-3}$). L'alliage le moins dense présente également une oxydation intergranulaire plus profonde (88 µm contre 30 µm). Ces différents alliages 718 présentent des valeurs de constantes paraboliques d'oxydation (k_p) définies comme le gain de masse par unité de surface au carré divisé par le temps, comprises entre $4{,}4 \times 10^{-6}$ et $2{,}1 \times 10^{-5}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$. Même si cela n'est pas noté dans l'article de Jia *et al.*, il est remarquable que ces cinétiques d'oxydation soient nettement supérieures à celles connues pour le 718 forgé ou laminé [132], ce qui pourrait limiter l'utilisation de ces alliages produits par ces nouveaux procédés.

1.3.3.2. Tailles de grains, texture et phases

En FA, la fusion couche par couche induit un gradient de température tout au long de la fabrication mais également lors des cycles de fusion et de refroidissement qui ont une conséquence directe sur la solidification du matériau et sa microstructure [133, 134]. Ainsi, parce qu'il existe une direction de fabrication principale, les matériaux métalliques produits par FA présentent une microstructure anisotrope quel que soit l'alliage élaboré [22, 135, 136]. Strondl *et al.* ont montré qu'un alliage 718 produit par EBM présente une microstructure texturée suivant le plan {200}γ [137]. Ce résultat a été confirmé sur un alliage 718Plus produit par LBM [138]. Cependant, il est possible de contrôler l'orientation cristallographique et la taille des grains en jouant sur les paramètres laser et les cycles de température [139, 140].

D'après la **Figure 17**, les matériaux issus de la FA présentent sur les plans (XZ) ou (YZ), des grains colonnaires allongés suivant le sens de fabrication $\vec{z}$, visibles sur les **Figure 17(a)**, **(c)** et **(e)** [141-143]. Ces grains peuvent croître sur plusieurs couches de fabrication et atteindre une longueur de 300 µm dans un alliage 718 produit par LBM [144]. Ils peuvent atteindre quelques millimètres de longueur dans un alliage 718 fabriqué par procédé EBM [145]. Les matériaux présentent sur ces mêmes plans, des traces de bains de fusion, reconnaissables par leur forme de gaussienne inversée, visibles sur les **Figure 17(a)** et **(e)**. Ces derniers sont visibles en raison du changement de la direction principale des dendrites de solidification d'un bain de fusion à un autre et/ou en raison de ségrégation chimique [141]. Au contraire, sur le plan perpendiculaire au sens de construction, le plan (XY), des grains équiaxes de 10 à 20 µm de diamètre peuvent être observés (**Figure 17(b)** et **(d)**). Les passes de faisceau laser sont visibles sous forme de bandes parallèles. Elles sont observées pour les mêmes raisons que les pointes de bain de fusion.

Trindade *et al.* ont étudié l'effet de la taille des grains sur la résistance à l'oxydation d'un acier contenant du chrome. Ils montrent que pour une faible teneur en chrome (< 2% m.), l'augmentation de la taille des grains améliore sa résistance à l'oxydation au regard de sa variation de masse, particulièrement durant le régime transitoire [146]. En effet, les joints de grains sont connus pour être des courts-circuits de diffusion, ainsi en augmentant la taille des grains la fraction volumique de joints de grains diminue, ce qui diminue la quantité de chrome pouvant diffuser pour venir réagir à la surface. À l'inverse, dans un acier contenant une quantité de chrome plus importante (18 %m.) et des petits grains, ces derniers favorisent la formation d'une couche de Cr_2O_3 fine et dense. Cette formation rapide d'une couche protectrice de chromine limite ensuite la vitesse de la réaction d'oxydation [146]. Le même effet de taille de grains est observé pour les alliages alumino-formeurs [147].

Au cours de la fabrication, la vitesse de refroidissement du bain de fusion peut atteindre 10^5 °C/s pour un superalliage à base de nickel produit par LBM [148]. Cette vitesse de refroidissement très rapide, entraîne la solidification des grains par croissance de dendrites colonnaires et parallèles entre elles au sein d'un même grain [148]. De plus, elle limite la formation de phases durcissantes (γ', γ'') dans l'alliage 718 [141]. Au cours de la solidification, les éléments tels que le Nb, Ti et le Mo présents dans cet alliage ségrégent dans les zones interdendritiques [149, 150]. Cette ségrégation d'éléments peut provoquer la précipitation de phase de Laves $(Ni,Fe,Cr)_2$ (Nb,Mo,Ti) [151, 152] ou de carbures de niobium dans un alliage produit par LBM [153, 154]. Les phases de Laves sont connues pour être des sites préférentiels d'initiation et de propagation de fissures en fatigue [55, 151]. Leurs précipitations peuvent être minimisées en diminuant la vitesse de refroidissement ou après un traitement thermique d'homogénéisation [151]. Elles ne sont pas présentes ou se retrouvent moins grossières dans un alliage produit par EBM grâce au préchauffage du lit de poudre au cours de l'élaboration. De plus, le préchauffage du lit de poudre lors de l'élaboration de l'alliage 718 par procédé EBM entraîne un refroidissement lent, ce qui favorise la précipitation de la phase δ [155]. L'histoire thermique au cours de la fabrication rend le matériau sensible à la hauteur de construction [2, 156]. Au contact du plateau, le refroidissement des premières couches est plus rapide, ce qui limite la croissance de la phase δ, tandis qu'elle apparaît plus grossière à proximité de la dernière couche solidifiée, comme on peut le voir sur la **Figure 18**, [150].

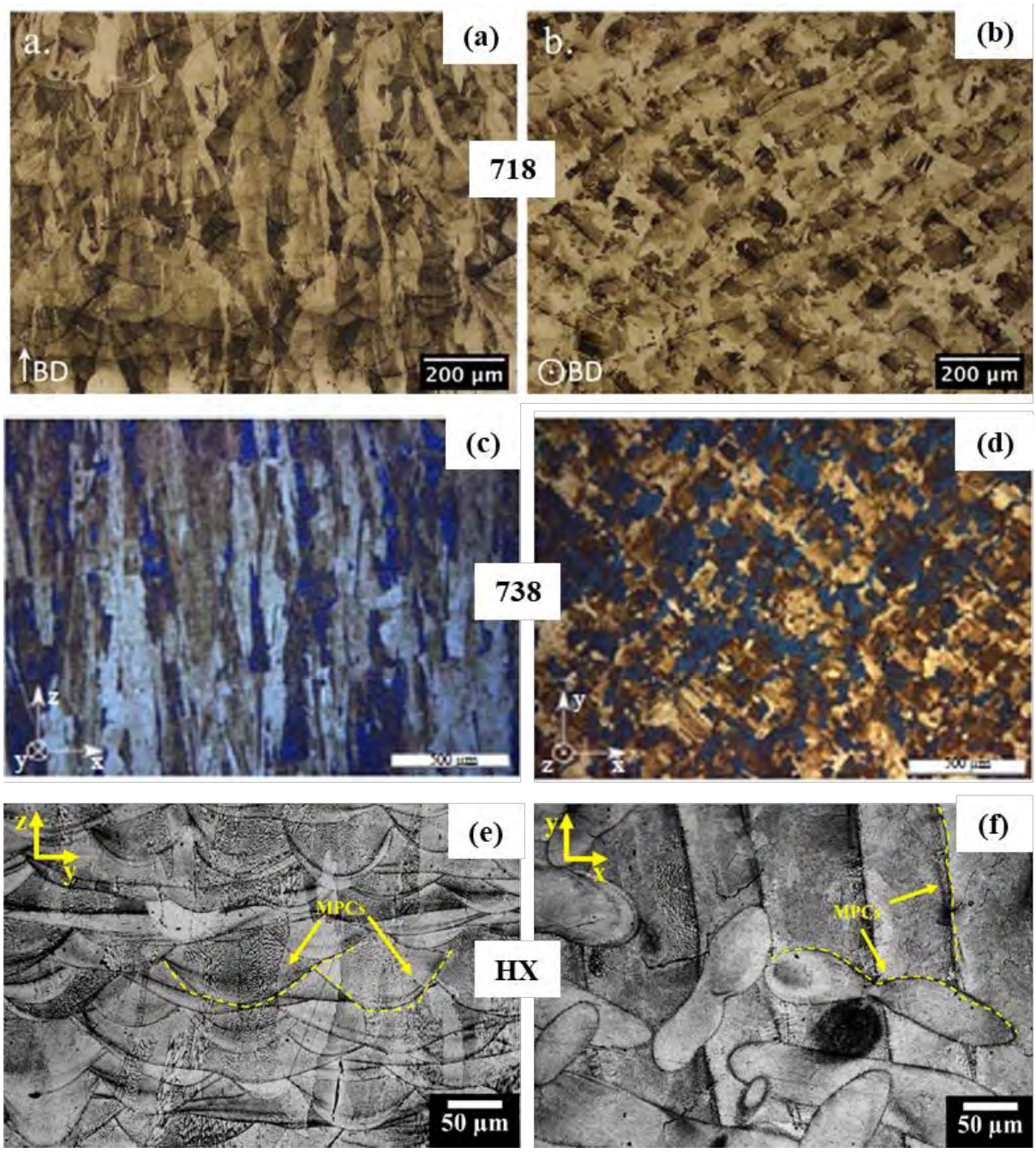


Figure 17. Comparaisons des différentes microstructures de superalliages produits par procédé LBM, (a) et (b) alliage 718 [141], (c) et (d) alliage 738[142], (e) et f) alliage Hastelloy X [143]. Avec (a), (c) et (e) les plans parallèles (XZ et YZ) à la direction de fabrication (BD = Z), (b), (d) et (f) les plans perpendiculaires (XY) à la direction de fabrication.

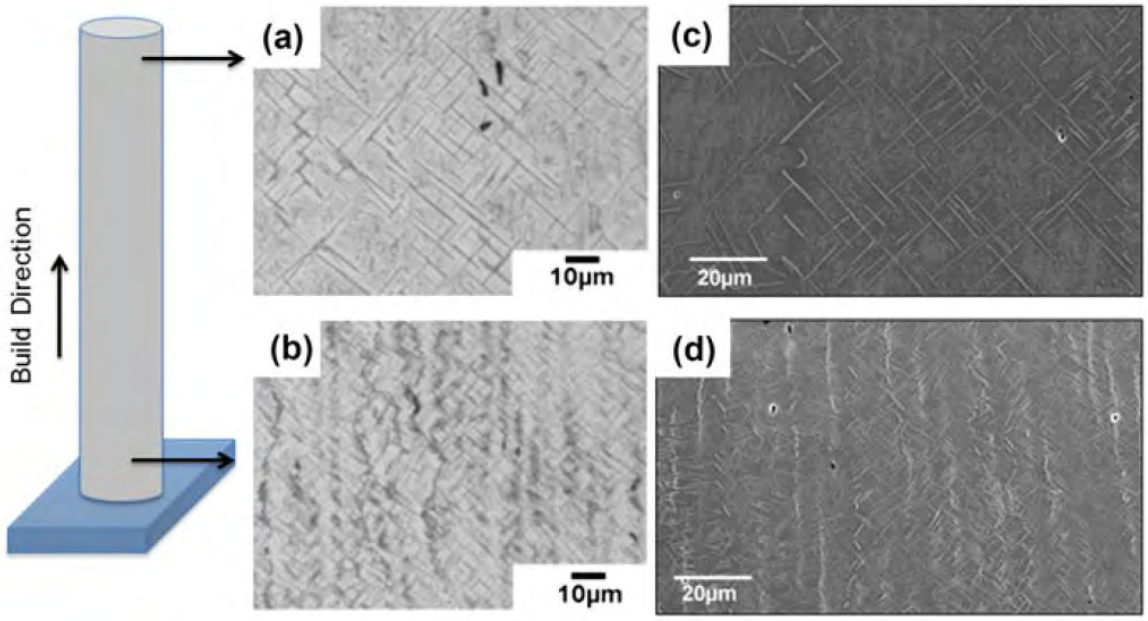


Figure 18. Évolution de la microstructure en fonction de la hauteur de fabrication sur un alliage 718 produit par EBM, micrographies prises sur le plan (XZ) parallèle au sens de fabrication, (a) et (b) micrographies prises au microscope optique, (c) et (d) micrographies prises au MEB [150].

D'après la littérature, ces quelques caractéristiques de microstructures propres à la FA, en termes de tailles de grains, d'orientation de grains et de phases précipitées, n'ont que très peu d'effet sur l'oxydation à haute température des alliages produits, au regard de leurs variations de masse après un maintien à haute température. En 2018, Sadeghimeresht *et al.* ont montré des cinétiques d'oxydation paraboliques et quasiment similaires entre un alliage 718 produit par EBM (brut de fabrication) et un alliage forgé, testés entre 650 et 800 °C [157]. D'après eux, la prise de masse légèrement plus élevée pour les échantillons EBM serait due à une augmentation du transport ionique causée par dopage de la couche de chromine par le titane. Un résultat qui reste cependant discutable car les deux matériaux montrent un enrichissement en Ti à l'interface oxyde/métal. Le même résultat a été observé au cours de cette thèse, il a été démontré que les alliages 718 produits par LBM et EBM (sans traitement thermique) sont aussi résistants à l'oxydation qu'un alliage forgé-traité [158]. La même année, Juillet *et al.* ont montré eux aussi des cinétiques de prise de masse quasiment similaires entre un alliage 718 forgé et un autre produit par procédé LBM [159]. Bien que les deux matériaux aient été recuits, ils présentaient des microstructures différentes en termes de taille de grains, de morphologie des précipités et de pollutions chimiques avant les essais d'oxydation. Ces différences n'ont pas eu d'effet significatif sur leur résistance à l'oxydation mais des différences sur la microstructure de la couche de Cr_2O_3 ont été observées par ces auteurs. L'alliage issu de la FA présente une couche d'oxyde constituée de grains équiaxes contrairement à celle présente sur le forgé qui présente une couche constituée de grains colonnaires. De plus, Li *et al.* ont montré sur un alliage 718 produit par EBM que l'angle de fabrication affecte l'orientation des grains et par conséquent la densité de joints de grains suivant le plan principal d'observation. Ces derniers

auraient une légère répercussion sur la résistance à l'oxydation à haute température, mais cet effet n'a pas été quantifié [160].

1.3.3.3. Contraintes résiduelles et déformations

Comme mentionnée plus haut, la fusion sur lit de poudre métallique implique au cours de la fabrication, un gradient thermique élevé ainsi qu'une vitesse de refroidissement rapide, de l'ordre 10^5 °C/s [148], qui entraînent la présence de contraintes mécaniques résiduelles aussi bien en surface qu'au cœur du matériau ainsi solidifié [161]. Ces dernières provoquent des déformations à l'échelle microscopique dans les grains ou les joints de grains sous forme de défauts de structure, de dislocations ou encore de déformation cristalline. Ces contraintes résiduelles correspondent à l'échelle macroscopique à des déformations élastiques de la pièce [162]. Une grande partie de ces contraintes peut être relaxée lorsque la pièce fabriquée est détachée du plateau de fabrication, mais cela peut également provoquer de la fissuration [163]. Sochalski-Kolbus *et al.* ont montré que l'alliage 718 produit par EBM présente beaucoup moins de contraintes résiduelles que l'alliage 718 produit par LBM. Cela est dû au préchauffage et au maintien à haute température du lit de poudre [164]. Par conséquent, pour diminuer ces contraintes, il est recommandé de préchauffer le plateau de fabrication, le lit de poudre ou l'enceinte de fabrication et d'augmenter la densité d'énergie volumique [163, 165] ou d'effectuer un traitement thermique postérieur à la fabrication [166].

Bertali *et al.* ont montré sur un alliage 600 testé à 480 °C dans un mélange vapeur d'eau/dihydrogène (H_2O + H_2), après avoir été déformé plastiquement, que la présence de contraintes résiduelles (mesurées par la méthode de « *micro-hole drilling* ») autour des joints de grains, rend ces derniers plus sensibles à l'oxydation intergranulaire. Des analyses au FIB montrent que la profondeur sur laquelle les joints de grains sont oxydés est plus élevée dans les zones où les contraintes résiduelles sont elles aussi les plus élevées. Les résultats sont résumés sur la **Figure 19**. Ces contraintes ont un effet plus important que l'effet de la déformation plastique [167]. Duhamel *et al*. ont également montré, en déterminant la déformation locale proche des joints de grains, que l'oxydation intergranulaire de l'alliage 600 est plus prononcée lorsque de la déformation aux abords du joint de grains oxydé est hétérogène. À l'inverse lorsque cette déformation est homogène, la profondeur de pénétration des oxydes dans les joints de grains est plus importante [168][].

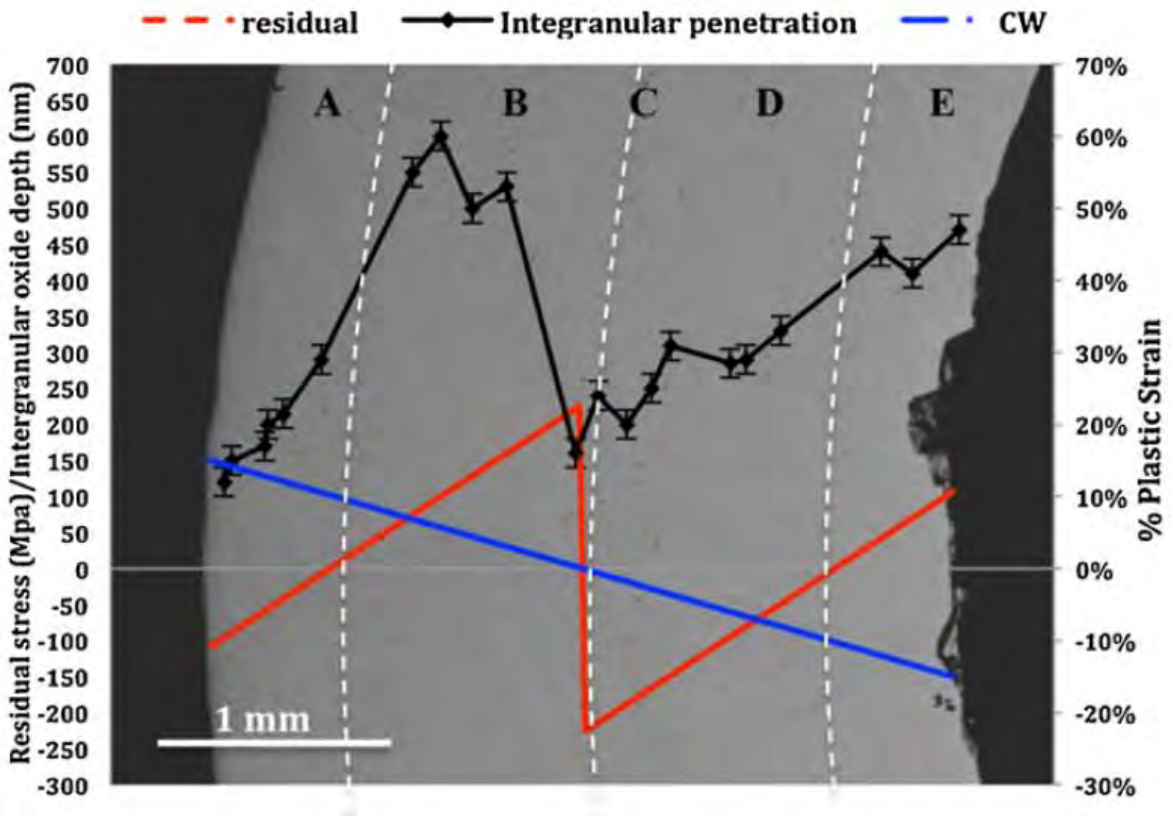


Figure 19. Alliage 600 oxydé 33h à 480 °C dans le mélange gazeux $H_2O + H_2$, après avoir été déformé plastiquement par flexion. Évolution des profondeurs d'oxyde intergranulaire prises sur le plan transversale au plan de la micrographie (ligne noire) en fonction du profil théorique de déformation plastique (ligne bleue) et du profil théorique des contraintes résiduelles (ligne rouge) ; A : Zone extrados qui a été mise en tension et sujette à des contraintes résiduelles de compression, B : Zone qui a été mise en tension et sujette à des contraintes résiduelles de tension, C : Fibre neutre, D : Zone en compression sujette à des contraintes résiduelles de compression, E : Zone intrados en compression sujette à des contraintes résiduelles de tension [167].

Les contraintes résiduelles présentes dans les pièces pourraient également affecter l'écaillage des couches d'oxyde formées sur les superalliages à base de nickel, et pourraient avoir un effet sur la dissolution de l'oxygène dans les alliages de titane. Cela n'a pas encore été étudié à notre connaissance.

1.3.3.4. Post-traitements

Traitement de surface

Les surfaces des matériaux issus de la FA présentent des aspérités pouvant être un frein à leur utilisation. La **Figure 20** montre quelques techniques utilisées pour diminuer les aspérités des surfaces propres à la FA et quelques ordres de grandeur des rugosités résultantes pouvant atteindre des valeurs de rugosité arithmétique inférieures au micromètre [169]. Le polissage par extrusion de pâte abrasive, appelé en anglais « *Abrasive Flow Machining* » (AFM), permet de polir une pièce présentant des cavités internes et de passer de 14 µm à 2 µm (Sa) en utilisant une pâte constituée à 65% de médias abrasifs [170]. Ce procédé permet d'éliminer une grande partie des défauts de type « *balling* » et « satellite ». Il existe également d'autres techniques prometteuses encore en développement comme le polissage électrolytique plasma [171] et le

polissage électrochimique [172]. Ces procédés consistent à immerger la pièce dans une solution d'électrolyte et d'y appliquer un courant pour produire une dissolution anodique de la couche superficielle.

Toutes ces techniques de polissage peuvent entraîner à la surface ou sous la surface, des contraintes résiduelles, une modification de la microstructure ou de la chimie. Armanet a montré que les contraintes résiduelles et la teneur en oxygène présentes à la surface sont directement liées à la méthode de préparation de surface et ont un effet sur les cinétiques d'oxydation d'un alliage [173]. Il a montré que le polissage d'une surface métallique au papier abrasif SiC induit plus de contraintes résiduelles et par conséquent plus de pénétration d'oxygène dans le matériau par rapport au polissage à l'alumine ou à la pâte diamantée. Une seconde étude réalisée sur un superalliage à base de nickel à solidification dirigée a montré qu'un plus grand durcissement en surface entraîne la formation plus rapide d'une couche d'Al_2O_3 sur l'échantillon le plus rugueux [174]. Plusieurs travaux ont également montré qu'un polissage au papier abrasif facilitait la formation d'une couche de chromine sur divers aciers ferritiques et austénitiques, par rapport à un polissage électrolytique [175]. Cela a été attribué à la diffusion plus rapide du Cr vers la surface grâce aux dislocations produites par le polissage au papier SiC.

Actuellement, bien qu'il existe dans la littérature quelques articles sur les effets bénéfiques du choc laser et du grenaillage sur la résistance à la corrosion aqueuse [176] ou encore de l'effet de certains traitements de surface sur l'oxydation à haute température du nickel pur [177], aucun article ne traite encore l'influence de ces nouvelles techniques de polissage appliquées aux matériaux issus de la FA sur leur résistance à l'oxydation à haute température.

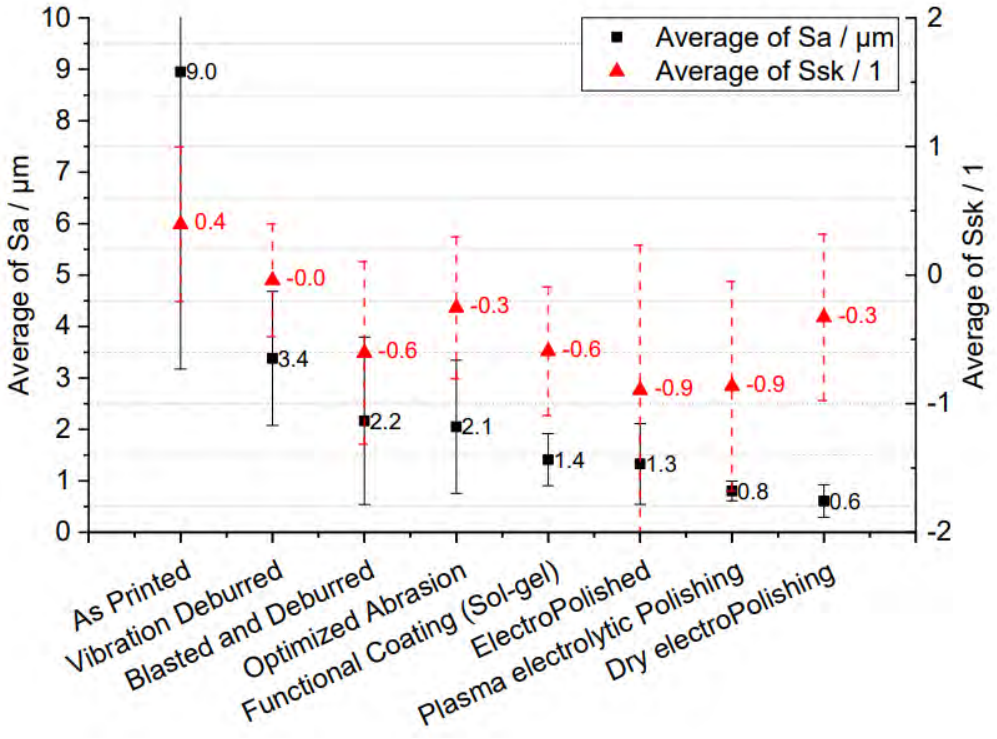


Figure 20. Comparaison des différentes techniques de polissage et les états de surfaces résultants d'un alliage 316L produit par procédé LBM [169].

Traitement thermique

De nombreux travaux ont été publiés sur l'effet des traitements thermiques et de la compression isostatique à chaud (CIC) sur la microstructure et les propriétés mécaniques de l'alliage 718 produit par procédé conventionnel ou par FA.

La compression isostatique à chaud peut être utilisée en tant que procédé d'élaboration [178], mais également comme procédé de post-traitement pour refermer les cavités internes présentes dans les matériaux ou pour optimiser leur microstructure [179]. Cependant, comme constaté dans le **Tableau 5**, le traitement de CIC n'a pas les mêmes répercussions suivant le procédé d'élaboration. Sur un alliage 718 coulé, la CIC permet d'homogénéiser sa microstructure en uniformisant et diminuant la taille de grain, en dissolvant les phases de Laves et les précipités δ [180], ce qui permet d'améliorer la résistance en traction [24, 151]. Cette technique est particulièrement adaptée pour refermer les pores non débouchants [181, 182]. Cependant, la CIC ne suffit pas à optimiser leur microstructure. Les traitements de vieillissement sont nécessaires pour reprécipiter les phases durcissantes et conserver une bonne ductilité [2, 24].

Tableau 5. Comparaison des différents effets des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage 718, testé à température ambiante, données extraites de la littérature.

Procédés et TTH	Rp 0,2% ou Re (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Réf.
LBM (//)	668 ± 16	1011 ± 27	22 ± 2	[24]
LBM + STA (//)	875 ± 11	1153 ± 4	17 ± 2	[24]
LBM + STA (45°)	1190	1450	16.9	[25]
LBM + CIC (//)	645 ± 6	1025 ± 14	38 ± 1	[24]
LBM + CIC + STA (//)	1145 ± 16	1376 ± 14	19 ± 1	[24]
EBM (//)	822 ± 25	1060 ± 26	22	[137]
EBM (⊥)	744 ± 44	929 ± 20	5,5	[137]
EBM + STA (//)	1154 ± 46	1238 ± 22	7	[137]
EBM + STA (⊥)	1187 ± 27	1232 ± 16	1,1	[137]
EBM + CIC (//)	476	765	50,9	[2]
EBM + CIC+STA (//)	1061 ± 16	1266 ± 44	21,1	[156]
EBM + CIC + STA (⊥)	1035 ± 17	1240 ± 19	21,8	[156]
Forgé STA AMS 5663	1034	1276	12	[151]
Forgé + CIC (+Laves)	1157	1245	2,1	[151]
Forgé + CIC (-Laves)	1135	1338	18,7	[151]
Coulé STA AMS 5383	758	802	5	[156]
Coulé + CIC (+Laves)	730	734	2	[151]
Coulé + CIC (-Laves)	825	855	12	[151]

STA : Traitement thermique standard (traitement de remise en solution et vieillissent par double revenu)
(//) : Eprouvette testée dans la direction préférentielle de fabrication
(⊥) : Eprouvette testée dans la direction perpendiculaire à la direction préférentielle de fabrication
(45°) : Eprouvette testée construite avec un angle de 45°
(+Laves) : Eprouvette avec un pourcentage volumique de phase de Laves élevée
(-Laves) : Eprouvette avec un pourcentage volumique de phase de Laves faible

Selon les micrographies de Trosch *et al.* (**Figure 21**), les alliages 718 forgé et coulé, présentent des précipités δ exclusivement dans les joints de grains après avoir subi le même traitement thermique. Au contraire, pour l'alliage élaboré par LBM, la phase δ a précipité dans les joints de grains et dans les grains [25].

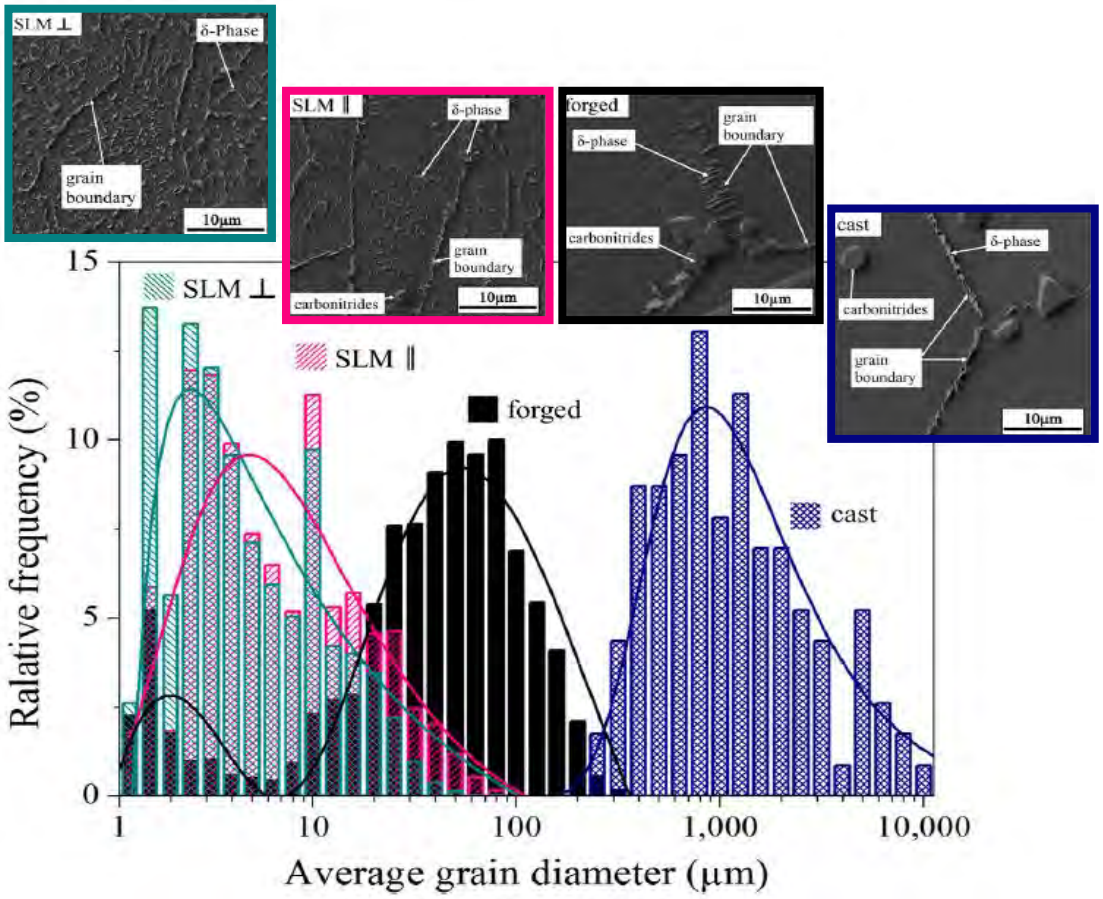


Figure 21. Distributions de la taille de grains et micrographies d'un alliage 718 produit par procédé LBM sur le plan perpendiculaire (⊥) et le plan parallèle (∥) à la direction de fabrication, comparées aux alliages forgé et coulé, les troix alliages ont subi le même traitement thermique [25].

L'effet des traitements thermiques sur la résistance à l'oxydation à haute température de l'alliage 718 produit par FA a fait l'objet de quelques études [2, 183, 184]. Cependant, les résultats de la littérature ne sont pas unanimes. En effet, comme le montrent les travaux menés à Oak Ridge (**Figure 22**), la CIC et le traitement thermique de vieillissement d'un alliage 718 produit par EBM, ne semblent pas avoir d'effet significatif sur sa résistance à l'oxydation cyclique sous air humide lorsque les états traités et l'état brut de fabrication ont été comparés. Cependant, à 750 °C, les échantillons produits par procédé EBM montrent des pertes de masse inférieures à celles de l'échantillon forgé. Cette différence a été reliée par les auteurs, à la formation d'oxydes de fer en surface qui entraînerait un gain de masse plus important pour les échantillons EBM [2]. Ce résultat reste cependant non quantifié et ne permet pas de savoir si le gain de masse dû à la formation d'oxyde de fer est supérieur à la perte de masse due à l'écaillage.

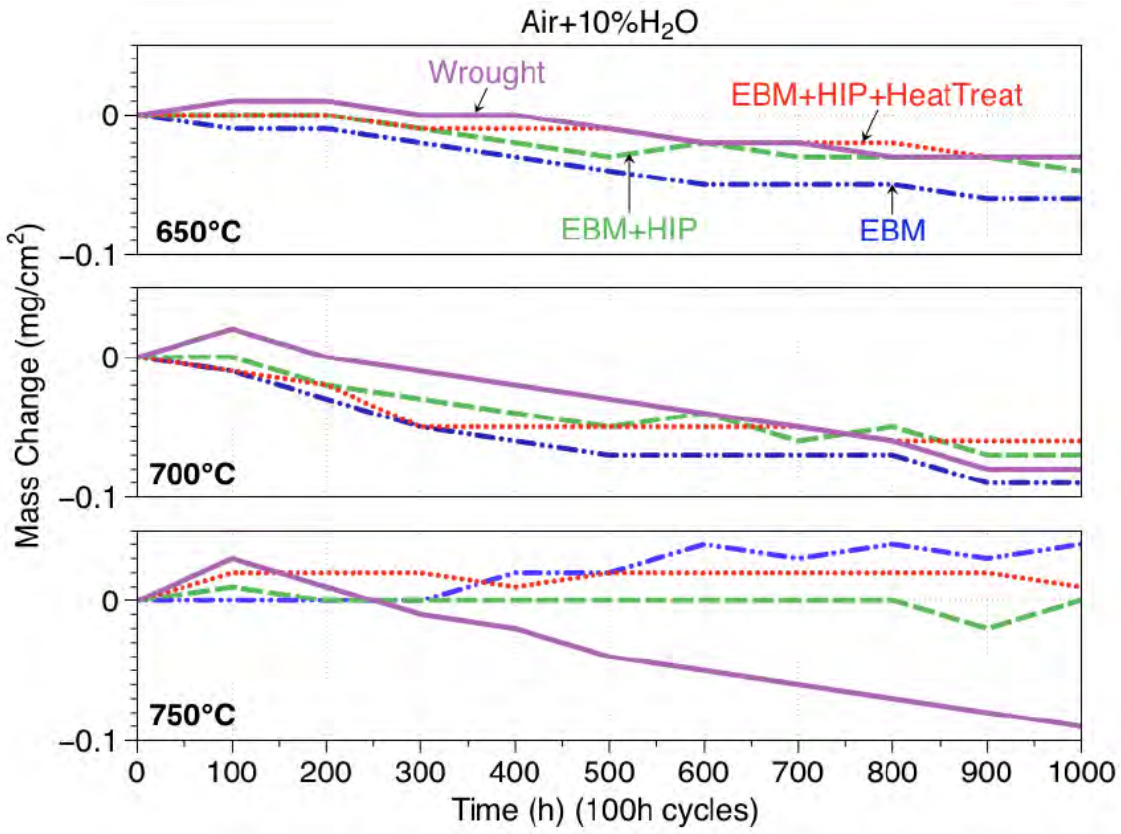


Figure 22. Suivi des variations de masses surfaciques d'alliages 718 produits par EBM (brut de fabrication, CIC, CIC + Traitement thermique) et forgé, exposés 1000 h à 650 °C, 700 °C et 750 °C sous air humide (10% H_2O) [2].

À l'inverse, Sadeghi *et al.* ont montré que les traitements thermiques AMS5662 et AMS5662 + CIC ont un effet significatif sur la résistance à l'oxydation à 850 °C des échantillons 718 produits par LBM. Cependant, les constantes paraboliques d'oxydation déterminées par ces auteurs varient entre $2,6 \times 10^{-3}$ et $7,9 \times 10^{-5}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ [184], des valeurs qui sont deux ordres de grandeur au-dessus de celles déterminées sur un échantillon 718 forgé [185]. Nous avons réévalué les valeurs de k_p par une loi parabolique simple à partir de leurs courbes de variation de masse surfacique. Les résultats ont montré que ces valeurs ont été surévaluées d'un facteur compris entre 166 et 240. Il semblerait que les durées des essais aient été mal convertis par les auteurs. Dans ce cas, avec ces nouvelles valeurs de k_p, les résultats sont plus cohérents avec la littérature. Kang *et al*. ont étudié la résistance à l'oxydation d'un alliage 718 élaboré par procédé LBM, avec deux états métallurgiques. Le premier alliage 718 a été remis en solution et vieilli, le second a subi une CIC puis a été vieilli de la même façon. Les résultats rejoignent les travaux d'Oak Ridge [2]. En effet, aucun effet des traitements thermiques n'a été observé sur les cinétiques d'oxydation ou sur les produits d'oxydation [186]. Quant à Calandri *et al.*, ils ont étudié la résistance à l'oxydation sous air d'un alliage 718 produit par LBM ayant subi un traitement thermique de remise en solution. Après 908 h à 850 °C, la constante parabolique d'oxydation déterminée est relativement basse et atteint $7,5 \times 10^{-8}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$ [183], proche d'un alliage forgé [158]. Malheureusement ces deux derniers papiers ne confrontent pas les matériaux traités aux matériaux bruts de fabrication ou à un alliage de référence.

1.4. Oxydation intergranulaire

Les travaux de cette thèse ont principalement porté sur l'alliage 718 qui est connu pour être sensible à l'oxydation intergranulaire [3, 187]. L'aluminium et le titane sont présents en faibles quantités (< 1 %m.) dans cet alliage afin de précipiter la phase γ'. Ces éléments ont une forte affinité avec l'oxygène et sont amenés à s'oxyder pour de faibles $P(O_2)$ sous la couche de chromine. Par conséquent, l'oxyde d'aluminium (α- Al_2O_3) [3, 188] et l'oxyde de titane (rutile-TiO_2) [158] sont retrouvés dans les joints de grains, dans la zone déplétée en chrome.

Cette forme d'oxydation est connue pour être un site préférentiel d'initiation et de propagation de fissures en fatigue [187, 189-191]. Par conséquent, il est essentiel de comprendre comment et à quelle vitesse se développent ces oxydes dans les joints de grains.

1.4.1. Effet des éléments d'alliages et de la microstructure

Quelques travaux ont été réalisés sur des alliages modèles tels que le Ni-Cr [192, 193] ou le Ni-Al [194, 195]. Quatre différentes morphologies d'oxydation intergranulaire ont été décrites par Shida *et al.* d'après des essais réalisés sur des alliages binaires Ni-Al entre 800 et 1000 °C [194] et quatre autres décrites par Wood et al, relativement différentes, dans des alliages Ni-Cr entre 800 et 1100 °C [193]. Les auteurs ont montré (**Figure 23**) différentes morphologies d'oxyde interne et intergranulaire qui dépendent de la concentration en aluminium ou en chrome et de la température. Dans notre cas, la composition de l'alliages 718, se rapproche de celle d'un alliage Ni-Cr-Al pour lequel trois mécanismes différents d'oxydation ont été identifiés [196]. Le premier cas concerne un alliage Ni-Cr-Al contenant peu de chrome (5 %m.) et peu d'aluminium (< 3 %m.), sur lequel une couche externe de NiO et de l'oxydation interne de Cr ou Al ont été retrouvés. Dans le deuxième cas, les alliages contiennent entre 20 et 30 %m. de chrome et 2 %m. d'aluminium. Ces derniers présentent une couche externe de chromine et sous cette couche de l'alumine principalement concentrée aux joints de grains. Ce mécanisme d'oxydation est celui rencontré dans l'alliage 718 [3]. Le dernier mécanisme concerne les alliages avec une grande teneur en aluminium entre 4 et 9 %m et une teneur en chrome inférieure à 20 %m. Ces derniers peuvent présenter une couche fine et dense d'alumine ou une couche duplex chromine/alumine mais pas d'oxydation interne [196].

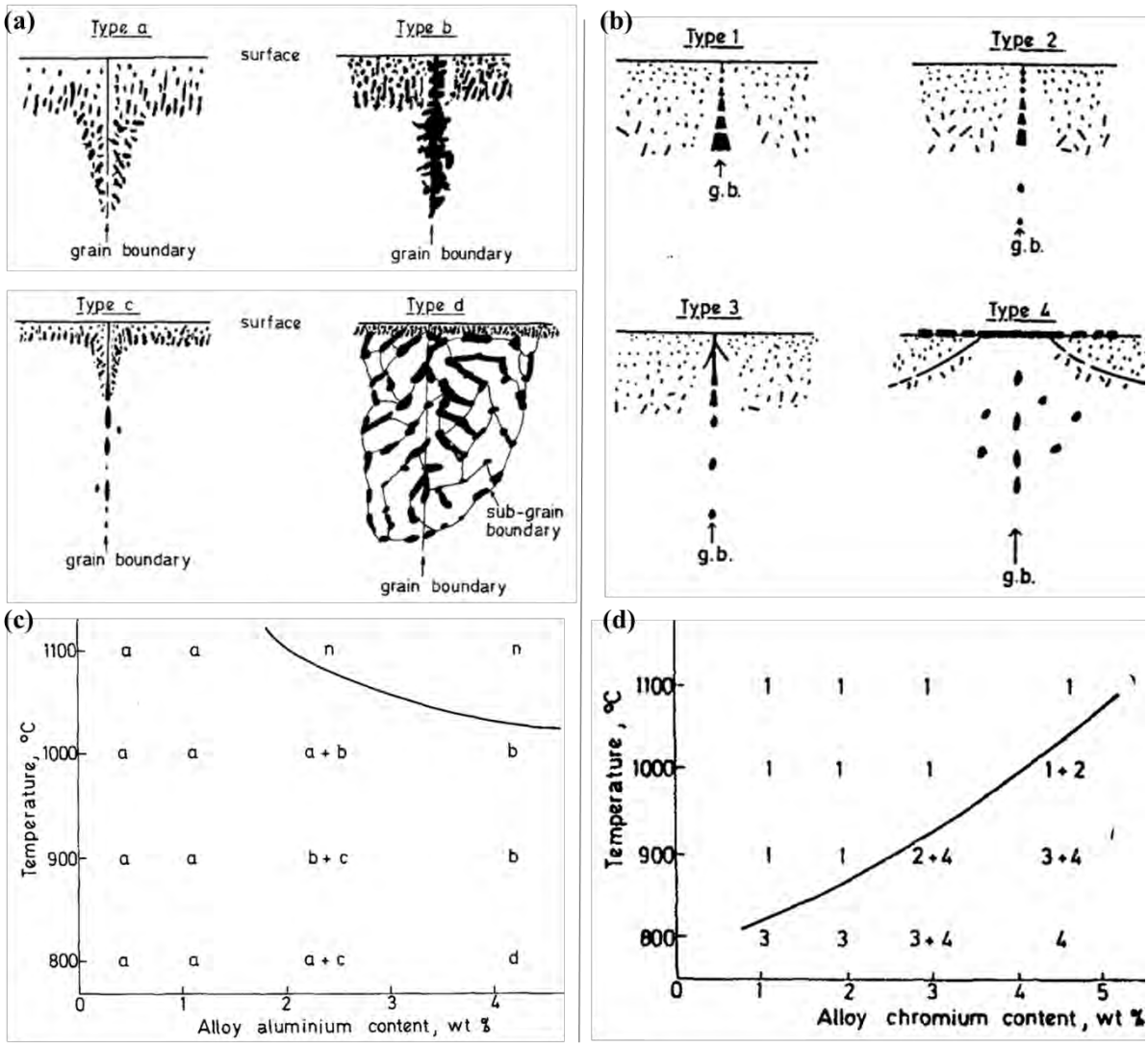


Figure 23. Représentation des différentes formes d'oxydation intergranulaire rencontrées dans (a) des alliages Ni-Al [194] et (b) Ni-Cr [193] en fonction des températures d'essais et des concentrations en (c) Al et (d) Cr (figure adaptée de la littérature).

La chimie et la nature des joints de grains peuvent également jouer un rôle sur l'oxydation intergranulaire. Duhamel *et al.* ont montré par des analyses par faisceaux d'ions localisés (FIB) et par microscopie électronique en transmission (MET) réalisée sur un alliage 600, que la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains limite la croissance des oxydes intergranulaires [168]. Sa progression semblerait être arrêtée au premier carbure rencontré. Trindade *et al.* ont montré que les joints de macle et les joints spéciaux ne sont pas sujets à de l'oxydation intergranulaire [188], un résultat confirmé par Ramenatte [324].

1.4.2. Modélisation de la cinétique d'oxydation intergranulaire

Pour comprendre comment évolue l'oxydation intergranulaire et identifier quels sont les facteurs qui contrôlent cette réaction, il est important de s'intéresser aux vitesses de diffusion de l'oxygène et du métal le plus oxydable ainsi qu'à la solubilité de l'oxygène dans le métal à l'équilibre avec la couche d'oxyde externe de Cr_2O_3. Du point de vue de la cinétique, on peut considérer l'oxydation intergranulaire comme une forme particulière de l'oxydation interne. Wagner a modélisé la cinétique d'oxydation interne d'un alliage binaire (AB), qui suit une loi parabolique contrôlée à la fois par la diffusion de l'oxygène (D_O) vers le cœur du matériau et par la diffusion du métal B (D_B), vers la surface [6]. Cette modélisation traduit une compétition entre le flux de B vers la surface pour venir s'y oxyder, et le flux de O vers l'intérieur du fait de sa dissolution dans le métal A (alliage AB appauvri en B). L'oxygène qui pénètre dans l'alliage peut aller oxyder B en profondeur. Cela définit le front d'oxydation interne en z. Les flux de B et O dépendent des coefficients de diffusion D_O et D_B mais aussi des concentrations d'oxygène (N_O) et de métal à oxyder (N_B). La cinétique d'avancée du front d'oxydation interne dépend aussi du coefficient stœchiométrique ν de l'oxyde. La cinétique d'oxydation interne peut être décrite par les **équations (2)** et **(3)** :

$$k_p^{(IO)} = \frac{\pi}{D_B}\left(\frac{D_O N_O^{(s)}}{2\nu N_B^{(O)}}\right)^2 \quad \textbf{(2)}$$

$$k_p^{(IO)} = z^2 \times \frac{1}{t} \quad \textbf{(3)}$$

Ces équations montrent qu'un alliage avec une concentration suffisante en B et une diffusion rapide de B, sera moins sensible à l'oxydation interne, et pourra éventuellement former une couche d'oxyde protectrice à la surface. Au contraire, si l'alliage dissout une quantité importante d'oxygène, si l'oxygène diffuse assez vite, et si l'alliage est dilué en B, l'oxydation interne est favorisée. Pour appliquer ce modèle à l'oxydation intergranulaire, il faut imaginer quels peuvent être les chemins de diffusion pour B et O, c'est-à-dire Al ou Ti et O dans notre cas. C'est ce que nous examinerons au chapitre 3.

En ce qui concerne l'oxydation interne, Stott *et al.* ont calculé la vitesse de diffusion de l'oxygène à l'interface incohérente entre l'oxyde interne (Al_2O_3) et la matrice de nickel était $1{,}2 \times 10^4$ fois plus rapide que la diffusion de l'oxygène dans la matrice à 1000 °C, et 2×10^4 fois plus rapide à 1050 °C [197]. Une étude plus récente, sur un alliage Fe-0,5%Si, montre que la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains peut être 60 à 70 fois plus rapide que la diffusion de l'oxygène dans la matrice [198]. Dans ces derniers travaux, comme d'autres travaux de la littérature [195, 199], le contrôle de la cinétique d'oxydation intergranulaire a été attribué exclusivement à la diffusion de l'oxygène par les joints de grains de l'alliage. Ce dernier résultat reste discutable, notamment sur la détermination de la limite de solubilité de l'oxygène aux joints de grains. De plus, lorsque l'oxydation intergranulaire se produit, l'oxygène peut aussi diffuser par les interfaces métal/oxyde intergranulaire comme montré par Stott *et al.* [197]. Enfin, le rôle cinétique de la diffusion de l'élément d'alliage n'a pas été évalué dans la littérature.

1.5. Oxydation cyclique

1.5.1. Facteurs favorisant l'écaillage de la couche d'oxyde

1.5.1.1. Contraintes et déformations

Les composants des turbines sont sujets à des cycles thermiques (décollage-croisière-atterrissage) qui induisent des déformations des couches d'oxydes et du métal. Ces déformations génèrent des contraintes qui peuvent se relaxer par déformation plastique de l'oxyde et/ou du métal, par fissuration de la couche d'oxyde (cisaillement) ou par la décohésion de la couche d'oxyde [200]. Les essais d'oxydation cyclique effectués en laboratoire permettent de simuler, de façon simplifiée, ces cycles de fonctionnement. Ils permettent d'évaluer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde et leur adhérence.

Dans la plus grande majorité des cas, l'oxyde est en compression à chaud et lors du refroidissement, et en compression ou en traction lors du chauffage. Il existe plusieurs sources de déformations. En général, la plus grande partie des déformations est d'origine thermique. Ces déformations d'origine thermique sont dues à l'écart des coefficients de dilation thermique entre l'oxyde et l'alliage [201]. La géométrie de la surface implique aussi des contraintes dans la couche d'oxyde : traction dans les zones convexes et compression dans les zones concaves [202]. Cela pourrait être important pour les échantillons issus de la FA à cause de la rugosité de surface, et pour les grains de poudre frittés en surface. Plusieurs auteurs dont Lipkin et Clarke ont montré par analyses de fluorescence que les contraintes de compression dans une couche de Al_2O_3 au refroidissement (de 1100°C à température ambiante) peuvent atteindre entre 3 et 5 GPa [203].

Le **Tableau 6** montre que les coefficients de dilatation thermique des alliages sont deux fois plus élevés que ceux des oxydes Cr_2O_3 et Al_2O_3. Ainsi, pour les alliages chromino-formeurs et alumino-formeurs, la différence d'état de contrainte dans l'oxyde et dans le métal est nettement supérieure à un système simple Ni/NiO. Les contraintes au cours du refroidissement peuvent être calculées à partir des **équations (4)** et **(5)**, en considérant un système bicouche simple (couche d'oxyde et métal) soumis à des contraintes idéalement parallèles à l'interface et en négligeant les déformations plastiques et le fluage [204]. Les coefficients de dilatation thermique α sont considérés constants, et les coefficients de Poisson ν de l'oxyde et du métal sont considérés égaux. Les contraintes dans l'oxyde (σ_{ox}) et dans le métal (σ_m) peuvent être calculées par les expressions suivantes :

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}.\Delta T.(\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 + \frac{E_{ox}}{E_m}.\frac{e_{ox}}{e_m}} \times \frac{1}{1-\nu} \quad \textbf{(4)}$$

$$\sigma_m = \frac{+E_m.\Delta T.(\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 + \frac{E_m}{E_{ox}}.\frac{e_m}{e_{ox}}} \times \frac{1}{1-\nu} \quad \textbf{(5)}$$

où E_i est le module de Young de l'oxyde ou du métal, ΔT est la différence de température entre celle du maintien à haute température et celle du palier froid, e_i est l'épaisseur du métal ou de

l'oxyde. D'après ces équations, les contraintes sont d'autant plus élevées que les différences de coefficient de dilatation thermique et les écarts de température sont élevés.

Tableau 6. Comparaison des principaux coefficients de dilatation thermique des alliages et oxydes étudiés.

Matériau	**α (× 10^{-6}) (K^{-1})**	**T (°C)**	**Référence**
IN 718	14,9	20 - 600	[A&D,DataSheet]
IN 738	14,0	70 - 1000	[Int.Ni.Comp,DataSheet]
Hastelloy X	16,6	26 - 975	[Haynes,DataSheet]
Ni	17,6	0 - 1000	[205]
NiO	17,1	20 - 1000	[205]
Fe_2O_3	14,9	20 - 900	[205]
Cr_2O_3	8,5	400 - 800	[206]
Al_2O_3	8,1	400 - 800	[206]

La seconde source de déformation est la transformation du métal en oxyde à haute température, ce sont les déformations de croissance. La transformation du métal en oxyde génère des contraintes de compression en raison du changement de volume lié au ratio de Pilling et Bedworth [207], présenté dans l'**équation (6)**. Le ratio est défini par le rapport du volume molaire de l'oxyde ($V_{m,(MxOy)}$) sur celui du métal formant l'oxyde ($V_{m,(M)}$). Le PBR est tout simplement le volume de l'oxyde formé à partir d'une unité de volume de métal.

$$PBR = \frac{V_{m,(M_xO_y)}}{x.V_m(M)} \quad \textbf{(6)}$$

Quelques valeurs de PBR sont comparées dans le **Tableau 7**. Lorsque la valeur de PBR est inférieure à 1, l'oxyde prend moins de volume que le métal et la couche d'oxyde se retrouve alors en traction. Lorsque le PBR est supérieur à 1, la couche d'oxyde est en compression. Le tableau montre que les oxydes de Cr et de Nb sont ceux qui présentent les plus grandes expansions volumiques. Seul MgO/Mg est connu pour avoir un PBR inférieur à 1 (0,81). Les contraintes de croissance sont donc généralement des contraintes de compression. Le PBR donne une indication mais ne permet pas de calculer un niveau de contrainte, car on ignore a priori la direction de croissance de l'oxyde. La partie de la croissance de l'oxyde qui se fait perpendiculairement à la surface ne génère pas de contraintes.

Tableau 7. Comparaison des valeurs du ratio de Pilling-Bedworth (PBR) pour des oxydes présents dans les alliages étudiés.

NiO/Ni	**Cr_2O_3/NiCr**	**Al_2O_3/MCrAl**	**Al_2O_3/NiAl**	**TiO_2/Ti-α**	**Nb_2O_5/Nb**
1,60	2,42	1,28	1,78	1,77	2,7
[205]	[208]	[208]	[209]	[210]	[211]

L'intensité de ces contraintes dépend de plusieurs facteurs comme la nature de l'oxyde, l'épaisseur de la couche d'oxyde et ses propriétés mécaniques, la plage de température entre la température à chaud et la température la plus basse, et le mécanisme de croissance de l'oxyde.

Généralement, les contraintes de croissance mesurées à chaud sur les systèmes alumino formeurs, sont au maximum de 200 MPa, alors que les contraintes de compression mesurées après refroidissement sont de plusieurs GPa. Cependant, Mougin *et al*, qui se sont intéressés aux contraintes développées dans une couche de Cr_2O_3, ont montré par des analyses Raman in situ, lors de la croissance de l'oxyde, des contraintes de compression pouvant atteindre -2,3 GPa à 750 °C et une valeur de -1,3 GPa à température ambiante [212].

Pour les alumino-formeurs, les mesures après refroidissement sont en général cohérentes avec le calcul élastique simple à partir des coefficients de dilatation. Cela est cohérent avec le fait que les contraintes de croissance à haute température sont bien moins élevées que les contraintes d'origine thermique lors du cyclage thermique, et que le système peut relaxer une partie de ses contraintes à chaud pendant le palier à haute température. Comme les alliages réfractaires fluent relativement peu, la relaxation de contraintes lors du refroidissement est généralement négligeable, ce qui justifie le calcul élastique.

L'écaillage est généralement observé en fin de refroidissement [213], c'est-à-dire lorsque la couche d'oxyde est en compression maximale. L'état de contrainte est la cause de l'écaillage mais celui-ci est aussi dépendant de l'adhérence de la couche d'oxyde et de sa tenue mécanique. Comme discuté précédemment, dans la section 1.2.3, les phénomènes de ségrégation d'éléments chimiques à l'interface métal/oxyde, le S notamment, affectent largement l'énergie d'adhésion de l'oxyde sur le métal [53, 214].

1.5.2. Modes de rupture

L'écaillage de la couche d'oxyde résulte de la relaxation des contraintes présentes dans la couche d'oxyde et le substrat métallique. Evans et Lobb, ont identifié deux mécanismes principaux d'écaillage présentés sur la **Figure 24** [202]. Le premier mode de rupture (route I), appelé en anglais « *wedging* », correspond au cas où la couche d'oxyde est adhérente mais faible mécaniquement. Les déformations causées par le cyclage thermique et la croissance d'oxyde entraînent des contraintes de compression au sein de la couche d'oxyde lors du refroidissement, source de cisaillement conduisant à l'écaillage de cette dernière. Le second mode de rupture (route II), appelé en anglais « *buckling* », décrit le mécanisme de flambage de la couche d'oxyde. Contrairement au premier mode de rupture, c'est l'interface qui cède en premier. Ce mode de rupture a lieu si l'interface métal/oxyde est faible, c'est notamment le cas lorsque le soufre y ségrége [53] ou lorsque des oxydes non-protecteurs ou des pores se forment à cette interface [200].

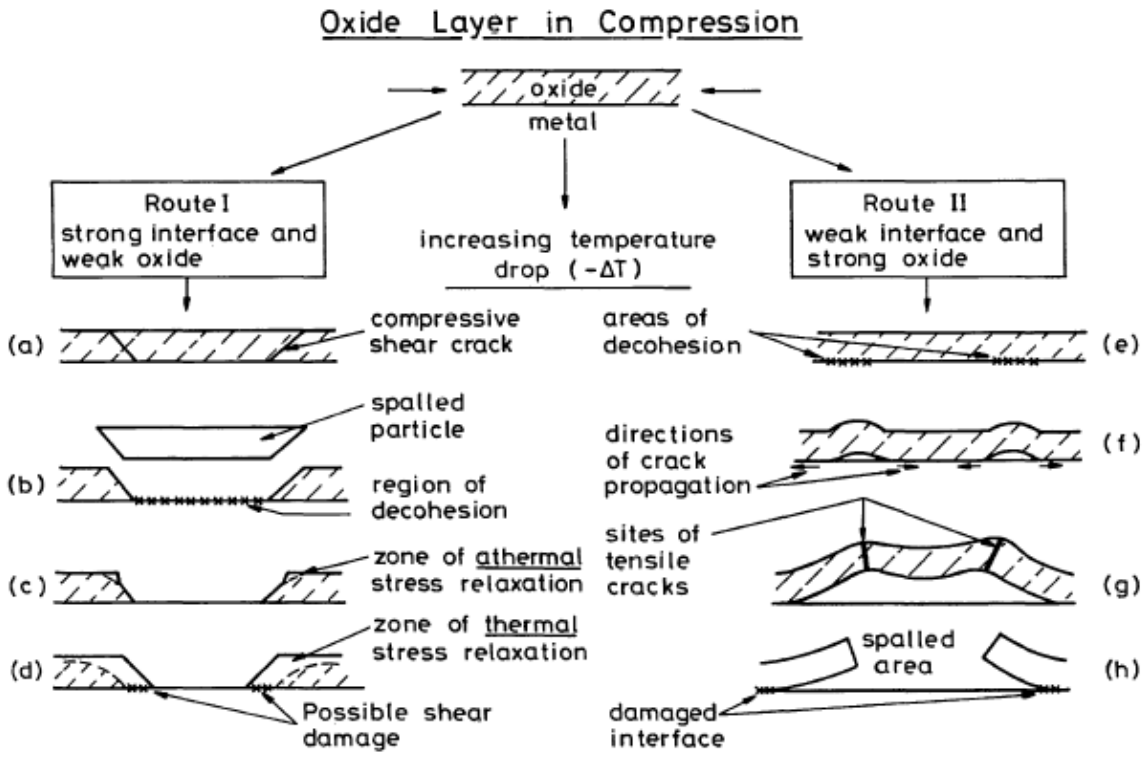


Figure 24. Mécanismes d'écaillage causés par les contraintes de compression dans la couche d'oxyde : « *Route I* » mécanisme de « *wedging* », correspond à la fissuration de la couche d'oxyde par cisaillement et « *Route II* » mécanisme de « *buckling* », correspond au flambage de la couche d'oxyde par la décohésion de l'interface métal/oxyde [200].

1.5.3. Modèles de cinétique d'oxydation cyclique

À la différence des cinétiques de variation de masse obtenues au cours d'essais isothermes, celles obtenues au cours d'essais de cyclage thermique combinent à la fois la cinétique d'oxydation liée à la croissance de la couche d'oxyde et l'écaillage partiel ou total de la couche d'oxyde à chaque refroidissement. Les lois paraboliques simples et complètes sont utilisées pour identifier les constantes paraboliques d'oxydation au cours d'essais isothermes [215-217] et ne considèrent pas les phénomènes d'écaillage. Or, l'écaillage entraîne localement une nouvelle exposition à l'atmosphère oxydante et conduit à une consommation plus rapide des éléments protecteurs. Ainsi, plusieurs travaux ont été développés pour modéliser les cinétiques d'oxydation cyclique obtenues expérimentalement en considérant les pertes de masse liées à l'écaillage de l'oxyde lors du refroidissement.

Parmi les modèles précurseurs, on retrouve celui de Whittle développé en 1972 [218]. Ce modèle simple appliqué à un alliage de type AB est le premier modèle pertinent couplant cinétique d'oxydation cyclique et diffusion [218]. Dans ce modèle, la croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique durant les paliers à haute température et la totalité de la couche d'oxyde s'écaille à chaque refroidissement. Dans ce cas, l'élément d'alliage protecteur est consommé à une vitesse constante, diminuant progressivement sa teneur sous la couche d'oxyde.

En 1978, Smialek a développé un modèle d'oxydation cyclique pour un alliage NiAl [219]. Ce modèle 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 expérimentales de variation de masse surfacique. Ce modèle a ensuite été repris et développé à la NASA par Lowell *et al.* [220] sous le nom de COSP (Cyclic Oxidation Spalling Program). Dans ce modèle numérique, le calcul de la proportion d'oxyde écaillé s'appuie sur l'algorithme de Monte-Carlo. L'ajustement des courbes par la variation des valeurs de k_p et k_s permet de déterminer la masse d'oxygène consommé par l'oxydation, la consommation de métal due à l'écaillage ainsi que l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la durée de l'essai.

Le modèle développé par la NASA, est complexe et difficile à prendre en main, ainsi en 2003, Poquillon et Monceau, avec le modèle « p-k_p » [221] puis Smialek en 2004 avec le modèle DICOSM [222] ont développé deux versions plus simples que le modèle COSP. Ces deux modèles sont relativement proches, à la seule différence que dans le modèle p-k_p, la proportion d'oxyde écaillé ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Le modèle p-k_p est une approche statistique permettant de déterminer la proportion ou la probabilité d'écaillage p ainsi que la constante parabolique d'oxydation k_p. Ce modèle repose sur les trois grandes hypothèses suivantes :

- Durant le palier à haute température, la croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique où la valeur de k_p est constante sur l'intervalle d'ajustement ;

- L'écaillage de la couche d'oxyde, défini par le paramètre p, se produit toujours à l'interface métal/oxyde avec une probabilité constante sur l'intervalle d'ajustement et ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'oxyde ;

- Comparée à l'oxydation qui a lieu durant le palier à haute température, l'oxydation durant la montée en température et le refroidissement est négligeable.

À partir de ce modèle, les cinétiques de variation de masse obtenues à travers les essais d'oxydation cyclique sont définies par un couple de valeur p et k_p. Pour comparer les différents couples obtenus, Poquillon et Monceau ont proposé de reporter les résultats sur une carte de performance (**Figure 25**), avec k_p et p respectivement en échelle logarithmique (décroissante) des abscisses et des ordonnées. Des courbes d'iso-consommation de l'alliage protecteur peuvent être représentées sur ces cartes pour mieux comparer les matériaux en termes de consommation d'élément d'alliage protecteur [223]. Le modèle de Smialek [222], présente lui aussi deux paramètres, le paramètre k_p qui est la constante parabolique d'oxydation identique au modèle précédent, et le paramètre FA qui correspond à la fraction de surface écaillée jugée constante. Cependant, dans ce modèle l'écaillage se produit dans les zones où la couche d'oxyde est la plus épaisse.

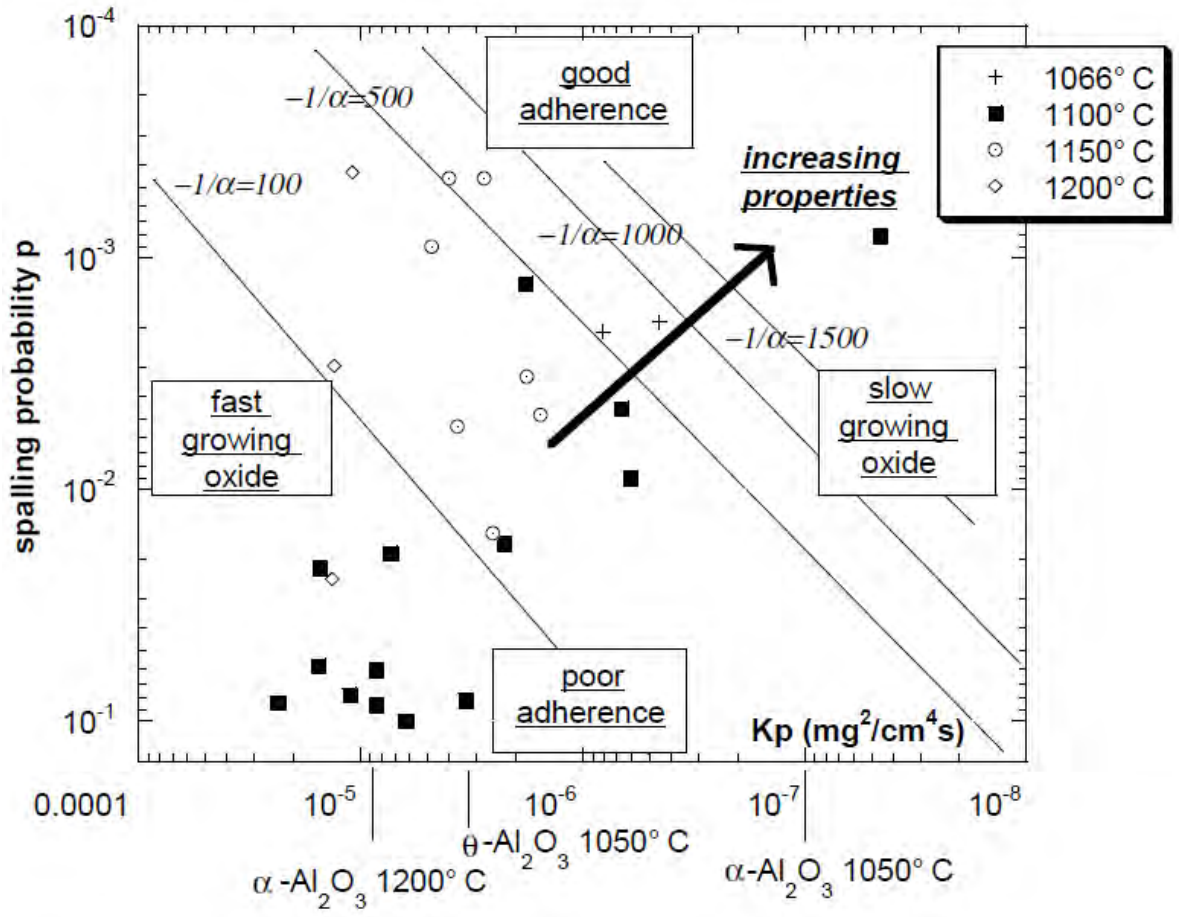


Figure 25. Carte de performance p-k_p de superalliages à base de nickel alumino-formeurs, ayant subi des essais d'oxydation cyclique sous air entre 1066 et 1200 °C [223].

Dans notre thèse, les cinétiques d'oxydation cyclique ont été quantifiées grâce au modèle cinétique « p-k_p » dans sa version Monte Carlo [Monceau, 1998, com. privée][224]. Dans ce modèle, l'écaillage est modélisé par une approche probabiliste, la surface modèle est divisée en cellules (**Figure 26)**. À chaque cycle, la croissance de la couche d'oxyde est calculée sur chacune des cellules prises indépendamment.

La croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique (paramètre « k_p »), définie par l'**équation (7**), avec m_{ox} la masse d'oxygène contenue dans 1 cm^3 d'oxyde, e_j l'épaisseur de la couche d'oxyde de la cellule j et enfin t_j la durée d'oxydation depuis le dernier écaillage.

$$k_p = \frac{\left(m_{ox} e_j\right)^2}{t_j} \qquad \textbf{(7)}$$

Pour simplifier, l'écaillage est supposé se produire uniquement à l'interface métal/oxyde et aucun phénomène d'oxydation n'a lieu durant la chauffe ou le refroidissement, mais ce modèle de Monte Carlo permet d'implémenter facilement des hypothèses différentes. Un tirage aléatoire d'un nombre entre 0 et 1 détermine si la cellule s'écaille. Si cette valeur est inférieure

au paramètre « *p* », il y a écaillage. La variation de masse est obtenue en faisant la somme des variations de masse de toutes les cellules. Dans ce modèle, la probabilité d'écaillage peut être constante, dépendre de l'épaisseur locale de la couche d'oxyde ou dépendre du temps. Par exemple, si on considère que l'énergie élastique stockée dans la couche d'oxyde du fait des contraintes d'origine thermique et des différences de coefficients de dilatation entre le métal et l'oxyde, il est logique que le paramètre p augmente avec l'épaisseur locale de la couche d'oxyde [225].

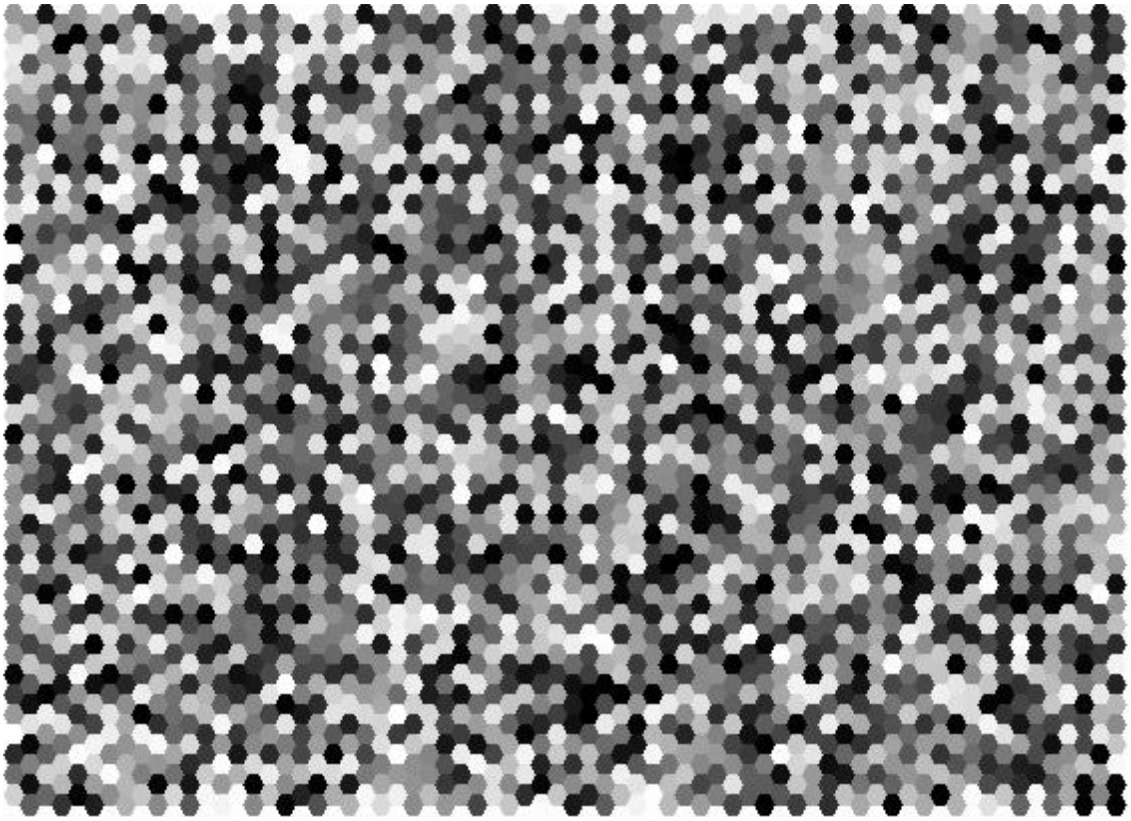


Figure 26. Surface numérique divisée en cellules hexagonales, les niveaux de gris représentent des épaisseurs d'oxyde différentes (blanc : cellule écaillée, noire : cellule jamais écaillée) [225].

Il a été vérifié que ce modèle est équivalent au modèle « p-k_p » basée sur une série mathématique [221], lorsque les paramètres p et k_p sont constants. L'avantage de la version Monte-Carlo est de pouvoir faire varier les paramètres p et k_p en cours de cyclage, tandis que son inconvénient est la durée des calculs. Ainsi, grâce à l'utilisation du modèle numérique « Monte-Carlo », il est possible d'ajuster les cinétiques d'oxydation cyclique sur différents intervalles de temps par une succession de couples p-k_p, dans le but de déterminer les différentes valeurs de couple p et k_p au cours des essais de cyclage thermique. Cette méthode a été utilisée dans les chapitres 4 et 5.

1.6. Corrosion à chaud des superalliages

La corrosion à chaud ou « corrosion chaude », appelée en anglais « *hot corrosion* », est une forme sévère de dégradation par l'environnement à haute température. Elle a été identifiée dans les années 1940 dans les premières chaudières à vapeur à tubes de fumées. Ces dernières sont sujettes à de la corrosion chaude provoquée par la réaction du métal avec le mélange de gaz de combustion et de pollution par des sels [226]. La formation de sels fondus à la surface des tubes provoque la dissolution de leur couche d'oxyde protectrice [4]. Dans le cas des turbines d'avion, les premiers cas ont été recensés dans les années 1950 [51]. La réaction a lieu lorsque les pièces de la partie chaude de la turbine sont exposées au mélange de gaz de combustion et de sel alcalin issu de l'eau de mer happée par la turbine lors d'intervention offshore, ou par la réaction avec le vanadium contenu dans le kérosène (V_2O_5) [6]. Le premier cas est le plus courant. Le soufre peut être présent dans le kérosène jusqu'à 0,3 %, et dans les vapeurs d'eau de mer sous forme de sulfate ($MgSO_4$) [227] (l'eau de mer contient 0,27% de sulfates et 0,13% de Mg, en masse). Ce soufre peut d'une part entraîner la sulfuration des matériaux et d'autre part participer à la formation de sulfate de sodium entre 600 et 1000 °C, lorsque SO_2 ou SO_3 présents dans les gaz de combustion réagissent avec NaCl. Le sulfate de sodium (Na_2SO_4) ainsi formé peut réagir avec les oxydes en surface (**équation (8)**), pouvant initier le phénomène de corrosion chaude et entraîner la dissolution de la couche d'oxyde protectrice [228].

$$2NaCl\,(s) + H_2O(g) + SO_3(g) \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl \qquad \textbf{(8)}$$

Il a été démontré que le dépôt de sulfate de sodium (Na_2SO_4) sur les superalliages testés à haute température permet de reproduire la principale dégradation subie par les composants des turbines d'avion [4]. Cette attaque semble cependant plus sévère avec l'addition de NaCl à ce dépôt [51]. Elle touche aussi bien les superalliages que leurs revêtements de type NiCrAlY ou CoCrAlY [85]. Ainsi de nombreux essais de corrosion en laboratoire sont réalisés sous air en appliquant ce dépôt ou sont directement réalisés sur des bancs brûleurs permettant de reproduire l'atmosphère complexe des turbines [4].

1.6.1. Les principaux types de corrosion chaude par le sulfate de sodium

L'étude des effets de la corrosion chaude sur les superalliages a fait l'objet de nombreux travaux de recherche [85, 229-235]. Pour être le plus représentatif des conditions réelles, le choix des paramètres d'essais de corrosion chaude est primordial. Ainsi les résultats de la littérature sont difficiles à comparer entre eux. Ils dépendent notamment de la température, de la quantité de sulfate déposée et de sa fréquence de re-déposition, du cyclage thermique ou encore du flux d'air [85]. Il est notamment important de fixer les seuils de quantité de sulfate déposé et de le contrôler tout au long de l'essai. Comme le montre la **Figure 27**, il existe deux types principaux de corrosion à chaud par le sulfate de sodium distingués par la plage de température des essais [236] :

- La corrosion chaude de type I, appelée en anglais « *High Temperature Hot Corrosion* » (HTHC), se produit entre 800 et 950 °C, c'est-à-dire au-dessus de la température de

fusion du sel et proche de celle du dépôt de sulfate de sodium (884 °C). Il faut prendre en compte le fait que la température de fusion du dépôt peut être abaissée par différents solutés formés au cours de la réaction [237]. Le dépôt est alors un liquide ionique qui réagit avec la couche d'oxyde. La limite de 950 °C correspond à la température d'évaporation de Na_2SO_4 déterminée pour une concentration en NaCl inférieure à 100 ppm. et des essais réalisés à pression atmosphérique [228]. La dégradation des superalliages à base de nickel par corrosion de type I est très souvent caractérisée par la formation d'une couche d'oxyde non protectrice, épaisse et poreuse, par le développement de fissures dans la couche d'oxyde, par une déplétion en élément protecteur (Cr ou Al) ainsi que par de la sulfuration interne (CrS, TiS) [227].

- La corrosion chaude de type II, appelée en anglais « *Low Temperature Hot Corrosion* » (LTHC), se produit entre 650 et 800 °C [237]. À ces températures, le dépôt est encore solide. L'attaque est moins sévère que la corrosion de type I en terme d'épaisseur affectée. Le matériau présente peu de sulfuration interne et une déplétion en élément protecteur moins profonde. Mais il peut présenter à sa surface des piqûres de corrosion et une couche d'oxyde ou de sulfate non protecteurs [238]. Ce type de dégradation est moins souvent observé dans les turbines aéronautiques car les composants de cette dernière sont soumis à de plus hautes températures [227].

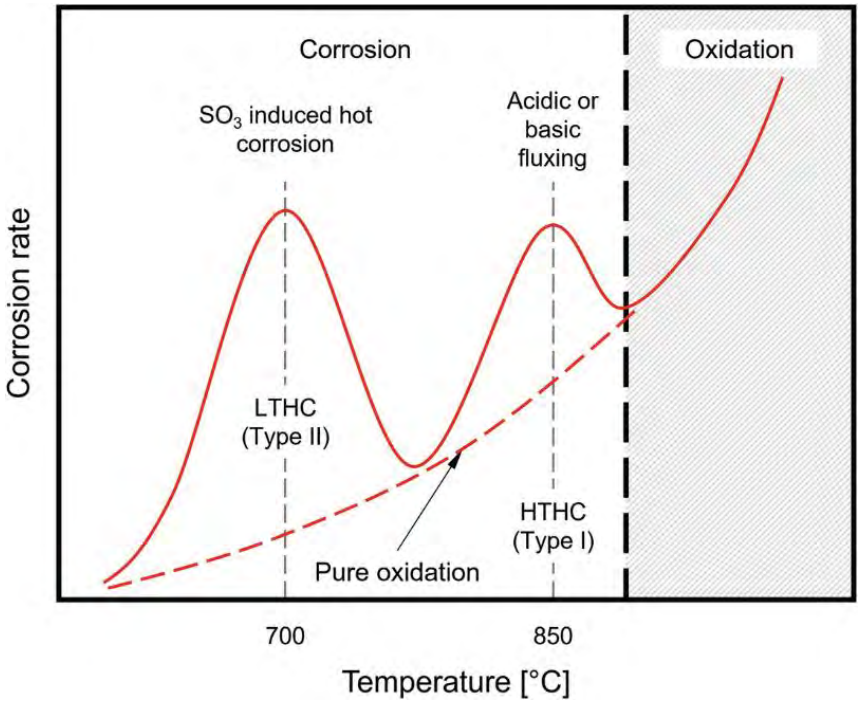


Figure 27. Profil des cinétiques de corrosion chaude type I, type II et d'oxydation en fonction de la température [239].

1.6.2. Les cinétiques de corrosion chaude

Les cinétiques de corrosion chaude peuvent être caractérisées par deux régimes principaux [85]. Le régime d'incubation ou d'initiation est celui au cours duquel la couche d'oxyde a le temps de se former et joue son rôle protecteur. Ce régime ne présente pas de forme accélérée d'oxydation. La durée d'incubation dépend alors de la nature de la couche d'oxyde et de la vitesse à laquelle le matériau est capable d'établir cette couche protectrice [240]. Sa durée augmente avec la teneur en chrome dans l'alliage [241]. La fin de l'incubation et le début du régime de propagation, se traduisent par le début de la dissolution de la couche d'oxyde dans le dépôt. Cette dissolution peut provoquer l'écaillage catastrophique de la couche d'oxyde protectrice, notamment lors d'essais cycliques. La dégradation de la couche d'oxyde peut aussi se traduire par une grande prise de masse lors d'essais isothermes et peut également provoquer de la sulfuration interne [240]. Ce régime de propagation semble débuter lorsque la couche initialement protectrice commence à s'écailler, soit à cause des contraintes mécaniques d'origine thermique dues au cyclage, soit à cause de phénomènes d'abrasion causés par l'environnement extérieur [86]. Ces régimes sont plus faciles à distinguer pour la corrosion de type I car les réactions sont plus sévères.

À ce jour, il n'existe pas de modèle de prévision des cinétiques de dégradation par corrosion chaude de type I. Cependant, Nicholls *et al.* ont développé un modèle statistique de propagation dans le but de prédire la durée de vie des composants en corrosion chaude de type II [241]. La perte de matière est évaluée par analyse d'images des sections des éprouvettes testées. Leur modèle de prédiction considère tout un ensemble de paramètres dont le flux de sulfate déposé, la quantité de dépôt à partir de laquelle commence l'attaque ainsi que les pressions partielles des contaminants (SO_X, HCl et H_2O) [241].

1.6.3. Le mécanisme de fluxage

La corrosion chaude est une réaction électrochimique au cours de laquelle les alliages s'oxydent suite à l'attaque oxydante de divers composés présents dans le système. Ceux-ci peuvent être des espèces gazeuses telles que le dioxygène ou les gaz soufrés issus de la combustion du kérosène, mais également des espèces dissoutes dans le sulfate de sodium fondu telles que les chromates. L'endommagement occasionné par cette corrosion est cependant plus sévère que celui résultant de l'oxydation pure car les oxydes produits ne peuvent pas jouer leur rôle passivant. En effet, ces produits peuvent être dissous par le sulfate de sodium fondu suivant une réaction « acido-basique » appelée fluxage et s'avère contrôlée par l'échange de l'ion « O^{2-} ». En définitive, dans la plupart des cas de corrosion chaude étudiée, ce sont les échanges ioniques qui contrôlent la cinétique de dégradation du matériau [6]. Ainsi au cours de la corrosion de type I, lorsque le dépôt (Na_2SO_4) réagit avec un oxyde, une réaction acido-basique se produit, impliquant la base Na_2O (soit O^{2-}) ou l'acide SO_3 [6]. Plus la pression partielle en $SO_{3(g)}$ dans le dépôt fondu est importante, plus celui-ci sera acide. À l'inverse, plus l'activité en $Na_2O_{(s)}$ sera importante, plus le dépôt sera basique [240]. Son acidité est alors fixée par l'activité de Na_2O et la pression partielle de SO_3 qui sont interdépendants du point de vue thermodynamique [242].

$$Na_2SO_4 = Na_2O + SO_3 \quad => K_{973K} = 10^{-22,2} \text{ et } K_{1173K} = 10^{-17,23} \qquad \textbf{(9)}$$

La sévérité de l'attaque dépend alors de l'amplitude et du gradient de basicité à travers l'épaisseur du dépôt fondu déposé à la surface des matériaux ainsi que de la solubilité intrinsèque (*au sens thermodynamique)* des oxydes au sein de ce dernier [237]. Autrement dit, c'est la variation locale de l'activité de l'oxyde de sodium (Na_2O) et de la $P(O_2)$ à travers le dépôt fondu qui contrôle la réaction de corrosion [237]. D'après Rapp et Goto, pour un métal pur, la réaction de corrosion chaude, présentée sur la **Figure 28(a)**, a lieu lorsque le gradient de solubilité de l'oxyde dans le dépôt fondu à l'interface oxyde/dépôt est négatif, ce phénomène est appelé « gradient inverse de solubilité » [244]. Il est caractérisé par la dissolution de l'oxyde dans le mélange fondu à l'interface couche/dépôt et de reprécipitation au sein de ce dernier avec un caractère moins protecteur proche de l'interface dépôt/gaz, où la basicité est moins importante.

Ce mécanisme de dégradation par la corrosion chaude dépend de la solubilité des oxydes dans le dépôt. Celui-ci a une activité de Na_2O de l'ordre de 10^{-14} dans les turbines aéronautiques. Ces conditions particulières correspondent aux minima de solubilité de la chromine et de l'alumine. Par conséquent, ces couches présentent une résistance à la corrosion chaude optimum, en particulier pour Cr_2O_3 [242]. Lorsque la quantité d'aluminium introduite dans l'alliage est suffisante pour former une couche protectrice d'Al_2O_3, cette dernière augmente la durée d'incubation mais ne diminuera pas la vitesse de propagation contrairement au chrome [325]. Comme le montre la **Figure 28(b)**, la solubilité des autres oxydes pouvant être générés par les éléments constitutifs des superalliages, est bien plus importante à ce niveau d'acidité. Ces derniers se dissolvent alors très facilement dans le dépôt fondu. La dissolution de certains éléments des couches d'oxyde dans le dépôt abaisse la température de fusion du dépôt et augmente ainsi son agressivité à plus basse température.

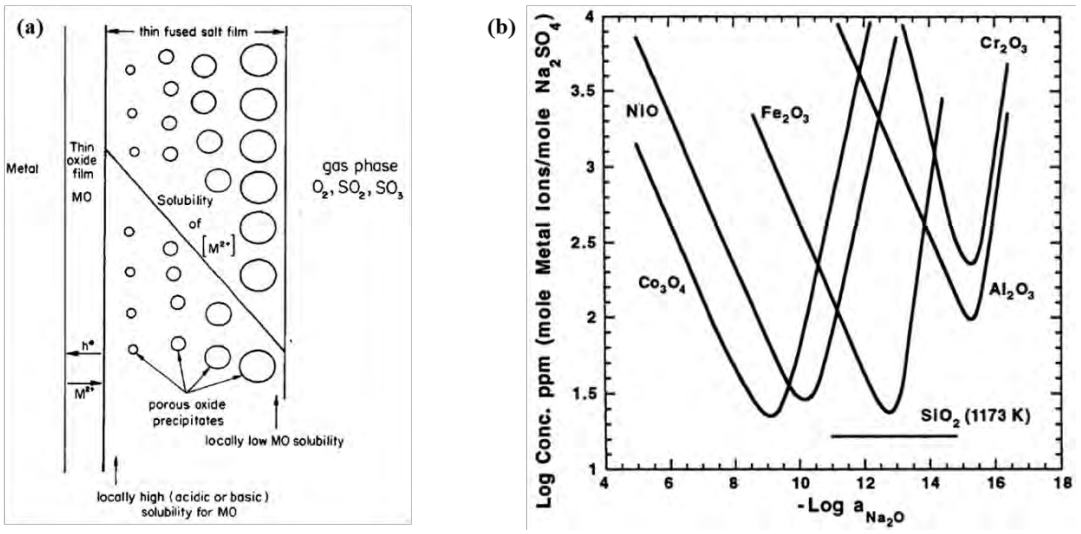


Figure 28. (a) Représentation du mécanisme de reprécipitation d'oxyde MO poreux par l'effet du « *gradient inverse de solubilité* » dans le dépôt fondu [244]. (b) Solubilité de quelques oxydes dans le dépôt fondu Na_2SO_4 en fonction de la basicité de ce dernier à 927 °C pour une $P(O_2)$ = 1 atm [245].

Bien que l'acidité du dépôt dans les turbines permette de fixer la solubilité de la chromine à sa valeur minimum, il n'en va pas de même pour la couche d'oxyde NiO qui peut être sujette à un fluxage acide dans ces conditions. Il en résulte une interaction directe entre les deux oxydes via l'échange de l'ion O^{2-} assisté par la phase liquide Na_2SO_4. Ce phénomène conduit à une accélération de la dissolution de Cr_2O_3 et NiO en $Cr_2O_4^{2-}$ et Ni^{2+}, respectivement. Ce mécanisme réactionnel est qualifié de « *dissolution synergique* » par Rapp & Goto [244], où la dissolution d'un oxyde peut entraîner une dissolution accélérée de l'autre.

De plus, NiO peut également subir un fluxage basique car c'est un oxyde amphotère, comme pour tous les oxydes présents sur la **Figure 28(b)**. Goebel *et al.* ont d'ailleurs étudié son comportement dans des conditions basiques. Ils ont qualifié le processus de dégradation d'« oxydation accélérée » [49], où le soluté basique est prédominant et satisfait le critère de « gradient inverse de solubilité » de Rapp & Goto [244] avec une plus grande solubilité de l'oxyde dans le dépôt fondu à l'interface oxyde/dépôt comparée à l'interface dépôt/gaz. Cette réaction de fluxage basique a également été mise en évidence par Goebel & Pettit sur du nickel pur [243] et validée par Otsuka & Rapp [64]. Elle a lieu lorsque le soufre initialement contenu dans le sulfate (Na_2SO_4) réagit avec le métal (Ni) pour former des sulfures dans l'alliage ou à l'interface métal/oxyde suite au déficit local de di-oxygène, consommé localement lors de la formation de NiO. Cette réaction provoque une augmentation locale de la basicité du dépôt par la formation de Na_2O. Ce dernier en réagissant avec $NiO_{(s)}$ et éventuellement avec $O_{2(g)}$ peut alors entraîner la dissolution basique de la couche d'oxyde et la formation d'espèces solubles telles que NiO_2^{2-} en l'absence de di-oxygène ou NiO_2^- en présence de di-oxygène [243]. Ainsi la sulfuration du nickel est associée à une augmentation de la basicité du dépôt fondu.

Exemples de réaction menant à du fluxage basique [243] :

$$Na_2SO_4 + 4Ni = Na_2O + 3NiO + NiS \quad \textbf{(10)}$$

$$2NiO + Na_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2Na^+ + 2NiO_2^- \quad \textbf{(11)}$$

Au cours du fluxage acide, le soluté acide est prédominant, ce dernier a une plus grande solubilité dans le dépôt à l'interface oxyde/dépôt par rapport à l'interface dépôt/gaz. Cette augmentation de l'acidité du dépôt peut entraîner la dissolution d'ions métalliques. Les oxydes de molybdène (MoO_3), de tungstène (WO_3) ou de vanadium (V_2O_5) sont connus pour rendre le dépôt fondu plus acide à cause de la diminution de la quantité de la base du sulfate (Na_2O), par exemple par la formation de Na_2MoO_4 [86].

Exemple de réaction menant à du fluxage acide [86] :

$$Na_2SO_4 + MoO_3 = Na_2MoO_4 + SO_3 \quad \textbf{(12)}$$

Pour résumer, au cours de la corrosion chaude de type I par le sulfate de sodium, le mécanisme de dégradation par fluxage se traduit par une augmentation de la basicité ou de l'acidité du dépôt fondu. Le dépôt peut alors dissoudre des oxydes et les reprécipiter dans une microstructure moins couvrante et donc moins protectrice entraînant ainsi un gradient négatif

de solubilité d'oxydes dans le dépôt fondu. Sans ce gradient négatif de solubilité, le dépôt salin devrait se saturer et la réaction de dissolution/corrosion s'arrêter [242].

1.6.4. Protection contre la corrosion chaude

Le facteur critique pour la protection de l'alliage contre la corrosion chaude n'est pas seulement lié à la concentration en chrome dans l'alliage mais également à sa capacité à former rapidement une couche continue de Cr_2O_3 durant la phase d'incubation [246]. En réagissant avec le dépôt dans des conditions proches de celle de l'application, elle forme des solutés basiques de type chromite ($NaCrO_2$) ou chromate (Na_2CrO_4) si le milieu est suffisamment oxygéné [50]. Les ions chromites ou chromates agissent alors comme un « tampon » de basicité tendant à annihiler tout gradient de $p(O^{2-})$ et à limiter la dissolution basique des oxydes de Ni, Fe ou Co. De plus, les ions chromates permettent de reformer Cr_2O_3 localement là où l'oxyde a été dissout [326]. De ce fait, l'alliage est localement exposé au dépôt liquide Na_2SO_4 et les chromates qu'il contient, riches en oxygène, peuvent réoxyder l'alliage mis à nu. Ceci permet de refermer les fissures de la couche d'oxyde de chrome et participe ainsi à la protection contre la corrosion chaude. Rapp & Otsuka concluent sur un effet « autocicatrisant » des chromates [50]. Ce mécanisme n'est pas possible avec l'aluminium qui n'existe pas à des degrés d'oxydation supérieurs à Al^{3+}. Cependant, les ions chromates qui se forment à l'interface métal/oxyde (dissolution de Cr_2O_3) diffusent vers la surface du liquide où la basicité est plus faible ($p(O^{2-})$ plus élevée). Ils sont alors déstabilisés et reprécipitent Cr_2O_3 poreux et non protecteur [50].

En termes de sélection des matériaux, les superalliages reconnus pour présenter un bon compromis entre la résistance au fluage et la résistance à la corrosion chaude sont les alliages présentant au moins 15,5 %m. de Cr, 6,5 %m. de (Al,Ti), et une concentration en Mo inférieure à 3 %m, comme c'est le cas pour l'alliage 738, le Mar-432 et l'Udimet 710 [51].

Pour protéger les composants des phénomènes de corrosion chaude, il est recommandé d'utiliser du kérosène contenant le moins de soufre et de vanadium possible, et présentant des additifs à base de chrome pour aider à la protection contre la corrosion chaude [236]. L'oxyde de magnésium peut également être utilisé pour limiter les attaques par l'oxyde de vanadium [51]. Il est également recommandé de filtrer l'air contre les pollutions extérieures et de protéger le superalliage par un revêtement de type Pt-Al connu pour résister à la corrosion par les sulfates [247]. Des revêtement de MCrAlY(Si) (M = Ni,Co) sont aussi utilisés pour la protection contre la corrosion chaude. Leurs teneurs en Cr et Al sont optimisées pour les rendre alumino-formeurs afin de résister à l'oxydation à très haute température, avec une teneur également élevée en Cr pour la résistance à la corrosion chaude [248].

1.7. Synthèse

Les superalliages à base de nickel issus de la FA présentent des microstructures différentes de celles des alliages coulés ou forgés. En effet, en raison de leur construction par fusions successives du lit de poudre et du fait du gradient thermique qui existe au cours de la fabrication, les alliages issus de la FA présentent une microstructure hétérogène constituée de grains de différentes tailles et orientations, entre le bord et le cœur des échantillons et également suivant le plan de construction. Les microstructures sont caractérisées par la trace des bains de fusion, de zones de ségrégation chimique et des contraintes résiduelles [25, 141, 165]. Elles présentent également des défauts internes et externes qui leur sont propres, telle que la présence de pores et/ou de fissures internes [126, 127]. Les pièces fabriquées par ces nouveaux procédés présentent des rugosités bien supérieures à celles des pièces issus de procédés conventionnels [97, 104]. Les poudres utilisées au cours de la fabrication par FA peuvent être recyclées. Les poudres à base de nickel ne semblent pas être sensibles, ni chimiquement, ni métallurgiquement, au recyclage après un grand nombre de cycles de recyclage (> 27 cycles) [124].

Le **Tableau 8** résume les effets des caractéristiques propres à la FA sur la résistance à l'oxydation à haute température des alliages ainsi élaborés. Bien que les microstructures initiales des alliages issus de la FA soient différentes des alliages coulés ou forgés, les résultats de la littérature n'ont pas montré de grande différence de résistance à l'oxydation à haute température [2, 157]. Cependant, lorsque ces alliages produits par FA présentent un mauvais état métallurgique (faible densité, présence de pores), ils peuvent avoir une résistance à l'environnement très dégradée [1]. Les traitements thermiques sont utilisés sur les alliages issus de la FA pour homogénéiser leur microstructure et généralement pour se rapprocher des microstructures des alliages de référence. Les travaux de la littérature ont montré que ces traitements thermiques n'ont pas d'effets significatifs sur la prise de masse des alliages et les épaisseurs de couches d'oxyde formées à haute température [183, 184, 186].

En résumé, d'après les résultats de la littérature, si un superalliage produit par FA présente un bon état métallurgique (dense, avec peu de défauts internes), il est susceptible de présenter une aussi bonne résistance à l'oxydation isotherme qu'un alliage de référence coulé ou forgé, pour une même composition chimique. Aucun des travaux rapportés dans la littérature n'a étudié les alliages avec leurs surfaces brutes de fabrication (sans polissage), ni l'effet des traitements de surface, ni l'effet du recyclage des poudres et des contraintes résiduelles sur leur résistance à l'oxydation à haute température. Enfin, aucune étude sur la résistance au cyclage thermique ou à la corrosion chaude n'a pu être trouvée dans la littérature.

Tableau 8. Tableau récapitulatif des effets des caractéristiques propres à la FA sur la résistance à l'oxydation de superalliage à base de nickel, comparaison des résultats de la littérature [1, 2, 84, 116, 157-159, 183, 184, 186, 249].

Réf.	Alliage	Effets du procédé	Effets de l'état de surface	Effets de la microstructure et de la chimie	Effets des traitements thermiques	Effets des défauts de microstructure	Effets de l'orientation de fabrication	Effet du cyclage thermique
[Jia *et al*, 2014]	718	Important et négatif				Très significatif et négatif attribué à la densité (taux de porosité)		
[Unocic *et al*, 2014]	718	Pas d'effet			Pas d'effet			Faible
[Sadeghi *et al*, 2018]	718	Faible		Faible et négatif attribué à l'orientation cristallographique des grains et à l'oxydation intergranulaire				
[Sanviem *et al*, 2018]	718	Faible	Proportionnalité aire et gain de masse. Pas d'autre effet	Faible et négatif sur la morphologie d'oxydation intergranulaire				
[Juillet *et al*, 2018]	718	Faible		Faible sur la morphologie des grains de l'oxyde				
[Calandri *et al*, 2018]	718	Pas d'effet			Pas d'effet			
[Yu *et al*, 2018]	718	Faible		Faible, formation de particules d'Al_2O_3 isolées au cours de la fabrication LBM et EBM				
[Li *et al*, 2018]	718	Faible					Faible	
[Sadeghi *et al*, 2019]	718	Significatif et négatif			Significatif et positif du traitement thermique ou de la CIC			
[Kang *et al*, 2019]	718	Faible			Faible et positif de la CIC			
[Ramenatte *et al,* 2020]	625	Pas d'effet		Faible et négatif à 1050 °C attribué à la précipitation d'oxyde de niobium à l'interface métal oxyde				
[Sanviem *et al*, 2020]	718	Pas d'effet		Faible et négatif de la taille des grains et de la nature des joints de grains sur l'oxydation intergranulaire			Pas d'effet sur l'oxydation intergranulaire	
[Romedenne *et al*, 2020]	HX	Pas d'effet		Faible et négatif du Si, du Mn et de la taille des grains sur l'écaillage				
[Vernouillet *et al*, 2020]	625	Pas d'effet	Faible et négatif attribué à la formation de spinelles sur les surfaces brutes					
Sujets non-traités de la littérature : Effet du recyclage de poudre, effet des contraintes sur la résistance à l'oxydation, effet des traitements de surface								

Chapitre 2

2. Procédés, matériaux et techniques expérimentales 55

2.1. Matériaux 55
2.1.1. Alliage 718 (LBM, EBM, Forgé) 55
2.1.2. Alliage 738 (LBM, Coulé), Hastelloy X (LBM), C1023 (Coulé) 57
2.1.3. Composition chimique des matériaux étudiés 57

2.2. Moyens d'essai d'oxydation et de corrosion à haute température 59
2.2.1. Préparation des échantillons 59
2.2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG) et oxydation en four à moufle 59
2.2.3. Grand Banc d'Oxydation Cyclique (GBOC) 60
2.2.4. Banc brûleur 61
2.2.5. Module de flexion à haute température 62

2.3. Techniques de caractérisation 64
2.3.1. Evaluation de la densité des matériaux et taux de porosité 64
2.3.2. Observations des surfaces et des microstructures 64
2.3.3. Caractérisations cristallographiques et chimiques 66

2.4. Synthèse des matériaux, des procédés étudiés et des tests réalisés 69

2. Procédés, matériaux et techniques expérimentales

L'Inconel®[2] 718 est le superalliage le plus utilisé et le plus étudié dans le domaine aéronautique et nucléaire [27]. Il est l'un des tous premiers matériaux que Safran a cherché à élaborer en FA. Ainsi, une grande partie des travaux de thèse a été consacrée à l'étude de ce matériau élaboré par FA. Sa tenue à l'oxydation isotherme et à l'oxydation cyclique sous air a été comparée à celle du matériau de référence, forgé.

Les autres superalliages étudiés, l'Inconel 738, l'Hastelloy X®[3] et le C1023, sont des alliages en lien direct avec l'application industrielle et répondent aux besoins de Safran Helicopter Engines, qui cherche à produire par FA une pièce de la partie chaude de la turbine d'hélicoptère. Cette pièce est revêtue d'une barrière thermique et fonctionne dans un environnement avec une température pouvant atteindre 1200 °C. Avant d'étudier comment se comportent les matériaux revêtus, il est capital de savoir si ces nouveaux alliages issus de la FA, sans revêtement, sont aussi durables que leurs homologues coulés ou forgés.

Les expériences réalisées au cours de la thèse ont pour but de comparer la résistance à l'oxydation isotherme et cyclique ainsi qu'à la corrosion cyclique de ces 4 superalliages et de confronter les matériaux de FA aux matériaux de référence (coulés ou forgés). Les effets de l'état de surface, de la microstructure et de la composition chimique sur leurs résistances à l'oxydation et à la corrosion à haute température ont été étudiés.

2.1. Matériaux

2.1.1. Alliage 718 (LBM, EBM, Forgé)

Les échantillons 718 ont été fabriqués par fusion sélective sur lit de poudre par faisceau laser (en anglais *Laser Beam Melting*, LBM) et par faisceau d'électrons (en anglais *Electron Beam Melting*, EBM). Ils ont été réalisés par la plateforme Safran Additive Manufacturing de Safran Tech (Magny-les-Hameaux, France) et sont étudiés dans leur état brut de fabrication avec ou sans un traitement thermique réalisé au CIRIMAT ou à Midival. Ces échantillons sont comparés à un lot d'échantillons 718 forgés et traités (AMS 5662), élaborés par Aubert & Duval (Ancize, France). Le traitement thermique AMS 5662 qu'ils ont suivi, consiste en un traitement d'homogénéisation à 980 °C pendant 1 h avec refroidissement à l'air jusqu'à la température ambiante. Il est suivi d'un double revenu au cours duquel les échantillons ont été vieillis 8 h à 720 °C, puis refroidis four coupé durant 2 h jusqu'à atteindre 620 °C, puis ont été maintenus durant 8 h à cette température et enfin refroidis à l'air.

Les échantillons de FA ont été réalisés suivant les paramètres de fabrication recommandés par les fabricants machines : EOS pour le procédé LBM et ARCAM pour le procédé EBM. Les échantillons LBM ont été réalisés avec une machine EOS M290, avec une épaisseur de couche programmée de 40 µm. La poudre 718 utilisée a été fournie par EOS, le diamètre des particules varie entre Ø15 et Ø45 µm avec une distribution D50 NMT 29 µm et D90 NMT 45 µm. Différents lots de poudre ont été utilisés. Ces poudres ont été recyclées 2 fois, 21 fois et 27 fois.

[2] Inconel® est une marque déposée du groupe Special Metals Corporation.
[3] Hastelloy® est une marque déposée du groupe Haynes International.

Ces lots de poudre ne proviennent pas du même approvisionnement mais proviennent du même fournisseur. La stratégie de balayage utilisée est un motif en bande avec une rotation de 60° entre chaque couche et un double contour. Plusieurs plateaux d'échantillons ont été élaborés :

- Le 1er plateau (718, LBM) est destiné aux essais isothermes (850 °C, 48 h, 100 h, 1000 h). La poudre utilisée a été recyclée 21 fois (R21). Les échantillons de dimensions 15 × 10 × 1,15 mm^3 ont été découpés depuis un « mur » représenté **Figure 29(a)**, construit verticalement et de dimensions 110 × 30 × 1,15 mm^3.

- Les 2ème et 3ème plateau (718, LBM) sont destinés aux essais isothermes de longue durée (850 °C, 3000 h), aux essais d'oxydation cyclique (850 °C et 900 °C) ainsi que pour les essais de flexion à 850 °C. Le plateau **Figure 29(b)** a été réalisé 2 fois pour fabriquer les échantillons avec le lot de poudre recyclé 2 fois (R2) et les échantillons avec le lot de poudre recyclé 27 fois (R27). Les échantillons ont été fabriqués verticalement, 2 × 20 échantillons d'oxydation de dimension 15 × 10 × 2 mm^3 et 2 × 20 échantillons de flexion/fluage de dimension 100 × 10 × 1 mm^3 ont été construits.

Les échantillons EBM ont été élaborés avec une machine ARCAM A2X, avec une épaisseur de couche paramétrée de 75 µm. La poudre utilisée est une poudre neuve (R0) fournie par ARCAM. La taille des particules varie entre 45 et 105 µm avec une distribution D50 NMT 50 µm et D90 NMT 83 µm.

- Le 4ème plateau (718, EBM) est représenté **Figure 29(c)**. Les échantillons sont destinés aux oxydations isothermes (850 °C pendant 48 h, 100 h, 1000 h et 3000 h) et cycliques (850 °C et 900 °C). Ils ont été fabriqués avec une poudre neuve (R0) et sont découpés dans la partie basse des murs construits verticalement avec une dimension de 12 × 10 × 2-4 mm^3.

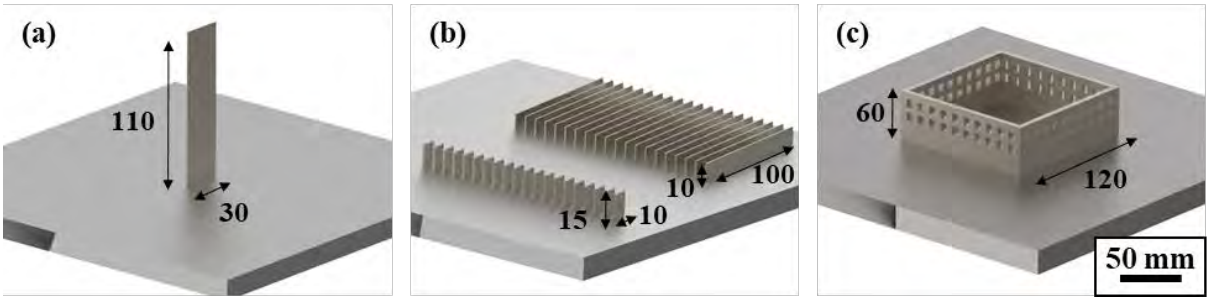


Figure 29. Plateaux de fabrication d'échantillons 718 LBM, fabriqués avec une machine EOS M290 : (a) 1er plateau (718, LBM, R21), (b) 2ème plateau (718, LBM, R2) et 3ème plateau (718, LBM, R27); Plateau de fabrication échantillons 718 EBM fabriqués avec une machine ARCAM A2X : (c) 4ème plateau (718, EBM, R0).

2.1.2. Alliage 738 (LBM, Coulé), Hastelloy X (LBM), C1023 (Coulé)

Les éprouvettes d'Hastelloy X (HX) produites par LBM, ont été fabriquées par Safran Helicopter Engines avec une machine EOS M280. Pour des raisons de confidentialité, aucune information concernant les paramètres de fabrication n'a été communiquée. Les fournisseurs des matériaux coulés (738 et C1023) sont également confidentiels. Les éprouvettes 738 produites par LBM ont été fabriquées à Safran Tech, avec une machine EOS M290. Les paramètres utilisés sont ceux recommandés par le constructeur EOS. La poudre utilisée, est une poudre neuve fournie par EOS.

Parmi ces matériaux, les éprouvettes destinées à l'oxydation cyclique sur le grand banc d'oxydation cyclique ont pour dimensions $15 \times 10 \times 2$ mm^3 tandis que les éprouvettes destinées à la corrosion cyclique sur le banc brûleur ont pour dimensions $30 \times 10 \times 1$ mm^3. Ces éprouvettes sont étudiées après leur traitement thermique usuel et après simulation (temps et température) de dépôt de revêtement. Le détail des traitements thermiques est explicité **Tableau 12** et **Tableau 13**.

2.1.3. Composition chimique des matériaux étudiés

Les superalliages étudiés ne sont pas destinés aux mêmes applications mais sont tous utilisés dans un état polycristallin équiaxe. L'alliage 718 est utilisé pour les disques de turbine [5]. Il est durci par solution solide et précipitation des phases γ'-Ni_3Al mais surtout γ''-Ni_3Nb [56]. Ce matériau est conçu pour résister au fluage et à la fatigue et dans une moindre mesure à la corrosion chaude. Il se différentie des autres superalliages étudiés par la présence de niobium (5 %m.) et de fer (18 %m.). L'HX est principalement durci par solution solide et précipitation de carbures primaires et secondaires [250]. Avec 22 %m. de Cr et il est celui qui présente le plus de chrome parmi les superalliages étudiés, ce qui lui donne une grande résistance à la corrosion à chaud [227, 251]. Il est très utilisé pour fabriquer les pièces statiques de la chambre de combustion. À titre d'exemple, la société Safran Power Units produit actuellement le distributeur du groupe auxiliaire de puissance eAPU60 qui équipe l'hélicoptère AW189 d'Agusta Westland [Communiqué Safran]. Ce distributeur est élaboré en HX par procédé de fusion laser sur lit de poudre. L'alliage 738 et le C1023 sont des superalliages durcis par solution solide et par formation de précipités de phase γ'-Ni_3(Al,Ti). La précipitation de la phase γ' est due à l'addition dans l'alliage de 3 à 4 %m. de titane et de 3 à 5 %m. d'aluminium. Ces alliages se différencient également du 718 et de l'HX par la présence importante de cobalt, avec une teneur comprise entre 8 et 14 %m. ainsi que par une faible teneur ou une absence de fer. Dans leur état métallurgique optimisé, ces matériaux peuvent contenir jusqu'à 40 % vol. de phase γ'[28]. En raison de la précipitation de la phase γ' à haute température, ces alliages ne peuvent pas être forgés, par conséquent ils sont coulés. Ils sont très utilisés pour l'élaboration des aubes de turbines en sortie de chambre de combustion [5].

Tableau 9. Composition chimique nominale des superalliages étudiés, d'après les données des fournisseurs.

		C	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Nb	Ta	B	Zr	Fe	Mn	Si
IN 718	%m.	0,1	52,5	19,0	0,5	3,1	-	1,0	0,5	5,2	0,1	-	-	18,0	0,2	0,2
	%at.	0,2	51,7	21,1	0,5	1,8	-	1,2	1,1	**3,2**	0,0	-	-	**18,6**	0,2	0,3
Hastelloy X	%m.	0,1	47,5	21,8	1,5	9,0	0,6	-	-	-	-	-	-	18,5	0,5	0,5
	%at.	0,5	47,1	**24,4**	1,5	**5,5**	0,2	-	-	-	-	-	-	**19,3**	**0,5**	**1,0**
IN 738	%m.	0,2	61,0	16,0	8,5	1,8	2,6	3,4	3,4	0,9	1,8	-	0,1	-	-	-
	%at.	**0,8**	**59,4**	17,4	8,2	1,0	**0,8**	**4,0**	**7,1**	0,6	**0,6**	0,1	0,1	-	-	-
C1023	%m.	-	56,0	15,5	9,5	8,0	-	3,6	4,3	-	-	-	-	0,3	-	-
	%at.	-	54,8	17,1	9,5	**5,0**	-	**4,3**	**9,2**	-	-	-	-	0,3	-	-

2.2. Moyens d'essai d'oxydation et de corrosion à haute température

Les essais d'oxydation sur l'alliage 718 ont été réalisés au CIRIMAT. Les essais ont été réalisés à 850 °C et 900 °C, qui sont des températures très élevées pour ce matériau. En effet, à ces températures, la phase γ'' se stabilise en phase δ, ce qui diminue les propriétés mécaniques du matériau [59]. La température de 850 °C a été choisie pour comparer les résultats d'oxydation avec ceux de la littérature et notamment les premiers travaux publiés sur l'oxydation isotherme de l'alliage 718 produit par procédé LBM [1]. La température de 900 °C a été choisie pour reproduire les cycles de température des essais réalisés sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines.

Les essais d'oxydation cyclique réalisés au CIRIMAT et de corrosion cyclique réalisés à Safran Helicopter Engines du 738, du C1023 et de l'HX, ont été réalisés à 900 °C et 1100 °C. Ces températures ont été choisies en lien avec l'application, mais ce sont aussi des températures de référence pour lesquelles des données sont disponibles. Les alliages 738 et C1023, durcis par précipitation de γ', sont employés à plus hautes températures que l'alliage 718, et seront revêtus d'une barrière thermique. Pour tous ces superalliages, la température de 900 °C permet de tester la résistance à la corrosion chaude (« *hot corrosion* »), tandis qu'à 1100 °C ce sont les phénomènes d'oxydation à haute température qui sont prédominants.

2.2.1. Préparation des échantillons

Les éprouvettes issus de la FA ont été extraites de leur plateau de fabrication par découpage au fil à Safran Tech et Safran Helicopter Engines. L'une des particularités de ces échantillons concerne leurs surfaces brutes de fabrication. En effet, au cours du procédé de FA, quelques particules de poudre peuvent se retrouver frittées à la surface des échantillons. Ces particules peuvent influer sur les cinétiques et mécanismes d'oxydation. Ainsi, certains essais ont été réalisés en comparant des échantillons avec surfaces brutes et des échantillons avec surfaces polies. Tous les matériaux coulés ou forgés, et une partie des échantillons issus de la FA, ont été polis au papier SiC jusqu'au grade P600, afin de s'affranchir des effets de la rugosité de surface. En polissant les surfaces brutes des échantillons de FA, une épaisseur d'environ 150 ± 40 µm a été retirée de chaque côté des échantillons produits par LBM, contre 600 ± 60 µm pour les échantillons produits par EBM.

Avant chaque essai d'oxydation, les dimensions des échantillons sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse d'une précision de ± 0,02 mm et d'un micromètre d'une précision de ± 0,01 mm. Les échantillons sont ensuite nettoyés aux ultrasons dans un premier bain d'acétone, puis quelques minutes dans un bain d'éthanol, puis séchés. Ils sont enfin pesés sur une balance Sartorius ME215P avec une précision de ± 0,02 mg, une moyenne de trois pesées est calculée.

2.2.2. Analyses thermogravimétrique (ATG) et oxydation en four à moufle

Les essais isothermes ont été réalisés au CIRIMAT et concernent seulement l'alliage 718. Tous les essais ont été réalisés à 850 °C sous air. Les essais de courtes durées (< 100 h) ont été réalisés dans une thermobalance SETARAM TAG 24 S avec une sensibilité de ± 0,1 µg et sous

un flux d'air synthétique avec un débit constant de 5 $mL.min^{-1}$ traversant un tube Ø14 mm (vitesse du gaz = 0,19 cm/s). Les essais isothermes de plus longues durées, jusqu'à 3000 h, ont été réalisés dans un four à moufle CARBOLITE® CWF sous air du laboratoire. La température du four à moufle a été ajustée à l'aide d'un thermocouple de type-K, pointé sur la zone utile ou soudé sur un échantillon. Au cours des essais, afin d'éviter que les surfaces ne soient en contact avec le porte-échantillon en brique réfractaire, les échantillons (10 × 15 × 2 - 4 mm) ont été suspendus à l'aide d'un fil en FeCrAlY (Fecralloy®) préalablement oxydé 1 h à 1100 °C afin de former une couche d'alumine adhérente à sa surface. Les échantillons ont été retirés du four à moufle toutes les 200-300 h pour être pesés. Ils sont pesés sur une balance Sartorius ME215P avec une précision de ± 0,02 mg, une moyenne de trois pesées est calculée.

2.2.3. Grand Banc d'Oxydation Cyclique (GBOC)

En fonctionnement, les pièces des turbines ne sont pas exposées en continu à haute température mais sont soumises à des cycles de température. Les essais d'oxydation cyclique sous air ont pour but de se rapprocher de ces conditions, mais avec des cycles simples qui permettent les comparaisons avec les résultats des autres laboratoires. Les essais ont été réalisés au CIRIMAT sur le « Grand Banc d'Oxydation Cyclique » (GBOC). Les éprouvettes en 718 ont été testées à 850 °C et 900 °C, tandis que les autres superalliages (738, C1023 et HX) ont été testés à 900 °C et 1100 °C. Ces expériences ont été réalisées sous air du laboratoire. Les températures et la durée des cycles (1 h à chaud et 15 min de refroidissement) ont été choisies pour reproduire les mêmes cycles que ceux définis pour les essais de corrosion à chaud sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines. Le GBOC, représenté sur la **Figure 30**, est constitué d'un vérin (vis sans fin) qui permet d'introduire de façon cyclique les échantillons dans un four vertical 3 zones pour assurer l'homogénéité de la température sur une longueur importante de four. Les échantillons sont suspendus au porte-échantillon en FeCrAl ODS à l'aide d'un fil de FeCrAlY préalablement oxydé. La température du four a été vérifiée à tous les niveaux du four à l'aide d'un thermocouple de type K soudé sur un échantillon. Le suivi des cycles de température est réalisé grâce à l'enregistreur de température et au thermocouple de type S placé au bout du vérin. Quatre souffleurs (air comprimé filtré de qualité alimentaire) permettent un refroidissement rapide des échantillons. À titre d'exemple, les échantillons d'une dimension de 10 × 15 × 2 mm^3 atteignent la température ambiante en moins de 10 min. Les échantillons sont pesés environ tous les 100 à 200 cycles, sur une balance Sartorius ME215P avec une précision de ± 0,02 mg, une moyenne de trois pesées est calculée.

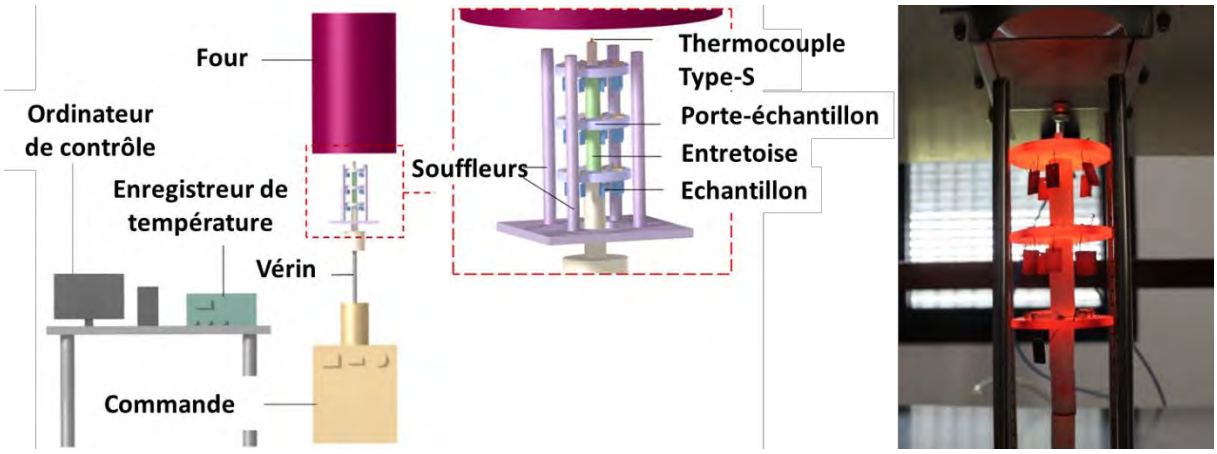


Figure 30. Grand Banc d'Oxydation Cyclique du CIRIMAT.

2.2.4. Banc brûleur

Lors d'intervention en mer, les turbines d'hélicoptère sont exposées à un environnement salin. Les pièces de la partie chaude des turbines sont alors sujettes à l'oxydation haute température au contact de l'air et à la corrosion chaude ou en anglais « *hot corrosion* » au contact du mélange gaz de combustion et brouillard salin. Par conséquent, pour se rapprocher au mieux de cette situation critique, des essais de corrosion à haute température sur les alliages 738, C1023, et HX ont été réalisés à Safran Helicopter Engines, à Bordes, par Elodie Hourcastagne, sur le banc brûleur représenté sur la **Figure 31**. Ce banc permet de réaliser des essais de corrosion chaude sous une atmosphère de gaz à combustion.

Pour reproduire cet environnement, le banc est constitué d'une canule de brouillard salin permettant d'injecter des gouttelettes d'eau salée directement dans la flamme du générateur de gaz de combustion (brûleur). Le kérosène utilisé est le Jet A-1 produit par Total constitué au maximum de 0,3 %m. de S. Le débit d'air de combustion est fixé à 3 $m^3.h^{-1}$, il est mélangé à un brouillard salin constitué de 0,5 $g.l^{-1}$ de NaCl dans de l'eau de ville. La quantité de sulfate déposée sur les matériaux est contrôlée toutes les heures le premier jour de la campagne d'essai puis une fois par semaine à l'aide d'un spectrophotomètre UV Hach®. Son seuil a été fixé par retour d'expérience et de manière à ce que l'on puisse comparer les temps d'incubation et la propagation, mais ces conditions sont plus sévères que les conditions réelles. L'autre particularité du banc d'essai réside sur le fait qu'il est constitué de quatre zones. La première, la zone de préchauffe, est utilisée pour éviter que la flamme du brûleur soit en contact avec les échantillons et permet d'enflammer le mélange kérosène et brouillard salin. Les trois zones suivantes correspondent aux zones de travail. La température est contrôlée indépendamment sur chacune des zones grâce à des résistances électriques, mais les 3 zones partagent toutes la même atmosphère. On distingue alors la zone 1 dite zone « oxydation » à 1100 °C, à cette température les phénomènes de corrosion chaude sont limités voire inexistants. La zone 2 dont la température est fixée à 1000 °C, est une zone de transition et correspond à la zone dite « oxydation-corrosion ». Enfin la zone 3, avec une température de 900 °C, correspond à la zone

« corrosion » de type I. Au cours de la thèse et pour des raisons de délais, seules les éprouvettes à 900 °C et 1100 °C ont été caractérisées.

Les éprouvettes de dimension 30 × 10 × 1 mm^3, sont maintenues dans les fentes du porte-échantillon représenté sur la **Figure 31**. La partie basse de l'échantillon, celle située dans la fente, ne rencontre pas l'atmosphère complexe. Le système de piston hydraulique permet de maintenir les échantillons à température durant 1 h puis de les descendre dans la zone froide pour les refroidir durant 15 min. Contrairement au GBOC, les échantillons ne sont pas refroidis jusqu'à température ambiante, la température minimum atteinte est environ de 200 °C. L'état des échantillons est contrôlé visuellement quotidiennement. Les échantillons ont été pesés 1 à 3 fois par semaine sur une balance régulièrement calibrée.

Il faut également noter que des essais similaires ont été réalisés sur ces mêmes matériaux mais revêtus d'une barrière thermique.

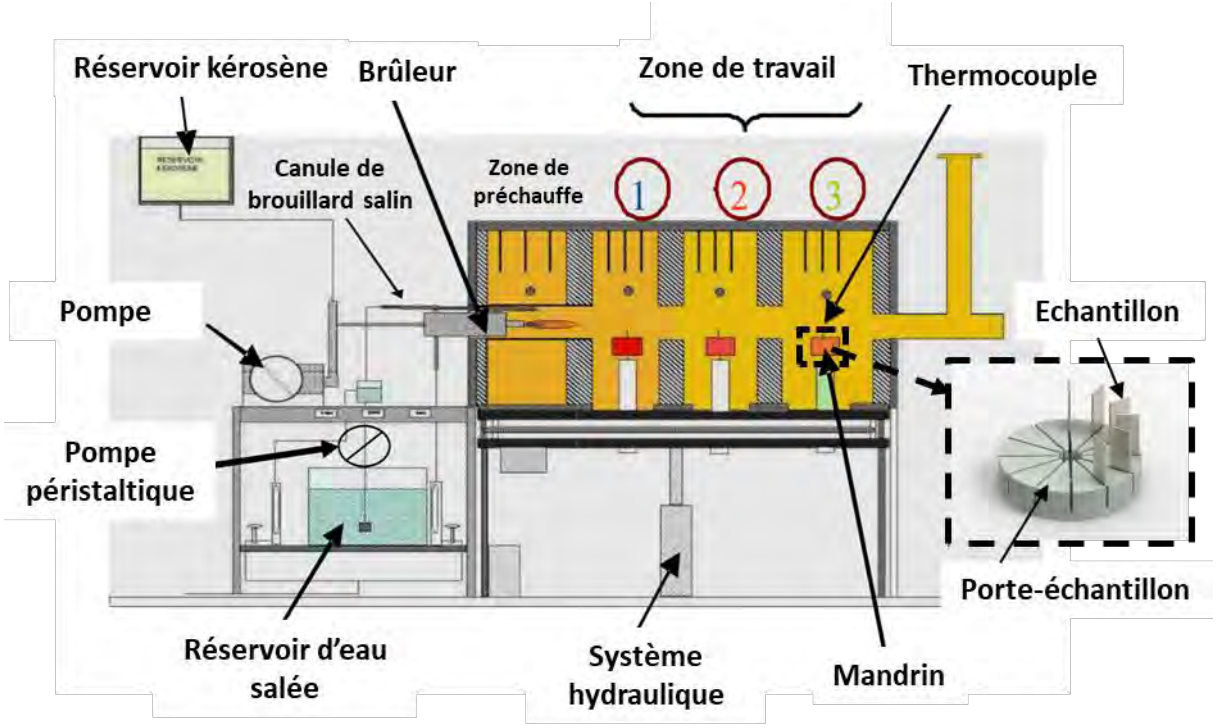


Figure 31. Banc brûleur 3 zones de Safran Helicopter Engines à Bordes.

2.2.5. Module de flexion à haute température

L'oxydation à haute température peut avoir des conséquences sur le comportement mécanique des alliages, par réduction de la section « saine » et par l'oxydation interne ou intergranulaire. L'oxydation intergranulaire en particulier est connue pour engendrer des sites préférentiels d'initiation et de propagation de fissures comme observé dans l'alliage 718 [187]. Au cours de la thèse, un module de flexion à haute température a été conçu avec l'aide de Vincent Michel, stagiaire DUT GMP de l'IUT de Cachan. Les pièces ont été usinées à l'atelier mécanique du laboratoire LGC (INP-ENSIACET). Les dessins techniques sont consultables en

Annexe 1 Ce module de flexion à haute température a pour but d'évaluer l'effet des sollicitations mécaniques sur le mécanisme et la cinétique de développement des oxydes dans les joints de grains observés dans l'alliage 718.

Le module est entièrement réalisé en acier inoxydable 310S (25Cr20Ni), un acier austénitique très utilisé dans des atmosphères de cémentation à haute température notamment dans l'industrie pétrochimique. Avec 25 %m. de chrome, c'est un alliage chromino-formeur résistant à l'oxydation à haute température. Le module n'est pas soumis à de fortes sollicitations mécaniques et ne flue pas sous son propre poids jusqu'à une température pouvant atteindre 1000 °C. L'essai réalisé est un essai de flexion « 3-points » à chargement imposé. Cet essai a été préféré à l'essai de flexion « 4-points » pour permettre une contrainte et une déformation plus importantes pour une dimension d'éprouvette fixée.

Avec une dimension de 130 × 170 × 130 mm^3, le module peut être placé dans un four à moufle comme montré sur la **Figure 32** . Il peut être manipulé à chaud à l'aide d'une pince. À vide le module pèse environ 5 kg, une fois chargé l'ensemble peut peser jusqu'à 8,5 kg. Il est composé de trois glissières permettant d'effectuer simultanément trois essais de flexion avec un chargement indépendant.

Les essais sont réalisés sur l'alliage 718 (LBM et forgé) à 750 °C sous air. Les éprouvettes ont été dimensionnées de façon à ce que les déformations subies restent dans le domaine élastique à haute température (cf. **Annexe 2**). Lors du dimensionnement, la possibilité que les éprouvettes fluent a été ignorée. Toutefois, l'objectif de ce module est d'appliquer une contrainte à peu près constante afin de regarder s'il existe un effet des contraintes mécaniques sur le développement de l'oxydation intergranulaire.

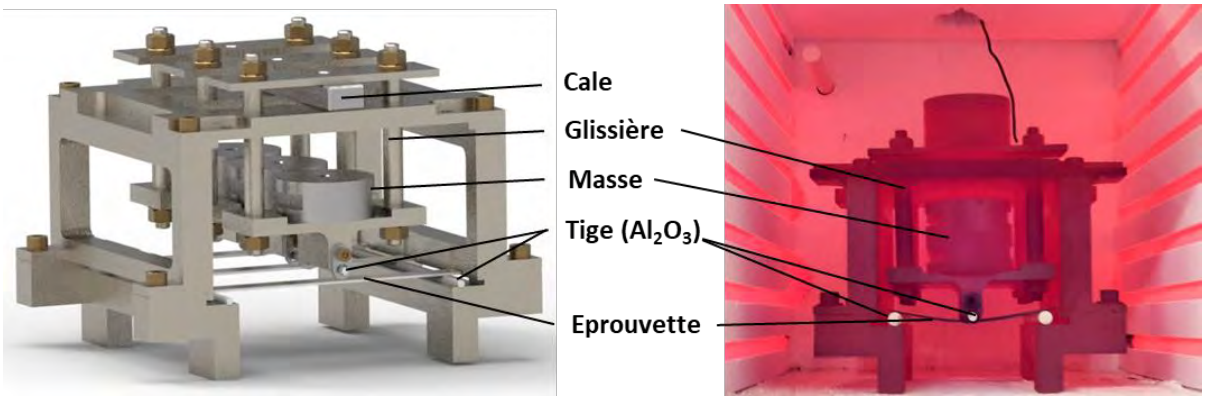


Figure 32. Module de flexion-fluage haute température, conçu par T. Sanviemvongsak et réalisé avec V. Michel et R. Mainguy au CIRIMAT.

2.3. Techniques de caractérisation

2.3.1. Evaluation de la densité des matériaux et taux de porosité

Dans un premier temps, les densités des alliages 718 testés (LBM, EBM et forgé) ont été déterminées de façon théorique à partir de leurs compositions chimiques et des paramètres de maille mesurées en DRX pour la phase γ, en négligeant l'effet de la précipitation des autres phases. Dans un second temps, les densités ont été évaluées de façon expérimentale par la méthode de pesées hydrostatiques au CIRIMAT. Cette méthode repose sur le principe de poussée d'Archimède. Les échantillons ont été polis et pesés dans l'air à 19 °C puis dans l'eau à la même température afin de déterminer leurs masses et leurs volumes, et ainsi en déduire leurs densités.

Les taux de porosité des échantillons 718 produits par LBM et EBM ont été évalués par analyses d'images avec le logiciel libre ImageJ. Les surfaces des plans (XY) et (XZ) ont été balayées au microscope optique (seule une surface par plan a été analysée). Les tailles des pores et leurs taux ont été estimés grâce au principe de seuillage, de binarisation et d'analyses de particules. Le taux de porosité a été estimé en calculant la surface des pores rapportée à la surface saine.

2.3.2. Observations des surfaces et des microstructures

2.3.2.1. Profilomètre optique 3D sans contact

Les états de surface des échantillons ont été analysés grâce au profilomètre optique 3D sans contact Sensofar S neox au CIRIMAT. Ce dernier est constitué de trois modes de fonctionnement. Le mode interférométrique permet de mesurer la topographie de surfaces peu rugueuses et réfléchissantes avec une rugosité (Ra) inférieure au micromètre. Le mode confocal quant à lui permet de mesurer des rugosités (Ra) de l'ordre du micromètre, telles que les surfaces sablées. Enfin, le mode variation de focus permet de mesurer la topographie de surfaces très rugueuses et peu réfléchissantes telles que les surfaces brutes des échantillons LBM et EBM. La précision des mesures est présentée dans le **Tableau 10**.

Tableau 10. Modes et résolutions verticales du microscope interférométrique à balayage confocal, Sensofar S Neox.

Mode	Variation de focus	Confocal	Interférométrique
Type de surface	Très rugueuse, très peu réfléchissante	Rugueuse, peu réfléchissante	Peu rugueuse, réfléchissante
Exemple de surface	Surface brute EBM	Surface brute LBM	Surface polie
Objectif	Nikon EPI ×10	Nikon EPI ×10	Nikon DI ×10
Surface observée (μm²)	1754 × 1320	1754 × 1320	1754 × 1320
Résolution Verticale	1 μm	75 nm	1 nm

2.3.2.2. Microscopie optique et attaque chimique

Les microstructures des échantillons dans leur état initial et après oxydation/corrosion ont été observées au microscope optique. Pour caractériser les échantillons de FA, ces derniers ont été découpés suivant les 2 plans principaux de constructions, le plan (XY) perpendiculaires au sens de construction et le plan (XZ) ou (YZ) parallèle au sens de construction. Toutes les surfaces coupées des échantillons oxydés ont été enrobées à chaud, tandis que les coupes des échantillons corrodés ont été enrobées à froid à cause de leurs dimensions. Une fois enrobées, elles sont polies au papier SiC du grade P600 jusqu'à une finition alumine (0,25 µm). Pour révéler les microstructures, tous les échantillons ont été attaqués à l'aide d'une solution d'acide chloridrique (32 %) durant 3 s puis immergés 25 s à 4 min dans une solution Kalling n°2 (100 mL d'éthanol, 100 mL HCl-32%, 100 mL d'eau, 5 g de $CuCl_2$). Cette attaque permet de révéler la forme des grains, des dendrites de solidification et des bains de fusion sur les échantillons de FA. Sur les échantillons de fonderie, cette attaque permet de mettre en évidence les précipités γ' ainsi que les dendrites de solidification.

2.3.2.3. Microscopie électronique à balayage

Les morphologies des surfaces externes et les microstructures, avant et après les essais d'oxydation/corrosion, ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB). Suite à ces essais, les échantillons ont été pré-enrobés à froid à l'aide d'une résine époxy Gatan G1-G2 afin d'éviter que les couches d'oxyde ne s'écaillent lors de la découpe. Les sections d'échantillons ont été ensuite enrobées à chaud ou à froid puis observées au MEB. Ces observations ont été réalisées au CIRIMAT sur deux MEB, un LEO435VP équipé d'un détecteur EDS PGT IMIX-GE et un FEI QUANTA450 équipé d'un détecteur EDS Bruker Quantax, tous les deux calibrés sur des standards réels. Ces deux microscopes sont pourvus de détecteurs d'électrons rétrodiffusés. Les compositions chimiques de certaines phases, d'oxydes et de matrices ont été quantifiées par analyses EDS. Quels que soient les éléments analysés, le diamètre et la profondeur de la poire d'interaction estimés à l'aide du logiciel Casino varient entre 800 nm et 1200 nm.

2.3.2.4. Méthodes d'analyse d'images

Le taux de porosité, l'oxydation externe et l'oxydation intergranulaire, ont été quantifiés par analyses d'image avec le logiciel libre ImageJ. Leurs tailles, leurs taux et leurs aires ont été estimés grâce au principe de filtrage/seuillage pour améliorer le rendu de l'image, et de segmentation pour définir les zones à analyser. L'erreur estimée pour l'analyse d'image est difficile à quantifier. Bien que l'analyse soit précise au pixel près, il existe plusieurs sources d'erreur. À titre d'exemple, il se peut que l'échelle d'analyse ait été trop grande pour observer des pores ou des oxydes de dimensions inférieures au micromètre. Cependant, même si ces défauts sont présents, ils ne sont pas les plus critiques. De plus, la quantification de l'aire d'oxydation interne et intergranulaire peut également être biaisée par la présence de pores, ce point sera discuté par la suite.

La quantification du taux de porosité a été effectuée sur des images obtenues au microscope optique en balayant l'ensemble de la surface coupée des échantillons LBM et EBM,

suivant leurs deux plans principaux de construction. Le grossissement (×10) a été choisi arbitrairement pour pouvoir voir les micropores tout en balayant un maximum de surface.

La quantification de l'oxydation externe et intergranulaire a été effectuée sur des micrographies obtenues au microscope électronique à balayage avec le détecteur rétrodiffusé. Les échantillons oxydés 48 h ont été observés sur 300 µm le long de leur surface, ce qui représente entre 20 et 40 joints de grains oxydés. Tandis que les échantillons oxydés 1000 h et 3000 h ont été observés sur 540 µm le long de leur surface, ce qui correspond entre 40 et 70 joints de grains oxydés analysés.

2.3.3. Caractérisations cristallographiques et chimiques

2.3.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les natures cristallographiques des couches d'oxyde ont été identifiées par diffraction des rayons X. Les analyses ont été faites au CIRIMAT sur le diffractomètre Bruker D8 (k_α = 1,5418 Å) pour les analyses en mode Θ-Θ et sur le diffractomètre D8-GIXRD pour les analyses en incidence faible. Le mode Θ-Θ (10° - 120°) a été utilisé pour analyser les couches d'oxyde sur toute leur épaisseur de l'ordre de quelques micromètres. Le mode en incidence faible a été utilisé pour diminuer le signal de la matrice et mettre en évidence les phases présentes en faible quantité dans la couche d'oxyde ou en extrême surface de cette dernière. En incidence faible, un angle fixe de 2° à 15° suivant les expériences, a été utilisé. Les diagrammes DRX ont été analysés à l'aide des logiciels DiffracEVA (Bruker) et CaRIne Crystallography[4] v3.1.

2.3.3.2. Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

La technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés (en anglais *Electron BackScatter Diffraction*, EBSD) a été utilisée pour identifier les différents paramètres microstructuraux pouvant influencer l'oxydation intergranulaire des alliages 718. Les analyses ont été effectuées avec l'aide d'Arnaud Proietti au Centre de Microcaratérisation Raimond Castaing à Toulouse. Elles ont été réalisées sur un MEB-FEG JSM-7100TTLS LV équipé d'un détecteur EDS (X-Max, Oxford Instruments) et d'une caméra EBSD (NordlysNano, Oxford Instruments). Les données EBSD ont été exploitées avec les logiciels AZtec Energy et Channel 5 développés par Oxford Instruments. Les sections des échantillons analysés ont toutes été polies jusqu'à obtenir une finition à l'OPS. Cette technique d'analyse a permis de déterminer les tailles de grains, la nature des phases, la texture du matériau, la nature des joints de grains ainsi que la désorientation entre les grains. Les analyses quantitatives de texture, de tailles de grain et de nature de joints de grains ont été réalisées sur des cartographies comprenant plus de 1000 grains. Une centaine de mesures ont été effectuées à l'échelle des joints de grains oxydés pour identifier l'effet de la microstructure.

[4] Logiciel CaRIne Crystallography, carine.crystallography.pagesperso-orange.fr

2.3.3.3. Microsonde de Castaing (EPMA-WDS)

La microsonde de Castaing (en anglais *Electron Probe Micro-Analyzer*, EPMA) a été utilisée pour quantifier la composition chimique de certains oxydes et pour quantifier les éléments majeurs des différents alliages 718 étudiés : Ni, Fe, Cr, Ti, Al, Nb et Mo. Cette technique a permis également de mesurer les profils de déplétion des éléments suivants : Al, Ti, Nb, Cr, et O. Les analyses ont été réalisées au Centre de Microcaratérisation Raimond Castaing à Toulouse avec l'aide de Sophie Gouy. Elles ont été effectuées sur la microsonde Cameca SXFiveFE (CAMECA) calibrée sur des standards réels et utilisée avec une tension d'accélération de 7 kV et un courant de sonde fixé à 20 nA. Le diamètre de la poire d'interaction dans la matrice atteint en moyenne 300 nm de diamètre pour 400 nm de profondeur dans la matrice et la chromine. Mais les dimensions de la poire atteignent 1200 nm de diamètre et une profondeur de 900 nm dans l'alumine.

2.3.3.4. Analyse instrumentale des gaz (IGA)

Les analyses instrumentales des gaz (en anglais *Instrumental Gas Analysis*, IGA) ont été réalisées par Boris Albouy au laboratoire de la société EAG à Toulouse et ont permis de quantifier les concentrations des éléments C, N, O et S présents dans les échantillons et les poudres en alliage 718. Les concentrations des éléments O et N ont été quantifiées grâce à un analyseur EMGA 620W de la marque LECO, dont le principe de fonctionnement est présenté sur la **Figure 33(a)**. Les échantillons sont placés dans un creuset en graphite et sont chauffés dans un four à électrode sous hélium jusqu'à la température de fusion du matériau. La quantité de gaz CO_2 et CO qui émanent des échantillons est mesurée par un capteur infrarouge (NDIR), tandis que la quantité de N_2 est mesurée par un catharomètre (Thermal Conductivity Detector). Trois mesures ont été effectuées par échantillon.

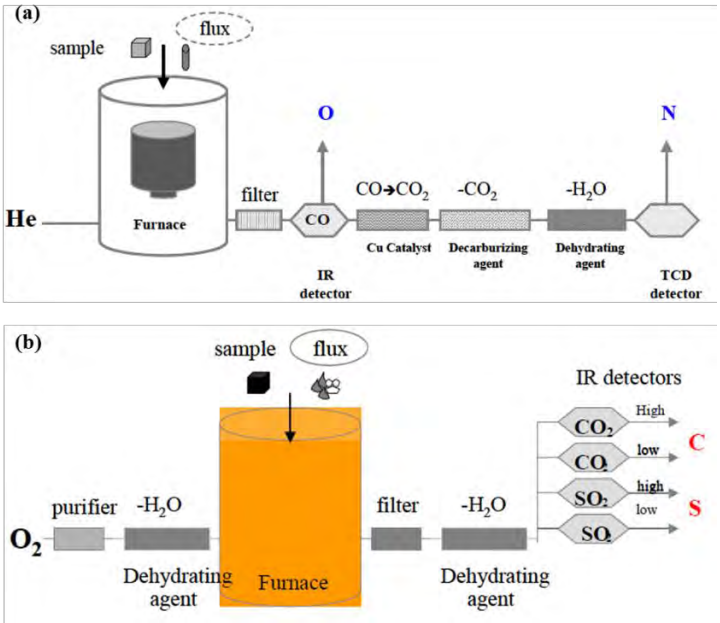


Figure 33. Schémas présentant le fonctionnement des outils d'analyses instrumentales des gaz (IGA), (a) Analyse O et N sur EMGA 620W LECO et (b) Analyse C et S sur EMIA 820V HORIBA, schémas réalisés par Boris Albouy, EAG Laboratories Toulouse.

Les éléments S et C ont été quantifiés à partir d'un analyseur EMIA 820V de la marque HORIBA dont le principe de fonctionnement est présenté sur la **Figure 33(b)**. Les échantillons sont placés dans un creuset en céramique et sont chauffés jusqu'à la température de fusion du matériau dans un four à induction sous O_2 pur. Pour faciliter la combustion des matériaux, des éléments additifs tels que le tungstène et l'étain sont ajoutés dans le creuset. Les gaz CO, CO_2 et SO_2 libérés lors de la combustion des échantillons sont détectés par des capteurs infrarouges (NDIR). Trois mesures ont été effectuées par échantillon.

Tableau 11. Incertitudes relatives de mesure sur les analyses IGA, données d'après EAG Laboratories Toulouse.

	Incertitudes relatives de mesure IGA			
Qté. mesurée	**C**	**N**	**O**	**S**
500 ppm.	2 %	3 %	3 %	3 %
50 ppm.	6 %	12 %	11 %	6 %
10 ppm.	15 %	20 %	23 %	15 %

2.3.3.5. Spectrométrie de masse à décharge luminescente (GDMS)

La spectrométrie de masse à décharge luminescente à haute résolution (en anglais *High Resolution-Glow Discharge Mass Spectrometry*, HR-GDMS) est utilisée pour l'analyse des éléments chimiques présents en très faible quantité (<< 1 %m.) dans les échantillons 718 élaborés par procédés LBM, EBM et forgeage. Cette technique permet notamment de quantifier les éléments susceptibles d'influencer la résistance des matériaux à l'oxydation à haute température, tels que le soufre, le phosphore, le silicium ou encore le manganèse. Les analyses ont été effectuées au laboratoire de la société EAG par Jérémy Berot-Lartigue sur un instrument de type Astrum Nu intruments AMETEK® équipé d'un détecteur Faraday et d'un détecteur de comptage d'ions. Lors de l'analyse, une décharge luminescente (ou plasma) est générée par différence de potentiel électrique (≈ 1 kV) dans une chambre sous une pression d'argon réduite comprise entre 0,1 à 10 mbar. Les atomes d'Ar sont alors excités et ionisés. Les ions Ar sont accélérés par un champ électrique et projetés vers l'échantillon provoquant l'éjection d'atomes et des électrons secondaires constituants la matière à analyser. La précision des mesures est de l'ordre de 20 % quel que soit l'élément analysé et surtout quelle que soit sa quantité. De ce fait, il s'agit d'une technique imprécise pour les éléments majeurs mais très précise pour les éléments en très faibles quantités, jusqu'au ppb.

2.4. Synthèse des matériaux, des procédés étudiés et des tests réalisés

Les tableaux suivants listent les matériaux étudiés, leurs procédés de fabrication et leurs traitements thermiques, et listent également les essais réalisés.

Tableau 12. Liste des matériaux et procédés étudiés et des tests réalisés.

Matériau	Procédé	Machine	Elaborateur /fournisseur *Date*	Poudre	Nb recyclages poudre	Traitement thermique	Tests réalisés
IN 718	LBM	EOS M290	SafranTech *Nov 16 – Sept 17*	EOS	R2 R21 R27	Non-traité vs Traité (Ho+2R)	-Oxydation isotherme à 850 °C et Flexion à 750 °C (CIRIMAT) à 850 °C -Oxydation cyclique sur le GBOC (CIRIMAT) A 850 °C et 900 °C
	EBM	ARCAM A2X	SafranTech *Nov. 16*	Arcam	Neuve	Non-traité vs Traité (Ho+2R)	
	Forgé	-	Aubert & Duval *Nov. 16*	-	-	Traité (AMS 5662)	
IN 738	LBM[5]	EOS M290	SafranTech *Déc. 17*	NC	Neuve	Non-traité	-Oxydation cyclique sur le GBOC (CIRIMAT) à 900 °C et 1100 °C -Corrosion/ oxydation cyclique sur banc brûleur (Safran HE) à 900 °C et 1100 °C
	Coulé	-	Safran HE *Jan. 18*	-	-	Traitement usuel (NC) + Traité (Diff.)	
Hastelloy X	LBM	EOS M280	Safran HE *Jan. 18*	NC	NC	Traité (Diff.)	
C1023	Coulé	-	Safran HE *Jan. 18*	-	-	Traitement usuel (NC) + Traité (Diff.)	

NC. Non communiqué, information confidentielle
(Ho+2R) et (Diff.) Traitements thermiques décrits ***Tableau 13****.*

Tableau 13. Traitements thermiques des échantillons, les traitements (Ho+2R) ont été réalisés au CIRIMAT et les traitements de diffusion ont été réalisés à Midival.

Traitement	Description	Matériau
Ho+2R	-Homogénéisation sous vide, 2h à 1095 °C / refroidissement air -Double revenu sous flux argon hydrogéné après vide 760 °C/5h, refroidissement four à 50 ± 20 °C/h jusqu'à 650°C, maintien 1h à 650 °C refroidissement air.	718-LBM
Diffusion	-Simulation traitement thermique de diffusion du revêtement : Sous vide, 4h à 1100°C, refroidissement air	738-Coulé HX-LBM C1023-Coulé

[5] *Les échantillons en alliage 738 fabriqués par LBM n'ont pas été testés sur le banc brûleur mais seulement sur le GBOC.*

Chapitre 3

3. Oxydation isotherme sous air à 850 °C de l'alliage 718 issu de la fabrication additive 71

3.1. Comparaison des états de référence 72
3.1.1. Compositions chimiques 72
3.1.2. Etats de surface 72
3.1.3. Microstructures initiales 74
3.1.3.1. Micrographies optiques 74
3.1.3.2. Analyses DRX 75
3.1.4. Masses volumiques, densités et porosités 76

3.2. Effet de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation isotherme 79
3.2.1. Détermination des cinétiques d'oxydation isotherme 79
3.2.2. Nature et morphologie des couches d'oxydes 85
3.2.3. Analyses thermodynamiques 90
3.2.4. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire 93
3.2.5. Corrélation entre la rugosité de la surface et la cinétique d'oxydation 96
3.2.5.1. Détermination de l'aire de la surface réactive à partir du k_p 96
3.2.5.2. Détermination de la surface réelle par un modèle géométrique 98

3.3. Effet de la microstructure et la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire 104
3.3.1. Cinétiques d'oxydation intergranulaire : $k_{p\mathrm{GBO}}$ 104
3.3.2. Effet de la microstructure et de la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire 110
3.3.2.1. Effet de la texture cristallographique 110
3.3.2.2. Effet de la taille des grains de l'alliage 111
3.3.2.3. Effet de la désorientation des grains de l'alliage et de la nature des joints de grains 114
3.3.2.4. Effet de la composition chimique à proximité des joints de grains 115
3.3.3. Effets de la contrainte et de la déformation sur l'oxydation intergranulaire 116
3.3.3.1. Discussion du mécanisme d'oxydation intergranulaire et modélisation de sa cinétique 120

3.4. Synthèse 125

3. Oxydation isotherme sous air à 850 °C de l'alliage 718 issu de la fabrication additive

L'alliage 718 polycristallin présente un bon comportement mécanique jusqu'à 650 °C, au-dessus de cette température, les précipités γ' commencent à se dissoudre, et au-dessus de 830 °C, ce sont les précipités γ'' qui se dissolvent [252]. Jusqu'à une température de 650 °C, l'oxydation de l'alliage 718 n'est pas un problème en termes de consommation de métal, au bout de 10 000 h à 650 °C, il forme une couche d'oxyde d'une épaisseur atteignant environ 1,3 µm d'épaisseur [253]. Mais le 718 est sensible à l'oxydation intergranulaire ce qui peut provoquer une défaillance mécanique prématurée après une longue durée d'exposition à haute température [191]. C'est même le cas à des températures plus basses dans les applications nucléaires à l'image de l'oxydation intergranulaire rencontrée sur l'alliage 600 autour de 350 °C [168]. De plus, l'augmentation du rendement des turbines d'avion est en partie due à une augmentation des températures de fonctionnement. Ces températures plus élevées entraînent une augmentation des cinétiques d'oxydation et l'oxydation intergranulaire peut alors être observée comme reporté dans la littérature à 850 °C sur l'alliage 718 [1, 3, 158, 249].

Dans ce travail, le comportement en oxydation à haute température des alliages 718 produits par fusion laser (LBM) et fusion par faisceau d'électrons (EBM), est comparé à celui d'un échantillon de référence 718 forgé et traité (AMS 5662). Les essais d'oxydation isotherme sous air du laboratoire ont été réalisés à 850 °C. Cette température est élevée pour l'alliage 718, elle a été choisie dans le but de comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature et pour accentuer les phénomènes d'oxydation. Ce chapitre se focalise sur l'effet de l'état de surface et de la microstructure des échantillons de FA, sur leur résistance à l'oxydation isotherme à haute température en termes de variation de masse et d'oxydation intergranulaire.

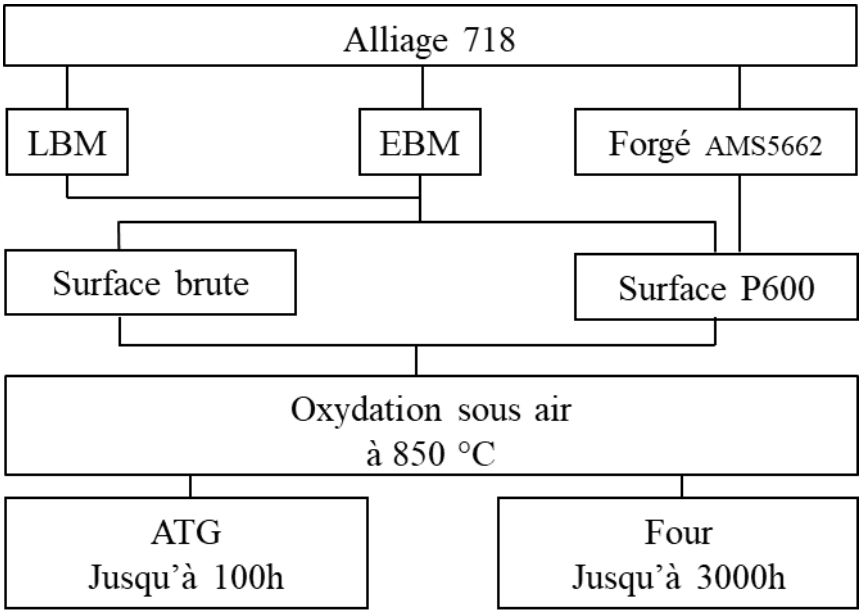


Figure 34. Campagne d'essai d'oxydation isotherme sous air à 850 °C.

3.1. Comparaison des états de référence

3.1.1. Compositions chimiques

La quantification des principaux éléments d'alliage composant les échantillons en 718 produits par fusion laser (LBM), par fusion par faisceau d'électrons (EBM) et forgé (AMS 5662) a été effectuée par analyses WDS calibrées sur des standards réels et est présentée dans le **Tableau 14**. Les trois matériaux possèdent quasiment les mêmes compositions chimiques. L'alliage 718 produit par EBM présente 1 %at. de plus de Cr que le forgé, ce qui peut jouer un rôle sur la formation de la couche de chromine. Les matériaux issus de la FA, présentent également 0,3 %at. de plus de Nb, ce qui peut affecter la fraction volumique de phase δ dans la matrice ou aux joints de grains. Ils contiennent également plus d'Al et de Ti, qui sont susceptibles d'être oxydés en interne ou aux joints de grains.

Tableau 14. Analyses quantitatives par microsonde de Castaing (WDS, 7 kV, 20 nA) des principaux éléments constituants les alliages 718 étudiés (moyenne sur 3 mesures, fenêtre de 20 µm²).

		Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Nb	Mo	Al+Ti
LBM	%m.	50,4 ± 0,9	20,1 ± 0,9	19,2 ± 0,2	0,4 ± 0,0	1,0 ± 0,1	5,0 ± 0,4	2,9 ± 0,3	-
	%at.	49,8 ± 0,8	21,7 ± 1,0	21,4 ± 0,2	0,9 ± 0,1	**1,3 ± 0,1**	3,1 ± 0,2	1,7 ± 0,2	2,2
EBM	%m.	49,8 ± 0,8	21,3 ± 0,2	19,4 ± 0,5	0,5 ± 0,0	1,1 ± 0,0	5,0 ± 0,7	2,9 ± 0,3	-
	%at.	49,1 ± 0,8	**22,1 ± 0,3**	21,6 ± 0,5	**1,0 ± 0,1**	**1,3 ± 0,1**	3,2 ± 0,4	1,8 ± 0,2	2,3
Forgé	%m.	52,7 ± 2,4	20,4 ± 0,7	18,3 ± 0,8	0,4 ± 0,0	0,9 ± 0,2	4,6 ± 0,4	2,7 ± 0,2	-
	%at.	52,0 ± 2,3	21,1 ± 0,8	**20,4 ± 0,8**	0,9 ± 0,0	1,0 ± 0,3	2,9 ± 0,2	1,6 ± 0,1	1,9

3.1.2. Etats de surface

L'état de surface des échantillons produits par FA est différent suivant l'orientation par rapport au plan de construction. En effet, les surfaces latérales, sur les plans (XZ) et (YZ), sont plus rugueuses que la surface de la dernière couche fusionnée, sur le plan (XY) [112]. Les surfaces latérales sont les principales surfaces qui composent nos échantillons fabriqués. Ainsi, pour réaliser les essais d'oxydation sur les échantillons comportant le plus de surfaces brutes, la surface de la dernière couche fusionnée et les surfaces découpées au fil ont été polies au papier SiC jusqu'au grade P600. De la même façon, toutes les surfaces des échantillons forgés ont été polies au papier SiC jusqu'au grade P600.

Les résultats présentés sur la **Figure 35** et le **Tableau 15** montrent une grande différence de rugosité de surface entre les échantillons EBM, LBM et la surface de référence polie (P600). L'échantillon EBM, **Figure 35(b),** est celui qui présente la surface la plus rugueuse avec une rugosité arithmétique d'environ 50 µm (Sa), une rugosité bien plus élevée que celle de l'échantillon LBM présenté sur la **Figure 35(a)** qui a une rugosité arithmétique de 7 µm (Sa). La surface de référence polie au papier SiC jusqu'au grade P600 a quant à elle une rugosité de seulement 0,03 µm (Sa). Sans surprise, l'échantillon EBM est aussi celui qui présente la plus grande valeur d'amplitude, du plus haut pic à la plus profonde des vallées, 525 µm (Sz) contre 153 µm (Sz) pour l'échantillon LBM. Cette grandeur correspond à une amplitude, c'est-à-dire à la somme en valeur absolue du plus grand pic et de la plus profonde des vallées.

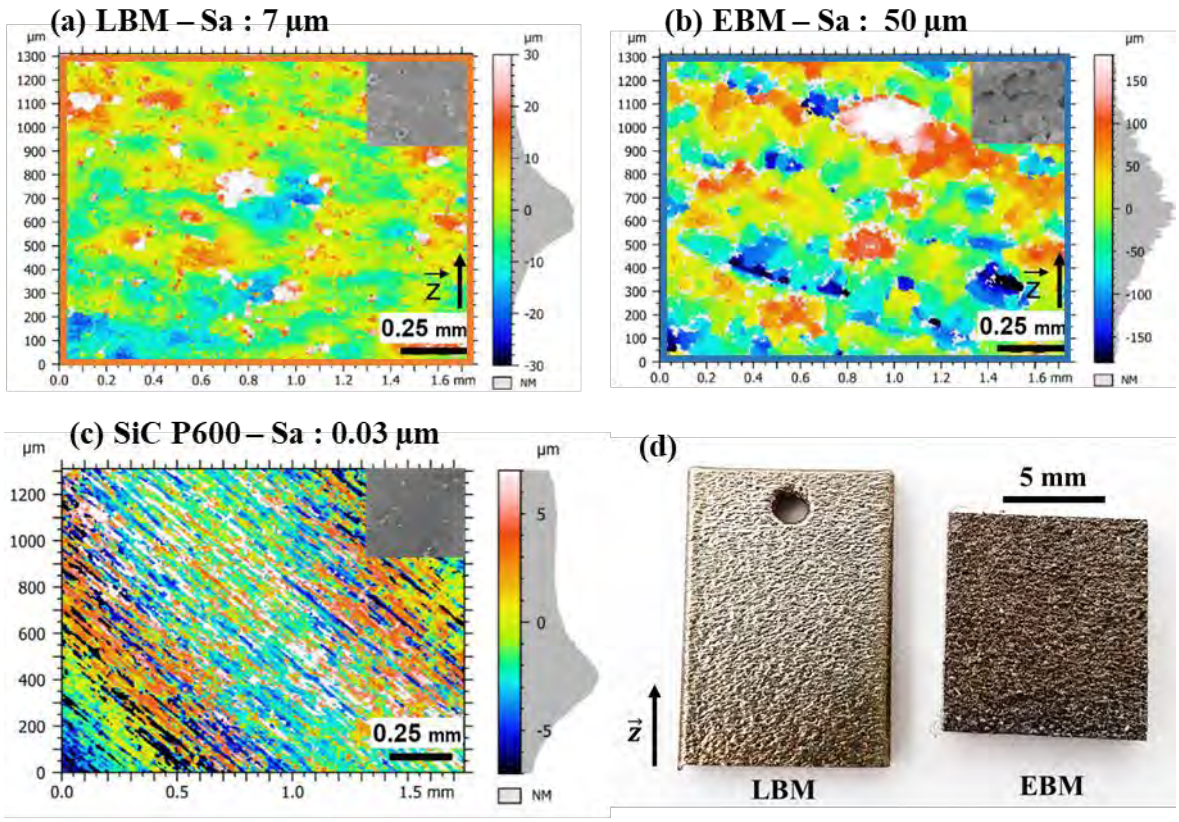


Figure 35. Topographies des surfaces brutes sur le plan (XZ) des échantillons 718 (a) LBM et (b) EBM obtenues par microscopie à variation de focus, et (c) topographie d'une surface polie au papier SiC au grade P600 obtenue par microscopie interférométrique. (d) Photographie des échantillons LBM et EBM, bruts de fabrication.

Tableau 15. Paramètres de rugosité 3D des surfaces brutes des échantillons 718 de fabrication LBM et EBM et d'une surface polie au papier abrasif SiC au grade P600, Normes ISO 4287 (moyenne sur 3 mesures d'aire 1750 × 1320 µm²).

	Microscope à variation de focus (±1 µm résolution verticale)		**Microscope interférométrique (±1 nm résolution verticale)**
	LBM surface brute	**EBM surface brute**	**Surface polie (P600)**
Sa (µm)	7 ± 1	50 ± 2	0,033 ± 0,002
Sq (µm)	10 ± 1	65 ± 2	0,042 ± 0,002
Sz (µm)	153 ± 24	525 ± 3	0,8 ± 0,1
Ssk	1,5 ± 0,4	0,2 ± 0,2	0,3 ± 0,1

Le paramètre Ssk renseigne sur l'asymétrie de l'état de surface. Cette valeur est positive lorsque la surface présente plus de pics que de vallées et négative dans le cas contraire. Cette valeur est plus élevée pour la surface brute de l'échantillon LBM bien que cette dernière soit relativement « lisse » comparée à celle de l'échantillon EBM. La valeur élevée pour l'échantillon LBM est due au fait que la surface présente quelques particules de poudre frittées ou des défauts de type « *spatters* » isolés à la surface, alors que la surface brute de l'échantillon EBM et la surface polie présentent une topographie de surface plus symétrique en termes de pics et vallées.

Ces différences de rugosités entre les échantillons produits par LBM et EBM, peuvent être dues à la différence des épaisseurs du lit de poudre, à la taille des particules de poudre et surtout au procédé en lui-même. En effet, les échantillons LBM ont été fabriqués avec une épaisseur de lit de poudre de 40 µm contre 75 µm pour les échantillons EBM. Cette différence d'épaisseur de lit de poudre fusionné peut avoir une répercussion sur la taille des renflements, c'est-à-dire sur l'ondulation de la surface [98]. De plus les échantillons EBM ont été fabriqués avec des particules de poudre dont le diamètre varie entre Ø45 et Ø105 µm, alors que les échantillons LBM ont été construits avec une poudre plus fine dont le diamètre varie entre Ø15 et Ø45 µm. En raison du frittage de poudre à la surface, c'est-à-dire des défauts de type « satellites », la rugosité des échantillons issus du procédé EBM, est étroitement liée à la taille des particules de poudre. Plus la taille des particules est élevée plus les paramètres de rugosité Sa et Sz seront élevés.

Ces différences de rugosités vont avoir des conséquences sur la réactivité des surfaces exposées à l'atmosphère oxydante.

3.1.3. Microstructures initiales

3.1.3.1. Micrographies optiques

Pour observer les microstructures des alliages, les sections des trois alliages (LBM, EBM et forgé) ont été attaquées à l'acide Kalling n°2. La **Figure 36(a)** présente la microstructure typique d'un alliage 718 fabriqué par procédé LBM. Cette dernière est constituée de pointes de bain de fusion en forme de gaussiennes, visibles sur les plans (XZ) et (YZ) parallèles au sens de fabrication. Tandis que sur le plan (XY) perpendiculaire au sens de fabrication, on observe les passes du faisceau laser sous forme de « bande » d'environ 100 µm de largeur ainsi que la rotation de balayage de 60° d'une couche à une autre. Comme expliqué dans le chapitre 1, ces bains de fusion sont visibles en raison du changement de la direction principale des dendrites de solidification d'un bain de fusion à un autre et/ou en raison de ségrégation chimique [141]. Les grains ne sont pas bien visibles, mais d'après les analyses EBSD de la littérature [144], l'alliage 718 produit par procédé LBM présente des grains colonnaires parallèles au sens de fabrication sur les plans (XZ) et (YZ), ainsi que des grains équiaxes sur le plan (XY) perpendiculaire au sens de fabrication.

La **Figure 36(b)** présente la microstructure de l'alliage 718 produit par EBM. L'attaque chimique permet ici de révéler la morphologie des grains. Ils apparaissent équiaxes le long de la surface brute avec un diamètre compris entre 10 à 50 µm sur environ 300 µm de profondeur.

Par contre, au cœur de l'alliage, les grains ont une forme colonnaire avec un axe principal parallèle à la direction de fabrication, une largeur comprise entre 10 et 50 µm et plus de 500 µm de longueur. Cette différence de morphologie entre les grains en surface et les grains au cœur de l'alliage est due au gradient thermique très important qui existe au cœur de l'alliage au cours de la fabrication. En effet, le préchauffage du lit de poudre et la fusion successive des couches induisent un gradient thermique et un refroidissement très lent au cœur de l'alliage permettant la croissance de ces grains colonnaires [137]. Tandis qu'en surface, le refroidissement est plus rapide et des particules de poudre non fusionnées se retrouvent également frittées à la surface. De plus, contrairement à l'échantillon produit par LBM, l'échantillon produit par EBM ne présente pas les passes de faisceau ni les bains de fusion. Cette différence est aussi due au préchauffage du lit de poudre qui induit une vitesse de refroidissement moins élevée au cours du procédé EBM et permet d'éviter des zones de ségrégation chimique [150, 156].

L'échantillon forgé-traité présenté sur la **Figure 36(c),** est constitué d'une microstructure homogène, contrairement aux échantillons issus de la FA, avec des grains d'une dizaine de micromètres de diamètre aussi bien à cœur qu'en surface.

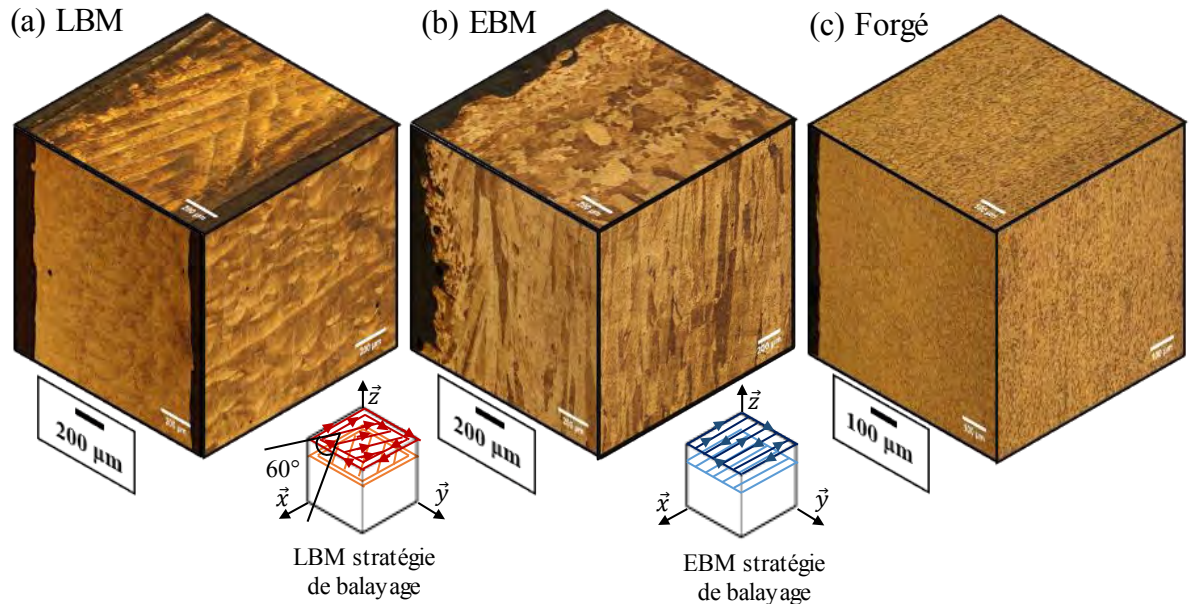


Figure 36. Micrographies optiques des microstructures initiales des alliages IN 718 attaquées à l'acide Kalling n°2 et observées suivant les trois plans de construction : (a) LBM brut de fabrication, (b) EBM brut de fabrication, (c) Forgé-traité (AMS 5662).

3.1.3.2. Analyses DRX

Les analyses DRX ont été effectuées sur les matériaux dans leur état brut de fabrication sans avoir été polis, sur le plan (XZ) perpendiculaire à la direction de fabrication. Les résultats présentés dans la **Figure 37**, montrent que seule la phase γ (cfc, Fm-3m, a = 3,605 Å) est identifiée. Cette figure montre des différences d'intensité entre les diagrammes des échantillons

issus de la FA et celui de l'échantillon forgé, ce qui indique des différences de textures cristallographiques.

La surface brute de l'échantillon LBM est la plus texturée comparée aux échantillons EBM et forgé. Comme démontré dans la littérature, les échantillons de FA présentent une texture à cause du gradient thermique présent lors de la fabrication [139, 254]. Sur le plan (XZ), les grains qui constituent la surface brute du plan de l'échantillon LBM sont orientés suivant la direction [200] comme démontré par Amato *et al.* [254]. Bien que cet effet de texture soit retrouvé au cœur des échantillons EBM [137, 255], il apparaît moins évident sur la surface brute de l'échantillon. En effet, comme montré sur la **Figure 35(b)**, les particules de poudre frittées à la surface ne sont pas texturées [139], ce qui explique que la texture de surface de l'échantillon EBM n'est pas mise en évidence par les analyses DRX.

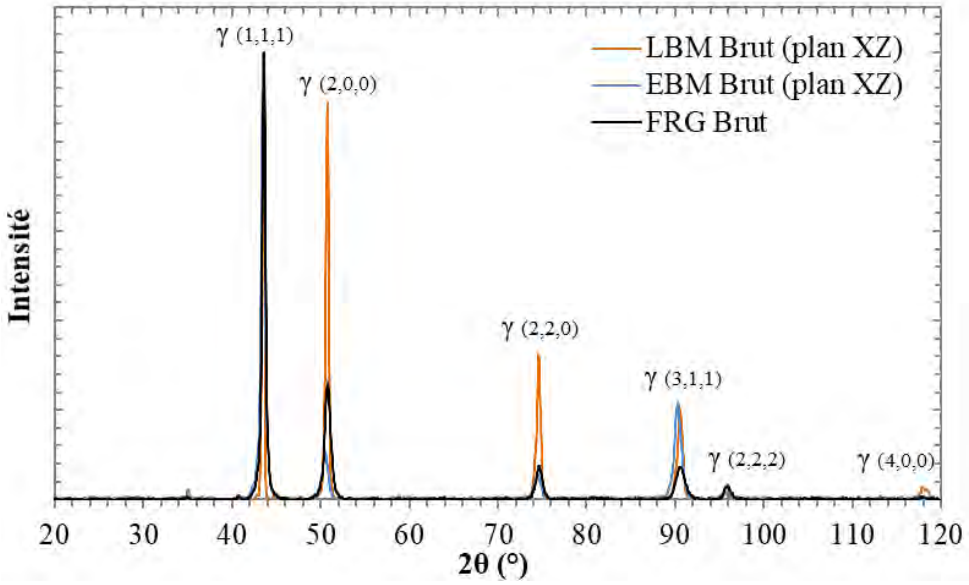


Figure 37. Analyses DRX des alliages 718 issus de la FA dans leur état brut de fabrication et sans polissage, comparés à l'alliage 718 forgé et traité (AMS 5662).

3.1.4. Masses volumiques, densités et porosités

Les masses volumiques théoriques (ρ_{th}) des échantillons 718 ont été déterminées à partir de la quantification des éléments présents dans les différents alliages (**Tableau 14**) et en faisant l'hypothèse que l'alliage 718 est composé à 100% de phase γ (fcc). Le paramètre de maille de la phase γ a été déterminé à partir des diagrammes DRX de la **Figure 37** et à l'aide du logiciel CaRine®. Les trois échantillons ont montré des positions de pics identiques sur les diagrammes DRX, avec un paramètre de maille de 3,592 Å. La masse volumique théorique a été déterminée par l'**équation (13)** avec $m_{u,i}$ et α_i, respectivement la masse atomique et le pourcentage atomique des éléments constituants nos alliages, et a_γ le paramètre de maille mesuré par DRX.

$$\rho_{th} = \sum \frac{4 \times m_{u,i} \times \alpha_i}{a_\gamma^3} \qquad \textbf{(13)}$$

$$\rho_{exp,Archimède} = \frac{m_{s,air}}{m_{s,air} - m_{s,eau}} \times (\rho_{eau} - \rho_{air}) + \rho_{air} \quad \textbf{(14)}$$

Les masses volumiques théoriques ont été comparées aux masses volumiques expérimentales (ρ_{exp}) déterminées par pesées hydrostatiques (**équation (14)**) reposant sur le principe de poussée d'Archimède. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 16**. Les densités théoriques calculées sont d'environ 8,4 g.cm^{-3} et sont proches quel que soit le procédé d'élaboration, car les compositions nominales sont elles aussi proches les unes des autres et le paramètre de maille de la phase γ identique pour les 3 procédés.

À l'inverse, les résultats des mesures de densité par pesées hydrostatiques montrent des différences entre les alliages. Ces différences ne semblent pas cohérentes lorsque l'on observe les échantillons en coupe. En effet, bien que l'alliage LBM présente une microstructure légèrement plus poreuse que l'alliage forgé, la détermination de la densité par pesées hydrostatiques montre que l'alliage forgé présenterait une plus faible densité que l'alliage LBM. Cette erreur peut être due au positionnement des éprouvettes sur le dispositif de pesée d'Archimède ou à la précision de la balance. De plus, les pesées des échantillons ont été effectuées dans leur état brut de fabrication sans avoir été polis. Dans le groupe Safran, la technique privilégiée de mesure des densités des échantillons issus de la FA est la mesure au pycnomètre à hélium.

Bien que ces résultats ne permettent pas de confirmer qu'un alliage est plus dense qu'un autre, ces résultats permettent toutefois de montrer que les matériaux de FA sont assez denses.

Tableau 16. Masses volumiques théoriques (ρ_{th}) des alliages 718 déterminées à partir de leurs compositions chimiques quantifiées par analyses microsonde et en faisant l'hypothèse que les alliages sont composé à 100 % de la phase γ (fcc), comparées aux masses volumiques déterminées expérimentalement par pesées hydrostatiques ($\rho_{exp,\ Archimède}$).

		LBM		**EBM**		**Forgé**	
	Masse atomique (u)	% at.	ρ_{th} par élément (g.cm^{-3})	% at.	ρ_{th} élément (g.cm^{-3})	% at.	ρ_{th} élément (g.cm^{-3})
Ni	59,69	49,8	4,26	49,1	4,20	52,0	4,45
Cr	52,00	21,7	1,62	22,1	1,65	21,1	1,57
Fe	55,85	21,4	1,71	21,6	1,73	20,4	1,63
Al	26,98	0,9	0,03	1,0	0,04	0,9	0,03
Ti	47,87	1,3	0,09	1,3	0,09	1,0	0,07
Nb	92,91	3,1	0,41	3,2	0,43	2,9	0,39
Mo	95,95	1,7	0,23	1,8	0,25	1,6	0,22
ρ_{th} (g.cm^{-3})		**8,36**		**8,38**		**8,36**	
$\rho_{exp,\ Archimède}$ (g.cm^{-3})		**8,40 ± 0,12**		**8,17 ± 0,04**		**8,25 ± 0,08**	
Densité relative (%)		**100**		**97,6**		**98,7**	

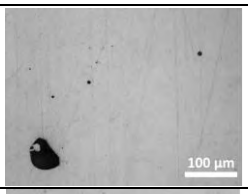
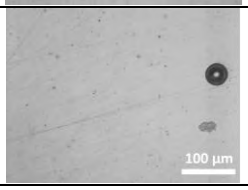
La santé matière des échantillons a été analysée au microscope optique. Les analyses ont été effectuées à l'aide du logiciel Image J en utilisant le principe de binarisation, de seuillage et d'analyse de particules sur des micrographies d'une dimension de 2550 × 1940 pixels (620 × 460 µm) obtenues au grossissement (×10). Par cette méthode, à cette échelle d'observation, il se peut que des micro-pores voire des nano-pores n'aient pas été détectés, mais ces derniers ne sont pas les plus endommageant pour notre étude. À l'inverse, au cours de la binarisation, il se peut que des « tâches » dues à une surface polluée aient été considérées comme des micro-pores. De plus, les analyses ont été effectuées seulement sur une section. Par conséquent, il est difficile de chiffrer l'erreur sur la mesure du taux de porosité mais cette erreur reste cependant très faible. Les diamètres ont été mesurés par analyse d'image et l'erreur de mesure vient principalement de l'erreur maximale que l'on puisse faire lors de de la mise à l'échelle de l'image analysée sur Image J.

Au total, 5 images proches de la surface et 5 images au cœur du matériau ont été analysées sur les 2 plans principaux des alliages 718 LBM et EBM. À cette échelle, l'échantillon forgé ne présente pas de porosité apparente, ce dernier n'a donc pas été analysé. Le taux de porosité a été estimé en calculant la surface des pores rapportée à la surface saine.

Les résultats sont présentés dans le **Tableau 17** et montrent de faibles taux de porosité atteignant environ 0,2 % pour les deux alliages. Ces taux de porosités sont en accord avec les taux les plus bas de la littérature. Moussaoui *et al.* montrent des taux de porosité dans des alliages 718 produits par LBM compris entre 0,3 et 1,3 % variant suivant les paramètres utilisés [256], de plus Jia *et al.* montrent une densité relative de 98.9 % pour leur alliage 718 le plus dense également fabriqué par LBM. Les taux de porosité déterminés par analyse d'image, environ 0,2% pour la FA et indétectable pour le forgé, sont différents de ceux calculés à partir des densités dans le **Tableau 16**. Ceci confirme que la mesure de densité par poussée d'Archimède sur des échantillons non polis n'est pas fiable à 1% près.

Ces analyses permettent d'avoir un ordre de grandeur de la densité de nos matériaux fabriqués par FA. Ils nous permettent de montrer que leurs taux de porosité sont relativement faibles et proches de ce qui se fait de mieux par FA.

Tableau 17. Tableau bilan d'analyses qualitatives du taux de porosité déterminé sur les principaux plans de construction des échantillons LBM et EBM par analyses d'images (Objectif ×10).

		Taux de porosité (%)	Diamètre porosité max (µm)	Micrographie optique de la plus grande porosité observée
LBM	XY	0,33	37,0 ± 0,5	
	XZ	0,17	21,3 ± 0,5	
	Moy.	0,25	-	
EBM	XY	0,12	6,6 ± 0,5	
	XZ	0,22	29,6 ± 0,5	
	Moy.	0,17	-	

3.2. Effet de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation isotherme

3.2.1. Détermination des cinétiques d'oxydation isotherme

Les cinétiques d'oxydation isotherme des échantillons LBM, EBM et forgé obtenues sous air statique du laboratoire à 850 °C, sont présentées sur la **Figure 38**. Les échantillons issus de la FA sont étudiés dans leur état brut de fabrication tandis que l'échantillon forgé a été traité thermiquement par le traitement AMS5662. Sur cette figure la variation de masse surfacique $\Delta m/s$ (mg.cm^{-2}) est présentée en fonction du temps. Une erreur relative maximum de 4% a été estimée d'après les erreurs des mesures de masses et des mesures des dimensions des échantillons.

Les essais d'une durée de 1000 h, réalisés sur des échantillons constitués de surfaces brutes de fabrication, montrent des différences de cinétiques suivant l'état de surface. Les échantillons EBM constitués de surfaces brutes (Sa de 50 µm) présentent un gain de masse atteignant 1,2 mg.cm^{-2}, une valeur 3 à 4 fois plus élevée que celles obtenues sur les échantillons EBM polis, LBM ou forgé. Il semblerait que plus l'échantillon est rugueux, plus son gain de masse est grand. Mais lorsque les échantillons EBM sont polis, ils se comportent aussi bien qu'un échantillon forgé poli. Cette différence entre l'état brut et l'état poli n'est pas observée sur les échantillons LBM, ce qui sera expliqué plus loin.

Après 3000 h à haute température, et quel que soit le procédé de fabrication utilisé, les échantillons polis présentent des gains de masse quasiment similaires compris entre 0,7 mg.cm^{-2} et 1,0 mg.cm^{-2}. Toutefois, lorsque l'on observe les résultats à 1000 h et 3000 h sur les alliages polis, l'alliage LBM présente un gain de masse 1,4 fois supérieur à celui des échantillons EBM et forgé.

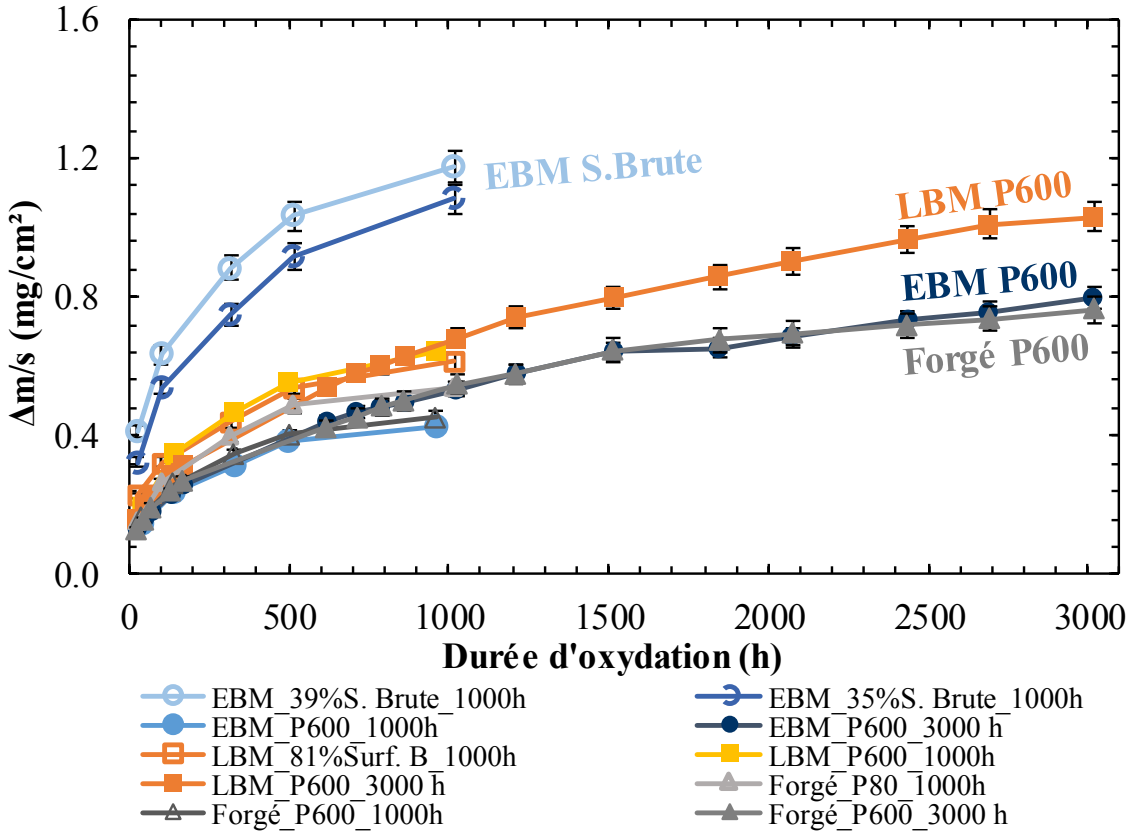


Figure 38. Cinétiques d'oxydation isotherme sous air statique de laboratoire à 850 °C d'alliages 718 produit par procédé LBM, EBM et forgé.

La **Figure 39** montre que les cinétiques d'oxydation suivent une loi parabolique. Par conséquent, la réaction d'oxydation est contrôlée par les phénomènes de diffusion. Les cinétiques d'oxydation peuvent être décrites par la loi parabolique simple de Tammann, **équation (15)** [215], ou celle reprise par Pieraggi, **équation (16)** [216] :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_{p,app} \times t \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = f(t) \qquad \textbf{(15)}$$

$$\frac{\Delta m}{s} = \sqrt{k_{p,app} \times \sqrt{t} + Constante} \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta m}{s} = f(\sqrt{t}) \qquad \textbf{(16)}$$

$$t = A + B\frac{\Delta m}{s} + C\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 \text{ où } k_{p,réelle} = \frac{1}{C} \quad \rightarrow \quad t = f\left(\frac{\Delta m}{s}\right) \qquad \textbf{(17)}$$

où $k_{p,app}$ ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) est la constante parabolique d'oxydation apparente déterminée à partir de la pente des fonctions linéaires présentées sur la **Figure 39(a)** ou la **Figure 39(b)**. Cette dernière déterminée par Pieraggi, est utilisée pour mieux caractériser le régime permanent, en retirant une partie de l'effet du régime transitoire. Une troisième méthode développée par

Monceau & Pieraggi [217] est présentée dans l'**équation (17)**. Cette dernière permet de calculer la constante parabolique d'oxydation « réelle » ($k_{p,réelle}$), c'est-à-dire qui ne dépend que de la diffusion, de manière plus précise. Cette méthode permet d'évaluer le k_p sur n'importe quelle fenêtre de temps, et permet ainsi le calcul correct d'un k_p local $k_{p,local}$. Parmi ces trois méthodes, l'**équation (15)** est la plus couramment utilisée et les $k_{p,app}$ déterminées par cette méthode sont les plus discutées dans la littérature. En déterminant les valeurs de k_p par cette méthode, elle permet de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, et permet de discuter la résistance à l'oxydation du matériau pour une expérience donnée. La constante de $k_{p,\ réelle}$ déterminée par l'**équation (17)** permet quant à elle de discuter sa valeur par rapport à la nature de la couche d'oxyde formée, sa microstructure, et permet aussi d'extrapoler les cinétiques d'oxydation sur de longues durées par la méthode du $k_{p,local}$.

Les constantes paraboliques d'oxydation déterminées par ces trois différentes méthodes sont comparées dans le **Tableau 18**. L'erreur maximale estimée sur leur détermination est de 8%. Les résultats montrent dans l'ensemble, des valeurs de k_p relativement proches quelle que soit la méthode utilisée. Pour les différents procédés d'élaboration, les valeurs de $k_{p,app}$ varient entre $0{,}4 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1} et $4{,}4 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1}. Elles sont cohérentes avec les cinétiques de gain de masse. En effet, les échantillons EBM testés avec des surfaces brutes présentent les valeurs de k_p les plus élevées. Lorsque ces derniers sont polis, ces valeurs se rapprochent de celles obtenues sur les échantillons forgés. De plus, quel que soit l'état de surface des échantillons LBM, les k_p varient entre $1{,}1\times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1} et $1{,}9 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1}. Ces valeurs sont légèrement plus élevées que celles obtenues sur des échantillons EBM polis et forgés polis. Alors que les k_p des échantillons EBM diffèrent d'un ordre de grandeur selon leurs états de surface. Elle passe de $0{,}6 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1} pour un échantillon poli à $4{,}4 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1} pour un échantillon constitué de 39% de surface brute.

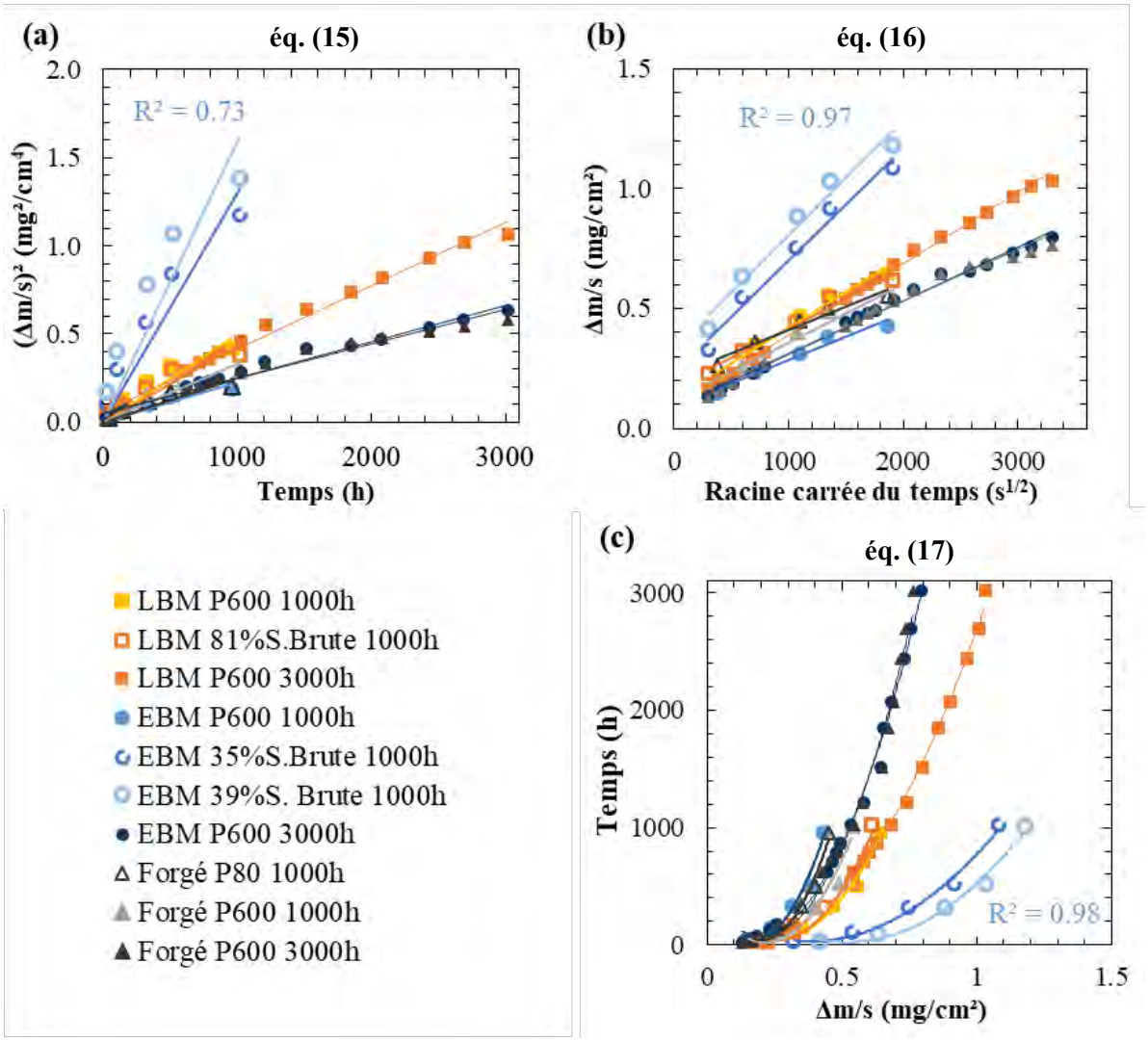


Figure 39. Corrélations des cinétiques d'oxydation alliages 718 produits par LBM, EBM et forgé, oxydés à 850 °C, par une loi parabolique suivants trois méthodes : (a) Corrélation linéaire $(\Delta m/s)^2 = f(t)$ [215], (b) Corrélation linéaire $(\Delta m/s) = f(t^{1/2})$ [216], (c) Corrélation parabolique complète $t = f(\Delta m/s)$ [217].

Tableau 18. Comparaisons des constantes paraboliques d'oxydation (k_p).

Conditions d'essai		**Procédé**	**Etat de surface %S. Brute ou P600**	***k_p app*** **($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) Equation (15) ($\times 10^{-7}$)**	***k_p* Pieraggi** **($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) Equation (16) ($\times 10^{-7}$)**	***k_p* réelle** **($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) Equation (17) ($\times 10^{-7}$)**	**ep couche d'oxyde mesurée (µm)**
ATG ou four	**Temps (h)**						
ATG	48	LBM	87%	1,9 ± 0,15	2,3 ± 0,18	2,0 ± 0,16	-
ATG	48	LBM	P600	1,6 ± 0,13	1,7 ± 0,14	1,6 ± 0,13	1,0 ± 0,2
ATG	48	EBM	44%	3,2 ± 0,26	3,8 ± 0,30	3,8 ± 0,3	0,9 ± 0,2
ATG	48	EBM	P600	0,84 ± 0,07	0,9 5± 0,08	0,89 ± 0,07	0,7 ± 0,2
ATG	48	Forgé	P600	1,7 ± 0,14	1,8 ± 0,14	1,7 ± 0,14	0,6 ± 0,1
Four	1000	LBM	81%	1,2 ± 0,1	0,63 ± 0,05	0,38 ± 0,03	3,6 ± 0,5
Four	1000	LBM	P600	1,4 ± 0,11	0,98 ± 0,08	0,50 ± 0,04	3,7 ± 0,1
Four	1000	EBM	35%	3,6 ± 0,29	2,3 ± 0,18	1,4 ± 0,11	3,0 ± 0,5
Four	1000	EBM	39%	4,4 ± 0,42	2,4 ± 0,18	1,3 ± 0,1	-

Four	1000	EBM	P600	0,62 ± 0,05	0,41 ± 0,03	0,21 ± 0,02	2,6 ± 0,2
Four	1000	Forgé	P600	0,70 ± 0,06	0,42 ± 0,03	0,20 ± 0,02	3,4 ± 0,6
Four	1000	Forgé	P80	0,93 ± 0,08	0,66 ± 0,05	0,31 ± 0,02	-
Four	3000	LBM	P600	1,1 ± 0,18	1,1 ± 0,18	0,72 ± 0,06	7,7 ± 0,2
Four	3000	EBM	P600	0,56 ± 0,04	0,68 ± 0,05	0,36 ± 0,03	6,9 ± 0,6
Four	3000	Forgé	P600	0,62 ± 0,05	0,67± 0,05	0,31 ± 0,03	7,0 ± 0,7

Ces valeurs de $k_{p,app}$ ont été comparées à celles de la littérature et sont présentées sur le diagramme d'Arrhenius (**Figure 40**). Quel que soit le procédé d'élaboration et l'état de surface, les alliages 718 produits par LBM et EBM par Safran Additive Manufacturing présentent un comportement en oxydation isotherme aussi compétitif que des matériaux forgés [185, 257] ou laminés [132]. Les travaux de Juillet *et al.* [159] et de Sadeghimeresht *et al.* [157] sur des alliages 718 produits par FA appuient également ce résultat.

De plus, si on compare ces résultats aux premiers résultats obtenus dans la littérature sur un alliage 718 produit par LBM et oxydé sous air à 850 °C [1], les alliages étudiés ici présentent une bien meilleure résistance à l'oxydation. Les constantes paraboliques d'oxydation déterminées par Jia et Gu [1] ($4{,}4 \times 10^{-6}$ mg².cm^{-4}.s^{-1}) sont un ordre de grandeur au-dessus des échantillons LBM testés dans la présente étude ($\approx 1{,}4 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1}). Plusieurs causes peuvent être à l'origine de ces différences. On peut citer la composition chimique des poudres utilisées, leur pollution en oxygène, l'environnement de fabrication, l'environnement des essais d'oxydation, la microstructure ou encore la densité des matériaux. Kang *et al.* ont montré une meilleure résistance à l'oxydation d'un alliage 718 produit par LBM après avoir subi une CIC puis un vieillissement comparé au même alliage qui a subi un traitement d'homogénéisation puis un vieillissement [186]. Cet écart a été attribué au fait que l'alliage qui a subi la CIC forme une couche de chromine plus dense parce qu'il présente à sa surface plus de TiC connus pour être des sites préférentiels de germination de Cr_2O_3, il présente moins d'oxyde intergranulaire et ne présente pas d'oxyde de niobium, mais tous ces résultats n'ont pas été quantifiés. Les résultats de Sadeghi *et al.* [184] ont montré à première vue, un effet significatif des traitements thermiques sur la résistance à l'oxydation d'un alliage 718 produit par LBM. Cependant leurs micrographies des vues en coupe des échantillons oxydés ne montrent pas de différences significatives. Leurs k_p sont deux ordres de grandeur au-dessus de ceux de la littérature (k_p = $1{,}5 \times 10^{-5}$ mg.cm^{-2}.s^{-1}, à 850 °C), mais ces dernières valeurs sont erronées comme expliqué dans le chapitre 1. Nous avons recalculé les k_p de cette publication à partir des courbes de prise de masse et trouvé des valeurs du même ordre de grandeur que celles de la littérature.

À partir de nos résultats à 850 °C et 750 °C, l'énergie d'activation (Q) de l'oxydation de l'alliage 718 a été estimée à environ 310 kJ.mol^{-1}. La fiabilité de cette valeur déterminée à partir de seulement deux températures n'est pas élevée. Cependant, ce résultat est proche de l'énergie d'activation de diffusion de Cr dans les grains de Cr_2O_3 (330 kJ.mol^{-1}) [6]. Ceci montre que la cinétique d'oxydation de l'alliage 718 pourrait être contrôlée par la diffusion du Cr dans Cr_2O_3.

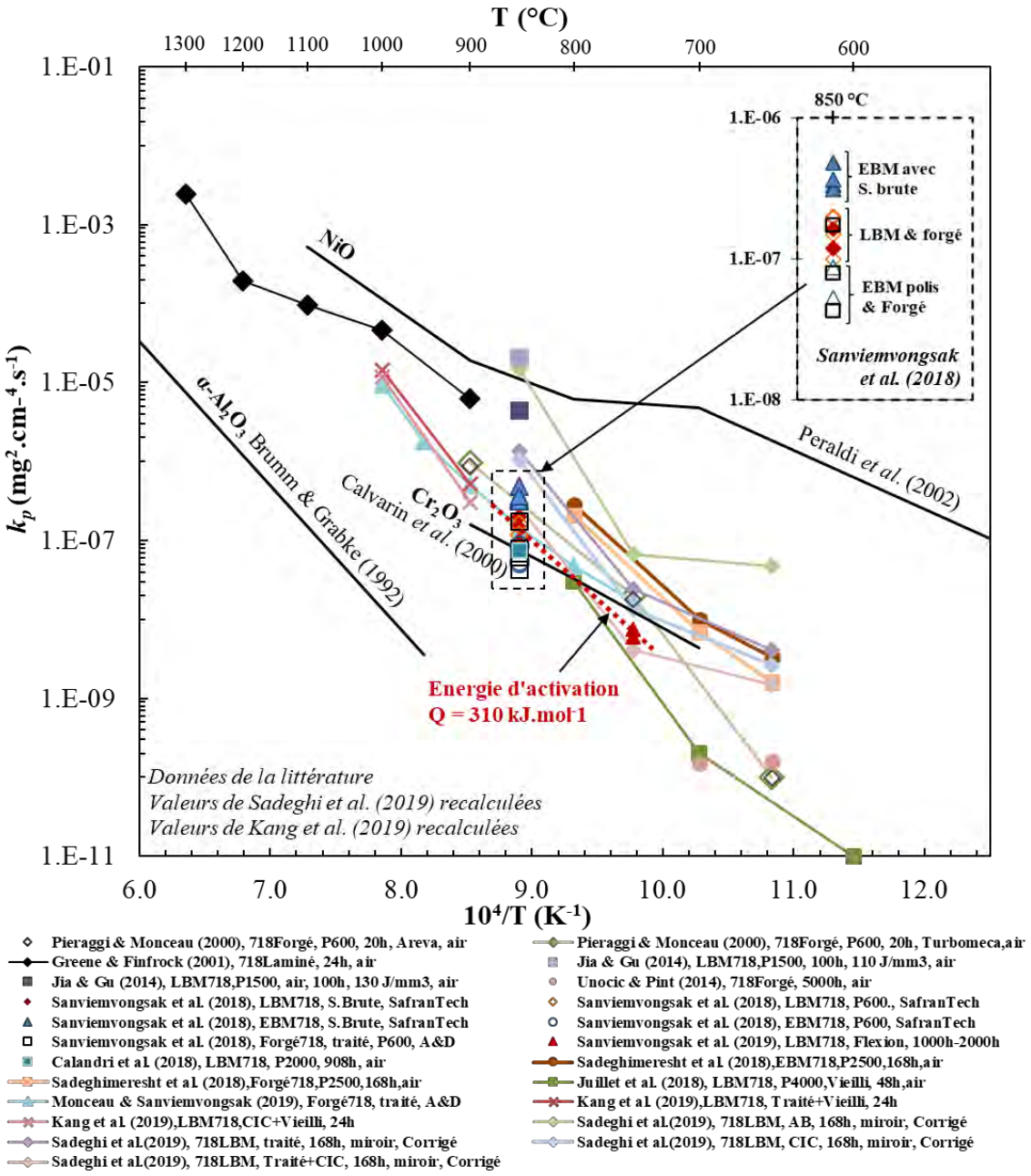


Figure 40. Diagramme d'Arrhenius de l'alliage 718. Comparaison des $k_{p,app}$ avec ceux issus de la littérature : Brumm & Grabke [258], Calvarin *et al.* [259], Pieraggi & Monceau [185], Greene & Finfrock [132], Peraldi *et al.* [260] Jia & Gu [1], Sanviemvongsak *et al.* [158], Calandri *et al.* [183], Juillet *et al.* [159], Sadeghimeresht *et al.* [157], Kang et al. [186], Monceau & Sanviemvongsak [257], Sadeghi et al. [184].

Pour résumer, l'alliage 718 produit par LBM présente une résistance à l'oxydation similaire qu'il soit constitué de surface brute de fabrication ou polie. Au contraire, l'alliage 718 produit par EBM, a une constante parabolique d'oxydation qui varie d'un ordre de grandeur selon l'état de surface de ce dernier. Cette différence de cinétique peut être en partie due à une augmentation de surface réactive et/ou à une différence de microstructure (taille de grain, chimie, phases) entre les échantillons polis et les échantillons avec une surface brute, c'est ce que nous allons chercher à déterminer par la suite.

3.2.2. Nature et morphologie des couches d'oxydes

Les micrographies MEB présentées sur la **Figure 41(a)** et **(b)**, montrent respectivement les surfaces brutes des échantillons LBM et EBM oxydés à 850 °C sous air durant 1000 h. À cette échelle, les morphologies de surface diffèrent radicalement. Quelques particules de poudres ou des défauts de type « *spatter* » sont visibles sur la surface LBM, tandis que la surface EBM présente des particules de poudres frittées réparties sur son ensemble. Les **Figure 41(c)** et **(d)** montrent la morphologie de la couche d'oxyde à une échelle plus fine. Cette dernière est similaire quel que soit l'échantillon et quel que soit l'état de surface initial (Cf. **Figure 41** et **Annexe 3**). Elle présente des nodules d'oxyde facettés répartis sur l'ensemble de la surface. À cette température, et pour cette durée d'oxydation, la couche d'oxyde semble homogène, dense et adhérente.

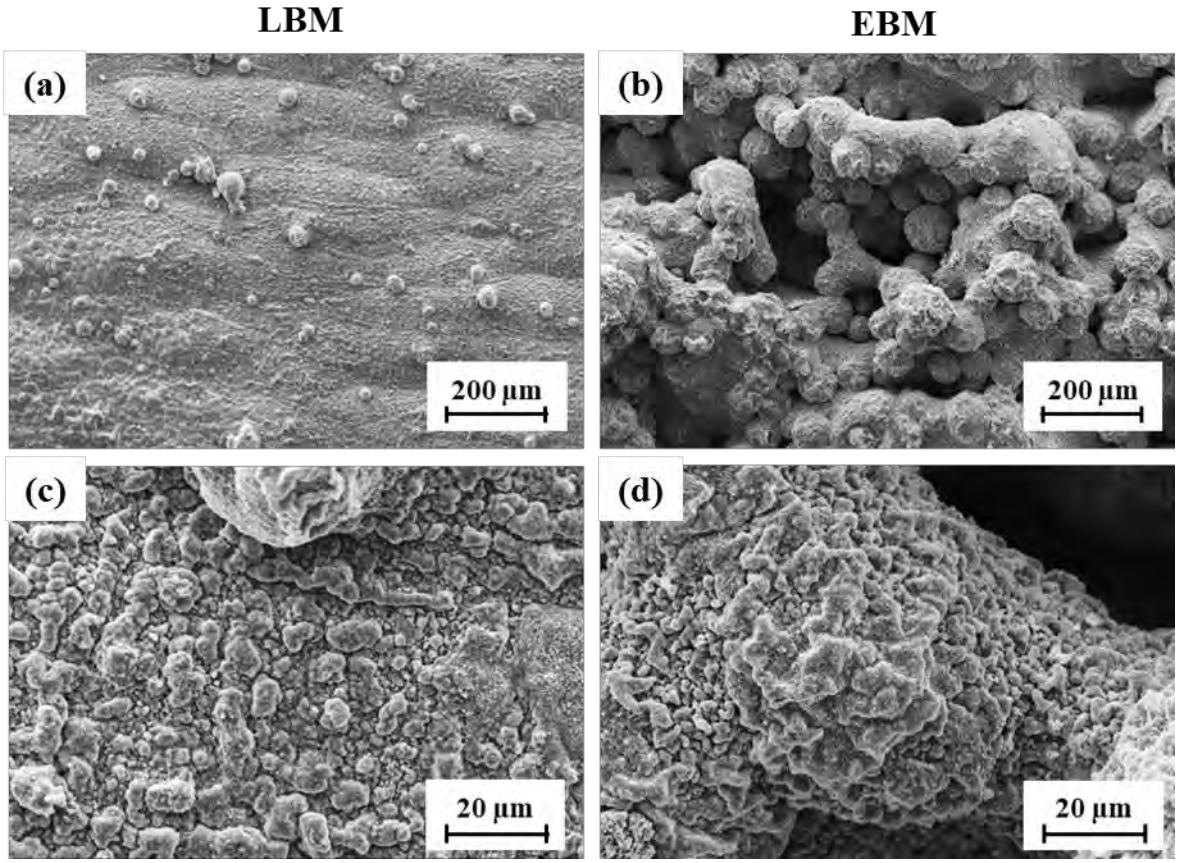


Figure 41. Micrographies MEB de la surface brute sur le plan (XZ) des échantillons 718 LBM (a), (c) et 718 EBM (b), (d) oxydés 1000 h sous air à 850 °C.

La **Figure 42** montre les résultats des analyses DRX réalisées sur les échantillons 718 LBM, EBM et forgé, préalablement polis (P600) et oxydés à 850 °C sous air durant 3000 h. Pour mieux révéler les pics de diffraction provenant de la couche d'oxyde par rapport à ceux liés à la matrice, la source de RX a été fixée avec un angle d'incidence de 10°. Les résultats montrent une nature de couche d'oxyde similaire pour les trois échantillons. Cette dernière est principalement constituée d'un oxyde de type corindon (a = 4,96 Å, c = 13,60 Å, R3cH), certainement Cr_2O_3. Un pic à 30° a été indexé comme étant un oxyde de type spinelle (a = 8,44 Å, Fd-3mS), identifié notamment sur la surface de l'échantillon forgé. Des pics d'oxyde de type

rutile-TiO_2 (a = 4,59 Å, c =2,96 Å, P42/mnm) et corindon α-Al_2O_3 (a = 4,76 Å, c = 13,0 Å, R-3cH), sont également indexés. De plus, des pics de la phase δ (a = 5,11 Å, b = 4,25 Å, c = 4,54 Å, PmmnS) sont également identifiés notamment sur les échantillons EBM et forgé. L'ensemble de ces résultats ont également été retrouvés sur les surface brutes et polies des échantillons EBM et forgé (cf. **Annexe 4**).

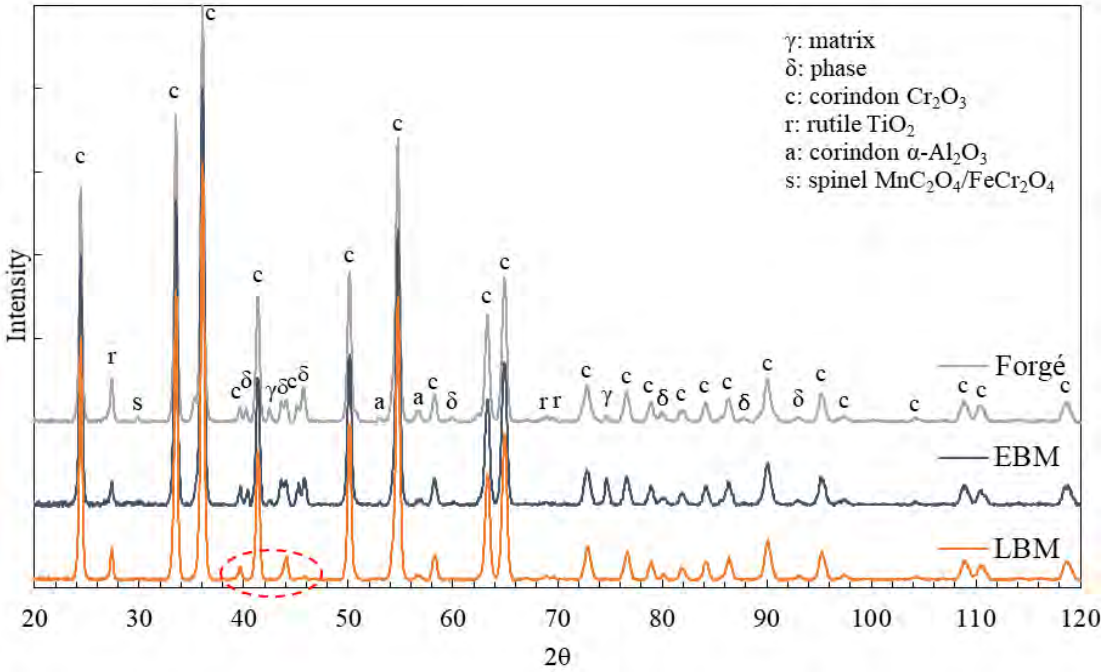


Figure 42. Analyses DRX réalisées avec un angle d'incidence de 10°, des échantillons 718 LBM, EBM et forgé. Analyses réalisées sur les surfaces principales (XZ), toutes polies (P600) puis oxydées à 850 °C sous air durant 3000 h.

La **Figure 43** montre les micrographies MEB des vues en coupe sur le plan (XY) des échantillons oxydés pour une durée d'oxydation de 1000 h à 850 °C. Les échantillons présentent dans l'ensemble les mêmes oxydes quels que soient le procédé et l'état de surface initial. En effet, ces micrographies appuyées par les analyses DRX, **Figure 42**, par les analyses EBSD sur la Erreur ! Source du renvoi introuvable.

Figure 44. Analyse EBSD des phases en présence dans les alliages tous polis (P600) et oxydés à 850 °C sous air statique du laboratoire durant 3000 h.

, par les cartographies EDS, **Figure 45** et **Figure 46**, montrent que les échantillons testés sont principalement constitués d'une couche externe dense de Cr_2O_3. Sous cette dernière, on observe une fine couche riche en niobium sous forme de phase δ. La présence de cette couche de niobium (phase δ) a été observée et sa formation a été expliquée par Chyrkin *et al.* dans un alliage 625 [261]. Ces auteurs montrent qu'en s'oxydant, l'alliage se retrouve appauvri en chrome sous la couche d'oxyde. Ce gradient de concentration en Cr joue alors comme une force motrice pour la diffusion du Nb vers la surface, car l'activité chimique du Nb augmente avec

celle du Cr. La quantité de Nb sous la surface devient alors suffisante pour provoquer la reprécipitation de la phase δ à cette interface [261].

Tous les alliages présentent également de l'oxydation intergranulaire. Les analyses EBSD (**Figure 44**) ne permettent pas d'identifier la nature des oxydes aux joints de grains des échantillons issus de la FA, hormis la présence de TiO_2 en faible quantité. Cependant les résultats montrent la présence d'Al_2O_3 dans les joints de grains oxydés de l'échantillon forgé. De plus, les cartographies EDS (**Figure 45**) montrent des joints de grains des échantillon EBM riches en oxydes d'aluminium et de titane (résultat identique pour l'échantillon LBM et forgé). Comparés aux analyses EBSD, ces résultats appuyés de la quantification WDS (**Figure 47**) signifieraient que les joints de grains oxydés seraient riches en TiO_2 et Al_2O_3.

De plus, comme le montre la **Figure 46**, de l'oxyde de titane est retrouvé à l'interface entre les particules de poudre frittées et la surface qui a été mise en fusion, ce qui peut participer à la décohésion de ces particules, et provoquer une perte de matière non négligeable.

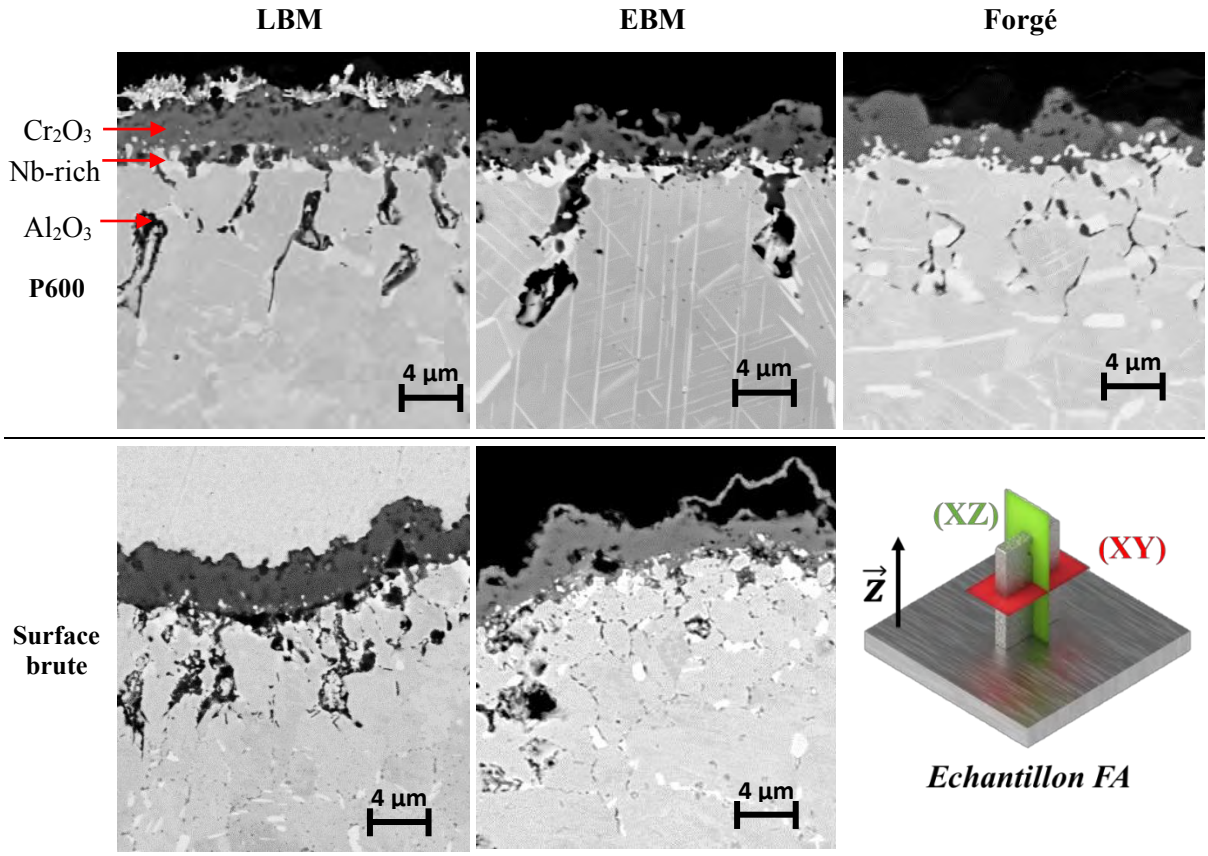


Figure 43. Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons LBM, EBM et forgé oxydés à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 1000h, coupés et observés suivant le plan (XY).

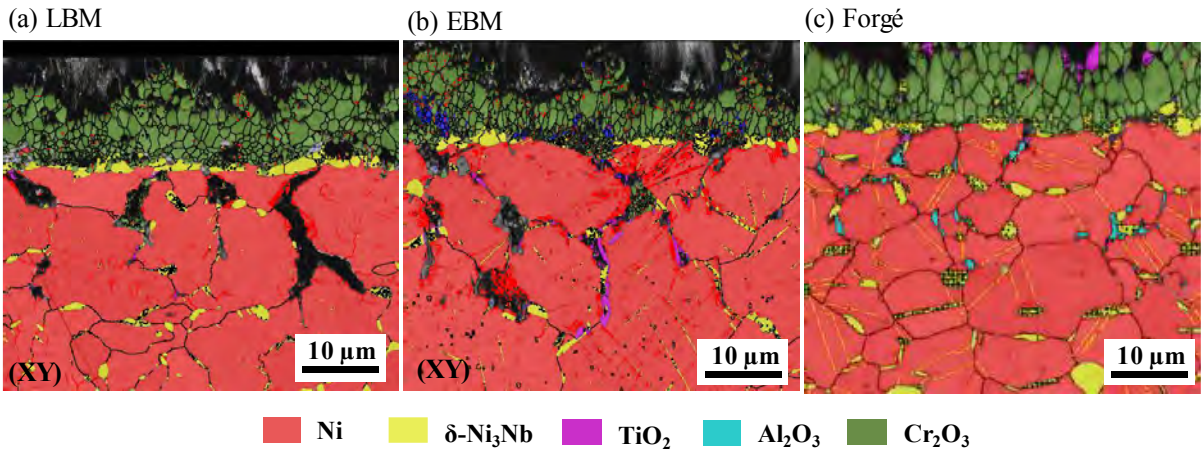


Figure 44. Analyse EBSD des phases en présence dans les alliages tous polis (P600) et oxydés à 850 °C sous air statique du laboratoire durant 3000 h.

L'analyse EPMA-WDS présentée sur la **Figure 47** a confirmé la présence d'oxydes riches en Al et Ti dans les joints de grains, et a également montré la présence d'un oxyde riche en (Ti,Nb) dans la couche proche de l'interface d'oxyde métallique. Cet oxyde a été identifié comme étant du $TiNbO_4$ en combinant les analyses WDS et EBSD. Le $TiNbO_4$ a une structure de type rutile (a = 4,74 Å, c = 3,0 Å, P42/mnm). Des études précédentes ont également montré la présence d'oxyde de niobium dans l'alliage 718. Une petite quantité de $FeNbO_4$ a été trouvée sur l'alliage 718 suite à un essai d'oxydation de 1 h à 1000 °C [262]. Du NbO a également été trouvé après des essais d'oxydation de 100 h à 1000 °C [160]. Cependant, ce dernier résultat n'a pas été confirmé par des analyses DRX, et les cartographies EDS présentées par ces auteurs ne semblent pas montrer que le niobium soit oxydé. Des oxydes de Nb_2O_5 ont été trouvés sur l'alliage 718 oxydé à 650 °C pendant 1000 h [263]. De plus, un autre travail sur l'alliage 625 [264] a montré qu'au-dessus de 1100 °C, la phase δ présente sous la couche d'oxyde a été oxydée et a formé du $NbCrO_4$, un autre oxyde à structure de type rutile. Plus récemment, Ramenatte *et al.* ont identifié, par analyses MET, du niobium oxydé à l'interface métal/oxyde sous la forme $Nb_{1.5}Cr_{0.5}O_4$ dans un alliage 625 produit par procédé LBM et oxydé 50 h à 1050 °C [265].

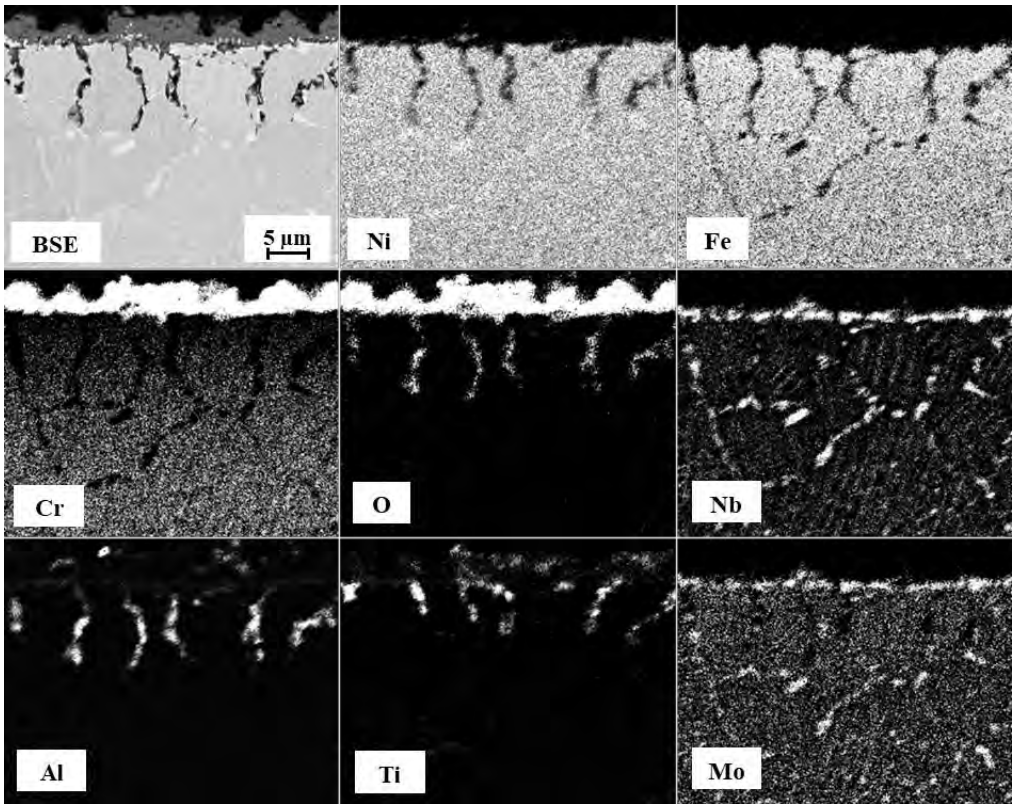


Figure 45. Cartographie EDS d'un alliage 718 EBM poli (P600), oxydé à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 1000 h. Plan de coupe (XY)

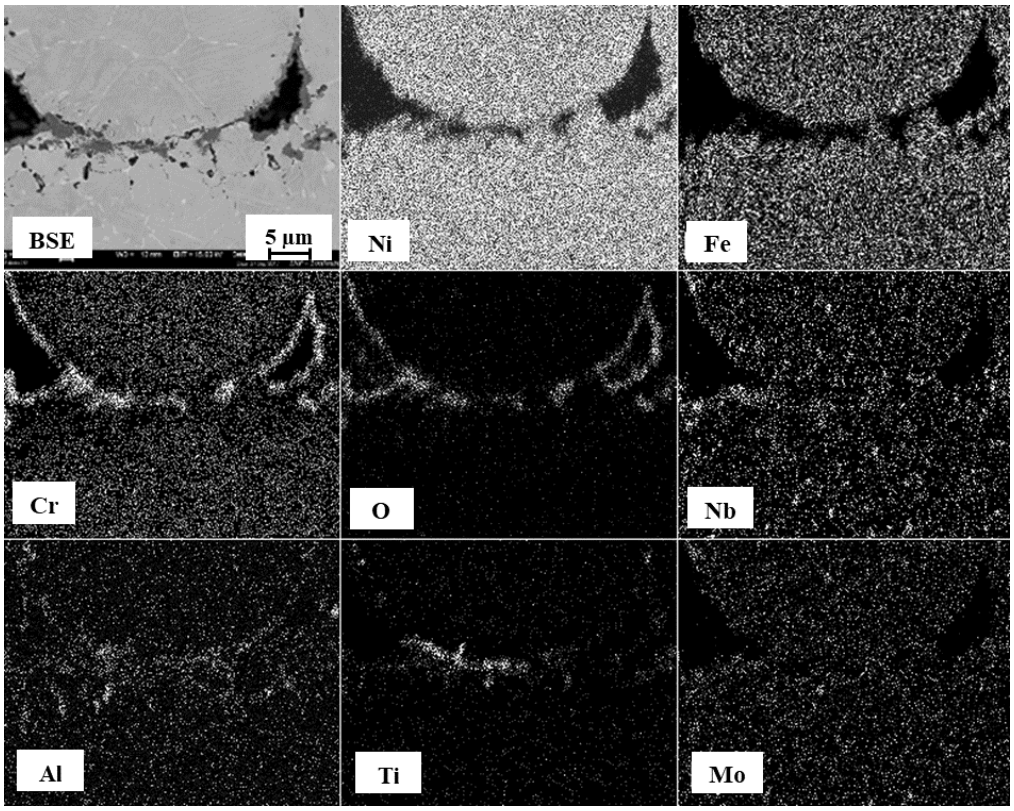
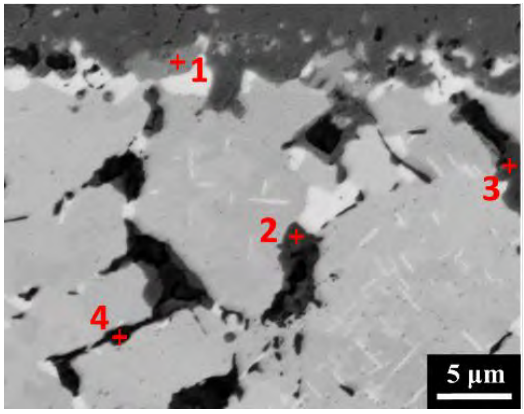


Figure 46. Cartographie EDS d'un alliage 718 EBM avec surface brute, oxydé à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 1000 h. Plan de coupe (XY).



		O	Al	Ti	Nb	Cr	Fe	Mo	Ni	Total	Oxydes de:
1	%m.	32,5	0,1	17,4	45,1	5,9	0,0	0,0	0,0	101,0	Nb, Ti, Cr
	%at.	**67,8**	0,1	**12,1**	**16,2**	3,8	0,0	0,0	0,0	100,0	
2	%m.	37,1	3,0	56,0	0,9	2,5	0,0	0,3	1,1	101,0	Ti
	%at.	**63,1**	3,0	**31,8**	0,3	1,3	0,0	0,1	0,5	100,0	
3	%m.	38,8	11,0	37,2	3,7	9,7	0,0	0,0	0,0	100,4	Ti, Al
	%at.	**63,2**	**10,6**	**20,3**	1,0	4,9	0,0	0,0	0,0	100,0	
4	%m.	46,8	48,5	0,4	0,7	0,7	0,0	0,1	0,0	97,1	Al
	%at.	**61,5**	**37,8**	0,2	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	100,0	

Figure 47. Analyses microsonde de Casting (EPMA-WDS) de la section transversale (XY) d'un échantillon de LBM (P600) oxydé 3000 h sous air statique du laboratoire, des résultats similaires ont été trouvés dans les échantillons EBM et forgés.

3.2.3. Analyses thermodynamiques

Plusieurs oxydes ont été observés dans la couche d'oxyde et dans les joints de grains. Ainsi une analyse thermodynamique a été effectuée afin d'évaluer si nos résultats étaient en accord avec l'équilibre local. Ces calculs ont été effectués en utilisant le logiciel Thermocalc^{TM} avec la base de données TCNi9.

Dans un premier temps, un calcul de la fraction volumique des phases à l'équilibre à 850 °C a été effectué avec la composition chimique nominale de l'alliage 718 et en fonction de la teneur en oxygène, c'est-à-dire en fonction de la pression partielle d'oxygène (**Figure 49(a)**). Puis dans un second temps les calculs ont été effectués avec la composition chimique de la région située sous la couche d'oxyde, présentée dans le **Tableau 19** et sur la **Figure 48**, les résultats sont présentés sur la **Figure 49(b)**. Ces diagrammes montrent les phases les plus stables qui peuvent se former à cette température mais ne prédisent pas directement la composition de la couche d'oxyde en fonction de la profondeur, parce qu'ils n'intègrent pas la diffusion des éléments d'alliage dans le métal et dans la couche d'oxyde.

Les résultats montrent qu'à l'équilibre à 850 °C, l'alliage 718 peut présenter jusqu'à 15 %vol. de phase δ, 6 %vol. de phase σ, et deux autres phases (Nb,Ti)C et à TiCN, présentes avec des taux inférieures à 1 %vol. Pour une $P(O_2)$ supérieure à 10^{-33} atm, le premier oxyde stable est le corindon-Al_2O_3. C'est pourquoi de l'oxyde d'aluminium a été observé plus en profondeur dans les joints des grains où l'activité de l'oxygène est la plus faible. Le deuxième oxyde stable

est le TiO avec un peu de Cr en solution solide. Ces résultats concordent avec l'observation d'un oxyde riche en Ti dans les joints des grains moins profondément que l'Al_2O_3, comme cela est visible sur la **Figure 45**. Bien que le calcul thermodynamique ait prédit TiO, l'analyse DRX présentée sur la **Figure 42** a révélé la présence du rutile-TiO_2. Le troisième oxyde qui peut être présent pour une $P(O_2)$ supérieure à 10^{-26} atm est le corindon-Cr_2O_3 en accord avec la formation d'une couche d'oxyde de chrome à la surface de l'alliage. De plus, les calculs montrent que l'oxyde de niobium NbO_2 est stable au contact de l'oxyde de chrome et d'une petite quantité de TiO_2, à une $P(O_2)$ supérieure à 10^{-25} atm. Ce résultat est cohérent avec l'oxyde de Nb observé dans la couche de chromine sur la **Figure 47**. Aucun oxyde mixte de Ti et Nb n'est décrit dans la base TCNi9, par conséquent les calculs montrant la présence de TiO_2 et NbO_2 à la même $P(O_2)$ que Cr_2O_3 pourraient justifier la présence de $TiNbO_4$ identifié à l'équilibre avec Cr_2O_3. À plus haute $P(O_2)$**,** Cr_2O_3 reste l'oxyde le plus stable, avec TiO_2 et Nb_2O_5. Pour une $P(O_2)$ supérieure à 10^{-13} atm, tout le métal est oxydé. Si un échantillon de 718 est entièrement oxydé dans une atmosphère à haute $P(O_2)$**,** il devrait donner un oxyde de spinelle $(Ni,Fe)(Cr,Fe)_2O_4$ avec une faible quantité de halite NiO, de Nb_2O_5 et de TiO_2. Cela est cohérent avec l'observation de spinelle à la surface de la couche de chromine, lorsque suffisamment de Ni et Fe peuvent traverser la couche de chromine jusqu'à sa surface externe.

Tableau 19. Analyse quantitative EDS de la composition chimique sous la couche d'oxyde d'un échantillon LBM oxydé sous air statique de laboratoire à 850 °C durant 3000 h. Les valeurs moyennes ont été obtenue par trois mesures d'une fenêtre de 125 × 6 µm².

		Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Nb	Mo	O	Al+Ti
LBM	%m.	52,7	9,5	19,8	3,0	1,2	5,7	3,7	4,3	-
Sous la couche d'oxyde (EDS)	%at.	46,2	9,4	18,3	**5,7**	**1,4**	3,1	2,0	**13,9**	7,1

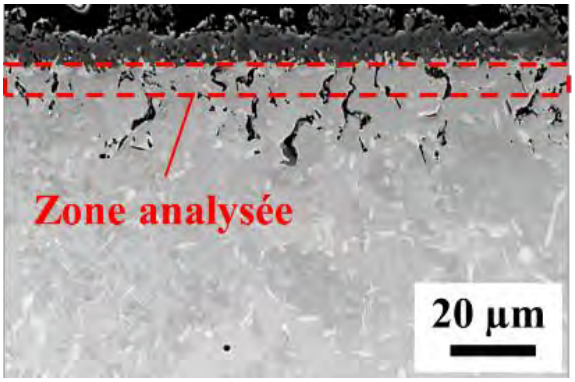


Figure 48. Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés), définition de la zone d'analyse EDS d'un échantillon LBM (P600) oxydé sous air à 850 °C durant 3000 h.

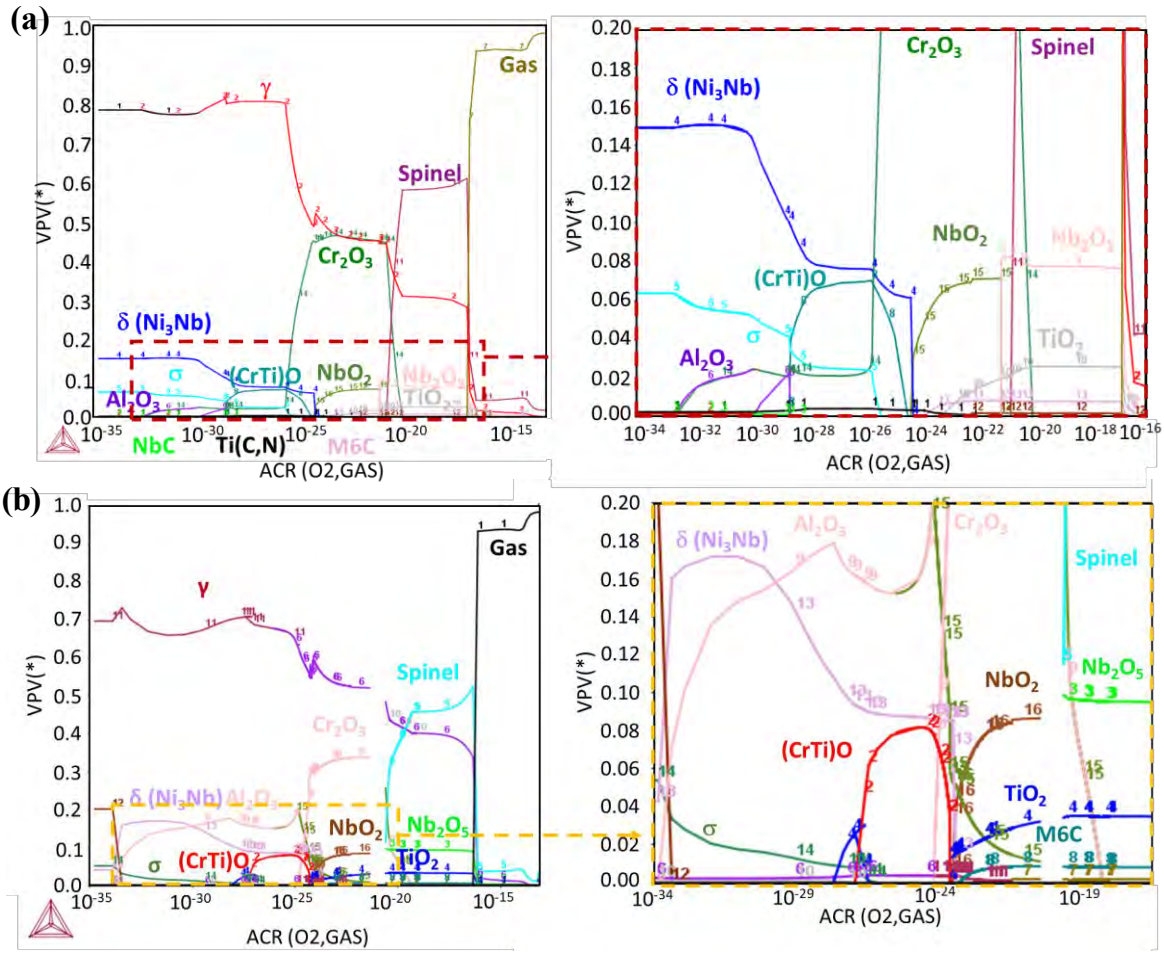


Figure 49. Fraction volumique des phases stables présentes dans l'alliage 718 à 850 °C en fonction de la $P(O_2)$. Calcul Thermocalc (TCNi9) (a) avec la composition nominale de l'alliage 718 LBM, (b) avec la composition de la zone appauvrie en Cr sous la couche d'oxyde mesurée dans l'alliage 718 LBM oxydé à 850 °C sous air durant 3000 h.

Le diagramme présenté **Figure 49(b)** a été réalisé avec la composition chimique exposée dans le **Tableau 19**, de la région située sous la couche d'oxyde présentée sur la **Figure 48**. Cette dernière est appauvrie en Cr en raison de la formation de la couche de Cr_2O_3 mais enrichie en O, Al et Ti à cause de la remontée de Al et Ti depuis le cœur vers la surface afin d'être oxydés dans les joints de grains. Les calculs thermodynamiques réalisés à partir de la composition de l'alliage appauvri en Cr montrent que la séquence des phases d'oxyde en présence reste identique mais que leurs quantités ont évolué. En effet, pour une $P(O_2)$ inférieure à 10^{-25} atm, la quantité de Al_2O_3 a considérablement augmenté par rapport aux résultats du premier calcul. Pour une $P(O_2)$ supérieure à 10^{-25} atm, la quantité de Cr_2O_3 et de spinelle diminue légèrement alors que les quantités d'oxydes de rutile TiO_2 et NbO_2 augmentent légèrement. Cependant, aucun effet significatif sur les oxydes de niobium n'a été constaté.

3.2.4. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire

La **Figure 50** présente les quantités d'oxyde externe et intergranulaire mesurées sur les échantillons polis analysés suivant les deux plans principaux de construction (XY) et (XZ). La **Figure 51** compare les quantités d'oxyde externe et intergranulaire observées sur les échantillons polis et celles observées sur les échantillons constitués de surfaces brutes. D'après la quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons issus de la FA (**Figure 50**), aucune différence en termes de quantité d'oxyde ou de morphologie d'oxyde n'a été constatée entre les deux plans de fabrication. La **Figure 50(a)** montre des épaisseurs de couche d'oxyde quasiment équivalentes pour tous les échantillons, où les épaisseurs varient entre 6 et 8 μm, après des essais de 3000 h à 850 °C. Les échantillons LBM présentent une épaisseur de couche 1,3 fois plus élevée par rapport aux échantillons EBM et forgé. Ce résultat est cohérent avec les résultats sur les gains de masse (**Figure 38**). La **Figure 50(b)** montre des profondeurs moyennes d'oxydation intergranulaire similaires quel que soit le procédé d'élaboration. Les oxydes aux joints de grains atteignent une vingtaine de micromètres de profondeur aussi bien sur le plan (XY) que sur le plan (XZ). Cependant, les matériaux issus de la FA présentent des morphologies d'oxydation intergranulaire plus hétérogènes que celles observées sur les échantillons forgés (**Figure 43**), avec quelques occurrences d'oxydes intergranulaires sur de grandes profondeurs. De plus, d'après la **Figure 50(c)**, les joints de grains oxydés des échantillons de FA apparaissent plus épais que ceux de l'échantillon forgé. Cependant, en comparant la quantité totale d'oxyde intergranulaire obtenue en rapportant la surface d'oxyde intergranulaire à la longueur de surface développée de l'échantillon, des quantités similaires ont été observées pour tous les matériaux (**Figure 50(d)**). Les résultats de la **Figure 51** ne montrent pas de différence en termes de quantité d'oxyde externe et intergranulaire entre les échantillons oxydés polis et ceux oxydés avec des surfaces brutes de fabrication.

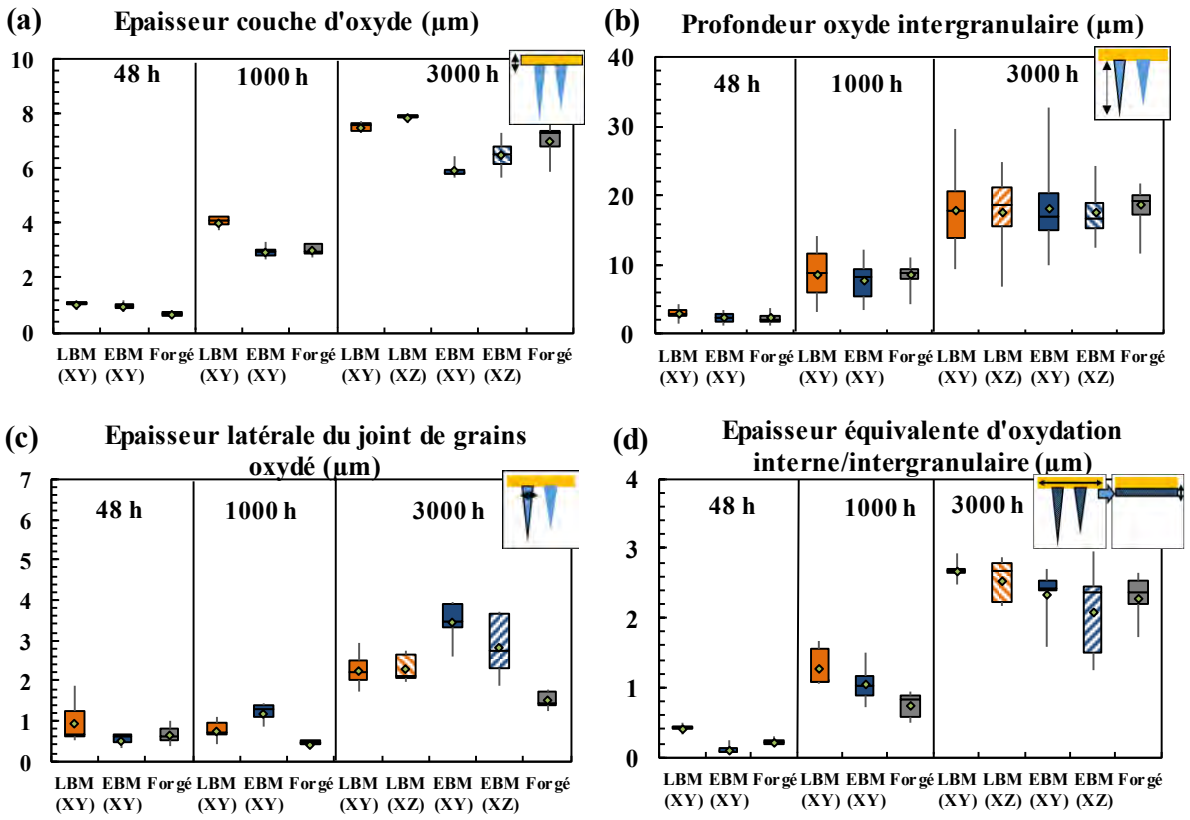


Figure 50. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des alliages 718 LBM, EBM et forgé tous polis (P600) et oxydés à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 48 h, 1000 h et 3000 h.

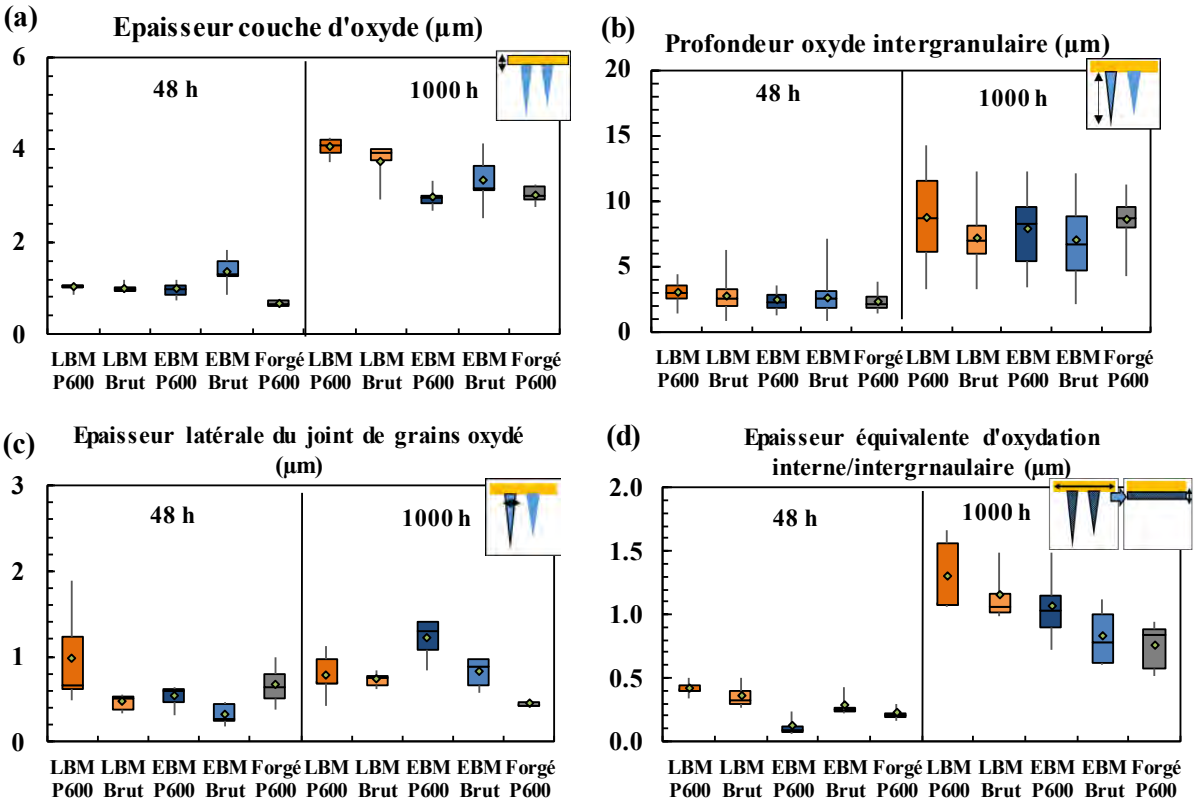


Figure 51. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des alliages 718 LBM, EBM et forgé, avec surfaces brutes ou surfaces polies, oxydés à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 48 h et 1000 h.

Après 3000 h d'oxydation à 850 °C, les échantillons issus de la FA présentent des pores avec un diamètre compris entre Ø2 µm et Ø15 µm. Ces derniers sont concentrés dans la zone appauvrie en Cr et en phase δ, **Figure 52**. Ces pores peuvent affecter légèrement la quantification de l'oxydation, notamment vis-à-vis des épaisseurs latérales des joints de grains oxydés et vis-à-vis de l'épaisseur équivalente d'oxydation interne/intergranulaire. Certains de ces pores étaient peut-être présents initialement dans les échantillons bruts de fabrication avec de plus petites dimensions (< Ø5 µm). La présence de ces derniers peut être due à des bulles de gaz piégées lors de la fabrication. Leur croissance peut résulter de l'injection de lacunes due à l'oxydation et d'un effet Kirkendall dans la zone appauvrie en Cr comme observé et modélisé par Desgranges *et al.* dans des alliages Ni-Cr [266]. En effet, des lacunes peuvent être injectées dans l'alliage en raison de la consommation du Cr pour former la couche d'oxyde. Ces lacunes peuvent être "poussées" vers le cœur du matériau car le flux de Cr vers la couche d'oxyde est plus grand que le flux de Ni dans la direction opposée. Les lacunes peuvent alors coalescer et former des pores aux endroits où leur sursaturation est maximale. Néanmoins, l'alliage forgé n'a pas montré de pores. Cela peut s'expliquer par le fait que pendant le processus de forgeage à chaud, les grains ont été déformés, entrainant ainsi une recristallisation et une plus grande densité de dislocations [267]. Pieraggi *et al.* ont montré que l'annihilation des lacunes peut se faire par un mécanisme de montée et de glissement des dislocations d'interface proches de l'interface métal/oxyde ou par l'élimination des boucles de dislocations sans la formation de pores. Alors que dans les matériaux contenant une faible densité de dislocations et contenant des pores, l'annihilation des lacunes est plus facile par la croissance de ces derniers.

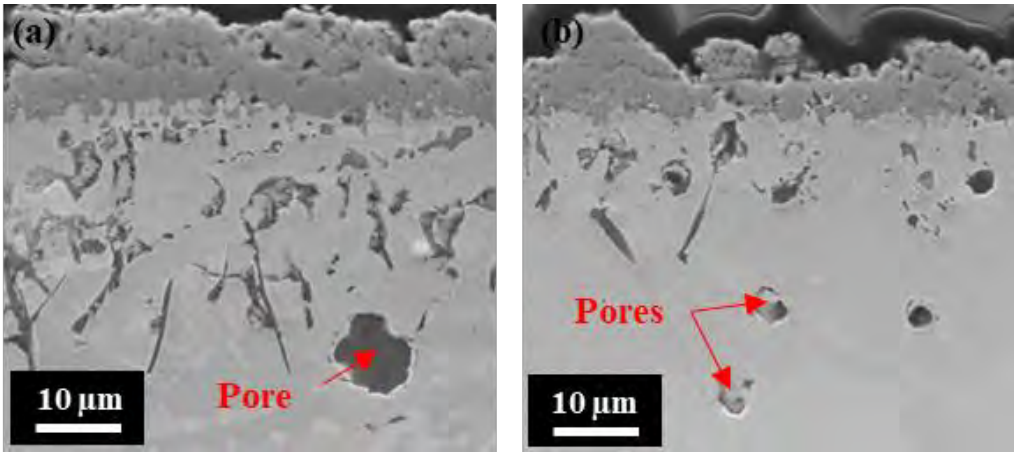


Figure 52. Micrographies MEB-SE de la section transversale des échantillons oxydés (a) LBM et (b) EBM, tous les deux polis au papier SiC P600, oxydés à 850 °C durant 3000 h sous air statique du laboratoire.

Pour résumer, en oxydation isotherme sous air à 850 °C, les échantillons bruts de fabrication additive présentent quasiment les mêmes épaisseurs de couche d'oxyde externe et les mêmes quantités d'oxydation intergranulaire que l'échantillon forgé. Aucune différence en termes de quantité d'oxyde n'a été observée entre les échantillons polis et les échantillons avec

surface brute. La grande différence observée sur la **Figure 38** concernant les gains de masses entre les échantillon EBM avec surface brute et ceux polis serait donc essentiellement due à une différence d'aire de la surface réactive.

3.2.5. Corrélation entre la rugosité de la surface et la cinétique d'oxydation

3.2.5.1. Détermination de l'aire de la surface réactive à partir du k_p

Les premiers résultats d'oxydation isotherme sous air à 850 °C montrent que l'échantillon EBM constitué d'une partie de sa surface brute (Sa de 50 µm) a un gain de masse 2 à 3 fois supérieur à celui de d'un échantillon EBM entièrement poli (Sa de 0,03 µm). Les constantes paraboliques d'oxydation k_p ($mg^2.\ cm^{-4}.s^{-1}$) déterminées sont quant à elles 4 à 9 fois supérieures pour l'EBM brut que pour l'EBM poli. Cependant ces dernières ont été déterminées en utilisant l'aire de la surface "projetée" des échantillons, sans considérer l'état de surface. Dans la littérature aucune publication ne rapporte le calcul de la constante k_p en considérant la rugosité, c'est-à-dire en estimant la surface « réelle » des échantillons. En effet, la plupart des travaux d'oxydation ont été réalisés sur des surfaces polies pour simplifier les comparaisons des cinétiques avec celles de la littérature. De plus, il faut noter que la rugosité de l'échantillon EBM est très élevée comparée à la rugosité de surface d'échantillons fabriqués ou traités par des procédés conventionnels (**Tableau 20**). Elle est quasiment 5 fois plus élevée que celle d'une surface grenaillée [173]. La quantification de l'oxydation externe et intergranulaire a montré que les différences de cinétiques entre un échantillon EBM avec surface brute et un échantillon EBM poli n'étaient pas liées à l'épaisseur de couche d'oxyde, et pas non plus à la quantité d'oxyde interne/intergranulaire.

Tableau 20. Exemples de valeurs de rugosité arithmétique (Ra) pour différents traitements de surface, d'après [173].

Traitement de surface	Ra (µm)
Grenaillage	12
Sablage	4
Brut de laminage	1,5
Polissage SiC (P600)	0,06

Comme expliqué dans le chapitre 2, deux séries d'échantillons ont été préparées pour réaliser les essais d'oxydation. Il y a ceux constitués d'une fraction α de surfaces brutes et ceux entièrement polis au papier SiC jusqu'au grade P600. Sur les échantillons avec des surfaces brutes, les surfaces coupées ont été polies (P600).

Il est possible de déterminer la constante parabolique d'oxydation d'un échantillon constitué de 100% de surface brute par une loi de mélange et grâce à la décomposition du gain de masse expérimental des échantillons constitués de surface brutes et de surfaces polies. Cette estimation est basée sur les résultats expérimentaux de variations de masse ramenées à une unité d'aire de surface projetée. La loi correspondante est ainsi donnée par les équations suivantes :

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{\alpha} = \alpha \times \left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{Brute} + (1-\alpha) \times \left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{P600} \quad (18)$$

$$\sqrt{k_{p\alpha}} = \alpha \times \sqrt{k_{pBrute}} + (1-\alpha) \times \sqrt{k_{pP600}} \quad (19)$$

$$k_{pBrute} = \frac{\left(\sqrt{k_{p\alpha}} - (1-\alpha) \times \sqrt{k_{pP600}}\right)^2}{\alpha^2} \quad (20)$$

où $\left(\frac{\Delta m}{s}\right)_{\alpha}$ est le gain de masse surfacique déterminé expérimentalement sur un échantillon constitué d'une fraction α de surfaces brutes et de (1-α) de surfaces polies (P600). Ce dernier est présenté sur la **Figure 38**. À partir de cette décomposition de gain de masse, les constantes paraboliques d'oxydation correspondantes, k_{pi}, peuvent être déterminées (cf. **équation (19)**) puisque la constante parabolique pour une surface intégralement polie est connue expérimentalement. Ainsi, grâce à l'**équation (20)**, il est possible de déterminer la constante parabolique d'oxydation théorique d'un échantillon constitué de 100% de surface brute (k_{pBrute}). Cette dernière est définie par l'**équation (21)** et est calculée par rapport à l'aire de la surface projetée.

On peut maintenant chercher quelle doit être l'aire de la surface développée brute pour que les surfaces brutes aient la même cinétique d'oxydation que les surfaces polies, puisque l'on a précédemment observé que les couches d'oxyde avaient la même épaisseur sur les surfaces polies et brutes. On définit Ψ comme le ratio de l'aire de la surface « réelle » (ou développée) brute et l'aire de la surface « projetée », **équation (22)**. Du fait de sa faible rugosité, la surface projetée peut être assimilée à une surface polie (P600). Ainsi, la constante parabolique d'oxydation d'un échantillon constitué de 100% de surface brute peut être corrigée ($k_{Brute.corr}$) par ce ratio de surface Ψ.

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2_{Brute} = k_{pBrute} \times t \quad \textbf{(21)}$$

$$\left(\frac{\Delta m}{s \times \Psi}\right)^2 = k_{pBrute.corr} \times t \quad \text{avec} \quad \Psi = \frac{s_{Brute}}{s_{P600}} > 1 \quad \textbf{(22)}$$

$$\text{Si } k_{pBrute.corr} = k_{pP600} \quad \text{alors} \quad \boxed{\boldsymbol{\Psi = \sqrt{\frac{k_{pBrute}}{k_{pP600}}}}} \quad \textbf{(23)}$$

Pour déterminer Ψ, on considère donc que le gain de masse par unité d'aire de surface développée est identique entre une surface brute s_{Brute} et une surface polie s_{P600}, par conséquent les $k_{pbrute.corr}$ et k_{pP600} égaux et l'**équation (23)** est obtenue.

Tableau 21. Ratio des aires des surface brutes (XZ) des échantillons LBM et EBM, déterminés par la méthode des k_p.

LBM, 850 °C, 1000 h						
Durée (h)	Exp $k_{p\%}$ α = 0,81, 7 µm Sa ($\times 10^{-7}$)	Exp k_{pP600} ($\times 10^{-7}$)	Ep. Couche d'oxyde théorique des ech. P600	Calc k_{pBrute} Eq. (20) ($\times 10^{-7}$)	$\frac{k_{pBrute}}{k_{pP600}}$	Ψ **Eq.(23)**
25	5,2	2,8	1,0	5,9	2,1	**1,4 ± 0,2**
100	3,0	2,5	1,8	3,1	1,2	**1,1 ± 0,2**
500	1,6	1,8	3,4	1,6	0,9	**0,9 ± 0,2**
1000	1,2	1,4	4,3	1,2	0,8	**0,9± 0,2**
EBM, 850 °C, 1000 h						
Durée (h)	Exp $k_{p\%}$ α = 0,39, 50 µm Sa ($\times 10^{-7}$)	Exp k_{pP600} ($\times 10^{-7}$)	Ep. Couche d'oxyde théorique des ech. P600	Calc k_{pBrute} Eq. (20) ($\times 10^{-7}$)	$\frac{k_{pBrute}}{k_{pP600}}$	Ψ **Eq.(23)**
25	19	3,1	1,0	71	22,9	**4,8 ± 0,8**
100	12	2,3	1,7	26	11,5	**3,4 ± 0,9**
500	6,2	1,4	3,2	15	10,5	**3,2 ± 0,4**
1000	4,4	0,6	3,8	9,1	14,7	**2,9 ± 0,4**

Les ratios des aires entre une surface brute et une surface polie (P600) des échantillons LBM et EBM ont été calculés en fonction des constantes paraboliques ($k_{p,app}$) obtenues expérimentalement. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 21**. L'erreur relative sur la détermination du coefficient Ψ est liée aux estimations des k_p, elle est donc estimée à 16 %. Les résultats montrent que Ψ diminue avec le temps. Cet effet peut être attribué au fait qu'au début de l'oxydation, l'aire de surface réactive est maximale, mais celle-ci diminue avec l'épaississement de la couche d'oxyde qui comble progressivement les vallées et adoucit les pics. Finalement, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde devient plus grande que la rugosité de la surface, la section efficace pour la diffusion à travers la couche d'oxyde devient égale à l'aire de la surface plane projetée, la valeur de Ψ tend vers 1. Il faut noter que la valeur absolue de Ψ n'existe pas, elle dépend de l'échelle à laquelle on la caractérise. Il faut retenir ici qu'à une échelle micrométrique, typique des épaisseurs de couches d'oxyde obtenues, la surface brute de l'EBM peut entrainer des gains de masse 3 à 5 fois supérieurs aux gains de masse des surfaces polies, et que ceci n'est pas le cas pour les surfaces brutes des échantillons LBM.

Les résultats montrent que l'aire de la surface développée brute d'un échantillon LBM (Sa de 7 µm) n'est pas si sous-estimée que cela, avec un ratio d'une valeur proche de 1,2. Ceci explique la faible différence de cinétique d'oxydation entre un échantillon LBM brut et un échantillon LBM poli.

3.2.5.2. Détermination de la surface réelle par un modèle géométrique

Les ratios d'aires de surfaces déterminés à partir des valeurs de k_p expérimentales doivent être confortés par le calcul des aires développées déterminées à partir des mesures des

paramètres de rugosité. Dans cette partie, des modèles géométriques simples de surface en 3D sont utilisés pour estimer ces ratios d'aires. Les modèles utilisés sont construits à partir des paramètres de rugosité, et sont basés sur l'hypothèse que les surfaces présentent des pics et des vallées répartis périodiquement sur la surface.

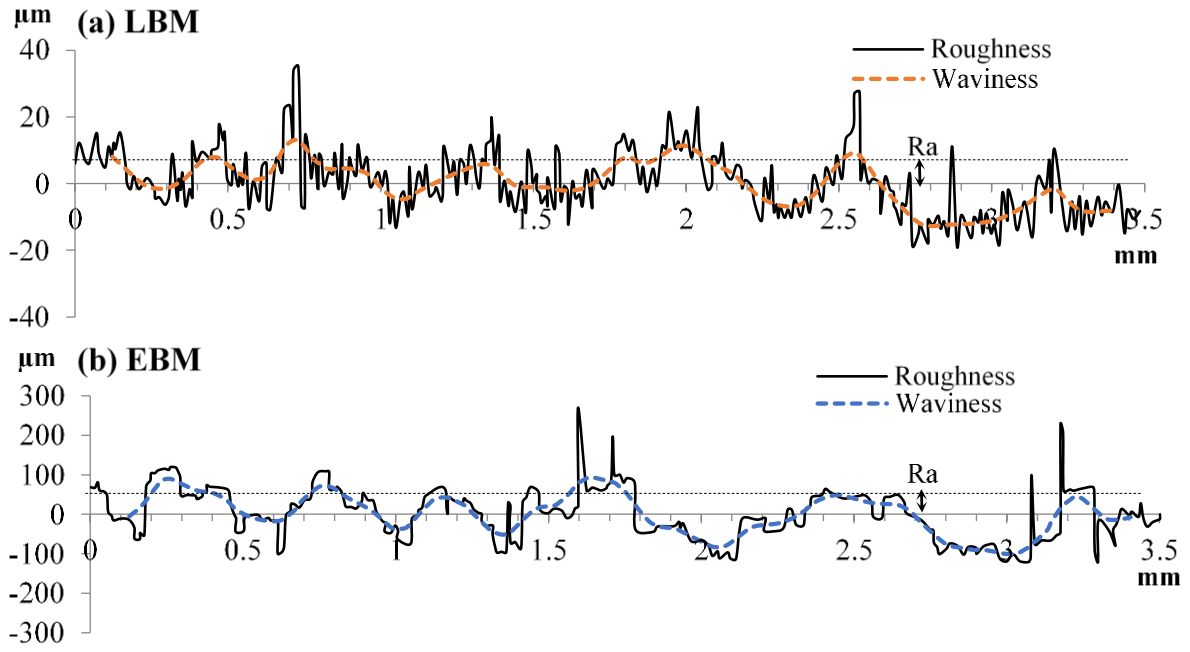


Figure 53. Profil de rugosité (R) et d'ondulation (W) des surfaces brutes (a) LBM et (b) EBM sur le plan (XZ), avec un profil pris suivant la direction parallèle au sens de fabrication.

La modélisation s'appuie sur les paramètres extraits des profils de rugosité (R) ou d'ondulation (W). Le profil d'ondulation a été obtenu en filtrant le profil de rugosité avec un filtre gaussien (filtre passe bas), il est utilisé pour s'affranchir des grandes aspérités de surface. Pour modéliser les surfaces en 3D, deux séries de paramètres ont été utilisées, les paramètres d'amplitude (Rc, Wc) et les paramètres spatiaux (RSm, WSm). Ces paramètres sont normalement plus adaptés à des profils de rugosité périodique tel que celui d'une surface de tournage. Les paramètres de hauteur moyenne, Rc et Wc, sont définis par la **Figure 54** et l'**équation (24)**, ils correspondent à la moyenne de toutes les hauteurs successives (Zt_i) de crête à vallée des éléments du profil.

$$\text{Rc, Wc} = \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m} Zt_i \qquad \textbf{(24)}$$

Les paramètres de largeur moyenne, RSm et WSm sont des paramètres spatiaux définis par l'**équation (25)**. Ils indiquent la largeur moyenne des éléments de profil, où (XS_i) est la largeur d'un motif du profil formé par un pic et une vallée successive.

$$\text{RSm, WSm} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{m}}\sum_{\boldsymbol{i=1}}^{\boldsymbol{m}} \boldsymbol{XS_i} \qquad \textbf{(25)}$$

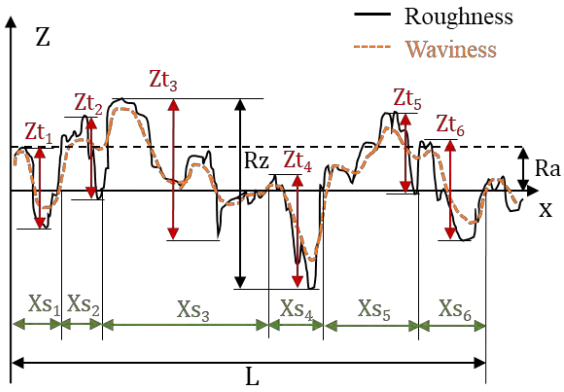


Figure 54. Profils de rugosité et d'ondulation, description des paramètres utilisés d'après la normes ISO 4287.

Tableau 22. Paramètres de rugosité et d'ondulation des surfaces brutes LBM et EBM, mesurés au microscope confocal et au microscope à variation de focus.

	Paramètres de rugosité (µm)	**LBM Surf. Brute**	**EBM Surf. Brute**
	Sa	7 ± 1	50 ± 2
R Profil de rugosité	**Rc**	17 ± 3	181 ± 32
	RSm (// dir. de fab.)	54 ± 7	234 ± 21
	RSm (⊥ dir. de fab.)	93 ± 18	174 ± 12
W Profil d' ondulation	**Wc**	17 ± 6	117 ± 38
	WSm (// dir. de fab.)	629 ± 94	719 ± 311
	WSm (⊥ dir. de fab.)	378 ± 35	526 ± 51

Les paramètres de rugosité et d'ondulation exposés dans le **Tableau 22**, ont été calculés à partir des profils similaires à ceux de la **Figure 53**. Grâce à ces paramètres mesurés suivant les deux directions du plan, la surface développée peut être représentée par un modèle sinusoïdal ou un modèle créneau, comme le montrent les schémas du **Tableau 23**. La surface du modèle sinusoïdal peut être exprimée par la fonction **(26)** et le ratio (Ψ) entre l'aire de la surface réelle sur celle de la surface projetée est donné par l'**équation (27)**. La double intégrale n'a pas de solution analytique et doit être calculée numériquement, par exemple avec le logiciel Matlab. Tandis que le ratio des aires du modèle créneau peut lui être déterminé à l'aide de l'**équation (28)** :

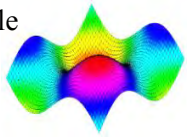
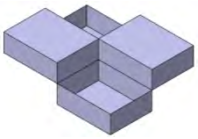
$$f(x;y) = \frac{A}{2}\left(\sin\left(\frac{2\pi}{B}.x\right) + \sin\left(\frac{2\pi}{C}.y\right)\right) ; 0 \leq x \leq B ; 0 \leq y \leq C \qquad \textbf{(26)}$$

$$\Psi \text{ surface sinusoïdale} = \frac{S_{Réelle}}{S_{Proj.}} = \frac{\int_0^B \int_0^C \sqrt{1+\left(\frac{\partial f(x;y)}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial f(x;y)}{\partial y}\right)^2}\, dx.dy}{B \times C} \quad \textbf{(27)}$$

$$\Psi \text{ surface créneau} = 1 + 2A\left(\frac{1}{B}+\frac{1}{C}\right) \quad \textbf{(28)}$$

où A est l'amplitude associée aux paramètres Rc ou Wc, B et C sont des paramètres de longueur d'onde associés aux paramètres spatiaux RSm ou WSm, mesurés suivant les deux directions ($\vec{x}$ et $\vec{y}$). Les résultats montrent que le ratio des aires est d'autant plus élevé que le rapport entre le paramètre de hauteur moyenne (Rc, Wc) et la largeur moyenne (RSm, WSm) est élevé, à l'image du profil de rugosité de l'échantillon EBM. Les ratios des aires ont été déterminés et sont présentés dans le **Tableau 23**. Les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées par la méthode des « k_p » du **Tableau 21**, avec des valeurs proches de 4,1 pour l'échantillon EBM et 1,2 pour l'échantillon LBM. La modélisation par une surface sinusoïdale donne des aires développées inférieures à celles déterminées par les autres modèles géométriques et par la méthode des k_p. Cela peut venir du fait que la surface réelle est moins lisse qu'une sinusoïde et contient des surfaces perpendiculaires à la surface de l'échantillon.

Tableau 23. Ratios des aires des surfaces brutes LBM et EBM, déterminés à partir des modèles numériques calculés avec les paramètres de rugosité et d'ondulation, et comparés au ratio de l'aire d'une sphère sur son plan projeté.

	Ψ: Ratio des aires développée/projetée				
	Sinusoïdale 		Créneau 		Sphère 
	Profil de Rugosité Rc, RSm	**Profil d'ondulation** Wc, WSm	**Profil de Rugosité** Rc, RSm	**Profil d'ondulation** Wc, WSm	$\Psi = \frac{\pi D^2 + D^2}{D^2}$
LBM	1,3	1,0	2,0	1,1	4,1
EBM	2,9	1,2	4,6	1,8	

De plus, comme le montre la **Figure 41(b)**, la surface brute de l'échantillon EBM présente des particules de poudre sphériques frittées sur l'ensemble de sa surface et les profils de rugosité ne prennent en compte qu'une partie de la surface de ces dernières (**Figure 55**). L'analyse par microscopie à variation de focus repose sur un moyen optique ne permettant pas d'observer les surfaces cachées dans les échantillons EBM. Cette erreur de mesure se répercute sur la forme des profils de rugosité et d'ondulation, et par conséquent sur l'estimation du ratio des aires de surface. Cependant, si des particules de poudre sont réparties sur une surface plane, le ratio des aires entre la surface de la poudre et celle de la surface projetée sera toujours égale à 4,1 quel que soit le diamètre des poudres (**Tableau 23**). Ce ratio est proche de celui déterminé par la

méthode des « k_p » et proche de celui déterminé par la méthode des « rugosités » d'une surface brute EBM.

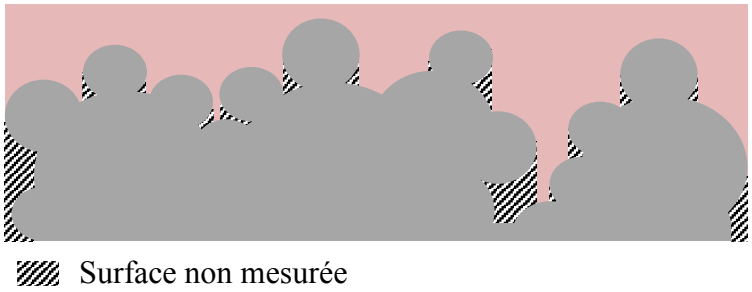


Figure 55. Schéma montrant la surface d'un échantillon EBM qui n'est pas mesurée lors de l'analyse au microscope à variation de focus.

Pour résumer, contrairement aux surfaces brutes des échantillons LBM et aux surfaces polies (P600), la rugosité des surfaces brutes des échantillons EBM a un effet très significatif sur l'évaluation de l'aire de la surface réelle et de ce fait sur les prises de masse et sur la détermination de la constante parabolique d'oxydation.

Si on ramène les prises de masse à l'aire de la surface développée, **Figure 56**, on montre que les échantillons bruts EBM ne sont pas très différents des échantillons LBM ou forgés en termes de constantes parabolique d'oxydation isotherme. Ce résultat est cohérent avec le fait que les épaisseurs de couche d'oxyde et les quantités d'oxyde intergranulaire des différents échantillons soient très proches.

Cependant, la microstructure et la composition chimique peuvent avoir un effet sur l'oxydation intergranulaire, et même si cette dernière ne se traduit pas par des gains de masse élevés, elle peut être très importante pour la durabilité du matériau du fait de ses conséquences sur la les propriétés mécaniques.

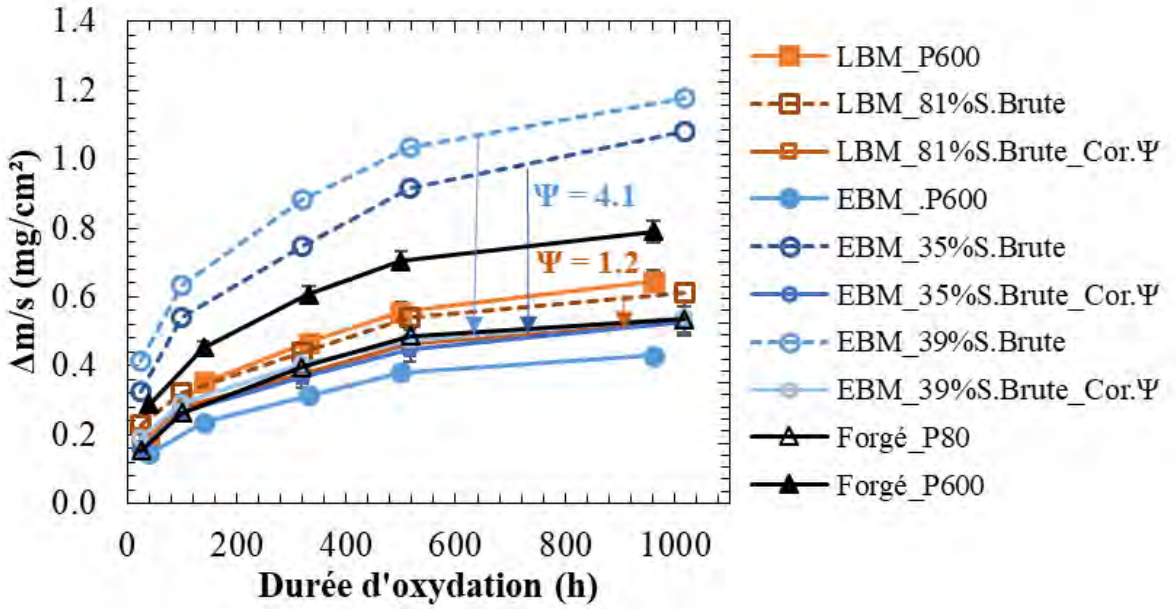


Figure 56. Cinétiques d'oxydation isotherme sous air statique de laboratoire à 850 °C d'alliages 718 produit par procédé LBM, EBM et forgé, avec prise en compte de la rugosité de la surface.

3.3. Effet de la microstructure et la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire

3.3.1. Cinétiques d'oxydation intergranulaire : $k_{p\mathrm{GBO}}$

D'après les résultats d'oxydation isotherme à 850 °C, (**Figure 50** et **Figure 57**), les trois alliages 718 fabriqués par procédé LBM, EBM et forgé, présentent quasiment les mêmes quantités d'oxyde intergranulaire. Sur le plan (XZ) des échantillons issus de la FA, la quantité d'oxydation intergranulaire et la profondeur de pénétration de l'oxyde dans les joints de grains sont similaires. Cependant, les alliages issus de la FA ont montré quelques oxydes aux joints de grains plus profonds, plus épais et d'une morphologie plus hétérogène que les oxydes intergranulaires présents dans l'alliage forgé. En effet, comme on peut le voir sur la **Figure 57**, l'échantillon forgé présente une oxydation intergranulaire plus fine et plus homogène que ces homologues issus de la FA. Les analyses EBSD de la **Figure 44** ainsi que les analyses chimiques visibles sur la **Figure 45** et la **Figure 47** montrent que ces oxydes aux joints de grains sont principalement de l'Al_2O_3 et du TiO_2.

La **Figure 58(a)** et la **Figure 58(c)** montrent les cinétiques d'oxydation intergranulaire en termes de profondeur de pénétration moyenne et maximale d'oxyde aux joints de grains dans le métal. Les profondeurs ont été prises depuis l'interface métal/oxyde et ont été mesurées perpendiculairement à la surface. La **Figure 58(b)** et la **Figure 58(d)** montrent que les cinétiques de développement d'oxyde aux joints de grains peuvent être interprétées soit comme des cinétiques linéaires après un régime transitoire d'oxydation rapide, soit comme des cinétiques paraboliques. Une cinétique linéaire signifierait que la croissance des oxydes aux joints de grains est contrôlée par la vitesse de réaction à la pointe de ces derniers. Tandis qu'une cinétique parabolique impliquerait un mécanisme d'oxydation contrôlé soit par la diffusion de l'oxygène vers la pointe de l'oxyde intergranulaire, soit par la diffusion de Al et Ti depuis le cœur du matériau vers la pointe de l'oxyde au joint de grain, ou les deux. À ce stade, il n'y a pas suffisamment de données dans la littérature pour clarifier ce point. Néanmoins, il est possible de supposer que le mécanisme d'oxydation intergranulaire est contrôlé par la diffusion, comme c'est souvent le cas pour l'oxydation interne [6], puis de vérifier que les grandeurs ainsi déterminées sont cohérentes avec des données de diffusion mesurées indépendamment. Avec l'hypothèse de cinétiques paraboliques, les constantes paraboliques d'oxydation intergranulaire k_{pGBO}[6] ($\mu m^2.h^{-1}$) peuvent être déterminées à partir de l'**équation (29)**, avec d_{GBO} (µm) la profondeur des joints de grains oxydés et t (h) la durée de l'essai. elles correspondent à la pente des droites représentées sur la **Figure 58(b)** et la **Figure 58(d).**

$$d_{GBO} = \sqrt{k_{p_{GBO}}.t} \qquad \textbf{(29)}$$

[6] *GBO fait référence à l'oxydation intergranulaire, en anglais « grain boundary oxidation »*

Les oxydes aux joints de grains sont des sites préférentiels d'initiation de fissures en fatigue. Par conséquent, les profondeurs maximales sont des paramètres clés à prendre en considération. Ainsi, les valeurs de $k_{pGBOmax}$ ont été calculées à partir des profondeurs maximales des joints de grains oxydés.

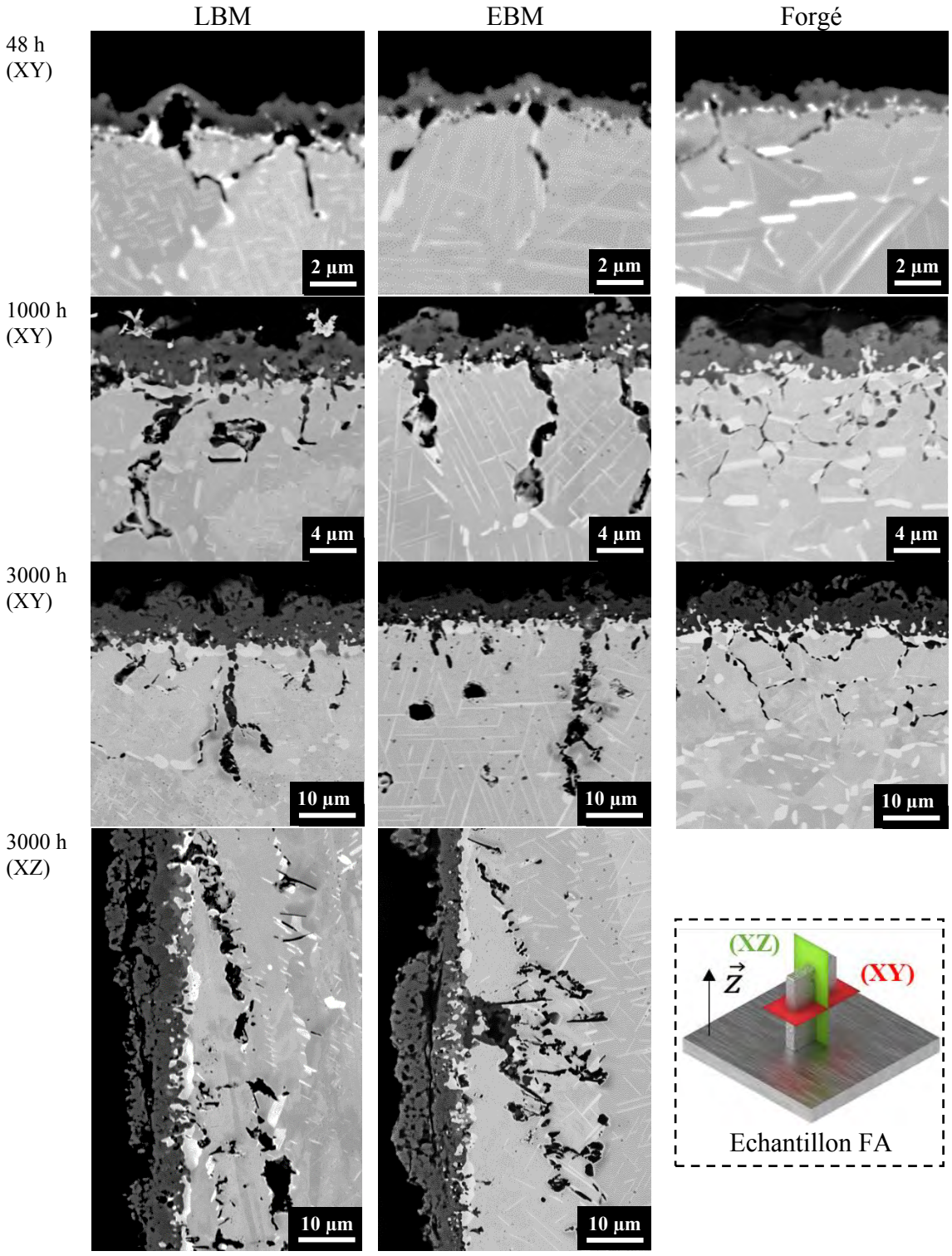


Figure 57. Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des vues en coupe des échantillons 718 LBM, EBM et forgé tous polis au papier SiC jusqu'au grade P600, oxydés à 850°C pendant 48 h, 1000 h et 3000 h sous air statique du laboratoire.

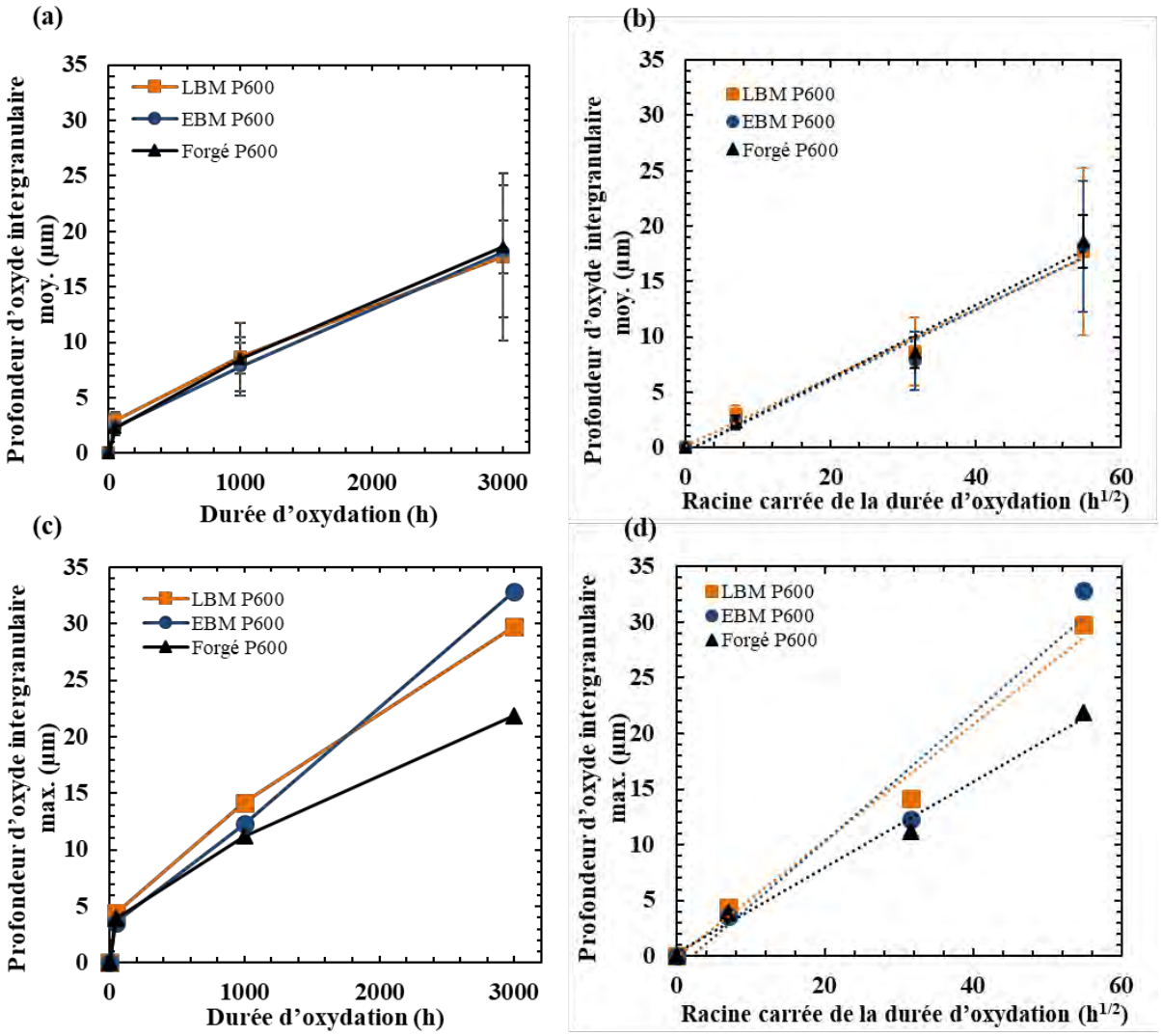


Figure 58. Cinétiques d'oxydation intergranulaire des alliages 718 (LBM, EBM, forgé), lors d'essais isothermes à 850°C, durant 48 h, 1000 h et 3000 h., Les graphiques (a) et (b) correspondent à la profondeur moyenne des oxydes intergranulaires. Les graphiques (c) et (d) correspondent aux profondeurs maximales d'oxydation intergranulaire.

Les résultats présentés dans le **Tableau 24**, montrent qu'en termes de profondeur de pénétration moyenne, les trois alliages (LBM, EBM et forgé) ont des cinétiques d'oxydation intergranulaire similaires, à l'image de leurs valeurs de k_p (variation de masse) et de k_p' (épaisseur d'oxyde). Après 3000 h à 850 °C, tous les alliages présentent une valeur de k_{pGBO} d'environ 1,0 × 10^{-1} µm².h^{-1} pour une profondeur moyenne de GBO proche de 18 µm. Cependant, la profondeur maximale d'oxydation intergranulaire des échantillons issus de la FA peut être deux fois plus profonde (34 µm de profondeur) que l'oxydation intergranulaire de l'échantillon forgé (19 µm de profondeur).

Ces valeurs de k_{pGBO} ont été comparées à celles calculées depuis les données des articles publiés et sont présentées sur le diagramme d'Arrhenius de la **Figure 59.** Les valeurs de k_{pGBO} de la littérature ont été calculées en mesurant les profondeurs des oxydes présents aux joints de grains, à partir des micrographies disponibles dans les articles publiés. Ces données ne sont donc pas très précises, mais elles donnent un ordre de grandeur des différentes profondeurs d'oxydation intergranulaire observées.

Comparés à l'alliage 718 produit par LBM de Jia et Gu [1], les échantillons bruts de fabrication 718 LBM et EBM étudiés dans nos travaux de thèse présentent une meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire. Cette différence peut s'expliquer par des différences importantes de densité. De plus, les valeurs de k_{pGBO} déterminées à partir des profondeurs moyennes d'oxydation intergranulaire sont du même ordre de grandeur que celles déterminées sur l'alliage 718 produit par EBM et étudié par Juillet *et al*. [159]. Elles sont également similaires à celle de l'alliage 718 produit par LBM et étudié par Calandri *et al*. [183]. De même, d'autres travaux sur l'alliage 718 à des températures plus élevées [3, 268, 269] ont permis de déterminer une énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire pour un alliage 718 oxydé entre 800 °C et 1050 °C. Cette énergie d'activation est d'environ 270 kJ.mol^{-1}. D'après la **Figure 59**, à des températures plus basses - dans le domaine étudié pour l'industrie nucléaire - les valeurs de k_{pGBO} sont des ordres de grandeur supérieurs à ce qui pourrait être attendu avec une extrapolation basée sur les plus hautes températures. Par conséquent, les mécanismes qui contrôlent la cinétique d'oxydation intergranulaire sont certainement différents à hautes (> 800 °C) et à basses températures (< 400 °C).

Tableau 24. Comparaison des constantes paraboliques d'oxydation k_p, k_p', k_{pGBO} et $k_{pGBOmax}$ des essais isothermes réalisés à 850 °C durant 48 h, 1000 h et 3000 h, tous les échantillons ont été polis au papier SiC (P600).

Conditions d'essai à 850 °C		Procédé	Gain de masse (mg/cm^2)	k_p ($mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) Equation (1) ($\times 10^{-7}$)	Epaisseur de la couche d'oxyde (µm)	k_p' ($\mu m^2.s^{-1}$) $k_p' = e^2.t^{-1}$ ($\times 10^{-6}$)	Profondeur moyenne GBO (µm)	k_{pGBO} ($\mu m^2.h^{-1}$) Equation (2) ($\times 10^{-2}$)	Profondeur max. GBO (µm)	$k_{pGBO\ max}$ ($\mu m^2.h^{-1}$) Equation (2) ($\times 10^{-2}$)
ATG ou four	Temps (h)									
ATG	48	LBM	0,16 ± 0,01	1,7 ± 0,27	1,0 ± 0,2	5,7 ± 0,97	3,0 ± 1,4	19 ± 3,2	4,4	40
ATG	48	EBM	0,12 ± 0,01	1,0 ± 0,16	0,7 ± 0,2	4,0 ± 0,68	2,4 ± 1,4	12 ± 2,0	2,8	27
ATG	48	Forgé	0,17 ± 0,01	1,8 ± 0,29	0,6 ± 0,1	3,4 ± 0,58	2,3 ± 1,2	11 ± 1,9	3,9	32
Four	1000	LBM	0,61 ± 0,02	1,0 ± 0,16	3,7 ± 0,1	1,0 ± 0,17	8,7 ± 6,2	7,6 ± 1,3	14,2	20
Four	1000	EBM	0,44 ± 0,02	0,4 ± 0,02	2,6 ± 0,2	0,72 ± 0,12	7,9 ± 5,2	6,2 ± 1,1	12,3	15
Four	1000	Forgé	0,45 ± 0,02	0,4 ± 0,02	3,4 ± 0,6	0,94 ± 0,16	8,6 ± 2,8	7,3 ± 1,2	11,2	13
Four	3000	LBM	1,03 ± 0,04	1,1 ± 0,18	7.7 ± 0,2	0,71 ± 0,12	17,7 ± 10,2	10 ± 1,7	33,9	29
Four	3000	EBM	0,79 ± 0,03	0,6 ± 0,11	6,9 ± 0,6	0,63 ± 0,11	18,2 ± 12,2	11 ± 1,9	35,4	34
Four	3000	Forgé	0,76 ± 0,03	0,6 ± 0,11	7,0 ± 0,7	0,65 ± 0,11	18,6 ± 4,0	11 ± 1,9	19,4	16

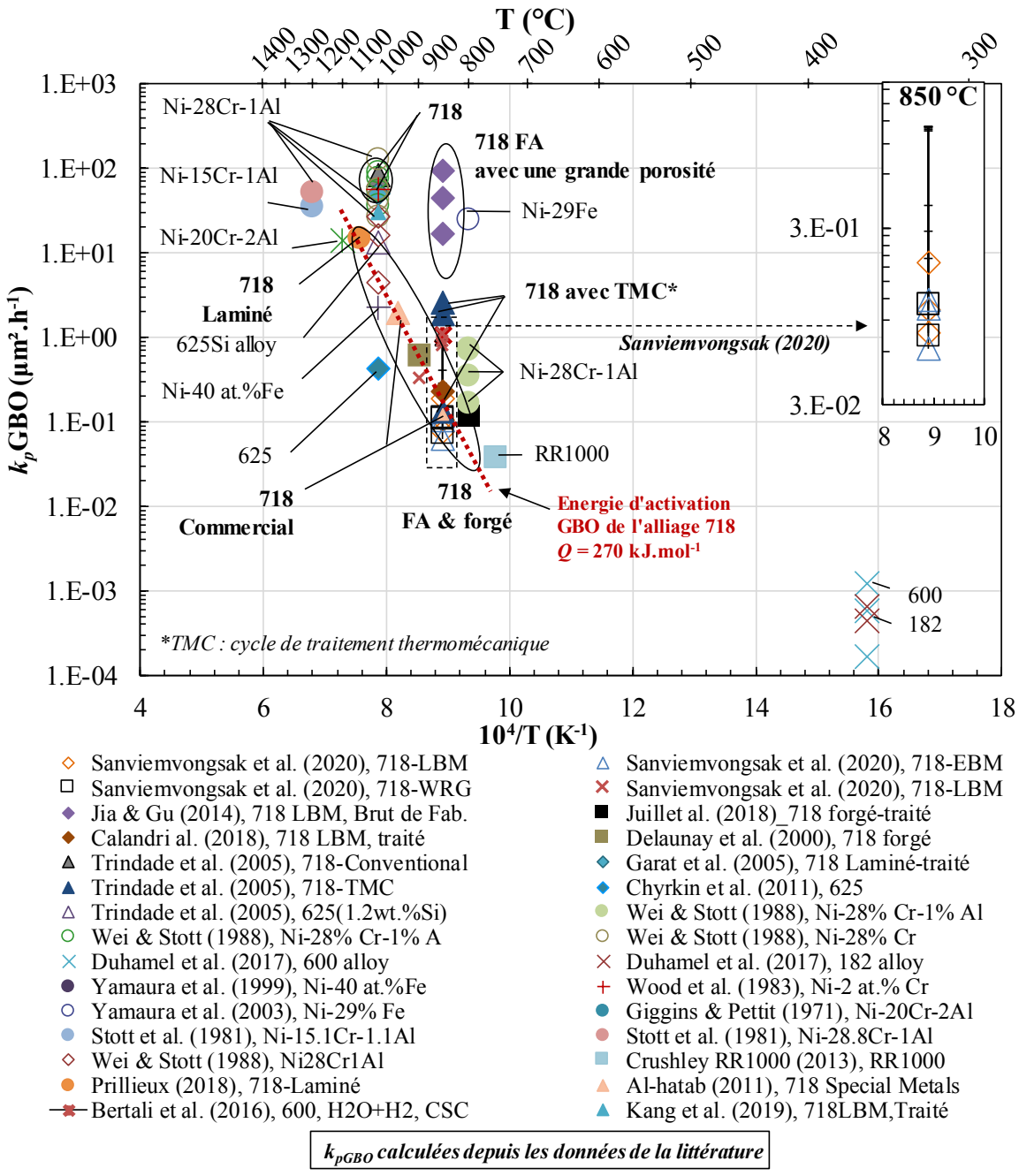


Figure 59. Diagramme d'Arrhenius : comparaison des k_{pGBO} des échantillons LBM, EBM et forgé avec celles calculées depuis les images publiées de la littérature [1, 3, 83, 146, 158, 159, 167, 183, 186, 191, 196, 261, 268-273]

3.3.2. Effet de la microstructure et de la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire

Des analyses quantitatives WDS et EBSD ont été menées pour évaluer l'effet de la microstructure et de la composition chimique sur l'oxydation intergranulaire. Les analyses ont été effectuées sous la couche d'oxyde, à l'échelle des joints de grains oxydés dans une fenêtre d'une dimension de 1500 × 130 µm². Cinq critères d'évaluation ont été abordés : la texture cristallographique, la taille des grains, les désorientations des grains de part et d'autre d'un joint de grain oxydé, la déformation des grains et la nature des joints de grains.

3.3.2.1. Effet de la texture cristallographique

Les analyses EBSD des alliages effectuées sous leur couche d'oxyde sont présentées sur la **Figure 60**. Les résultats montrent que les échantillons issus de la FA présentent sur leur plan (XY), une forte texture cristallographique dans la direction [100]. Cette direction est donc parallèle au sens de fabrication. Ce résultat a déjà été montré dans la littérature [137, 138], il est dû au gradient de température présent lors de la fusion couche par couche. De plus, une légère différence de texture peut être observée entre les échantillons de LBM et de EBM. L'échantillon LBM présente une orientation préférentielle <100> perpendiculaire à sa surface oxydée (XZ ou YZ), ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon EBM. Au contraire, l'échantillon forgé traité thermiquement ne présente pas de texture cristallographique.

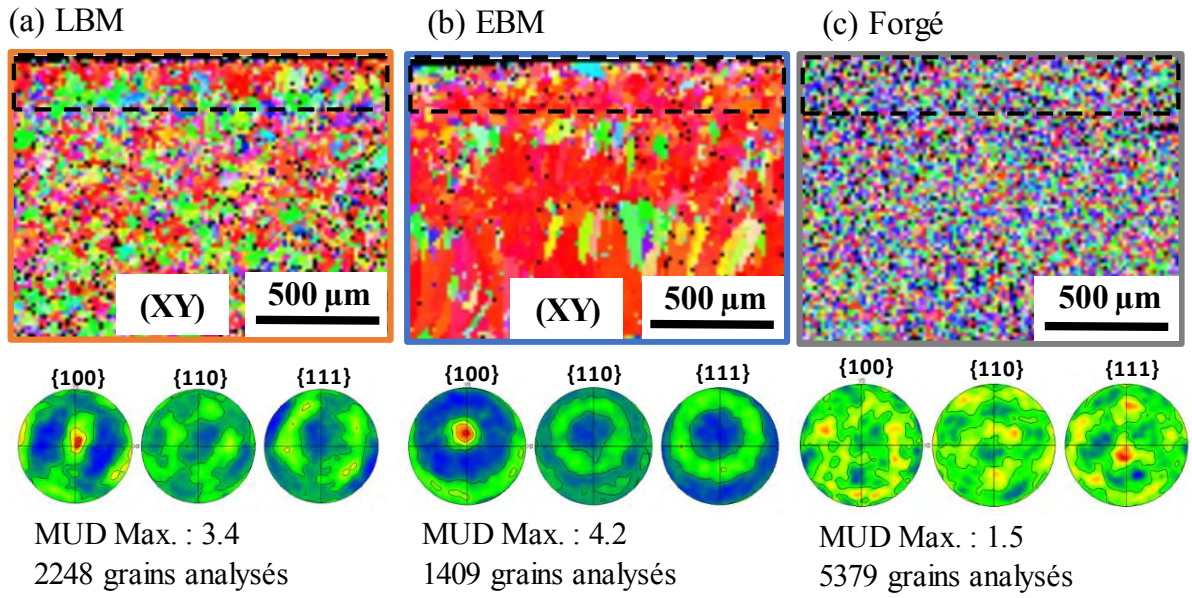


Figure 60. Micrographies EBSD et figures de pôle prises sur les coupes des échantillons 718 polis (P600) et oxydés sous air statique du laboratoire à 850 °C durant 3000 h (IPF selon Z, le sens de fabrication), vues en coupe sur le plan (XY), avec une zone d'analyse d'une dimension de 1500 × 130 µm² sous la couche d'oxyde.

L'effet de la texture cristallographique sur l'oxydation à 900 °C du superalliage Haynes 230 a été étudié par Wang *et al.* [274]. Ces auteurs ont montré que les surfaces parallèles aux plans {111} ont une meilleure résistance à l'oxydation en terme d'épaisseur de couche d'oxyde, que celles parallèles aux plans {110} ou {100}. Néanmoins, ce résultat n'a été remarqué qu'au début des essais d'oxydation, après 5 min à 900 °C, et n'a pas eu de conséquence significative pour des essais de plus longues durées et aucune conséquence sur l'oxydation intergranulaire. Sur nos échantillons, d'après la **Figure 50** et la **Figure 57**, les quantifications intergranulaires sur les plans (XY) et (XZ) montrent des quantités et des profondeurs d'oxyde aux joints de grains similaires. Pour ces raisons, l'effet de la texture cristallographique des échantillons ne devrait pas affecter de manière significative l'oxydation intergranulaire.

3.3.2.2. Effet de la taille des grains de l'alliage

Les échantillons issus de la FA non polis, peuvent présenter des particules de poudre non fusionnées sur l'ensemble de leurs surfaces et peuvent également présenter des petits grains équiaxes proches de la surface. Pour ces raisons, il peut y avoir une différence de microstructure entre les échantillons polis et les échantillons bruts. Cependant, les résultats (**Figure 51**) n'ont pas montré de différences significatives d'oxydation externe et intergranulaire entre une surface brute et une surface polie, pour des échantillons issus de la FA. La quantification établie sur les surfaces brutes reste approximative car il n'a pas toujours été évident de mesurer les profondeurs d'oxydation intergranulaire et d'évaluer précisément la surface analysée. Ainsi, cette partie discute les résultats obtenus sur les échantillons polis. Les échantillons issus de la FA ont montré une morphologie d'oxydation intergranulaire plus hétérogène et plus grossière que celle obtenue dans les échantillons forgés.

Les essais ont été réalisés à 850 °C, et selon Slama et Cizeron, la taille des grains constituant un alliage 718 laminé à chaud et traité, n'évolue pas pour des températures de traitement en dessous de 960 °C [275]. En effet, en dessous de cette température, la phase δ précipite dans les joints de grains et limite la croissance des grains. Par conséquent, à cette température d'essai, il y a peu de chance que les grains croissent.

La **Figure 61** et le **Tableau 25**, montre que sur le plan (XY) l'échantillon LBM poli et l'échantillon forgé-traité présentent une taille moyenne de grains similaire, proche de 10 µm. L'échantillon forgé présente toutefois la distribution de taille de grains la plus serrée, entre 5 et 20 µm. Au contraire, l'échantillon LBM peut présenter sous sa couche d'oxyde, des grains d'un diamètre inférieur à 5 µm mais également quelques grains d'une trentaine de micromètres de diamètre. L'échantillon EBM présente les plus gros grains avec une taille moyenne d'environ 17 µm sous la couche d'oxyde et une distribution plus dispersée entre 5 et 50 µm. La **Figure 57** et la **Figure 50** montrent que les échantillons LBM et EBM présentent une oxydation intergranulaire plus épaisse et une morphologie plus hétérogène que celle retrouvée dans l'échantillon forgé.

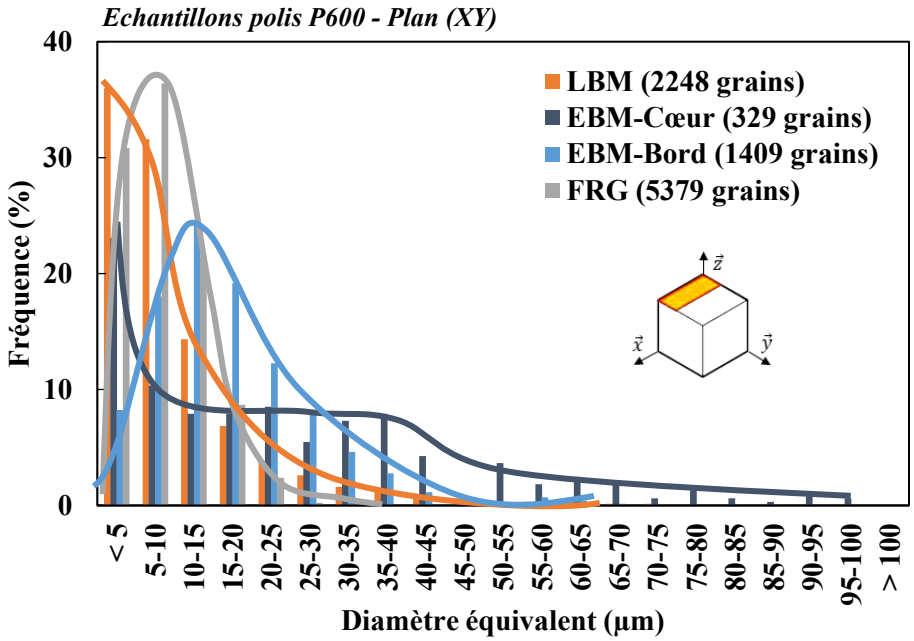


Figure 61. Distribution des tailles de grains sur les plans (XY) perpendiculaires à la direction de fabrication des échantillons LBM et EBM tous les deux polis jusqu'au grade P600 comparés à l'échantillon forgé.

Tableau 25. Tailles moyennes de grains des alliages LBM, EBM et forgé, tous les trois polis P600 et oxydés 3000 h à 850 °C, sur le plan (XY).

	LBM	EBM		Forgé
	Sous la couche d'oxyde	Au coeur	Sous la couche d'oxyde	Sous la couche d'oxyde
Nb Grains	2248	329	1409	5379
Moyenne	**10,3 µm**	28,8 µm	**17,3 µm**	**9,0 µm**
2σ	10,4 µm	26,8 µm	11,1 µm	5,3 µm

L'effet de la taille des grains sur l'épaisseur de l'oxyde au joint de grains a été étudié. Les analyses EBSD ont été effectuées sur 100 joints de grains oxydés trouvés dans chacun des échantillons issus de la FA, et sur 50 joints de grains oxydés trouvés dans l'échantillon forgé. Les résultats présentés sur la **Figure 62** montrent qu'il existe une très faible corrélation entre la taille des grains et l'épaisseur des joints de grains oxydés. Il semblerait que plus les grains sont gros de chaque côté du joint de grain oxydé, plus l'oxyde est épais au joint des grains. Ce résultat s'explique facilement par le fait que la quantité (le « réservoir ») d'éléments nécessaires pour la croissance de l'oxyde intergranulaire, c'est-à-dire l'aluminium ou le titane, est plus élevée dans les plus gros grains et peut induire une croissance latérale plus importante de l'oxyde au joint de grains. De plus, comme le montrent les analyses WDS dans le **Tableau 14**, les échantillons issus de la FA présentent une quantité de Ti et d'Al légèrement plus élevée (2,2 %at.) que dans l'alliage forgé (1,9 %at.).

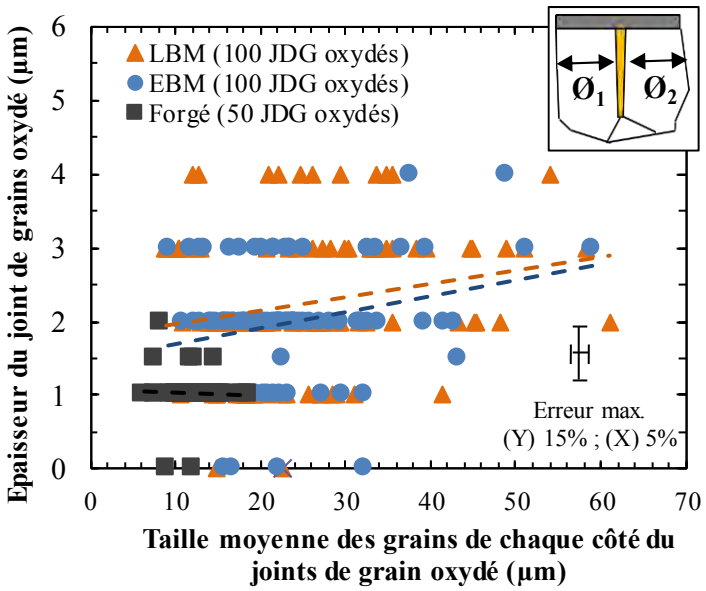


Figure 62. Graphique de corrélation présentant l'épaisseur des oxydes formés aux joints de grains en fonction de la taille des grains présents de chaque côté de ces derniers. Analyses effectuées sur les échantillons LBM, EBM et forgé, tous polis et oxydés à 850 °C sous air durant 3000 h.

D'autres analyses quantitatives par WDS présentées sur la **Figure 63** ont été réalisées pour déterminer le chemin de diffusion des éléments s'oxydant aux joints de grains. La **Figure 63(a)** et la **Figure 63(c)** montrent que tout l'aluminium et le titane contenus dans un grain sous la couche d'oxyde a été consommé pour former l'oxyde aux joints du grain. Ces éléments diffusent donc latéralement dans le grain pour contribuer à la croissance latérale de l'oxyde aux joints de grains. De plus, d'après la **Figure 63(b)** et **Figure 63(d)**, l'épuisement de l'aluminium dans le grain peut atteindre 35 µm de profondeur, ce qui est plus profond que la profondeur moyenne d'oxydation intergranulaire (≈ 20 µm). Ces résultats montrent que plus profond dans l'alliage, l'Al et le Ti diffusent dans le grain de l'alliage vers les joints de grains les plus proches, ils « remontent » dans les joints de grains du métal, puis ils réagissent avec l'oxygène qui doit probablement diffuser le long de l'interface entre la matrice et l'oxyde présent aux joints de grains. Ces résultats montrent également que la déplétion en chrome peut atteindre environ 60 µm de profondeur.

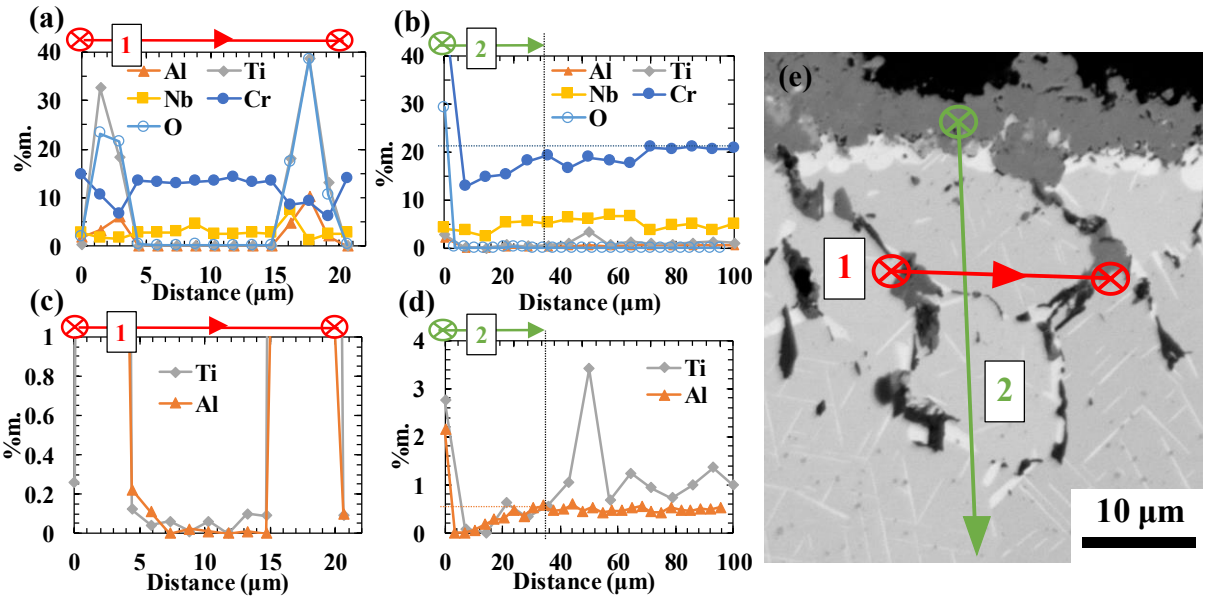


Figure 63. Profils d'éléments chimiques par analyses microsonde (EPMA-WDS) sur une section transversale dans le plan (XY) de l'échantillon 718 LBM oxydé sous air à 850 °C durant 3000 h. Les graphes (a) et (b) présentent les profils des éléments Al, Ti, Nb, Cr et O suivant respectivement les profils 1 et 2. Les graphes (c) et (d) isolent les profils des éléments Al et Ti.

3.3.2.3. Effet de la désorientation des grains de l'alliage et de la nature des joints de grains

L'effet de la désorientation des grains sur la quantité d'oxyde dans le joint de grains a été évalué et est présenté sur la **Figure 64(a)**. Les résultats montrent une corrélation très faible. Bien que la quantité d'oxyde dans les joints de grains des échantillons issus de la FA augmente avec la désorientation des grains, ce résultat n'est pas vrai pour l'échantillon forgé. Ce critère ne peut pas être utilisé pour justifier la différence de morphologie d'oxydation intergranulaire entre les échantillons issus de la FA et les échantillons forgés. Un autre facteur cristallographique pourrait expliquer la meilleure résistance (en termes d'épaisseurs d'oxyde aux joints de grains) de l'alliage forgé à l'oxydation intergranulaire. En effet, comme le montre la **Figure 64(b)**, une grande proportion (30%) des joints de grains de l'échantillon forgé identifiés par analyses EBSD sont des joints spéciaux. Ces derniers se différentient des joints de grains dits « généraux », en anglais « *random grain boundary* » et sont définis comme des joints de grains avec un nombre élevé de sites de coïncidence entre les réseaux des deux grains. Ces sites définissent un réseau de coïncidence, « *coïncidence site lattice* » (*CSL*) en anglais [276, 277]. Le degré de coïncidence est caractérisé par l'indice Σ, il est défini par le ratio entre le volume de maille du réseau de coïncidence sur le volume de la maille du cristal [276]. À titre d'exemple les joints de macles sont des joints spéciaux avec un degré de coïncidence Σ3. Dans l'échantillon forgé, environ 30 % des joints de grains détectées sont des joints spéciaux, contre 3 % et 9 %, respectivement dans les échantillons LBM et EBM. Parmi les joints spéciaux détectées dans l'alliage 718 forgé, 25 % sont des joints de macle Σ3. Krupp *et al.* ont montré dans un alliage 718 forgé que ces macles présentent une meilleure résistance à l'oxydation

intergranulaire que les joints de grains « généraux » [278]. Ce résultat a également été trouvé plus tard par Kobayashi *et al.* sur un acier austénitique SUS316L soumis à de la corrosion [279]. Krupp *et al.* ont proposé que ces résultats pouvaient être expliqués par le fait que la diffusion de l'oxygène était beaucoup plus lente dans les joints de grains spéciaux [278]. Mais cette explication n'est pas en accord avec le modèle de contrôle de la cinétique d'oxydation intergranulaire que nous proposons ci-dessous.

Cependant bien que 30% des joints de grains de l'alliage forgé soient des joints de grains spéciaux, nous avons montré sur la **Figure 50** et la **Figure 51** que ce résultat n'a pas d'effet significatif sur la quantité globale d'oxydation intergranulaire.

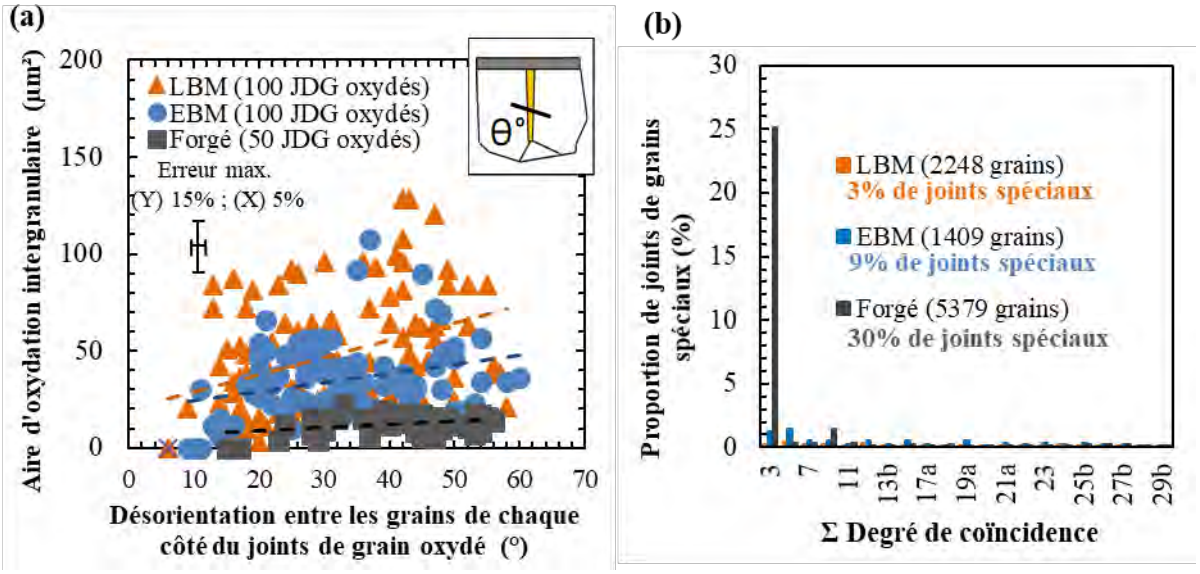


Figure 64. (a) Graphique de corrélation présentant l'aire des oxydes intergranulaires en fonction de la désorientation des grains présents de chaque côté de ce dernier et (b) Proportion de joints spéciaux dans les différents alliages. Analyses effectuées sur les échantillons 718 LBM, EBM et forgé, tous polis et oxydés à 850 °C sous air durant 3000 h.

3.3.2.4. Effet de la composition chimique à proximité des joints de grains

Les ségrégations chimiques aux joints de grains peuvent affecter les propriétés mécaniques de l'alliage. Des carbures ou d'autres phases peuvent aussi précipiter aux joints de grains. Sun *et al.* ont montré que le phosphore, introduit entre 8 à 130 ppm(mass.), améliore la résistance à l'oxydation intergranulaire [280]. Ces auteurs pensent qu'en ségrégant aux joints de grains, le phosphore pourrait limiter la diffusion des atomes d'O, Al et Ti [280]. D'autres éléments sont connus pour ségréger aux joints de grains, par exemple S, B, C ou N, et peuvent affecter la cohésion des joints de grains et la diffusion aux joints de grains. L'alliage 718 peut présenter ces éléments aux joints de grains ainsi que de la phase δ et des carbures. Le rôle du Nb ou de la phase δ dans le mécanisme d'oxydation intergranulaire de l'alliage 718 n'a pas été clarifié dans la littérature, à notre connaissance. De notre point de vue, puisque la progression

de l'oxydation intergranulaire nécessite la diffusion de Al et Ti aux joints de grains, on peut penser que celle-ci pourrait être ralentie par la présence de ces précipités. Il a été montré dans la littérature que l'ajout de 1 à 2 %m. de Nb dans un alliage Ni-25Cr-15Fe contribue à augmenter l'activité du Cr et la précipitation de carbures de niobium aux joints de grains [281]. Cependant, lors de l'oxydation de l'alliage 718, le niobium présent dans la phase δ diffuse en direction de l'interface métal/oxyde. Il a aussi été rapporté par Duhamel *et al.* que les carbures de chrome présents aux joints de grains d'un alliage 600, limiteraient le développement en profondeur d'oxyde intergranulaire mais pas sa quantité aux joints de grains [168]. Ces critères chimiques pourraient expliquer les différences d'oxydation intergranulaire entre les échantillons issus de la FA et l'alliage forgé, mais d'autres caractérisations à plus haute résolution et à l'échelle atomique seraient nécessaires afin de mesurer la composition chimique aux joints de grains et évaluer quantitativement son effet sur l'oxydation intergranulaire.

3.3.3. Effets de la contrainte et de la déformation sur l'oxydation intergranulaire

Des analyses EBSD ont été effectuées sur les matériaux oxydés afin de déterminer s'il existe une relation entre la déformation initiale des grains et la morphologie de l'oxydation intergranulaire. Les résultats sont présentés sur la **Figure 65**. L'analyse EBSD appelée en anglais « *Grain Reference Orientation Deviation* » (GROD) mesure la désorientation entre chaque pixel du grain et l'orientation cristallographique moyenne du grain. Une seconde analyse, appelée en anglais « *Grain Orientation Spread* » (GOS), donne l'écart type des désorientations au sein du grain. Les mesures prisent à la même échelle montrent qu'après 3000 h à 850 °C, les échantillons LBM et forgé présentent une déformation intragranulaire plus importante que dans l'échantillon EBM. Cette différence peut être due au préchauffage du lit de poudre lors de la fabrication par procédé EBM qui laisse le temps aux grains de cristalliser sans déformation et procure un traitement thermique in-situ qui limite les gradients thermiques. Au contraire, les cycles de fusion et de refroidissement rapides lors de la fabrication par procédé LBM entraînent nécessairement des déformations des grains.

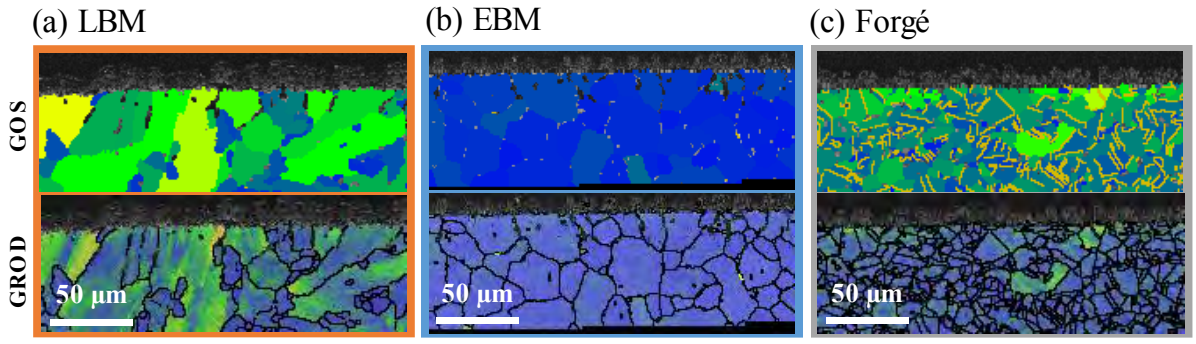


Figure 65. Analyses EBSD des déformations prises à la même échelle au sein des grains des alliages 718 (a) LBM, (b) EBM et (c) forgé, tous polis (P600) et oxydés sous air statique du laboratoire à 850 °C durant 3000 h.

Pour évaluer l'effet des contraintes mécaniques sur le développement de l'oxydation intergranulaire, des essais de flexion 3-points ont été réalisés sur un échantillon 718 LBM préalablement poli au papier SiC jusqu'au grade P600. Les essais ont été réalisés à 750 °C ($E_{718,\ 750\ °C}$ = 154 GPa ; $Re_{718,\ 750\ °C}$ = 850 MPa [Datasheet Special Metals IN718]) sous air statique de laboratoire durant 1000 h. Cette température a été choisie pour rester dans le domaine élastique de l'alliage 718, mais nous verrons qu'à cette température le fluage n'est pas négligeable. Les éprouvettes d'une dimension de 80 × 10 × 0,8 mm^3 (distance entre appuis de 67 mm) ont été soumises à un effort de 7 N, appliqué grâce à une masse de 730 g. La contrainte maximale calculée atteint 108 MPa (< $Re_{750°C}$ ≈ 800 MPa) et une flèche de 0,65 mm a été calculée avant essai. Le fluage n'a pas été pris en compte dans ces calculs. L'utilisation d'une masse pour appliquer la contrainte permet de maintenir une contrainte presque constante malgré la déformation de l'éprouvette qui peut être accentuée par le fluage. La flèche mesurée après 1000 h à 750 °C était d'environ 3 mm, c'est à dire bien supérieure aux 0,65 mm prévus, ce qui montre le fluage de l'éprouvette.

Les micrographies MEB présentées sur la **Figure 66**, montrent un effet des contraintes mécaniques sur le développement de l'oxydation intergranulaire. Les **Figure 66(a)** et **(c)** ont été prises sur l'échantillon dans la zone où la concentration de contrainte est la plus élevée, c'est-à-dire au milieu de l'éprouvette. Les résultats montrent sur cette partie de poutre une différence de morphologie de l'oxydation intergranulaire. La partie intrados en compression présente de l'oxydation intergranulaire plus fine que la partie extrados qui est en tension et qui présente des oxydes intergranulaires plus épais. D'après les **Figure 66(b)** et **(d)**, cet effet sur la morphologie de l'oxydation intergranulaire semble s'atténuer sur les parties de la poutre qui sont moins sollicitées.

La quantification de l'oxydation externe et intergranulaire de l'échantillon soumis à de la flexion à 750 °C est présentée sur la **Figure 67**. La zone A est la plus sollicitée en tension et compression. Elle a été comparée à une zone B dite « libre ». La quantification de chaque section a été réalisée sur 250 µm de long (soit 40 à 50 joints de grains analysés). Les résultats montrent globalement que les contraintes en tension et en compression n'ont pas un effet significatif sur l'épaisseur de la couche d'oxyde externe ainsi que sur la quantité d'oxyde intergranulaire. Toutefois comme le montrent les **Figure 67(c)** et **(d)**, appuyées par la **Figure 66(c)**, la partie de la poutre soumise à la plus forte traction présente une épaisseur moyenne d'oxyde intergranulaire ainsi qu'une quantité d'oxydation intergranulaire légèrement plus élevées que les autres parties. Ces résultats rejoignent ceux de la littérature. En effet, Bertali *et al.* ont montré sur un alliage 600 que la profondeur des oxydes aux joints de grains est plus élevée dans les zones où les contraintes résiduelles sont les plus élevée [167]. Duhamel *et al.* ont montré que l'hétérogénéité de déformation locale semble augmenter la vitesse d'oxydation intergranulaire [168].

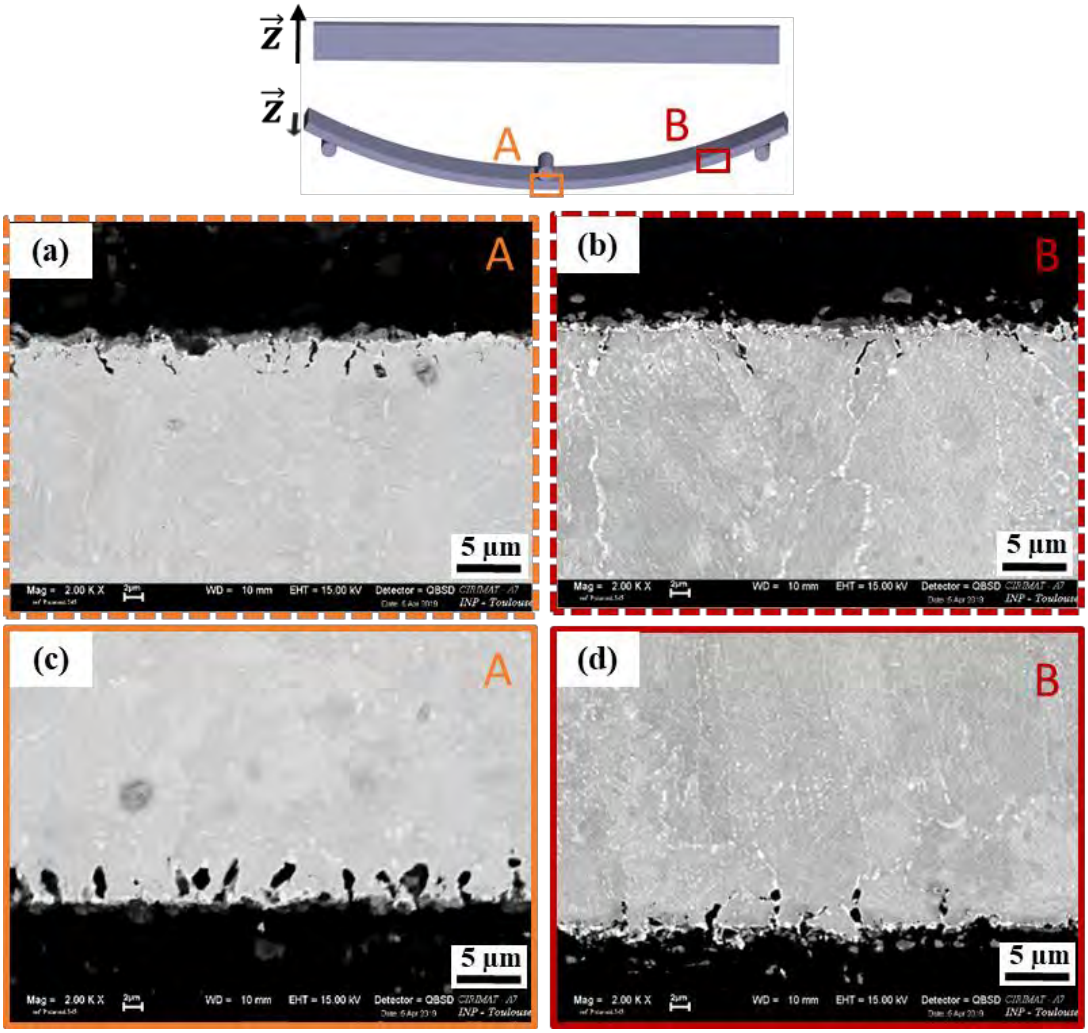


Figure 66. Micrographies MEB-BSE des vues en coupes sur le plan (XY) de l'échantillon 718 LBM poli (P600) soumis à de la flexion 3-points à 750 °C sous air statique de laboratoire durant 1000 h. (a) Partie en compression au centre de l'éprouvette ; (b) Partie en tension au centre de l'éprouvette ; (c) Partie libre intrados ; (d) Partie libre extrados.

Pour comprendre ce dernier résultat, il faut prendre en compte que cet essai est isotherme et que l'oxydation externe et intergranulaire modifient l'état de contrainte du système du fait de l'augmentation de volume associée à l'oxydation. En l'absence de contrainte externe appliquée, la couche d'oxyde externe est en compression suivant le plan parallèle à la surface, et le métal sous-jacent en traction suivant ce même plan. L'oxyde intergranulaire doit également être en compression, mais contrairement à l'oxydation externe, cela génère une compression du metal parallèlement à la surface. Sans analyse quantitative, ni mesure quantitative des déformations locales, il est donc difficile de savoir si le métal qui est sous la couche d'oxyde externe et à proximité d'un oxyde interganulaire est en traction ou en compresion. Par contre, on peut être certain que le métal sous le front d'oxydation intergranulaire est en traction parallèlement à la surface de la poutre.

Lorsque la poutre est mise en flexion, une contrainte de traction parallèle à la surface s'ajoute à l'état de contrainte dû à l'oxydation sur l'extrados, et une contrainte de compression s'ajoute à l'état de contrainte de l'intrados. Malgré les incertitudes expliquées dans le

paragraphe précédent, il s'en suit que la couche d'oxyde externe est plus en traction (ou moins en compression) sur l'extrados que sur l'intrados. Il en va de même pour l'interface metal/oxyde intergranulaire. De plus, les joints de grains sous l'oxyde interganulaire sont plus en traction coté extrados que intrados. On peut donc penser que l'essai de flexion pourrait, du coté extrados, augmenter la diffusion de l'oxygène à l'interface métal/oxyde intergranulaire, augmenter la diffusion de Al et Ti dans les joints de grains du métal sous l'oxyde intergranulaire. On peut également se demander si la contrainte de traction parallèle à la surface de l'extrados peut entrainer une fissuration de l'interface métal/oxyde intergranulaire. Une analyse quantitative serait alors nécessaire.

Nous avons vu que la contrainte appliquée par l'essai de flexion sur notre module était au maximum de 100 MPa, et nous savons que les contraintes de traction sous les couches de chromine sont de même ordre de grandeur ou plus élevées à haute température [282]. Par contre, l'oxyde intergranulaire peut entrainer des contraintes de compression bien plus importantes du fait d'une augmentation de volume très importante pour former Al_2O_3 ou TiO_2 à partir de O, Ti et Al apportés par diffusion. Si l'interface metal/oxyde intergranulaire est en compression parallèlement à la surface de l'éprouvette, il n'y a pas de raison que la partie oxydée du joint de grains « s'ouvre », mais le joint de grains du métal pourrait s'ouvrir sous l'oxyde interganulaire et favoriser ainsi l'oxydation intergranulaire.

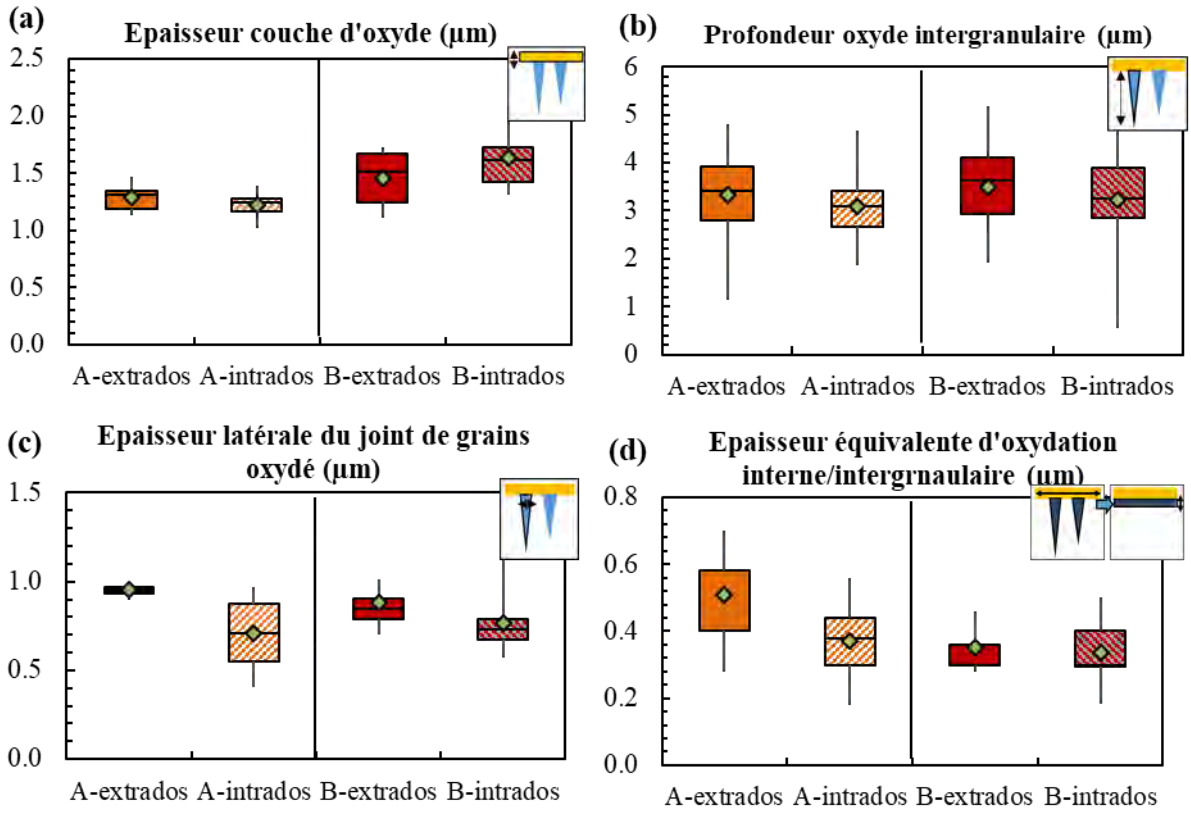


Figure 67. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM polis (P600) soumis en flexion à 750 °C sous air de laboratoire durant 1000 h.

3.3.3.1. Discussion du mécanisme d'oxydation intergranulaire et modélisation de sa cinétique

Les micrographies MEB présentées sur la **Figure 43** et la **Figure 57** ont montré de l'oxydation intergranulaire continue sur tous les alliages 718 oxydés à 850 °C, quel que soit le procédé de fabrication. D'après les analyses EDS (**Figure 45**) et microsonde (**Figure 47**), ces oxydes aux joints de grains sont riches en Al et Ti, et ont été identifiés par analyses EBSD (**Figure 44**) comme étant de l'Al_2O_3 et du TiO_2. Les calculs thermodynamiques présentés sur la **Figure 49** montrent qu'à 850 °C, les oxydes Al_2O_3 et TiO sont stables dans l'alliage 718. De plus, après 3000 h d'oxydation, d'après les analyses à la microsonde (Figure 47), et conformément aux calculs thermodynamiques de la Figure 49, le niobium sous la couche d'oxyde s'est oxydé. L'oxyde $TiNbO_4$ de type rutile a été identifié par EBSD et sa composition chimique vérifiée par analyse microsonde. Les analyses EDS qualitatives Tableau 19 et Figure 48 ont montré un enrichissement en Al (5,7 %at.) et Ti (1,4 %at.) dans la zone déplétée en Cr sous la couche d'oxyde avec une quantité plus importante que celle au cœur du matériau.

De plus, les profils microsonde présentés sur la **Figure 63** montrent que les grains de part et d'autre du joint de grains oxydé sont très appauvris en Al et en Ti. Ces grains ont été « vidés » de leur Al et Ti. Ce résultat prouve que Al et Ti ont diffusé latéralement dans le volume des grains vers les joints de grains oxydés. Les profils montrent également une déplétion en Al plus profonde que l'oxydation intergranulaire (≈ 18 µm). Cette déplétion en Al atteint environ 35 ± 5 µm de profondeur, ce qui montre que l'Al diffuse du cœur de l'alliage vers l'oxyde intergranulaire. Au cœur du matériau, les atomes d'aluminium diffusent vers le joint de grain le plus proche, puis diffusent vers la surface dans le joint de grains pour venir réagir avec l'oxygène à la pointe du joint de grains oxydé. Si l'aluminium n'était pas présent en quantité suffisante à la pointe de l'oxyde, alors l'oxyde au joint de grain ne serait pas continu. Ce résultat signifie que le flux d'aluminium vers la pointe de l'oxyde intergranulaire est au moins aussi important que le flux d'oxygène. Le flux d'aluminium vers la pointe du joint de grain oxydé dépend alors de sa diffusion dans le joint de grains non oxydé, mais aussi de sa diffusion dans le volume des grains de l'alliage.

Pour que l'oxyde intergranulaire puisse se développer, il est nécessaire que l'oxygène et l'aluminium atteignent tous les deux la pointe de l'oxyde intergranulaire. Lorsque l'oxygène atteint cette pointe, il réagit avec l'aluminium présent pour former un oxyde intergranulaire continu.

Cette proposition de mécanisme d'oxydation intergranulaire peut être confrontée aux données de diffusion trouvées dans la littérature et présentées dans

Tableau 26. Les valeurs des coefficients de diffusion intragranulaire et à l'interface métal/oxyde le long des joints de grains ont été déterminées à 850 °C à partir des données de la littérature. Les profondeurs de diffusion des différents éléments ont également été évaluées à 850 °C pour une durée de 3000 h. Ce tableau a été utilisé pour identifier quels sont les facteurs qui contrôlent la cinétique d'oxydation intergranulaire.

D'après la Figure 59, l'énergie d'activation de l'oxydation intergranulaire de l'alliage 718 a été évaluée à environ 270 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est proche de l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans les joints de grains du nickel Ni270, 274 kJ.mol^{-1} [283]. Elle est également proche de l'énergie d'activation de la diffusion de Ti dans un alliage NiTiAl (cfc, polycristallin) [284] ou de Al dans le Ni (cfc, polycristallin) [285]. De plus, d'après le **Tableau 26**, en comparant les profondeurs de diffusion calculées par $2\sqrt{Dt}$, il est évident que la diffusion de l'oxygène dans le réseau polycristallin du Ni et la diffusion de Ti ou Al aux joints de grains du Ni, sont beaucoup plus rapides que la diffusion de Ti ou Al dans les grains de l'alliage. Le calcul $z = 2\sqrt{Dt}$ appliqué avec le coefficient de diffusion de l'oxygène dans un polycristal donne une profondeur 100 fois plus grande que la valeur observée z = 23µm.

Tableau 26. Paramètres de diffusion (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) dans le nickel pur ou dans des alliages de nickel, données extraites de la littérature. Les coefficients de diffusion et les profondeurs de diffusion ont été déterminés suivant les conditions des essais d'oxydation réalisés au cours de la thèse, c'est-à-dire 850 °C pour une durée de 3000 h.

Eléments	Temperature (°C)	Facteur pre-exponentiel D_0 (cm².s^{-1})	Engergie d'activation Q_a (kJ.mol^{-1})	Coef. de diffusion 850 °C D (cm².s^{-1})	Profondeur de diffusion 850°C-3000h $2\sqrt{Dt}$ (µm)	Ref.
O dans Ni (Polycrystal)	**850-1400**	**4,90 × 10^{-2}**	**164**	**1,14 × 10^{-9}**	**2222**	**[286]**
O dans Ni (Polycrystal)	1000-1150	3,63 × 10^{4}	277	4,67 × 10^{-9}	4490	[287]
Cr dans Ni-20,4Cr (Polycrystal)	950-1360	2,10 × 10^{-1}	249	5,48 × 10^{-13}	49	[288]
Nb dans Ni (Polycrystal)	927-1227	1,04 × 10^{-2}	203	3,88 × 10^{-12}	129	[289]
Ti dans Ni-76%TiAl (Polycrystal)	900-1200	2,40	267	9,01 × 10^{-13}	62,4	[284]
Al dans Ni (Polycrystal gros grain)	**996-646**	**4,40 × 10^{-1}**	**245**	**1,74 × 10^{-12}**	**87**	**[285]**
Al dans Ni (JDG)	**200-287**	**7,10 × 10^{-2}**	**120**	**1,85 × 10^{-7}**	**28256**	**[290]**
Ni dans Ni (Polycrystal)	927-1227	1,27	281	1,07 × 10^{-13}	22	[289]
Ni dans Ni (JDG)	700-1250	5,40 × 10^{-2}	123	1,02 × 10^{-7}	20984	[291]

Si la cinétique d'oxydation d'un alliage binaire (AB) est contrôlée à la fois par la diffusion de l'oxygène vers le cœur du matériau et par la diffusion du métal B, dans notre cas l'aluminium, vers la surface, nous pouvons appliquer le modèle de Wagner sur l'oxydation interne en l'adaptant à l'oxydation intergranulaire. D'après Wagner [6] la cinétique d'oxydation interne peut être décrite par l'**équation (30)** ci-dessous :

$$k_p^{(IO)} = \frac{\pi}{D_B}\left(\frac{D_O N_O^{(s)}}{2\nu N_B^{(O)}}\right)^2 \quad \textbf{(30)}$$

$$k_p^{(IO)} = z^2 \times \frac{1}{t} \quad \textbf{(31)}$$

où $k_p^{(10)}$ est la constante de vitesse parabolique d'oxydation interne (cm².s^{-1}), D_B et D_O (cm².s^{-1}) respectivement les coefficients de diffusion de l'aluminium et de l'oxygène dans l'alliage, déterminés à partir des données de la littérature présentées dans le **Tableau 26**. Dans notre cas, N_B correspond à la concentration de l'aluminium dans l'alliage 718 (N_{Al} = 1 at.%). N_O correspond à la limite de solubilité de l'oxygène dans l'alliage appauvri en Al et Ti. Le paramètre z (cm) correspond à la profondeur de la zone affectée par l'oxydation interne et ν correspond au coefficient stœchiométrique de la réaction d'oxydation de Al (en ne considérant que la formation de l'alumine pour simplifier). La limite de solubilité de l'oxygène (N_O) dans l'alliage a été déterminée à l'aide du logiciel Thermocalc™ avec la base de données TCNi9. Les calculs thermodynamiques ont été effectués avec la composition chimique de l'alliage 718 mesurée par EDS sous la couche d'oxyde externe (52,7Ni, 19,8Fe, 9,5Cr, 5,7Nb, 3,7Mo, 0,1Co, 0,05Mn, en %m.) sans la teneur en Al et Ti qui ont été « consommés » par l'oxydation intergranulaire. La pression partielle d'oxygène à l'interface oxyde de chrome/métal à 850 °C est de $P(O_2)$ = 7,4 × 10^{-26} atm et la concentration d'oxygène (N_O) correspondante dans l'alliage à l'équilibre avec la couche d'oxyde est de 6,2 × 10^{-5} ppm.at.

La profondeur affectée z de l'oxydation « interne » a été estimée à partir des **équations (30)** et **(31)**. Différentes combinaisons de coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans le nickel ou alliages de nickel extraits de la littérature (

Tableau 26) ont été testées. Les résultats du **Tableau 27** montrent (cas 1 et 2), qu'en considérant que l'oxygène diffuse dans le volume ($D_{O,vol}$), et que l'aluminium diffuse soit dans le volume ($D_{Al,vol}$), soit au joint de grain ($D_{Al,JDG}$), que la valeur estimée de la profondeur d'oxydation « interne » (z) pour une oxydation de 3000 h à 850°C est beaucoup trop faible par rapport à nos observations. Au contraire, dans les cas 3 et 4, on considère que l'oxygène diffuse aux joints de grains à l'interface entre l'oxyde intergranulaire et la matrice ($D_{O,JDG}$) et que l'aluminium diffuse soit dans le volume du métal ($D_{Al,vol}$), soit dans les joints de grains non oxydés ($D_{Al,JDG}$), il est possible de trouver une valeur réaliste. Les résultats montrent pour le cas 3, une profondeur affectée de l'oxydation « interne » de 23 µm, une valeur proche des résultats expérimentaux sur la profondeur de l'oxydation intergranulaire.

Pour atteindre une profondeur d'oxydation intergranulaire de 25 µm, en admettant que la diffusion de Al dans les joints de grains non oxydés ($D_{Al,GB}$) contrôle la cinétique, la valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène à l'interface entre l'oxyde intergranulaire et la matrice ($D_{O,interface}$) doit être de 8 × 10^7 $D_{O,vol}$. En admettant que la cinétique est contrôlée par la diffusion de Al dans le volume des grains d'alliage ($D_{Al,Vol}$), la valeur de $D_{O,interface}$ atteint 2,2 × 10^5 $D_{O,vol}$. Cette dernière valeur est la plus cohérente avec le coefficient de diffusion de l'oxygène à l'interface entre l'oxyde interne et la matrice que l'on trouve dans la littérature. En effet, Stott & Wood ont estimé que la diffusion de l'oxygène aux interfaces incohérentes entre l'oxyde interne Al_2O_3 et la matrice de nickel est 1,2 × 10^4 fois plus rapide que celle de l'oxygène au cœur du matériau à 1100 °C, et 2 × 10^4 fois plus rapide à 1050 °C [197].

Par conséquent, nous proposons que la cinétique d'oxydation intergranulaire pourrait être contrôlée à la fois par l'apport d'oxygène à la pointe du joint de grain oxydée en diffusant à

l'interface entre l'oxyde intergranulaire/matrice et par l'apport d'aluminium. L'aluminium doit quant à lui diffuser dans le volume des grains de l'alliage avant de diffuser dans les joints des grains de l'alliage jusqu'à la pointe du joint de grains oxydé. Comme ces deux chemins de diffusion sont en série, l'étape la plus lente, c'est-à-dire la diffusion de l'aluminium dans le volume, contrôle la cinétique d'apport d'aluminium, et par conséquent la cinétique d'oxydation intergranulaire.

Tableau 27. Les cinétiques d'oxydation intergranulaire et profondeurs affectées calculées pour différents chemins de diffusion de O et Al, déterminées pour une oxydation de 3000 h à 850 °C en utilisant la théorie de Wagner sur l'oxydation interne et les valeurs de Thermocalc™ (TCNi9) $P_{O_2}^{850,718} = 7{,}4 \times 10^{-26}\ atm$ et $N_O^{850,TC,718} = 6{,}2 \times 10^{-5}\ at.ppm$.

Cas	**1**	**2**	**3**	**4**
Voies de diffusion pour O et Al:	**Al (Vol. Poly.) et O (Vol. Poly.)**	**Al (JDG) et O (Vol. Poly.)**	**Al (Vol. Poly.) et O (JDG)**	**Al (JDG) et O (JDG)**
$k_p^{(IO)}$ (cm².s^{-1})	$1{,}0 \times 10^{-23}$	$9{,}4 \times 10^{-29}$	$4{,}9 \times 10^{-13}$	$4{,}6 \times 10^{-18}$
z (µm)	$1{,}0 \times 10^{-4}$	$3{,}2 \times 10^{-7}$	**23**	$7{,}0 \times 10^{-2}$

De plus, l'épuisement du Cr et du Nb sous la couche d'oxyde, entraîne des flux ascendants de ces éléments qui ne sont pas compensés par la diffusion de Ni vers le cœur de l'alliage [266]. En conséquence, un flux de lacunes de la surface vers le cœur de l'alliage se produit, et entraîne la croissance des micropores déjà présents dans le matériau.

Pour résumer, le mécanisme d'oxydation intergranulaire de l'alliage 718 discuté tout au long de cette partie, peut-être décrit sur la **Figure 68**. Après 48 h à 850 °C, l'alliage 718, qu'il soit fabriqué par FA ou forgé, présente une couche externe de Cr_2O_3 et des oxydes intergranulaires, principalement TiO_2 et Al_2O_3. Au cours de la réaction d'oxydation, le chrome diffuse depuis le cœur du matériau vers la surface de l'alliage, à travers les grains et les joints de grains de l'alliage et réagit en surface avec l'oxygène pour former une couche externe de Cr_2O_3. Les joints de grains agissent comme des courts-circuits de diffusion, c'est pourquoi au début de la réaction, à la surface, la couche externe présente des surépaisseurs le long des joints de grains de l'alliage. Dans le matériau, à cette température d'essai et avec cette pression partielle d'oxygène, les teneurs en Al et en Ti sont suffisantes pour qu'ils puissent réagir avec l'oxygène et se retrouver oxydés dans l'alliage comme montré sur la **Figure 45** et la **Figure 49**. D'autre part, les concentrations et les coefficients de diffusion d'Al et de Ti ne sont pas assez élevés pour former une couche externe continue d'alumine ou de rutile à la surface de l'échantillon. Par conséquent, les oxydes d'Al et de Ti se forment à l'intérieur, dans l'alliage. De plus, la diffusion d'O n'est pas assez rapide dans les grains de l'alliage pour former des oxydes internes dissociés de l'oxyde externe. Mais la diffusion d'O le long des interfaces oxyde intergranulaire/métal et la diffusion d'Al et de Ti dans les joints de grains de l'alliage sont assez rapides pour développer de l'oxyde intergranulaire. Aucune oxydation intergranulaire n'a été observée dans les joints spéciaux (CSL). Le niobium présent dans les précipités γ'' et δ, diffuse vers l'interface oxyde/métal. Cette diffusion du Nb est due au gradient de potentiel chimique causé par l'appauvrissement du chrome, qui agit comme une force motrice sur la diffusion du

niobium [261]. L'augmentation de la concentration de Nb sous la couche d'oxyde induit une reprécipitation de la phase δ sous la couche d'oxyde.

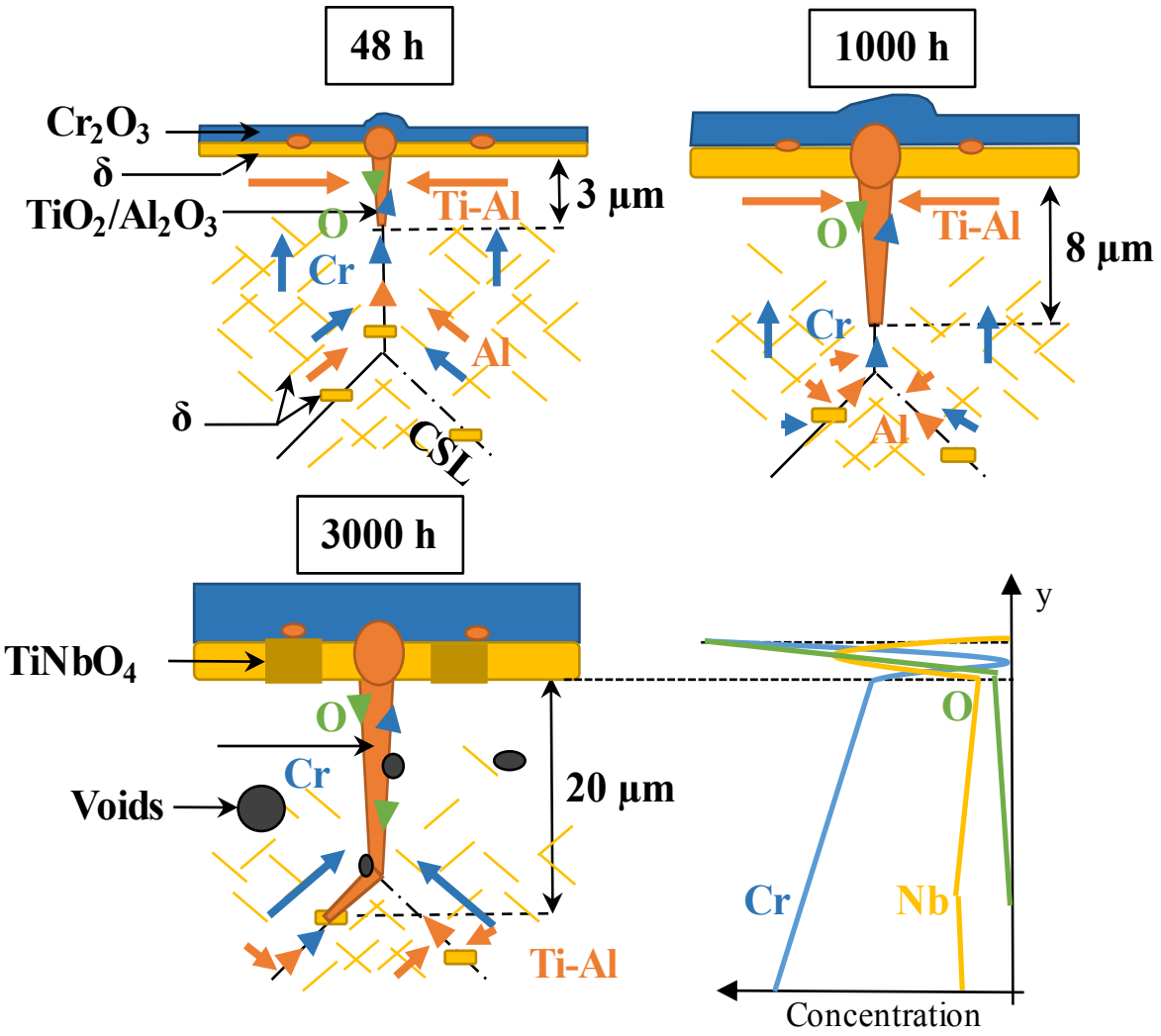


Figure 68. Schéma illustrant le mécanisme d'oxydation intergranulaire de l'alliage 718 oxydé à 850 °C pour différentes durées d'oxydation (48 h, 1000 h, 3000 h).

3.4. Synthèse

La résistance à l'oxydation isotherme sous air à 850 °C de l'alliage 718 produit par LBM et EBM dans leur état brut de fabrication a été comparée à la résistance à l'oxydation d'un alliage 718 forgé et traité thermiquement (AMS5662).

- Comparés à la littérature et à la référence forgée, les alliages 718 issus de la FA produits par la plateforme de Safran Additive Manufacturing, ont présenté une bonne résistance à l'oxydation isotherme.
- Des différences importantes de microstructure et de taille des grains ont été constatées entre les alliages suivant leur procédé de fabrication. Mais, en ce qui concerne les conséquences sur l'oxydation à haute température, la principale différence concerne la topographie de la surface des échantillons brut de fabrication. Avec notamment la présence des particules de poudre frittées sur toute la surface de l'échantillon EBM.
- Quels que soient les procédés de fabrication et quel que soit l'état de surface, les alliages ont présenté des quantités d'oxydation externe et intergranulaire très proches. Cependant, l'échantillon forgé présente une oxydation intergranulaire plus fine.
- La nature des oxydes formés et les mécanismes d'oxydation sont identiques pour les différents alliages 718.
- La différence de cinétique de gain de masse entre les échantillons brut EBM et les échantillons polis est en grande partie due à sa rugosité. Il existe une proportionnalité entre le ratio Ψ des aires des surfaces développées et projetée, et les cinétiques d'oxydation. Mais il faut noter que Ψ diminue avec le temps lorsque la couche d'oxyde devient épaisse par rapport à la rugosité.
- Les oxydes aux joints de grains (TiO_2 et Al_2O_3) des échantillons issus de la FA ont montré plus de dispersion de morphologies, avec des occurrences parfois plus profondes et plus épaisses que celles trouvées dans l'échantillon forgé.
- La combinaison des analyses EBSD et microsonde quantitatives a montré que les échantillons issus de la FA, qui présentent des tailles de grains plus importantes, présentent également des oxydes intergranulaires plus épais. Cette observation peut en partie s'expliquer par l'épuisement complet de l'Al et du Ti dans les grains. Cependant, cette corrélation est statistiquement faible.
- L'effet de la texture cristallographique et de la désorientation des grains de part et d'autre des joints de grains, sur la quantité d'oxydation intergranulaire n'est pas significatif.
- L'une des grandes différences entre les échantillons issus de la FA et les échantillons forgés réside dans la nature de leurs joints de grains. Dans l'échantillon forgé, 30 % des joints de grains analysés sont des joints spéciaux, contre 3 % et 9 % dans les échantillons LBM et EBM. Ces joints sont connus pour avoir une meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire, c'est un résultat que nous avons confirmé mais ce résultat n'affecte pas la quantité globale d'oxyde aux joints de grains de l'alliage.
- Les analyses par microsonde ont montré l'appauvrissement de la teneur en Al et Ti dans les grains sur une profondeur beaucoup plus importante que la profondeur d'oxydation

intergranulaire. L'enrichissement global du matériau en Al et Ti sous la surface a aussi été démontré.

- L'analyse complète des observations d'oxydation intergranulaire, et la confrontation quantitative de la cinétique avec les données de diffusion ont permis de rejeter certaines idées et de proposer un mécanisme. Il a été démontré que la cinétique est compatible avec le modèle de Wagner de l'oxydation interne, avec une progression du front d'oxydation contrôlée à la fois par la diffusion de l'oxygène à l'interface entre l'oxyde intergranulaire et le métal, et la diffusion de l'aluminium dans le volume du métal. Pour vérifier cette théorie, il faudrait tester des alliages avec différentes teneurs en Al et Ti, à des températures différentes.
- Une analyse plus approfondie de la composition chimique des joints des grains à une échelle plus fine devrait être effectuée afin de déterminer quels éléments pourraient affecter la résistance à l'oxydation intergranulaire et si la FA entraîne une modification de la chimie intergranulaire.

Chapitre 4

4. Oxydation cyclique sous air à 850 °C et 900 °C de l'alliage 718 issu de la fabrication additive 129

4.1. Comparaison des états de référence : Effet du traitement thermique 130

4.2. Cinétiques d'oxydation cyclique 133
4.2.1. Cinétiques d'oxydation cyclique à 850 °C 133
4.2.1.1. Modélisation des cinétiques d'oxydation cyclique à 850 °C 136
4.2.2. Cinétiques d'oxydation cyclique à 900 °C 139
4.2.2.1. Modélisation de la cinétique d'oxydation cyclique à 900 °C 140
4.2.2.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde 142

4.3. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons soumis aux essais d'oxydation cyclique 145
4.3.1. Quantification de l'oxydation cyclique à 850 °C 145
4.3.2. Quantification de l'oxydation cyclique à 900 °C 147
4.3.3. Comparaison des cinétiques d'oxydation intergranulaire obtenues lors des essais cycliques à 850 °C et 900 °C 148

4.4. Comparaison des essais d'oxydation cyclique et isotherme à 850 °C 150
4.4.1. Comparaison des cinétiques de variation de masse 150
4.4.2. Comparaison des quantifications de l'oxydation externe et intergranulaire 151

4.5. Discussion sur l'adhérence de la couche d'oxyde 154
4.5.1. Effet du traitement thermique 154
4.5.2. Effet de l'état de surface 155
4.5.3. Effet de la ségrégation d'éléments à l'interface métal/oxyde 156
4.5.4. Calcul du soufre libre dans les alliages 158

4.6. Synthèse 164

4. Oxydation cyclique sous air à 850 °C et 900 °C de l'alliage 718 issu de la fabrication additive

Les composants des turbines sont soumis à un très grand nombre de cycles thermiques à des températures de plus en plus élevées et donc à un environnement plus agressif. Dans ces conditions, la couche d'oxyde est soumise à d'avantage de contraintes mécaniques d'origine thermique pouvant provoquer l'écaillage de cette dernière. À la différence des essais d'oxydation isotherme, les essais d'oxydation cyclique se rapprochent des conditions réelles d'utilisation et permettent entre autre d'évaluer l'adhérence de la couche d'oxyde.

Les essais d'oxydation cyclique ont été effectués sur les mêmes échantillons que ceux étudiés au chapitre 3, à savoir les échantillons 718 LBM, EBM et forgé (AMS 5662). Dans ce chapitre, l'effet du traitement thermique d'homogénéisation (traitement de remise en solution et double revenu), ainsi que l'effet du recyclage de la poudre sur la résistance à l'oxydation cyclique des échantillons issus de la FA sont également discutés. Toutefois, il est important de souligner que les poudres recyclées 2 fois (R2)[7] et recyclées 27 fois (R27), utilisées pour fabriquer des échantillons LBM, proviennent du même fournisseur, mais ne proviennent pas du même lot. Les alliages 718 ont été testés à 850 °C pour les comparer aux résultats obtenus lors des essais isothermes. Les essais à 900 °C ont été réalisés pour les comparer aux résultats obtenus sur les autres superalliages de Safran Helicopter Engines. Ce chapitre discute des cinétiques de variation de masse et d'oxydation intergranulaire ainsi que des mécanismes d'écaillage de l'alliage 718 soumis aux essais d'oxydation cyclique.

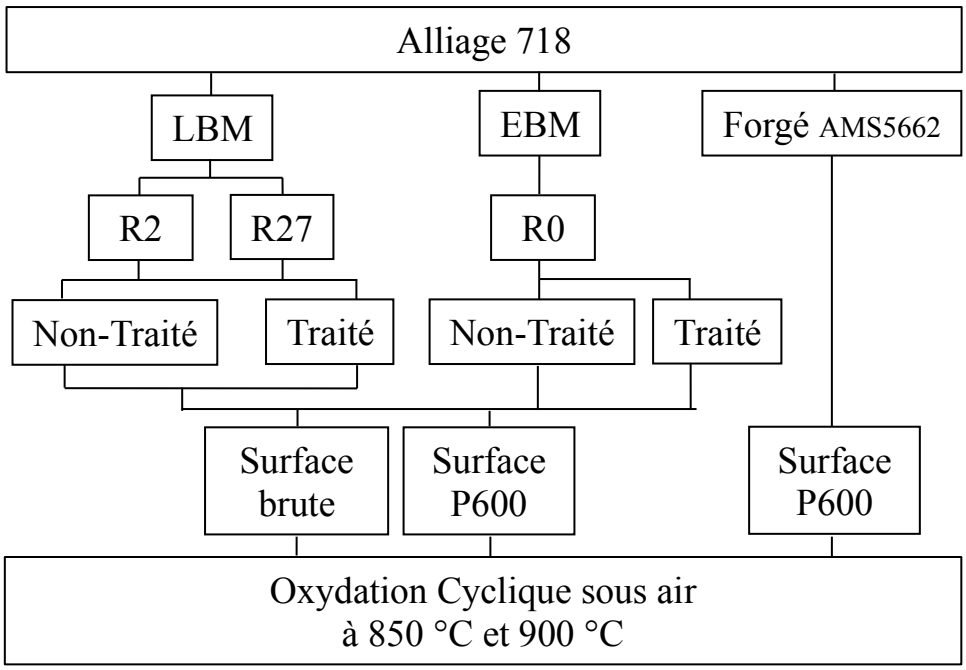


Figure 69. Campagne d'essai d'oxydation cyclique sous air à 850 °C et 900 °C de l'alliage 718 (11 systèmes × 2 températures).

[7] R2, R27 et R0 correspondent au nombre de recyclage de poudre.

4.1. Comparaison des états de référence : Effet du traitement thermique

Les microstructures des échantillons LBM et EBM, tous les deux traités thermiquement (Ho+2R), ont été analysées au microscope optique après une attaque chimique au Kalling n°2 (**Figure 70**) et au MEB par des analyses EBSD (**Figure 71** et **Figure 72**). Les analyses EBSD ont été réalisées sur environ 100 à 200 µm de profondeur sur les échantillons LBM avec surface brute et sur environ 300 à 400 µm de profondeur sur les échantillon EBM avec surface brute.

Comparée aux microstructures brutes de fabrication analysées dans le chapitre 3, la microstructure de l'échantillon LBM traité, **Figure 70(a),** est plus homogène et présente des grains équiaxes sur tous ses plans. Elle ne présente plus de grain colonnaire, ni de trace de passage de faisceau, ni de trace de bain de fusion. Le traitement thermique a permis d'éliminer les zones de microségrégation des éléments comme le Nb ou le Ti et de durcir l'alliage par la précipitation des phases γ' et γ'' sans précipiter la phase δ, comme observé dans la littérature [27]. Les analyses EBSD de l'échantillon 718 LBM (non poli et traité) présentées sur la **Figure 72(a)(b)(c)** montrent la présence de grains équiaxes proches de la surface quel que soit le plan de fabrication. Toutefois, la **Figure 71** montre une différence de distribution de tailles de grains en fonction du plan de fabrication. Sur le plan (XY), perpendiculaire au sens de fabrication, l'alliage 718 LBM traité présente, à proximité de la surface, de plus petits grains que sur le plan (XZ), parallèle à la direction de fabrication. En effet, 80% des grains ont un diamètre inférieur à 15 µm sur le plan (XY), contre seulement 50% sur le plan (XZ). Dans l'ensemble aucun effet de texture cristallographique n'a été identifié sur l'alliage 718 LBM traité.

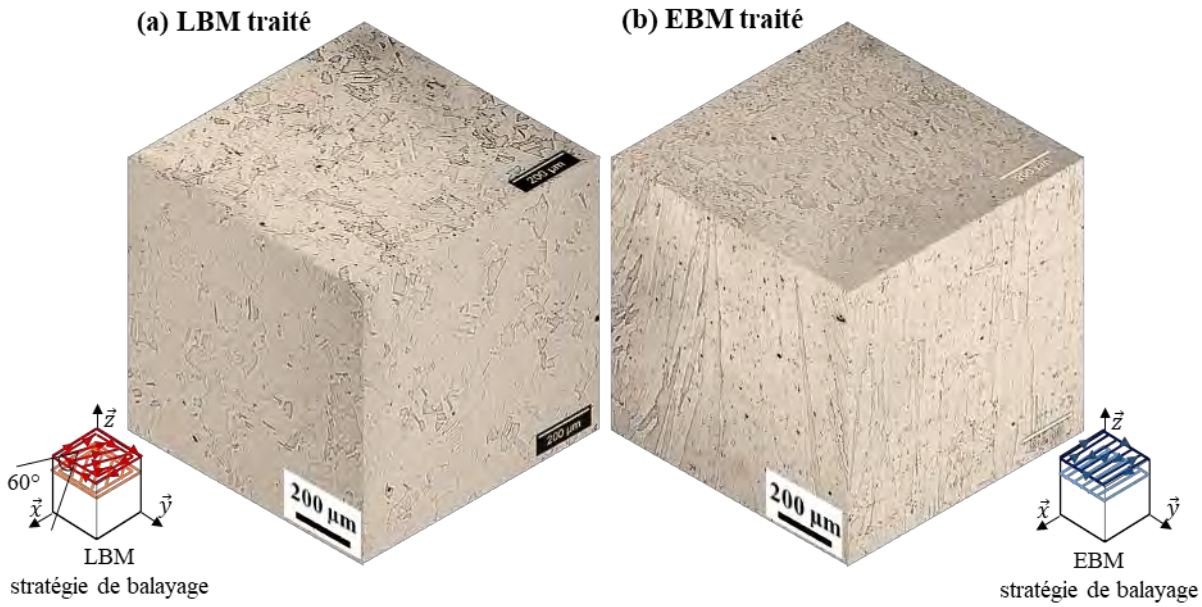


Figure 70. Micrographies optiques des microstructures initiales des échantillons 718 (a) LBM et (b) EBM après avoir subi un traitement thermique d'homogénéisation et de vieillissement (Ho+2R), attaqués au Kalling n°2.

Au contraire, la microstructure de l'échantillon EBM traité, **Figure 70(b)** et **Figure 72(d)(e)(f)**, présente toujours des grains colonnaires au cœur du matériau sur les plans parallèles à la direction de fabrication (XZ et YZ), et des grains équiaxes sur le plan perpendiculaire à la

direction de fabrication (XY). Les analyses EBSD de l'échantillon 718 EBM (non poli et traité) présentées sur la **Figure 71** montrent des grains équiaxes sur le plan (XY) dont 75% des grains ont un diamètre inférieur à 15 µm. De plus, à environ 350 µm de profondeur, les grains sont légèrement plus gros, avec des diamètres compris entre 25 et 50 µm. Par contre, sur le plan (XZ), on observe des petits grains équiaxes proches de la surface, jusqu'environ 350 µm de profondeur avec des tailles variant entre 10 et 50 µm de diamètre. On note également sur ce plan la présence de grains colonnaires au cœur de l'alliage pouvant atteindre plus 500 µm de long comme observé dans l'alliage brut de fabrication.

Bien que l'échantillon EBM ait été traité, les analyses EBSD montrent encore la présence d'une texture cristallographique au cœur de l'alliage EBM, avec une orientation préférentielle suivant <100> et la direction de fabrication. Le traitement thermique d'homogénéisation affecte très peu la microstructure de l'échantillon EBM, un résultat cohérent avec la littérature [156, 184]. Les analyses EBSD de la déformation des grains, présentées dans le chapitre 3, ont montré des grains déformés dans l'alliage LBM et pas dans l'alliage EBM. Ainsi, l'énergie stockée dans l'état brut de solidification a permis une recristallisation de la microstructure de l'échantillon LBM durant le traitement thermique d'homogénéisation. À l'inverse, la microstructure EBM qui présentait peu de défauts cristallins à l'état brut de solidification, a peu évolué après avoir subi le traitement thermique d'homogénéisation. Ce résultat peut être appuyé par la présence de la phase δ aux joints de grains à l'état brut de fabrication, qui empêche les grains de croître [60].

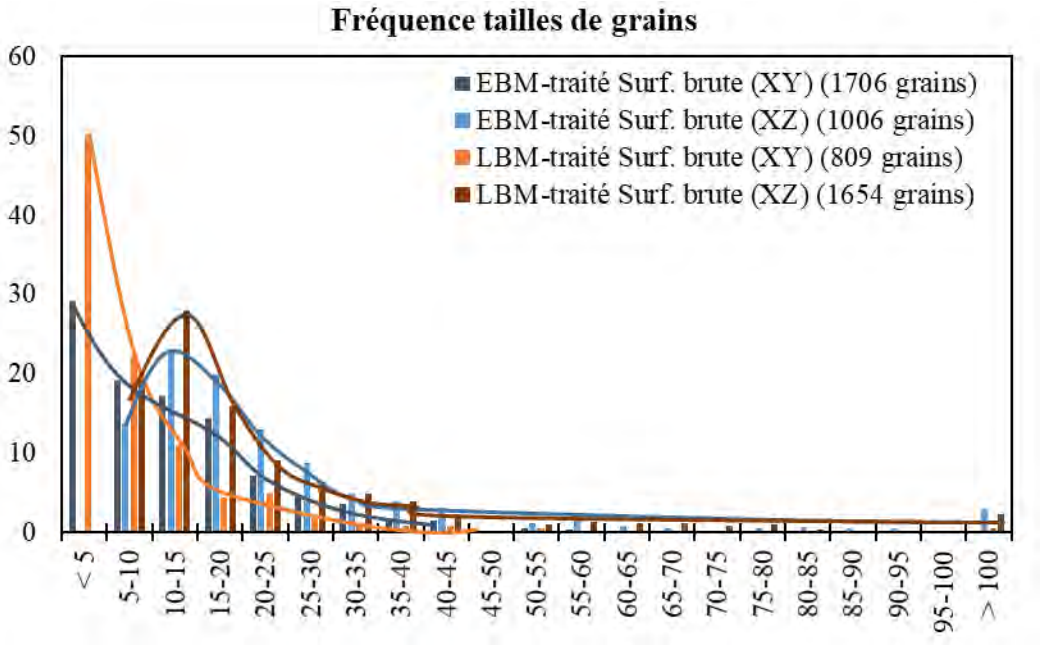


Figure 71. Distribution des tailles de grains des échantillons EBM et LBM traités, non polis, mesures effectuées sur l'extrême surface des échantillons et sur les plans (XY) et (XZ).

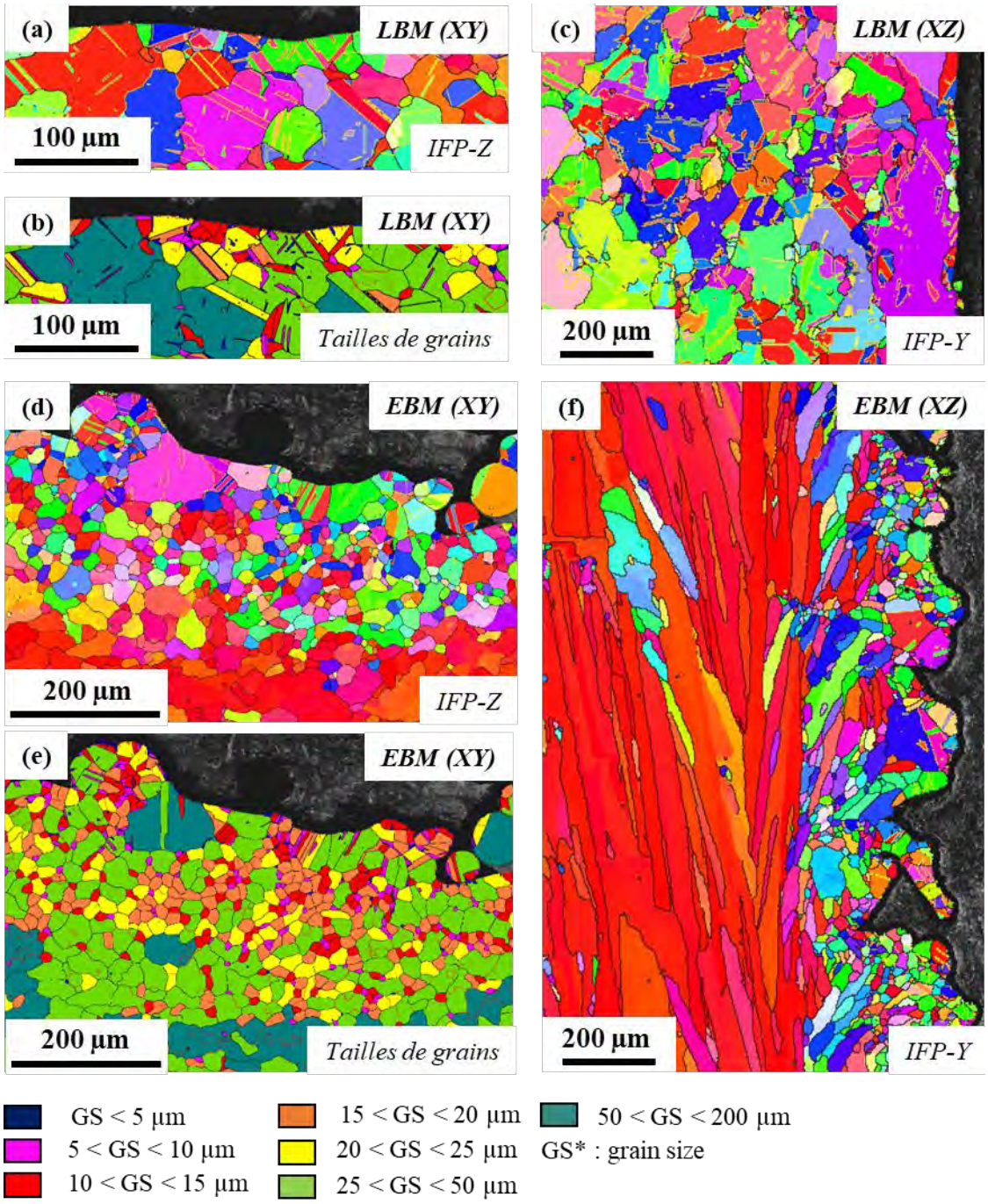


Figure 72. Analyses EBSD des orientations cristallines et des tailles de grains des échantillons EBM traités (a), (b), (c) et LBM traités (d), (b), (c).

4.2. Cinétiques d'oxydation cyclique

4.2.1. Cinétiques d'oxydation cyclique à 850 °C

Les cinétiques d'oxydation cyclique (cf. Chap 2) sous air du laboratoire à 850 °C des échantillons LBM, EBM et forgé sont présentées sur la **Figure 73(a)**. À l'image des essais isothermes, les échantillons EBM avec surfaces brutes sont ceux qui présentent les gains de masses les plus importants. Si ces derniers sont polis, ils présentent quasiment les mêmes variations de masse que ceux fabriqués par procédé LBM. L'alliage forgé est celui qui présente le plus faible gain de masse cependant son écaillage devient prépondérant devant son gain de masse plus tôt que les échantillons LBM et EBM, il est donc a priori difficile de savoir s'il s'oxyde moins vite ou s'il s'écaille plus. La faible pente négative montre qu'il s'écaille très peu mais de façon continue. Au bout de 3000 cycles à 850 °C, les cinétiques présentées sur la **Figure 73(b)** ne montrent pas d'effet significatif du traitement thermique sur les échantillons EBM, car les essais ne sont pas assez longs. La cinétique d'oxydation de l'échantillon EBM avec surface brute, non-traité, semble accélérer après 2000 cycles. Cela peut être le début d'un « break-away », c'est-à-dire le début de croissance d'un autre oxyde à croissance plus rapide que la chromine. Mais ce résultat pourrait aussi être expliqué par un écaillage partiel de la couche d'oxyde, sans que les écailles ne tombent, retenues dans les pores ouverts des aspérités de surface

La **Figure 74(a)** montre que les échantillons LBM non traités ont un gain de masse légèrement supérieur aux échantillons LBM traités. De plus, l'échantillon non traité avec des surfaces brutes est celui qui présente de l'écaillage catastrophique plus tôt que les autres échantillons. Ce résultat a été retrouvé sur l'échantillon LBM fabriqué avec une poudre recyclée 27 fois comme le montre la **Figure 74(b)**. Cette dernière figure montre également que le recyclage ne semble pas avoir un effet significatif même après 27 cycles de fabrication.

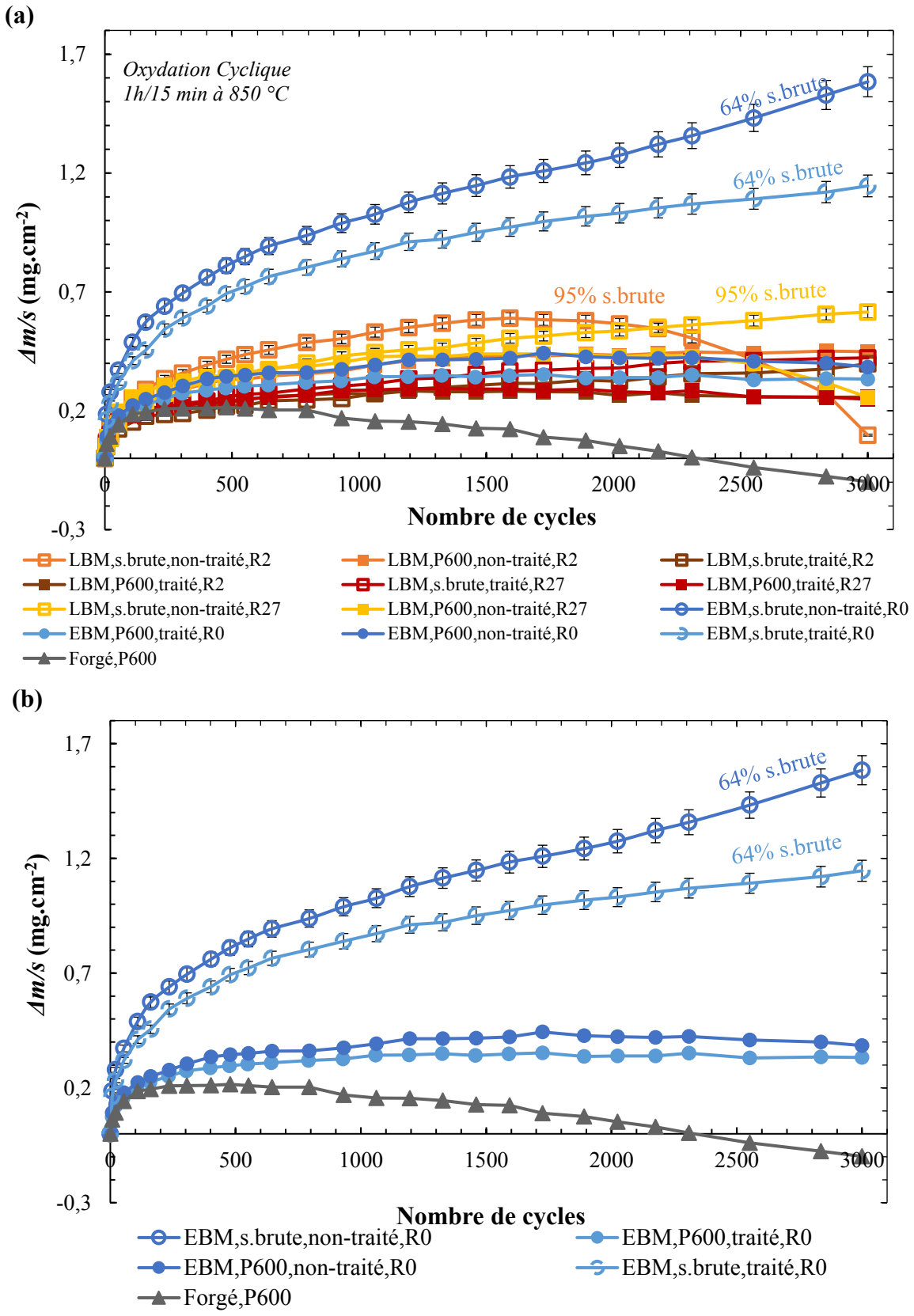


Figure 73. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 850 °C des alliages 718 produits par procédé LBM, EBM et forgé. Les cinétiques (a) de tous les échantillons, (b) des échantillons EBM, cycles de 1 h à 850 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

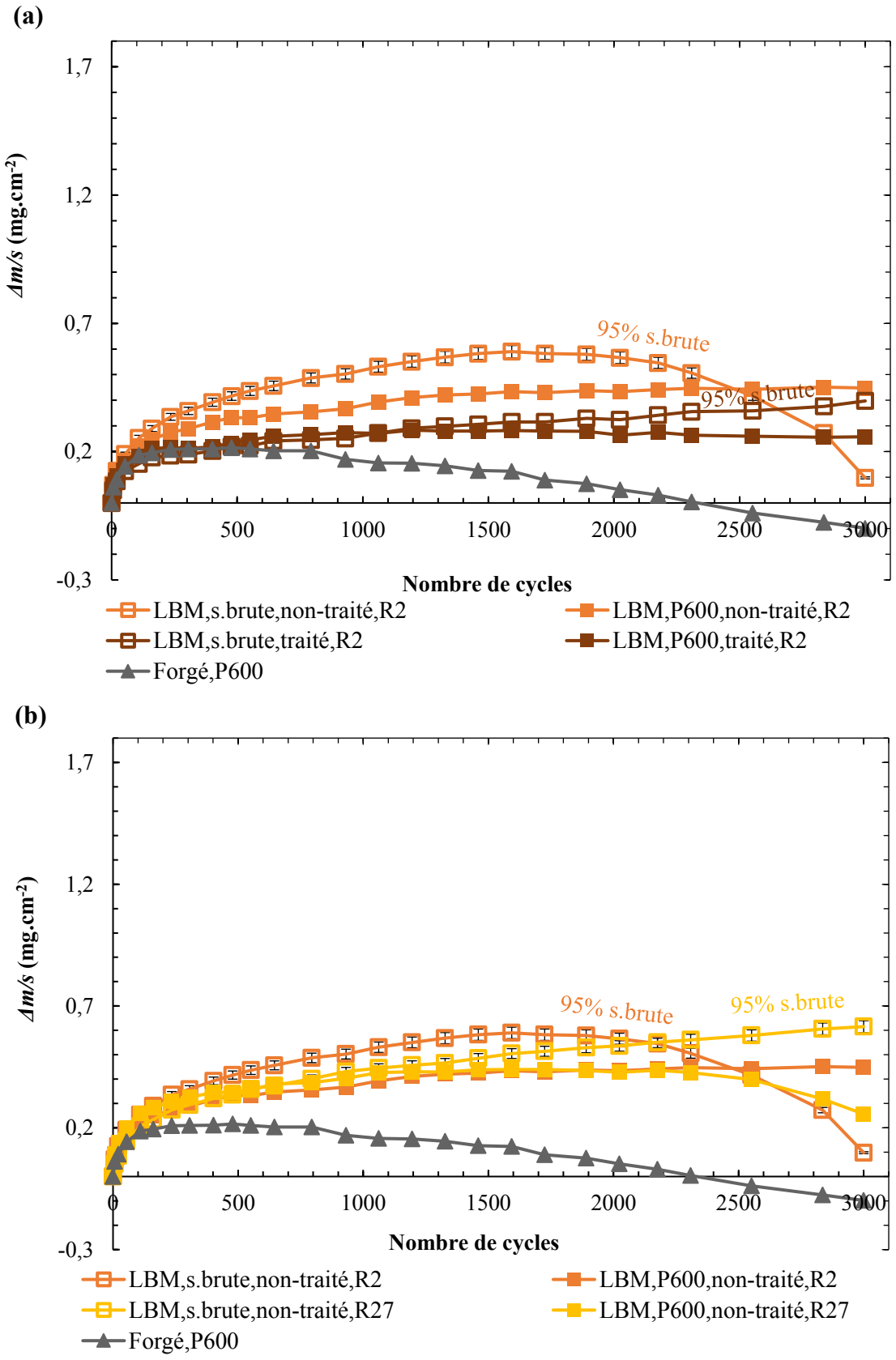


Figure 74. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 850 °C (a) des échantillons LBM (R2) traités vs non-traités, (b) des échantillons LBM (R2) vs (R27), cycles de 1 h à 850 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

4.2.1.1. Modélisation des cinétiques d'oxydation cyclique à 850 °C

Les cinétiques d'oxydation cyclique ont été quantifiées grâce au modèle cinétique « *p*-k_p » dans sa version Monte Carlo. Ce modèle numérique, initialement créé par D. Monceau en 1998 [292] et exploité par S. Sureau dans sa thèse [224] (cf Chap 1) a été reprogrammé en langage Python pour cette étude, par D. Monceau et C. Desgranges. Ces couples *p*-k_p sont déterminés pour chacun des échantillons oxydés en ajustant les paramètres du modèle afin de reproduire les courbes expérimentales de variation de masse, comme sur l'exemple donné sur la **Figure 75**. Les autres ajustements sont donnés dans l'**Annexe 5**. Toutes les courbes ont dû être ajustées en utilisant 2 à 3 couples successifs de valeurs de *p*-k_p. Comme indiqué sur les figures, la surface a été divisée en 1000 à 10000 cellules suivant les cas.

Au cours des différents ajustements, nous avons vu parfois des valeurs très faibles de paramètre « *p* ». Lors de l'élaboration du modèle en 1998, qui a été d'abord appliqué à des alliages NiAl et aux superalliages monograins alumino-formeurs, le paramètre « *p* » a été défini comme la probabilité d'écaillage d'un oxyde couvrant un élément de surface, avec un écaillage se produisant à l'interface métal/oxyde. Lors du développement de l'analyse quantitative de la thermogravimétrie cyclique [293], le paramètre « *p* » a été généralisé. Il a été montré qu'il pouvait être aussi défini comme la proportion de la couche d'oxyde qui s'écaille à chaque cycle. Cet écaillage n'a pas forcément lieu à l'interface métal/oxyde. De plus, dans le cas d'un chromino formeur, où il y a une possibilité de formation du gaz $CrO_3(g)$ ou de l'hydroxyde gazeux $CrO_2(OH)_{2\,(g)}$ à 900 °C, il est tout à fait possible que tout ou partie de la valeur de « *p* » soit en fait de la volatilisation et pas de l'écaillage. Pour ces raisons, il faut être prudent des comparaisons des valeurs de « *p* », lorsque ces dernières sont inférieures à 0,1 %.

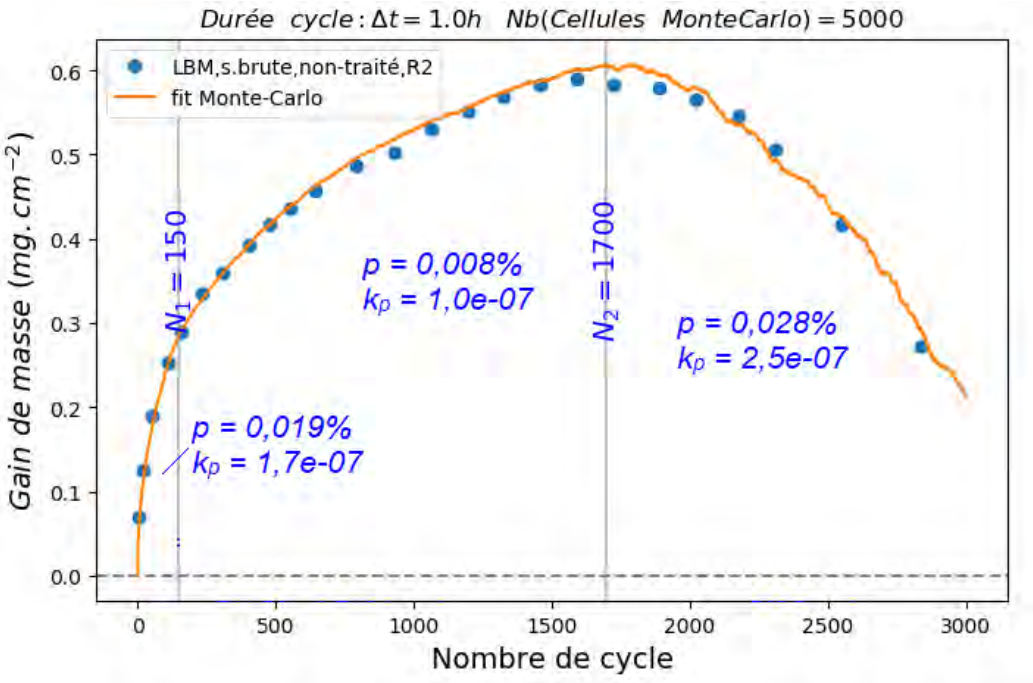


Figure 75. Exemple d'ajustement de cinétique d'oxydation par le modèle cinétique « *p*-k_p » dans sa version Monte Carlo [292] [224], de la courbe de variation de masse de l'échantillon 718 LBM (non-

traité thermiquement) avec surface brute ayant subi des cycles d'1 h à 850 °C et 15 min de refroidissement, trois couples successifs de valeurs p-k_p sont utilisés.

Les résultats sont présentés dans le **Tableau 28** et les valeurs p-k_p sont comparées sur la carte de performance (cf chap 1) de la **Figure 76**.. Des courbes en pointillés, d'iso-consommation en Cr sont données sur la figure. Elles sont calculées pour 3000 cycles et pour un couple p-k_p constant au cours de ces cycles. Au bout de 3000 cycles, les résultats montrent dans l'ensemble, des valeurs de k_p proches de celles déterminées lors des essais isothermes, avec des valeurs comprises entre $1{,}0 \times 10^{-8}$ et $2{,}5 \times 10^{-7}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$. Les valeurs de p varient entre 0,0001 et 0,028 %, ces valeurs restent relativement faibles et montrent qu'à 850 °C et au bout de 3000 cycles, les alliages 718 restent performants. Les pertes de masse sur 3000 h représentent une consommation du substrat métallique entre 1 et 10 µm. Les valeurs des couples p-k_p sont plus élevées, durant le 1er stade. Il est probable que la valeur initiale élevée de k_p soit due au régime transitoire, le temps d'établir une couche de chromine protectrice sur l'ensemble de la surface, et que la valeur initialement plus élevée de p soit un artefact dû au fait que pour suivre la diminution progressive de k_p, pendant le régime transitoire, nous avons artificiellement utilisé un couple p-k_p constant.

De plus, la **Figure 76** montre que les échantillons polis et traités ont une résistance à l'oxydation quasiment équivalente. Les échantillons EBM avec surface brute se détachent du groupe. Ils conservent un k_p élevé après le régime transitoire. Comme nous l'avons déjà démontré lors de l'étude de l'oxydation isotherme (Chap 3), cela est dû au fait qu'ils ont une surface réactive beaucoup plus élevée que les autres. Les valeurs de k_p obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors des essais isothermes. Bien que l'échantillon forgé perde plus de masse plus tôt que les échantillons issus de la FA, la comparaison des couples p-k_p montre sur la **Figure 76**, une consommation de métal au bout de 3000 cycles quasiment équivalente quel que soit le procédé d'élaboration. L'échantillon LBM non-traité avec surface brute est quant à lui celui qui présente le plus mauvais couple p-k_p après 3000 cycles. Sa vitesse de perte de masse finale est supérieure à celle de l'échantillon forgé.

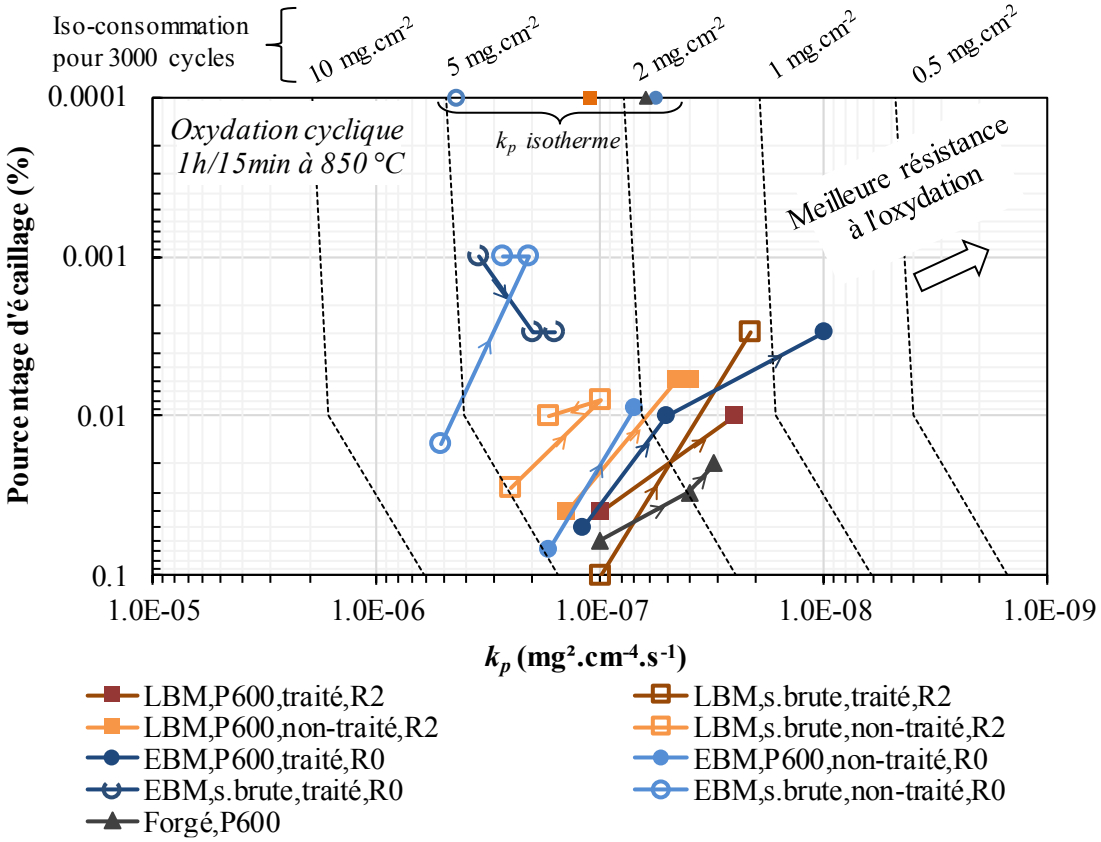


Figure 76. Carte de performance « *p*-k_p » des alliages 718 LBM, EBM et forgé soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire (GBOC), tous les échantillons ont subi 3000 cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

Tableau 28. Valeurs des couples p-k_p déterminées pour les cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 850 °C (1h-15min).

		Nb cycles	k_p (mg².cm^{-4}.s^{-1})	p (%)
LBM,P600,traité,R2	1er stade	150	$1,0 \times 10^{-7}$	0,04
	2ème stade	3000	$2,5 \times 10^{-8}$	0,02
LBM,s.brute,traité,R2	1er stade	150	$1,0 \times 10^{-7}$	0,1
	2ème stade	3000	$2,1 \times 10^{-8}$	0,003
LBM,P600,non-traité,R2	1er stade	200	$1,4 \times 10^{-7}$	0,04
	2ème stade	1570	$4,5 \times 10^{-8}$	0,006
	3ème stade	3000	$3,9 \times 10^{-8}$	0,006
LBM,s.brute,non-traité,R2	1er stade	150	$1,7 \times 10^{-7}$	0,019
	2ème stade	1700	$1,0 \times 10^{-7}$	0,008
	3ème stade	3000	$2,5 \times 10^{-7}$	0,028
EBM,P600,traité,R0	1er stade	300	$1,2 \times 10^{-7}$	0,05
	2ème stade	1450	$5,0 \times 10^{-8}$	0,01
	3ème stade	3000	$1,0 \times 10^{-8}$	0,003
EBM,P600,non-traité,R0	1er stade	200	$1,7 \times 10^{-7}$	0,07
	2ème stade	3000	$7,0 \times 10^{-8}$	0,009
EBM,s.brute,traité,R0	1er stade	250	$3,5 \times 10^{-7}$	0,001
	2ème stade	600	$2,0 \times 10^{-7}$	0,003
	3ème stade	3000	$1,6 \times 10^{-7}$	0,003
EBM,s.brute,non-traité,R0	1er stade	500	$5,2 \times 10^{-7}$	0,015
	2ème stade	2000	$2,1 \times 10^{-7}$	0,001
	3ème stade	3000	$2,1 \times 10^{-7}$	0,0001
Forgé,P600	1er stade	180	$1,0 \times 10^{-7}$	0,06
	2ème stade	1100	$4,0 \times 10^{-8}$	0,03
	3ème stade	3000	$3,1 \times 10^{-8}$	0,02

4.2.2. Cinétiques d'oxydation cyclique à 900 °C

Les cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C des échantillons LBM, EBM et forgé sont présentées sur la **Figure 77**. Ces essais ont été réalisés pour évaluer l'effet de l'état de surface, du traitement thermique et du procédé de fabrication sur les cinétiques d'oxydation cyclique. Contrairement aux essais à 850 °C, les essais cycliques à 900 °C montrent de grandes différences en termes de variation de masse surfacique. Les échantillons LBM, qu'ils soient polis ou constitués de surfaces brutes de fabrication, traités ou non-traités, présentent la plus mauvaise résistance à l'oxydation cyclique comparée à celles des échantillons EBM (non-traité) et surtout forgé. L'écaillage de la couche d'oxyde des échantillons LBM est catastrophique après 600 à 900 cycles, contre 1600 cycles pour l'échantillon EBM. L'échantillon forgé, quant à lui, s'écaille mais de façon moins prononcée que les échantillons issus de la FA. À l'image des essais cycliques à 850 °C, son écaillage est visible plus tôt que pour l'échantillon EBM. Cependant, la faible pente montre que sa couche d'oxyde est plus adhérente que celles des échantillons issus de la FA. Les résultats sur les échantillons LBM montrent un faible effet du polissage et du traitement thermique. Ces derniers repoussent de 100 cycles – voire 400 cycles lorsque le polissage est combiné au traitement thermique – l'écaillage catastrophique de l'alliage 718 produit par procédé LBM.

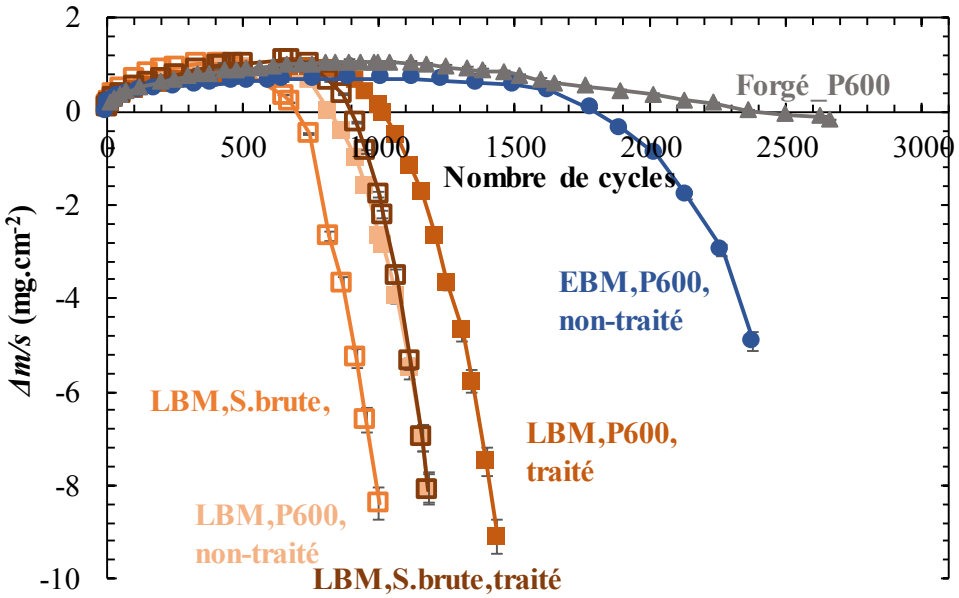


Figure 77. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire (GBOC) à 900 °C des alliages 718 produits par procédé LBM, EBM et forgeage (cycles de 1 h à 900 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante).

4.2.2.1. Modélisation de la cinétique d'oxydation cyclique à 900 °C

De la même façon qu'à 850 °C, les cinétiques à 900 °C ont été quantifiées à partir du modèle « p-k_p » dans sa version Monte Carlo.. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 29** et les valeurs des couples p-k_p sont comparées sur la carte de performance, **Figure 78**. Tous les ajustements du modèle sont présentés dans l'**Annexe 5**. Les résultats montrent une évolution quasiment similaire des couples p-k_p pour les échantillons issus de la FA, qu'ils soient produits par procédé LBM ou EBM. Les couples les plus mauvais sont ceux obtenus sur les échantillons LBM. Ces derniers présentent après 1000 cycles des valeurs de k_p élevées, comprises entre 7,0 × 10^{-6} et 2,0 × 10^{-5} mg².cm^{-4}.s^{-1}, ainsi que des pourcentages d'écaillage atteignant des valeurs comprises entre 0,30% et 0,70%. Ce sont des valeurs bien plus élevées qu'à 850 °C et plus élevées que celles à 900 °C sur les échantillons EBM et forgé pour un même nombre de cycles. L'échantillon EBM suit la même cinétique de perte de masse catastrophique que l'échantillon LBM mais avec un décalage de près de 1000 cycles. Au bout de 2380 cycles la cinétique d'oxydation cyclique de l'échantillon EBM atteint une valeur de k_p de 5,0 × 10^{-6} mg².cm^{-4}.s^{-1} et un pourcentage d'écaillage de 0,24%. L'échantillon forgé, présente quant à lui le couple p-k_p le plus faible, même après avoir subi 2664 cycles, avec un k_p atteignant une valeur de 6,7 × 10^{-7} mg².cm^{-4}.s^{-1} et un pourcentage d'écaillage de 0,02%, des valeurs un ordre de grandeur plus faibles que celles déterminées pour les échantillons LBM et EBM.

Tableau 29. Valeurs des couples p-k_p déterminées pour les cinétiques d'oxydation cyclique sous air (GBOC) à 900 °C des alliages 718 LBM, EBM et forgé (1 h à 900 °C et 15 min de refroidissement).

		Nb cycles	k_p (mg².cm⁻⁴.s⁻¹)	p (%)
LBM,s.brute,non-traité,1002c	1er stade	430	$1,6 \times 10^{-6}$	0,05
	2ème stade	730	$3,0 \times 10^{-6}$	0,13
	3ème stade	1002	$7,0 \times 10^{-6}$	0,7
LBM,P600,non-traité,1183c	1er stade	720	$1,3 \times 10^{-6}$	0,05
	2ème stade	1000	$1,0 \times 10^{-5}$	0,3
	3ème stade	1183	$2,0 \times 10^{-5}$	0,5
LBM,s.brute,traité,1183c	1er stade	750	$8,0 \times 10^{-7}$	0,02
	2ème stade	930	$6,0 \times 10^{-6}$	0,3
	3ème stade	1183	$2,0 \times 10^{-5}$	0,6
LBM,P600,traité,1438c	1er stade	800	$6,0 \times 10^{-7}$	0,02
	2ème stade	1200	$8,5 \times 10^{-6}$	0,245
	3ème stade	1438	$2,0 \times 10^{-5}$	0,45
EBM,P600,non-traité,2380c	1er stade	1520	$4,0 \times 10^{-7}$	0,024
	2ème stade	2100	$3,0 \times 10^{-6}$	0,115
	3ème stade	2380	$5,0 \times 10^{-6}$	0,24
Forgé,P600,traité,2664c	1er stade	1100	$6,7 \times 10^{-7}$	0,019
	2ème stade	2350	$6,2 \times 10^{-7}$	0,03
	3ème stade	2664	$6,7 \times 10^{-7}$	0,022

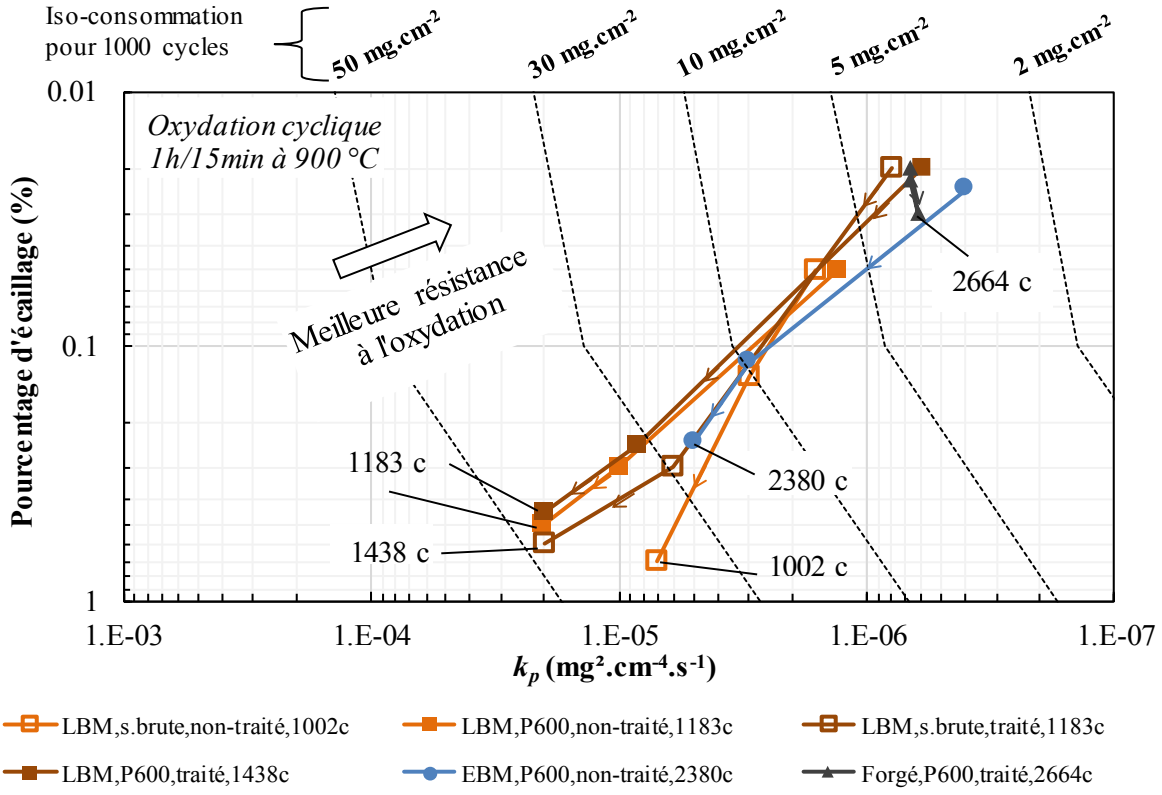


Figure 78. Carte de performance « p-k_p » des alliages 718 LBM, EBM et forgé oxydés à 900 °C sous air (1 h à 900 °C et 15 min de refroidissement).

En comparaison aux résultats obtenus à 850 °C, les valeurs des couples p-k_p sont beaucoup plus regroupées à 900 °C, et les échantillons se dégradent progressivement avec une augmentation à la fois de k_p et de p, alors qu'à 850 °C nous observions encore l'effet du régime transitoire pour plusieurs échantillons, avec une diminution de k_p et donc une amélioration progressive de la résistance à l'oxydation cyclique des échantillons.

Il est remarquable de noter sur la **Figure 78**, ici à 900°C, que tous les alliages de FA suivent le même « chemin », c'est-à-dire qu'ils se dégradent certainement de la même façon, mais ils n'évoluent pas avec la même vitesse. La différence entre l'échantillon forgé et les échantillons de FA est également frappante, avec une consommation finale de métal 10 fois plus rapide pour les échantillons de FA. Remarquons que l'iso-consommation de 50 mg/cm^2 est atteinte pour 1000 cycles, correspond environ à une consommation de 60 µm/1000 cycles, ce qui devient important. Par ailleurs, il faudrait une durée d'essai beaucoup plus longue à 900 °C pour voir si les échantillons forgés subissent la même dégradation que les échantillons de FA.

4.2.2.2. Nature et morphologie de la couche d'oxyde

La **Figure 79** montre un exemple de surface écaillée à 900 °C dont les analyses EDS dévoilent de multiples oxydes. La **Figure 79(a)** correspond à la surface externe de la couche d'oxyde « saine », non écaillée, cette dernière est riche en oxyde de Cr et Ti, tandis que la zone présentée sur la **Figure 79(b)**, correspond à une zone écaillée. Les analyses EDS montrent dans cette zone qu'il y a toujours de l'oxyde et une présence renforcée de Nb par rapport à la zone non écaillée. Lorsque la couche d'oxyde apparaît sous forme de boursouflure comme le montrent les **Figure 79(c)** et **(d)**, cette dernière est riche en oxyde de (Cr, Fe) ou Ni, qui peut correspondre à une forme de spinelle ou à de l'halite. Cette dernière observation est renforcée par la présence de cristaux très facettés typiques des spinelles ou du NiO, tous deux à croissance cationique.

La **Figure 80(a)** montre une partie de la couche d'oxyde non écaillée. En s'appuyant sur les résultats du chapitre 3 et sur les analyses EDS de la **Figure 79**, l'image suggère la présence d'une couche externe de chromine, de l'oxydation intergranulaire riche en Al et Ti, ainsi qu'une fine couche de précipités δ-Ni_3Nb, apparaissant en blanc, à l'interface métal/oxyde. La **Figure 80(b)** montre une partie de la couche d'oxyde supposée écaillée avec la croissance d'un oxyde non protecteur sous forme de boursouflure et de l'oxydation intergranulaire plus prononcée que dans la zone « non-écaillée ». Les analyses EDS de la **Figure 79** suggèrent que ces boursoufflures sont des oxydes riches en (Cr, Fe), supposés être des spinelles ou de l'halite-NiO. De plus, ces deux micrographies montrent à l'interface métal/oxyde, proche des précipités δ, la présence d'un oxyde plus lourd que la chromine, apparaissant en gris clair. Les travaux du chapitre 3 ainsi que les résultats de la littérature sur un alliage 625 [265], ont montré que le niobium présent à cette interface peut s'oxyder sous la forme $Nb_{1,5}Cr_{0,5}O_4$ avec une structure rutile. En s'oxydant à cette interface, l'oxyde de Nb peut déformer la couche d'oxyde, entrainer des contraintes de compression dans la couche d'oxyde et engendrer sa décohésion. La **Figure**

80 montre également la présence de pores à cette interface à la jonction avec un joint de grains oxydé, comme observé dans la littérature sur les alliages modèles Ni-Cr [192] et Ni-Cr-Al [270]. La présence de ces pores à l'interface métal/oxyde peut être du à l'injection de lacunes (cf chap 1).

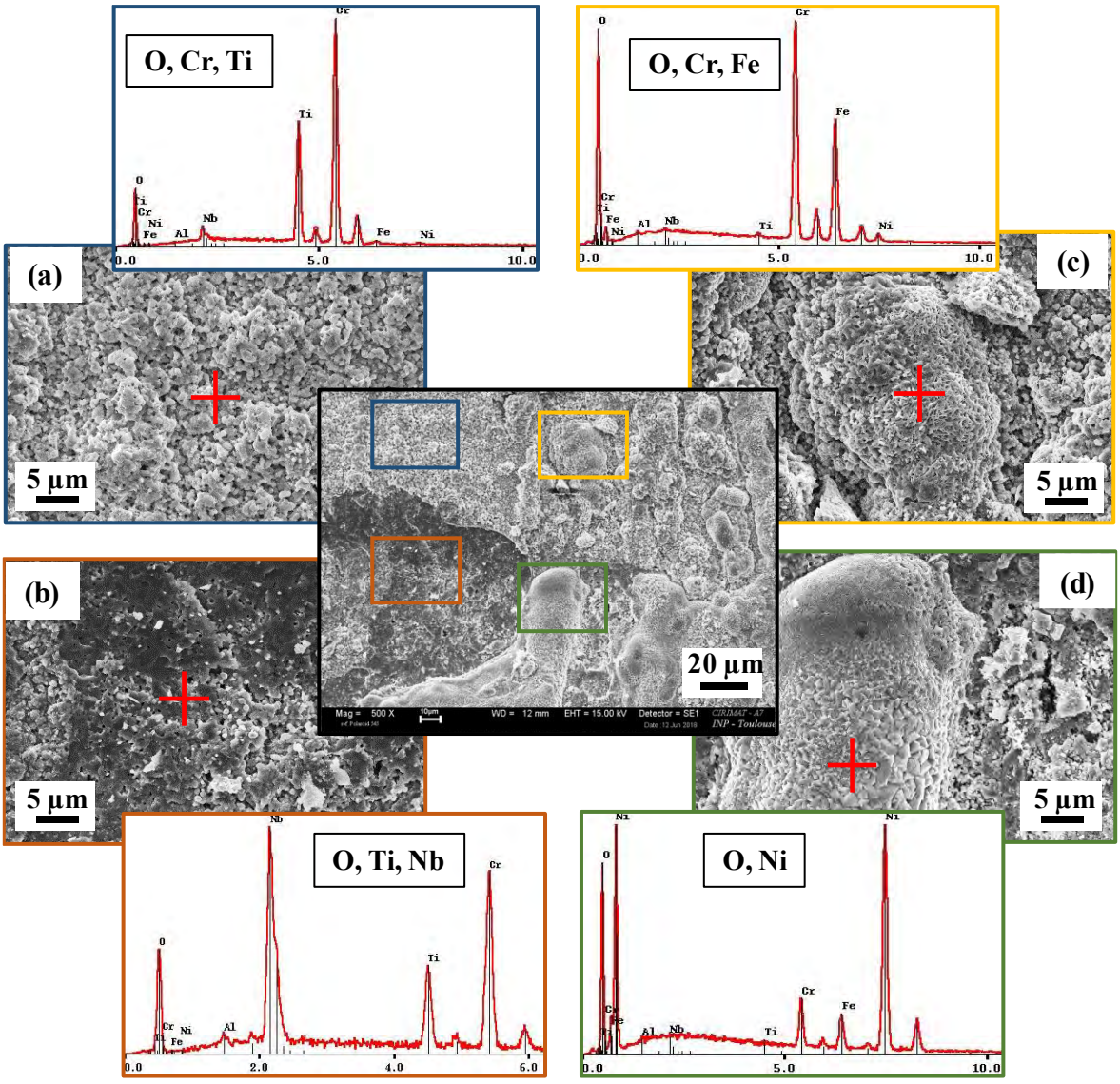


Figure 79. Micrographies MEB rétrodiffusés et analyses EDS (15 keV, 2 nA) de la couche d'oxyde externe de l'échantillon 718 LBM non-traité poli (P600) soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C sous air de laboratoire durant 1183 cycles.

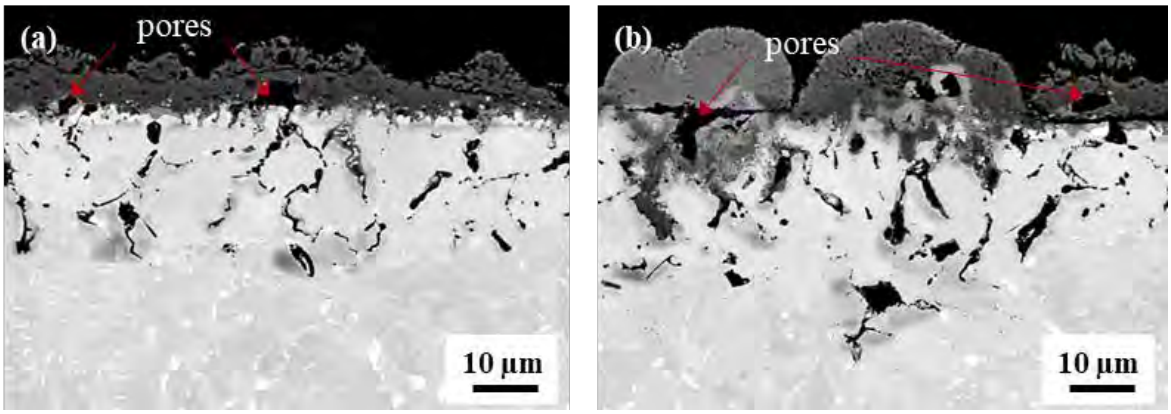


Figure 80. Micrographies MEB-rétrodiffusées des vues en coupe (XY) de l'échantillon 718 LBM non-traité poli (P600) soumis à 1183 cycles de 1h à 900 °C sous air , (a) partie supposée non écaillée, (b) partie supposée écaillée.

4.3. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons soumis aux essais d'oxydation cyclique

4.3.1. Quantification de l'oxydation cyclique à 850 °C

L'oxydation externe et l'oxydation intergranulaire ont été quantifiées par des analyses d'images en utilisant la même méthode que celle utilisée pour les échantillons soumis aux essais d'oxydation isotherme dans le chapitre 3. La quantification a été réalisée sur des micrographies identiques à celles présentées sur la **Figure 81**. Les mesures ont été effectuées sur une longueur de 320 µm, le long de la surface des échantillons, ce qui représente environ 30 à 50 joints de grains analysés par échantillons. Comme pour l'oxydation isotherme, les micrographies de la **Figure 81** montrent des épaisseurs de couche d'oxyde et une morphologie d'oxydation intergranulaire quasiment similaires quel que soient les échantillons. Au bout de 1000 cycles à 850 °C, les échantillons présentent dans l'ensemble une couche dense et adhérente. Toutefois, il existe une différence de microstructure entre l'échantillon LBM non-traité visible sur la **Figure 81(a)** et les autres échantillons qui ont été traités. L'échantillon LBM non-traité présente dans ses grains, de la phase δ aciculaire plus fine que celle observée sur les échantillons traités.

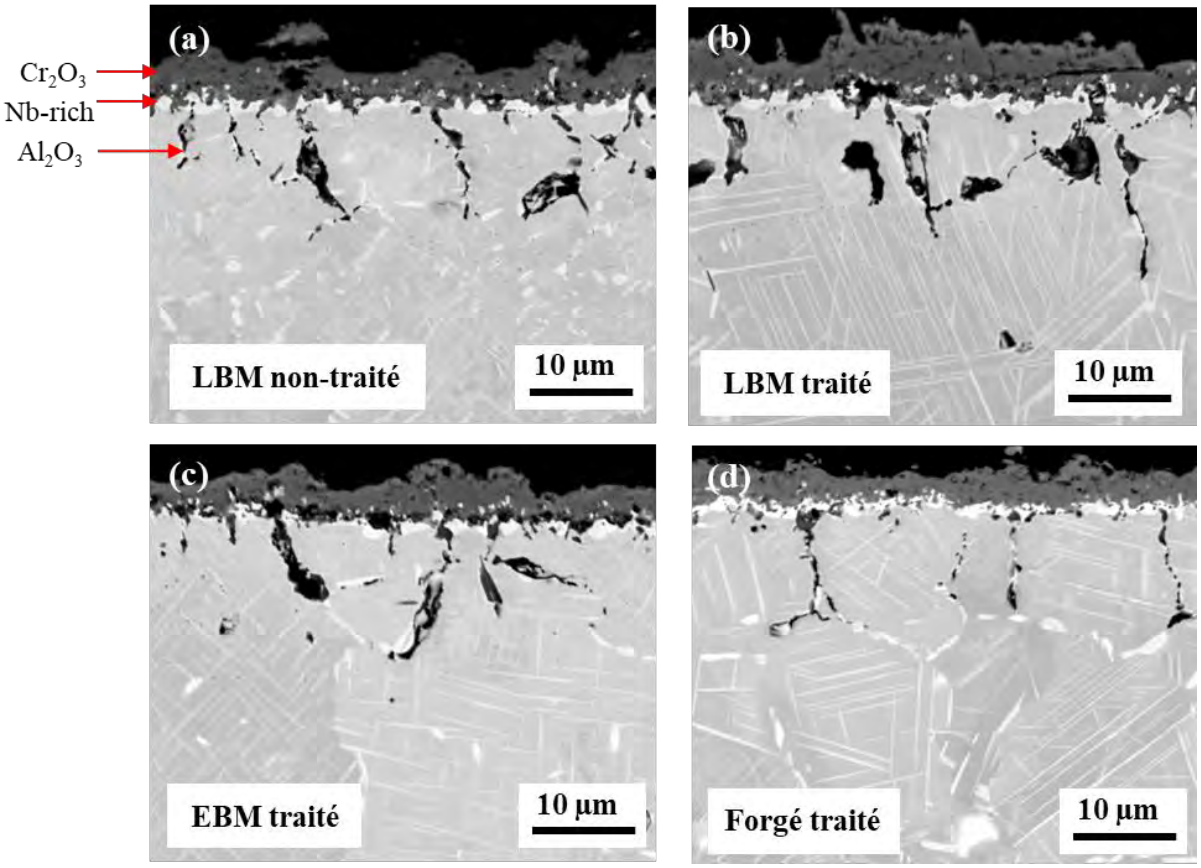


Figure 81. Micrographies MEB-rétrodiffusées des échantillons (a) LBM non-traité, (b) LBM traité, (c) EBM traité et (d) forgé soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire durant 1000 cycles, coupés et observés suivant le plan (XY), tous polis (P600).

Les résultats présentés sur la **Figure 82(a)** montrent que l'échantillon LBM présente en moyenne une couche d'oxyde 0,5 µm plus épaisse que celle observée sur l'échantillon EBM et 1 µm plus épaisse que celle de l'échantillon forgé. Ces résultats sont cohérents avec les variations de masse surfacique observées pour les 1000 premiers cycles sur la **Figure 74**. Cette épaisseur légèrement plus importante de la couche d'oxyde augmente l'énergie élastique stockée au sein de cette dernière lorsque le matériau refroidit (contraintes d'origine thermique) [201], ce qui favorise son écaillage. En ce qui concerne l'oxydation intergranulaire rencontré sur les différents alliages, la **Figure 82(b)** montre qu'en moyenne les profondeurs d'oxyde aux joints de grains sont quasiment équivalentes quels que soient les procédés de fabrication. La **Figure 82(c)** montre que l'épaisseur latérale des oxydes aux joints de grains trouvés dans les échantillons issus de la FA, augmente au fil des cycles, elle est plus hétérogène et plus épaisse que celle trouvée dans l'échantillon forgé. La **Figure 82(d)** compare la quantité d'oxyde intergranulaire en termes de surface d'oxyde aux joints de grains. Les résultats montrent qu'au bout de 1000 cycles, les échantillons issus de la FA présentent plus d'oxydation intergranulaire que l'échantillon forgé.

L'augmentation de volume liée à la formation de l'oxyde intergranulaire entraine une contrainte de compression parallèlement à la surface, sous la couche d'oxyde. Or, le métal sous la couche d'oxyde est en traction du fait de la croissance de la couche externe et cela est encore plus vrai après un refroidissement depuis les hautes températures [201]. Donc au final, l'oxydation intergranulaire devrait réduire la contrainte de traction dans le substrat métallique sous la couche d'oxyde, ou même mettre le métal en compression. Cela ne devrait donc pas augmenter le cisaillement de l'interface métal/oxyde. Cependant, l'inhomogénéité des coefficients de dilatation du métal et de l'oxyde et la complexité géométrique de l'interface métal/oxyde en présence d'oxydation intergranulaire peut entrainer localement des états de contrainte qui peuvent initier des fissures [200]. Notons aussi que l'oxydation intergranulaire augmente la contrainte de traction du cœur de l'échantillon métallique, et provoque une concentration de contrainte en traction en pointe de l'oxydation intergranulaire qui pourrait initier la fissuration de la couche d'oxyde et provoquer son écaillage.

De plus, les échantillons LBM traités et non-traités ont été comparés et aucun effet significatif du traitement thermique sur la cinétique d'oxydation ni sur la quantité d'oxyde externe et intergranulaire lors des essais d'oxydation cyclique à 850 °C ont été constatés.

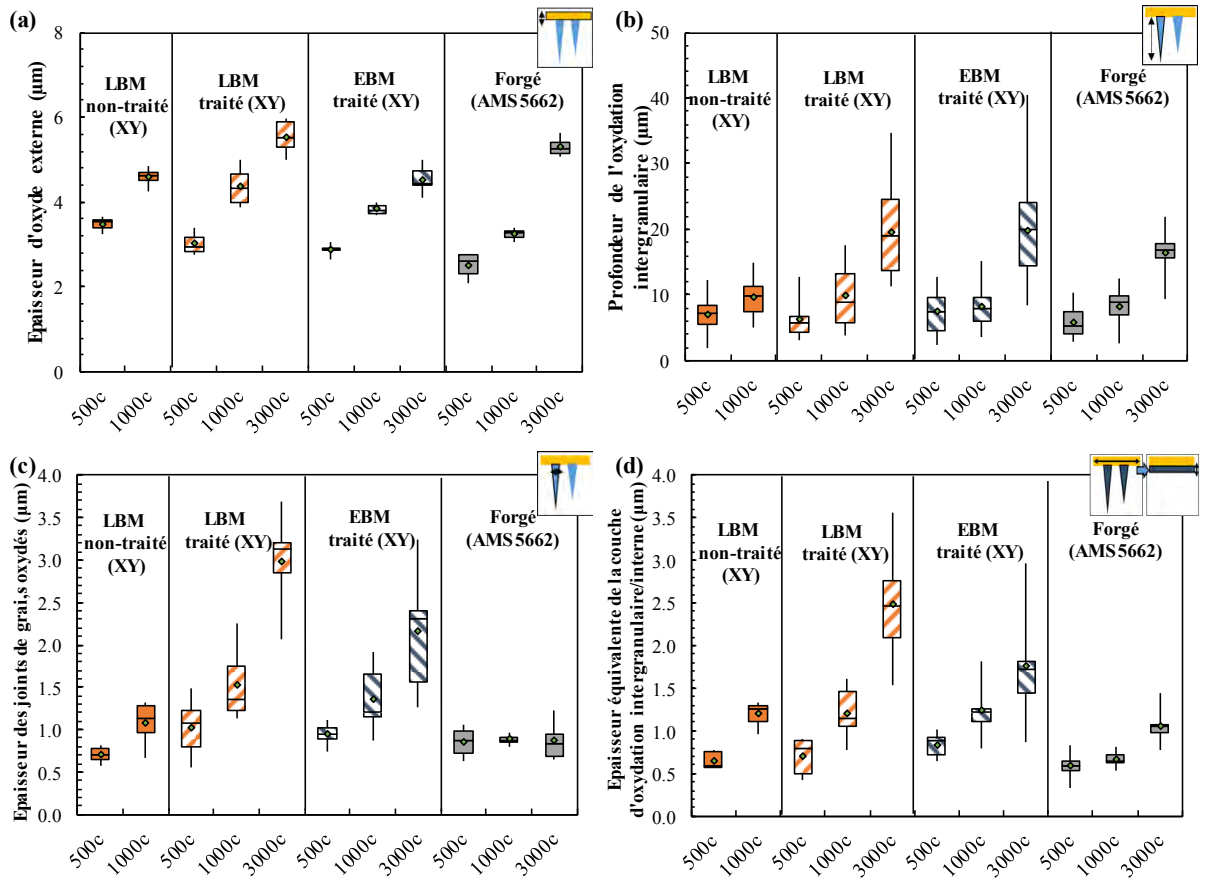


Figure 82. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM, EBM et forgé, tous polis (P600) soumis à l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire, effectuée au bout de 500, 1000 et 3000 cycles (1 h à haute température et 15 min de refroidissement).

4.3.2. Quantification de l'oxydation cyclique à 900 °C

Contrairement aux essais cycliques à 850 °C, seules l'oxydation externe et l'oxydation intergranulaire des échantillons LBM traités et non-traités ont été quantifiées. Ces caractérisations ont été faites dans le but de déterminer si le traitement thermique avait un effet sur l'oxydation intergranulaire en termes de quantité et de morphologie d'oxyde aux joints de grains. Les résultats sont présentés sur la **Figure 83**. Les mesures ont été réalisées de la même façon que celles présentées précédemment, au bout de 50 cycles, 500 cycles et plus de 1000 cycles. L'échantillon traité a été analysé suivant les deux plans de fabrication (XY) et (XZ). Les résultats de 50 et 500 cycles montrent dans l'ensemble que le traitement thermique n'a pas un effet significatif sur l'épaisseur de la couche d'oxyde externe ainsi que sur la quantité et la morphologie de l'oxydation intergranulaire. Dans le chapitre 3, aucune différence en termes de profondeur et de quantité d'oxyde aux joints de grains n'avait été observée suivant les plans de fabrication (XY) et (XZ) sur un échantillon brut de fabrication. Ce résultat est de nouveau retrouvé sur les échantillons LBM traités.

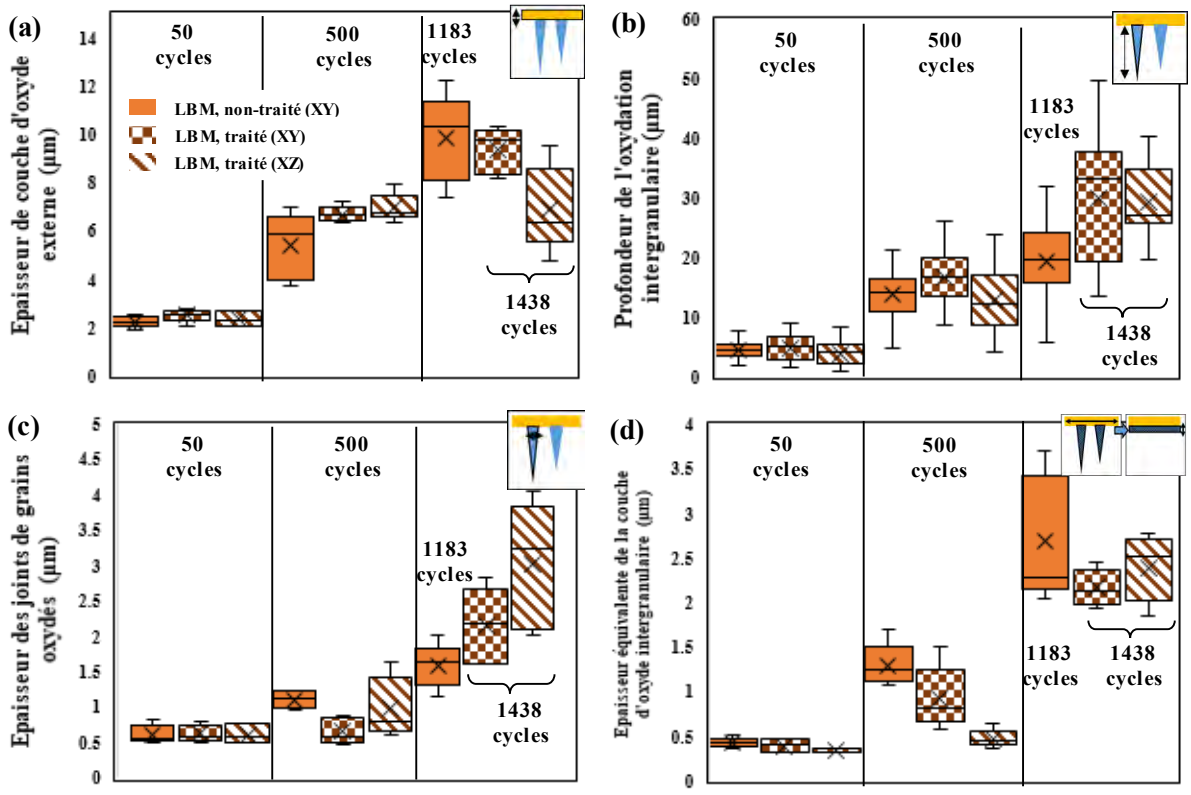


Figure 83. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM traité et non-traité, tous polis (P600) soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C sous air du laboratoire (1 h à haute température et 15 min de refroidissement).

4.3.3. Comparaison des cinétiques d'oxydation intergranulaire obtenues lors des essais cycliques à 850 °C et 900 °C

Les cinétiques d'oxydation intergranulaire présentées sur la **Figure 84**, montrent que la cinétique de développement de l'oxyde aux joints de grains suit une loi parabolique contrôlée par la diffusion de l'oxygène à l'interface métal/oxyde intergranulaire vers la pointe de l'oxyde, et par la diffusion de Al et Ti dans le volume des grains, avant que Al et Ti diffusent dans les joints de grains du métal vers la pointe de l'oxyde intergranulaire, comme cela a été démontré dans le chapitre 3. Les constantes paraboliques d'oxydation intergranulaire k_{pGBO} (µm².h^{-1}) déterminées sur les échantillons soumis à l'oxydation cyclique à 850 °C et 900 °C sont présentées dans le **Tableau 30**. Les résultats montrent qu'à 850 °C, les alliages 718 présentent quasiment les mêmes cinétiques d'oxydation intergranulaire quel que soit le procédé de fabrication. Les valeurs moyennes de k_{pGBO} sont entre 0,8 × 10^{-2} et 1,1× 10^{-2} µm².h^{-1} pour des profondeurs d'oxydation intergranulaire atteignant environ 18 µm au bout de 3000 cycles d'1 h à 850 °C. Les résultats à 900 °C montrent une cinétique d'oxydation intergranulaire de l'échantillon LBM traité, légèrement supérieure à celle de l'échantillon non-traité. Ce résultat demeure inexpliqué. Il pourrait être lié à la modification de microstructure, ou de chimie des joints de grains entre le LBM traité et non traité.

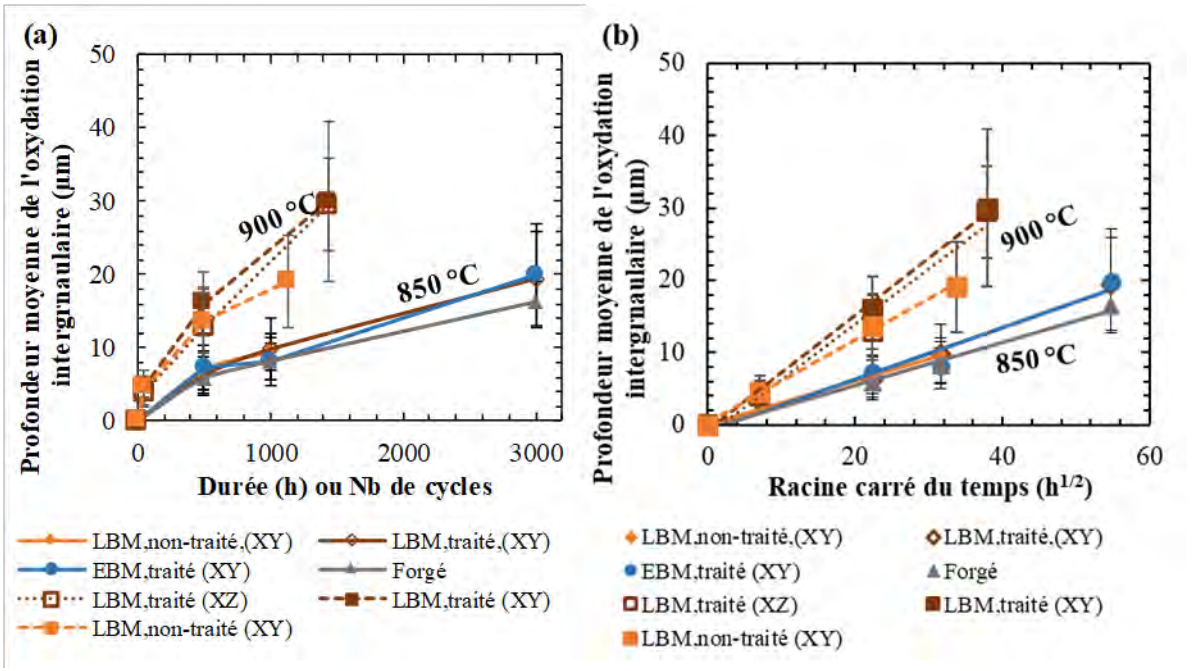


Figure 84. Cinétiques d'oxydation intergranulaire des alliages 718 LBM, EBM, forgé tous polis (P600) soumis à des essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 850 °C et 900 °C, représentées en fonction (a) du nombre de cycles (1 h à chaud – 15 min de refroidissement) et (b) en fonction de la racine carrée du temps.

Tableau 30. Constantes paraboliques d'oxydation intergranulaire k_{pGBO} estimées sur les échantillons 718 tous polis (P600) soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C et 900 °C sous air du laboratoire.

	Echantillon	Nb Cycles	Prof moy (µm)	k_{pGBO} moy (µm².h^{-1}) (× 10^{-2})	Prof max (µm)	k_{pGBO} max (µm².h^{-1}) (× 10^{-2})
850 °C	LBM, non-traité (XY)	1000	9 ± 4	8,1	18	32
	LBM, traité (XY)	1000	10 ± 4	10	15	23
	EBM, traité (XY)	1000	8 ± 3	6,4	15	23
	Forgé	1000	8 ± 2	6,4	13	17
	LBM, traité (XY)	3000	19 ± 6	12	34	39
	EBM, traité (XY)	3000	20 ± 7	13	40	53
	Forgé	3000	16 ± 3	8,5	22	16
900 °C	LBM, traité (XZ)	1438	30 ± 10	62	41	116
	LBM, traité (XY)	1438	29 ± 6	58	49	167
	LBM, non-traité (XY)	1138	19 ± 6	32	32	90

4.4. Comparaison des essais d'oxydation cyclique et isotherme à 850 °C

4.4.1. Comparaison des cinétiques de variation de masse

À cause des mesures régulières de variations de masse pour les essais isothermes, ces essais peuvent être assimilés à des essais d'oxydation cyclique de plus faible fréquence, avec des cycles compris entre 100 h et 300 h à haute température. La **Figure 85** montre les mêmes tendances de variations de masse surfacique pour les essais isothermes et cycliques. L'échantillon EBM avec surface brute est celui qui présente le gain de masse le plus élevé à cause de son aire de surface réactive plus importante. Tandis que les échantillons LBM poli, EBM poli et forgé sont ceux qui présentent les gains de masse les plus faibles. Cependant, dans l'ensemble, les échantillons soumis aux cycles thermiques présentent des gains de masses plus faibles que ceux obtenus lors des essais isothermes. Cela est lié à l'écaillage partiel des couches d'oxyde lors des essais cyclés. Vialas *et al.* ont montré sur des matériaux revêtus que des cycles de longues durées (300 h) peuvent entraîner une consommation plus élevée d'éléments protecteurs comparés à des cycles courts (1 h) [294]. Cela est dû au fait que les couches d'oxyde qui ne s'écaillent pas souvent sont plus épaisses et donc sujettes à des volumes d'écaillage plus importants. D'autres ont montré le contraire [295], puisqu'une fréquence élevée correspond à plus d'évènements d'écaillage.

Le **Tableau 31**, compare les valeurs k_p obtenues au cours des essais isothermes et celles obtenues au cours des essais de cyclage thermique à 850 °C. Les essais isothermes sont considérés comme des essais cycliques de basse fréquence avec une durée de palier chaud de 168 h ou 203 h suivant les cas. Les valeurs de $k_{p,iso}$ et $k_{p,cyclique}$ sont très proches pour le 1er stade du cyclage rapide, c'est-à-dire lors du régime transitoire où le k_p diminue avec le temps. Après 3000 cycles de 1 h, les valeurs de $k_{p,cyclique}$ sont environ 3 fois plus faibles que celles des essais isothermes (18 cycles de 168 h ou 203 h). Ce résultat est également cohérent avec le fait que la valeur de k_p diminue après le transitoire. Cependant pour les cinétiques pseudo-isothermes, l'ajustement a été réalisé avec seulement un couple p-k_p contre deux ou trois pour les cinétiques cycliques. Par conséquent les derniers ajustements réalisés sur les cinétiques cycliques sont plus représentatifs de la valeur de k_p final.

Les valeurs faibles des k_p en fin de cyclage rapide (3000 × 1h) montrent que le cyclage provoque de l'écaillage répété mais ne modifie pas la nature de la couche d'oxyde, qui reste une aussi bonne barrière de diffusion que celle sur les échantillons testés en isotherme.

Le **Tableau 31**, montre que la proportion de la couche d'oxyde qui s'écaille à chaque cycle (p) est plus élevée lors des cycles de 168 h (ou 203 h) que lors des cycles de 1 h. Ce résultat est dû au fait qu'il y a moins de cycles de refroidissement lors des essais pseudo-isothermes, la couche est plus épaisse à chaque refroidissement donc le volume écaillé est plus élevé mais avec une plus faible fréquence que lors des essais avec des cycles de 1 h, où elle s'écaille plus souvent mais en plus faible quantité. Ces résultats montrent que l'oxydation cyclique de l'alliage 718 à grande fréquence (cycle de 1 h) entraîne au final un écaillage plus élevé que les essais d'oxydation à plus petite fréquence (cycle de 168 h ou 203 h).

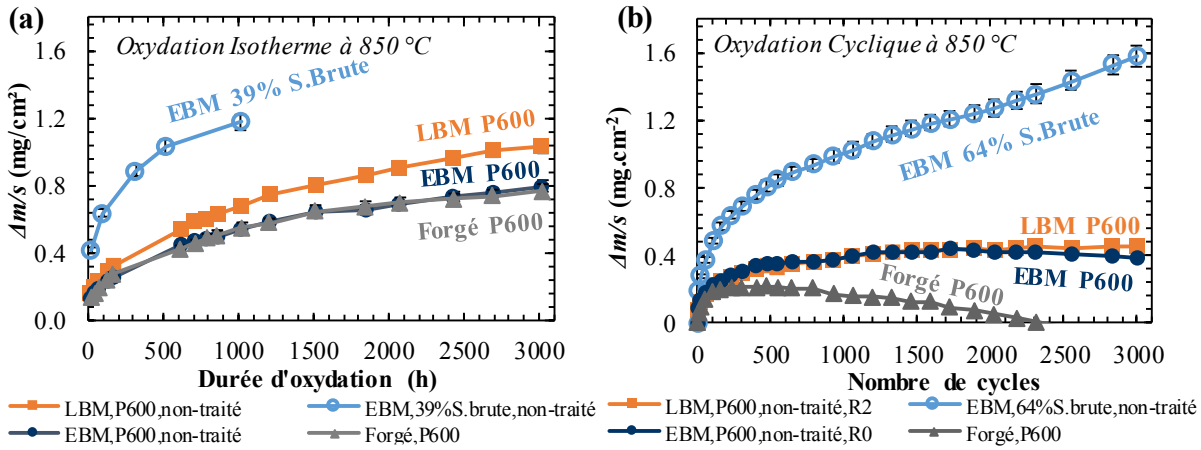


Figure 85. Comparaison des cinétiques d'oxydation (a) isotherme et (b) cyclique sous air du laboratoire à 850 °C (cycle 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante) sur les alliages 718 LBM, EBM et forgé.

Tableau 31. Comparaison des valeurs de k_p obtenues sur les alliages 718 LBM, EBM et forgé, lors des essais d'oxydation isotherme et cyclique réalisés à 850 °C sous air du laboratoire.

	Essai isotherme 3000 h (*dt* = 168,3 h sauf *203,4 h)			Essai cyclique (*dt* = 1 h)						
				1er stade				3000 cycles		
Alliages	**Etat de surface**	$k_{p,iso}$ (mg².cm⁻⁴.s⁻¹)	*p* (%)	nb cycles au 1er stade	k_p cyclique (mg².cm⁻⁴.s⁻¹)	*p* (%)	$\frac{k_{p,iso}}{k_{p,cyclique}}$	k_p cyclique (mg².cm⁻⁴.s⁻¹)	*p* (%)	$\frac{k_{p,iso}}{k_{p,cyclique}}$
LBM non-traité	P600	$1,3 \times 10^{-7}$	0,3	200	$1,4 \times 10^{-7}$	0,04	0,93	$3,9 \times 10^{-8}$	0,006	3,33
EBM non-traité	P600	$1,0 \times 10^{-7}$	0,7	200	$1,7 \times 10^{-7}$	0,07	0,59	$7,0 \times 10^{-8}$	0,009	1,43
EBM* non-traité	Brute	$7,8 \times 10^{-7}$	2,9	500	$5,2 \times 10^{-7}$	0,015	1,50	$2,1 \times 10^{-7}$	0,001	3,71
Forgé (AMS56662)	P600	$9,0 \times 10^{-8}$	0,7	180	$1,0 \times 10^{-7}$	0,06	0,90	$3,1 \times 10^{-8}$	0,02	2,90

4.4.2. Comparaison des quantifications de l'oxydation externe et intergranulaire

Si l'application d'une contrainte peut modifier l'oxydation intergranulaire (cf chap 3), cela peut être le cas en condition de cyclage thermique. La quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons soumis à de l'oxydation cyclique (1000 et 3000 cycles de 1 h à haute température) a été comparée à celle mesurée sur les échantillons soumis à de l'oxydation isotherme (1000 h et 3000 h). Les essais ont été réalisés à 850 °C. Les résultats présentés sur la **Figure 86** montrent que dans l'ensemble, le cyclage thermique n'a pas un effet important en termes d'épaisseur de couche d'oxyde externe et de quantité ou morphologie d'oxydation intergranulaire. La **Figure 86(a)** montre toutefois qu'au bout de 3000 cycles, l'épaisseur de la couche d'oxyde externe est plus fine pour les échantillons cyclés. Ce résultat peut être dû à l'écaillage plus fréquent de la couche d'oxyde pour les essais cyclés. La **Figure 86(b)** montre des profondeurs d'oxyde aux joints de grains similaires pour les deux types

d'essai. D'après la **Figure 86(c)**, les épaisseurs des oxydes aux joints de grains varient entre 1 et 3,5 µm pour les échantillons issus de la FA, tandis qu'elles varient entre 0,5 et 2 µm pour les alliages forgés. Au bout de 3000 cycles, la quantité d'oxyde intergranulaire mesurée (**Figure 86(d)**) sur l'échantillon forgé semble 2 fois plus faible que celle mesurée sur les échantillons forgé soumis à de l'oxydation isotherme. Cet écart concorde avec une épaisseur d'oxyde aux joints de grains plus élevée. C'est le signe le plus important d'un effet des contraintes d'origine thermique sur l'oxydation intergranulaire. Comme pour l'expérience de flexion présentée au chapitre 3, seule l'épaisseur et pas la profondeur de l'oxydation intergranulaire est affectée. Cependant, seul l'échantillon forgé semble affecté.

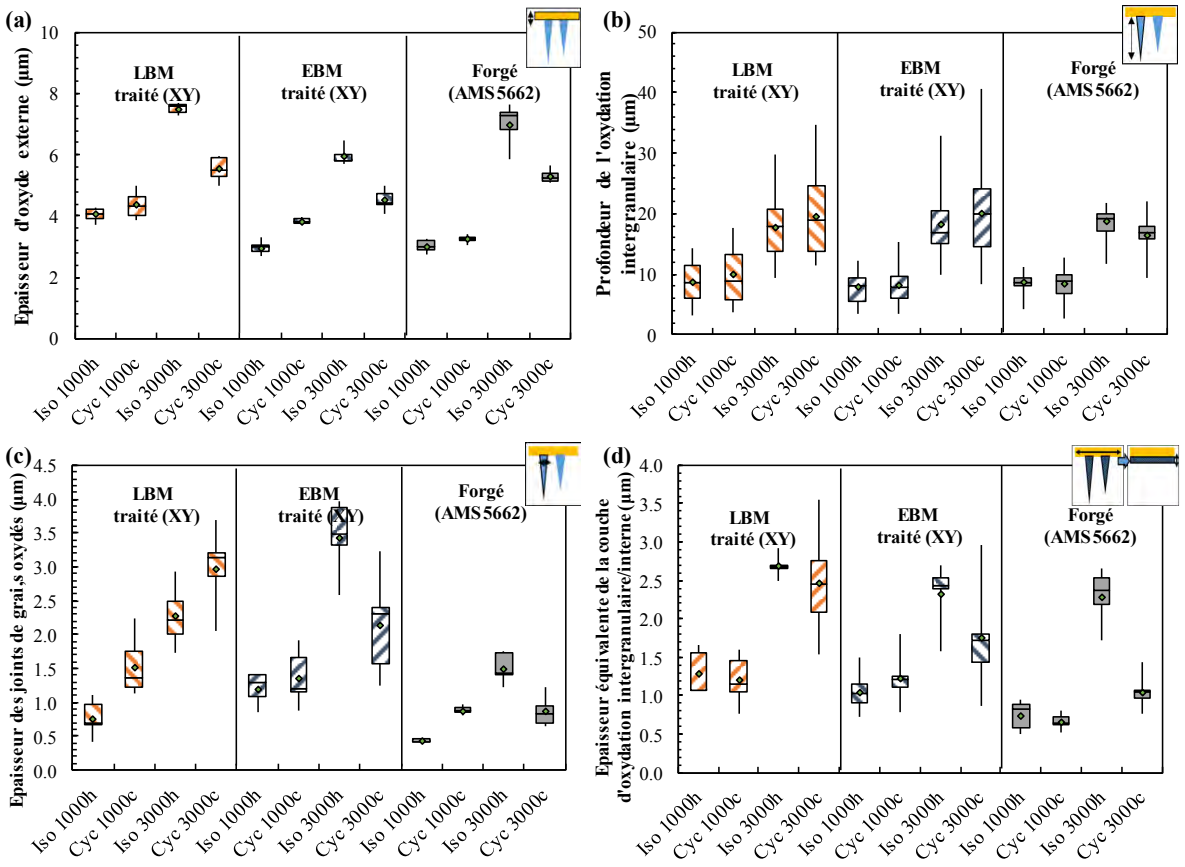


Figure 86. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM, EBM et forgé tous polis (P600) soumis à de l'oxydation isotherme et cyclique à 850 °C sous air du laboratoire, mesurée au bout de 1000 h et 1000 cycles, 3000 h et 3000 cycles (1 h à haute température et 15 min de refroidissement).

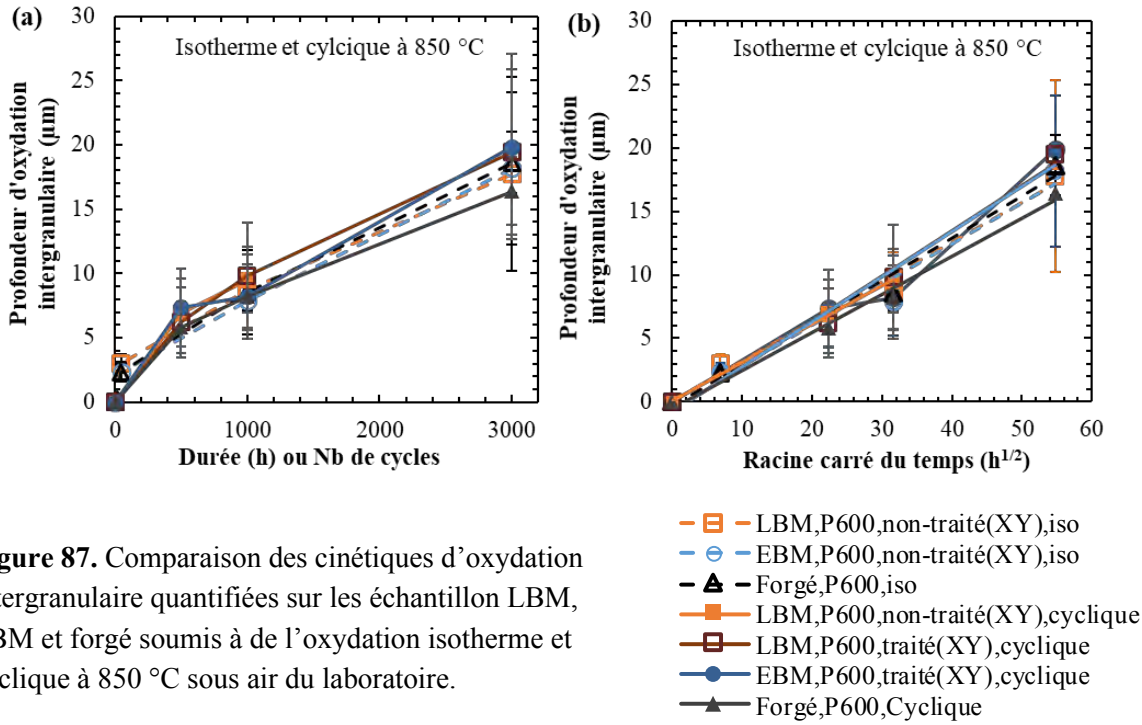


Figure 87. Comparaison des cinétiques d'oxydation intergranulaire quantifiées sur les échantillon LBM, EBM et forgé soumis à de l'oxydation isotherme et cyclique à 850 °C sous air du laboratoire.

4.5. Discussion sur l'adhérence de la couche d'oxyde

Les essais d'oxydation cyclique à 900 °C ont révélé une grande différence de comportement entre les alliages 718 issus de la FA et l'alliage forgé. Les échantillons de FA présentent une couche d'oxyde moins adhérente que celle de l'échantillon forgé. L'alliage 718 LBM se dégrade plus rapidement que l'alliage EBM. Lorsque ces derniers s'écaillent, la quantité de matière perdue est environ 10 fois plus importante que celle perdue sur l'échantillon forgé. D'après la littérature, lors d'essais d'oxydation cyclique, trois causes principales peuvent être à l'origine de l'écaillage de la couche d'oxyde. La première cause est la présence de contraintes de compression dans l'oxyde après refroidissement qui résultent des déformations thermiques différentes entre le métal et l'oxyde [201] ($\alpha_{Cr_2O_3} = 8{,}5 \times 10^{-6}$ K^{-1} ; $\alpha_{Ni} = 18{,}6 \times 10^{-6}$ K^{-1} entre 400 et 800 °C[206]). La deuxième source de contraintes, elles aussi de compression dans la couche d'oxyde, provient des déformations de transformation du métal en oxyde liées au ratio de Pilling-Bedworth dont la valeur est de 2,42 pour une couche de Cr_2O_3 formée à partir d'un substrat γ-NiCr [208]. Enfin, l'écaillage a lieu si l'interface métal/oxyde est faible (« *buckling* » [200] ou flambage) ou si l'oxyde lui-même est faible (« *wedging* » [200], ou délamination entre sous-couches). Dans le premier cas, la composition chimique à l'interface entre la couche d'oxyde et le substrat peut affecter l'adhérence de la couche d'oxyde [53, 214]. Les essais d'oxydation cyclique ont été réalisés dans les mêmes conditions pour tous les échantillons. Les analyses ont montré que la nature et la quantité d'oxyde formé dans la couche externe et aux joints de grains sont quasiment identiques. Les contraintes d'origine thermique ne peuvent donc pas expliquer, a priori, la différence de cinétique entre les alliages issus de la FA et l'alliage forgé. Il s'agirait donc plutôt d'un phénomène expliqué par une différence de chimie de l'interface métal/oxyde.

4.5.1. Effet du traitement thermique

Les résultats d'oxydation cyclique à 900 °C ont montré que le traitement thermique d'homogénéisation (traitement de remise en solution et double revenu) a permis de retarder d'une centaine de cycles, l'écaillage catastrophique des échantillons LBM. L'effet n'est pas démesuré mais il a été observé sur les échantillons polis et sur ceux avec des surfaces brutes de fabrication. D'après la littérature, le traitement thermique d'homogénéisation appliqué à un alliage 718 produit par FA permet de rapprocher sa microstructure à celle de l'alliage forgé-traité. Ce traitement permet d'éliminer les traces des bains de fusion et les zones de micro ségrégation [296].

Il a été démontré dans la littérature, qu'un alliage présentant de plus petits grains, donc plus de courts-circuits de diffusion [297], présente un flux de diffusion d'élément protecteur à la surface plus important qu'un alliage constitué de grands grains [298]. Par conséquent, les alliages constitués de petits grains tels que l'alliage forgé, formeraient plus rapidement une couche d'oxyde protectrice et présenterait un gain de masse plus faible. Cependant, les résultats des analyses EBSD (**Figure 72**) et celles présentées dans le chapitre 2, montrent que l'alliage EBM poli présente de plus gros grains comparés aux grains des alliages LBM et forgé, et présente toutefois le gain de masse le plus faible.

À partir de ces résultats, il est difficile de conclure quant à la raison de l'effet positif du traitement thermique sur les échantillons de fabrication additive. Parmi les hypothèses possibles, on peut penser que la modification de la microstructure induite par le traitement thermique pourrait avoir une influence sur la répartition des interstitiels et leurs ségrégations éventuelles à l'interface métal/oxyde.

4.5.2. Effet de l'état de surface

Les défauts de surface des échantillons issus de la FA peuvent également être une source d'écaillage catastrophique. Les particules de poudres frittées ou les défauts de types « *spatter* » visibles sur les échantillons avec surfaces brutes, **Figure 88(b)** et **(d),** sont des aspérités de surface qui peuvent se décrocher plus facilement en particulier si l'interface entre la particule solide frittée et l'alliage est sensible à l'oxydation. Il a été démontré dans le chapitre 3, que cette zone peut présenter de l'oxyde de titane de type rutile (TiO_2). Les déformations de croissance de cet oxyde à cette interface particule/surface peuvent alors provoquer une perte de matière plus importante. De plus, Evans *et al.* ont montré que l'ondulation générée par la topographie de surface peut engendrer une déformation de l'alliage à l'interface métal/oxyde au cours des cycles thermiques, conduisant à l'amorçage de fissures par fatigue dans la couche d'oxyde [299]. Plus il y a d'aspérité de surface, plus il y aurait de zones de concentration de contrainte de compression. Cependant, la **Figure 88** et les cinétiques d'oxydation de la **Figure 77**, montrent que les échantillons LBM polis sont sensibles à un écaillage aussi catastrophique que les échantillons avec surface brute, mais une centaine de cycles plus tard. De plus, les essais d'oxydation cyclique à 850 °C sur les échantillons EBM avec surface brute (Sa de 50 µm) montrent que ces derniers, bien qu'ils présentent sur leur surface une multitude de particules frittées, ne s'écaillent pas avant l'échantillon LBM constitué de surface brute (Sa de 7 µm).

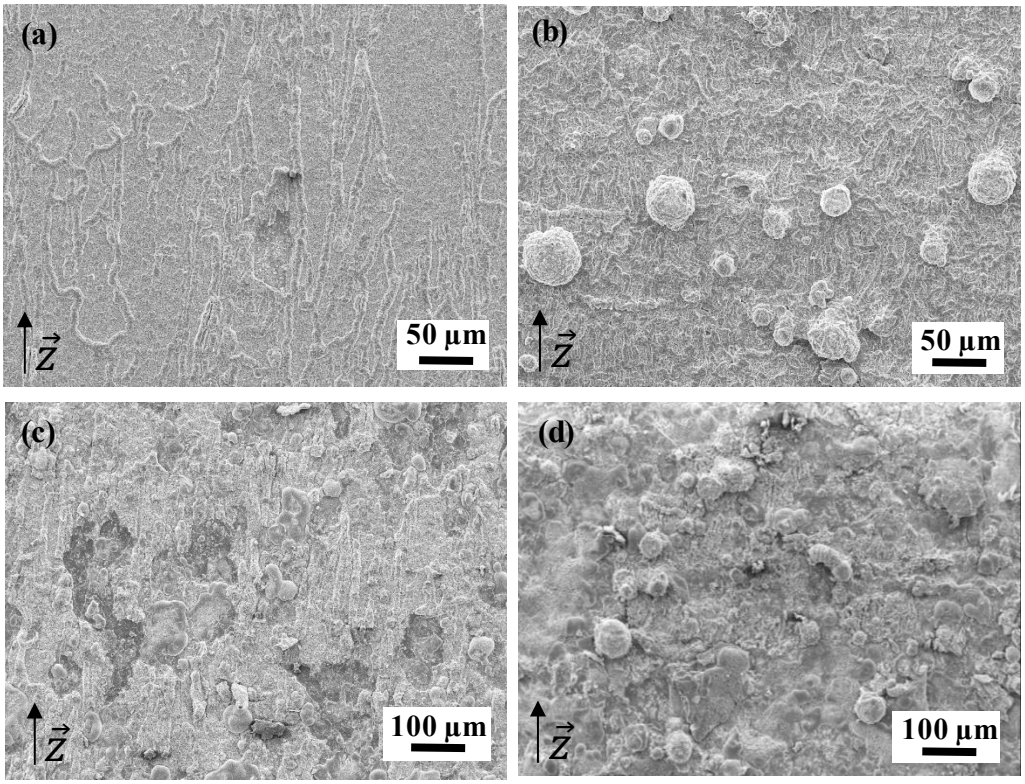


Figure 88. Micrographies MEB des surfaces extérieures oxydées de l'échantillon LBM traité poli (P600) sur le plan (XZ) après (a) 500 cycles et (c) 1438 cycles, et de l'échantillon LBM traité avec surface brute après (b) 500 cycles et (d) 1183 cycles, tous les deux soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C.

Les surfaces polies peuvent potentiellement présenter plus de contraintes résiduelles que les surfaces brutes. Ostwald et Grabke [300] ont émis l'hypothèse que la présence de contraintes résiduelles dues à la déformation à froid en surface ou proche de la surface peut avoir un effet sur la nature de l'oxyde formé à la surface en particulier au début de la réaction d'oxydation. Cependant, pour des essais de longue durée, ce résultat n'est pas pertinent. Les analyses EDS/DRX et EBSD du chapitre 3 ont montré sur les alliages 718 des natures d'oxyde identiques, quel que soit l'état de surface et quel que soit le procédé de fabrication.

4.5.3. Effet de la ségrégation d'éléments à l'interface métal/oxyde

La ségrégation d'éléments chimiques, notamment le soufre, à l'interface entre le métal et l'oxyde est reconnue comme l'une des principales causes d'écaillage [53, 214]. La concentration des éléments mineurs dans les alliages étudiés a donc été mesurée par GDMS (cf Chap 2). Les mesures ont été effectuées sur les échantillons bruts de fabrication utilisés pour les essais d'oxydation cyclique à 850 °C. Pour rappel, les échantillons EBM et forgé utilisés pour les essais à 900 °C proviennent des mêmes coupons que ceux utilisés à 850 °C. La poudre utilisée pour fabriquer les échantillons LBM oxydés à 900 °C provient d'un lot différent que celle utilisée pour fabriquer les échantillons oxydés à 850 °C. Mais ces lots proviennent du même fournisseur de poudre.

Les résultats présentés dans la **Figure 89** montrent que la teneur initiale en Al et Ti est trop importante pour pouvoir quantifier précisément ces éléments pas analyses GDMS,

cependant les analyses ont tout de même été effectuées et les valeurs sont en bon accord avec les analyses WDS du **Tableau 14**. L'échantillon forgé présente plus de Co que les échantillons issus de la FA mais ces faibles proportions ne permettent pas d'expliquer les différences de résistance à l'oxydation. L'échantillon EBM présente 0,21 %m. de Si contre 0,04 et 0,08 %m pour les échantillons LBM et forgé. D'après les travaux de Douglass et Armijo sur un alliage Ni-20Cr, 3 %m. de Si sont nécessaires pour former une couche de SiO_2 pouvant servir de barrière de diffusion au Cr [301]. Cependant, ces derniers ont également constaté qu'en formant des particules de SiO_2 à l'interface métal/oxyde, la couche d'oxyde s'écaille plus facilement. Les échantillons EBM ont un comportement intermédiaire entre le forgé et les échantillons LBM en cyclage à 900 °C. Le Si seul ne pourrait donc pas expliquer les résultats. Les teneurs en éléments réactifs (Y, La, Ce et Re) sont trop faibles et ne permettent pas non plus d'expliquer les différences de cinétiques d'oxydation cyclique. Les éléments Y, La et Ce sont des éléments réactifs, bénéfiques à la tenue en oxydation cyclique de la chromine, mais ils doivent être présents en quantité plus importante, typiquement 0,1-0,5 % [302]. Le Re pourrait avoir un effet bénéfique comme le Pt [48], mais il en faudrait certainement plusieurs pourcents.

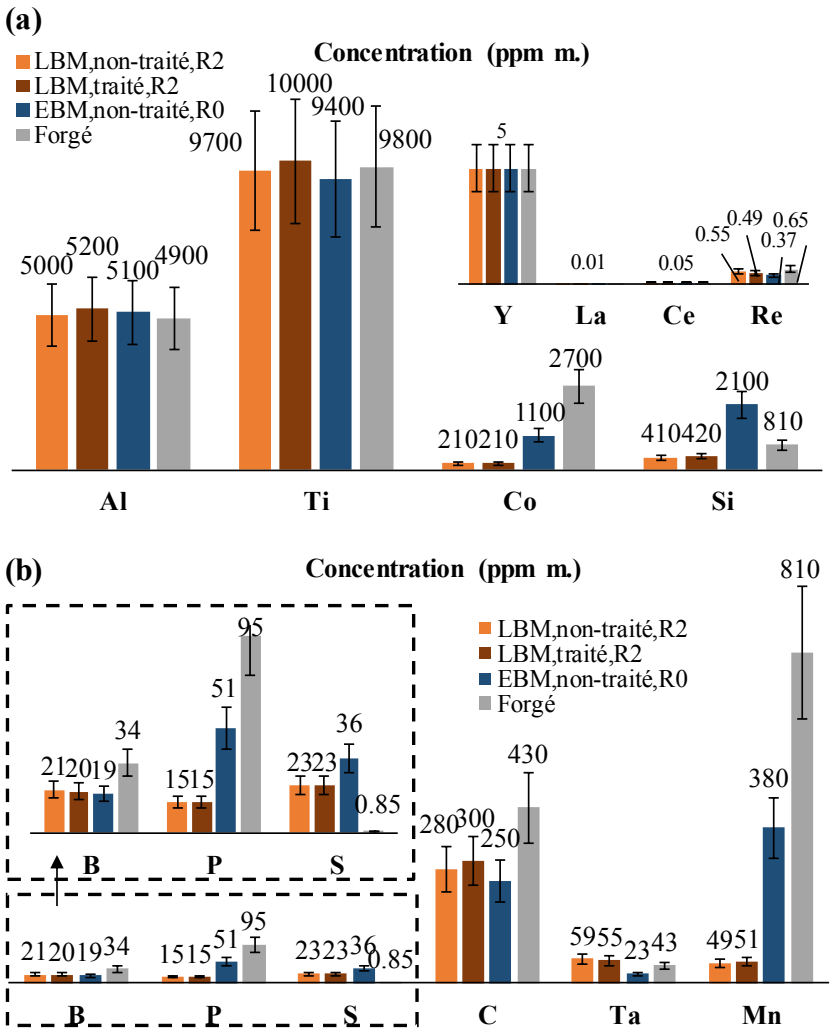


Figure 89. Analyses GDMS des éléments mineurs présents dans les différents alliages 718.

Le B et le P sont connus pour ségréger aux joints de grains de l'alliage 718. Une teneur de 0,011 %m. de B et 0,022 %m. de P améliore sa résistance au fluage [303]. La teneur en phosphore (0,0095 %m.) plus importante pour l'alliage forgé pourrait en partie expliquer sa meilleure résistance à l'oxydation intergranulaire. En effet, pour une teneur entre 0,0008 %m. et 0,013 %m, le phosphore pourrait inhiber la diffusion d'atomes d'oxygène dans les joints de grain et limiterait la croissance d'oxyde le long de ces derniers [280]. Mais cette dernière explication est contraire à notre modèle d'oxydation intergranulaire exposé dans le chapitre 3. Pour être compatible avec notre modèle, il faudrait que le P ségrége à l'interface métal/oxyde intergranulaire et limite la diffusion de l'oxygène le long de cette interface, ce qui est possible.

Les résultats montrent que les alliages 718 issus de la FA présentent 23 à 36 ppm. de S contre seulement 0,85 ppm. pour l'alliage forgé. Le soufre libre peut ségréger à l'interface métal/oxyde pour des concentrations très faibles, inférieures à 1 ppm. pour un alliage alumino formeur [53]. Les teneurs 30 fois supérieures pour les échantillons LBM et EBM peuvent être la principale cause de l'écaillage rapide de leur couche d'oxyde. De plus, le Mn peut piéger le soufre en formant MnS dans la matrice [164]. Les fortes teneurs en Mn de l'échantillon forgé et de l'échantillon EBM pourraient expliquer le meilleur comportement en oxydation cyclique à 900 °C de ces deux alliages par rapport à l'alliage LBM.

4.5.4. Calcul du soufre libre dans les alliages

Afin de tester cette idée, nous avons tenté d'évaluer quantitativement la ségrégation du S à l'interface métal/oxyde. Le soufre peut ségréger à l'interface métal/oxyde et dégrader l'adhérence de la couche d'oxyde, aussi bien pour un alliage alumino-formeur [53] qu'un alliage chromino-formeur [304, 305]. Le S ségrégé est à l'équilibre avec le soufre en solution dans la phase γ-Ni. Nous appellerons le soufre en solution dans la phase γ-Ni, soufre « libre », pour le différencier du soufre « piégé » dans les sulfures. Les quantités de soufre libre dans nos alliages 718 testés sur le GBOC à 900 °C ont été déterminées à partir de calculs thermodynamiques. Les calculs ont été réalisés en considérant les concentrations globales des principaux éléments d'alliage Ni-Cr-Fe-Al-Ti-Nb-Mo, quantifiées par des analyses à la microsonde, ainsi que les concentrations globales en S et Mn, quantifiées par GDMS (**Tableau 32**) Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel Thermocalc^{TM}, avec la base de données TCNi9_S qui est en cours de développement et inclut maintenant le S. Ces derniers calculs ont été effectués par C. Desgranges de Safran Tech. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 33**.

Tableau 32. Compositions chimiques des différents alliages (EPMA et GDMS) utilisées comme données d'entrée pour les calculs Thermocalc™.

Alliage 718		Microsonde (WDS)							GDMS (ppm)	
		Ni	Cr	Fe	Al	Ti	Nb	Mo	Mn	S
LBM	%m.	bal	20,1	19,2	0,4	1,0	5,0	2,9	51	23
	%at.	bal	22,3	19,9	0,9	1,2	3,1	1,7	54	41
EBM	%m.	bal	21,3	19,4	0,5	1,1	5,0	2,9	380	36
	%at.	bal	23,7	20,1	1,1	1,3	3,1	1,8	399	65
Forgé	%m.	bal	20,4	18,3	0,4	0,9	4,0	2,7	810	0,85
	%at.	bal	22,7	18,9	0,86	1,1	2,5	1,6	852	1,53

Dans un premier temps, le calcul des phases à l'équilibre à 900 °C a permis de déterminer quels sont les sulfures les plus stables ainsi que la quantité de S restant en solution dans γ-Ni. À partir de ces résultats, le taux de piégeage de S dans les sulfures a été déterminé dans chaque alliage.

Par la suite, les calculs de ségrégation d'équilibre ont été effectués à partir de la quantité de soufre libre en solution dans la phase γ-Ni. Pour ce calcul de ségrégation d'équilibre, nous avons négligé la ségrégation du S aux joints de grains en considérant en première approximation que les joints de grains se comportent comme la surface. De plus, nous avons considéré que l'enthalpie de ségrégation du S était la même dans la phase γ du 718 et dans le Ni pur, et que le S ségrégeait à l'interface métal/oxyde comme si il ségrégeait à une surface libre. De ce fait, les valeurs trouvées sont certainement surestimées, mais la comparaison entre les alliages est possible.

Le phénomène de ségrégation d'équilibre peut être assimilé à de la chimisorption avec un abaissement de l'énergie de surface. Il peut donc être calculé avec la relation de Langmuir-McLean pour un système binaire, dans laquelle le taux de recouvrement Θ, qui correspond à la ségrégation de S en surface, est défini comme la concentration de S en surface rapporté à la concentration maximale correspondant à la saturation de la couche atomique de surface. On considère ici que 50% des sites de surface sont occupés par le S à la saturation pour Θ = 1 [306]. Le taux de recouvrement est déterminé à partir du paramètre d'adsorption de Langmuir-McLean (β_p) présenté dans les **équations (32)** et **(33)**, avec X_S^γ la concentration de S libre dans le volume de nickel et $\Delta G'$ l'enthalpie libre de ségrégation du soufre (135 kJ.mol^{-1}) [306].

$$\beta_p = \frac{X_S^\gamma}{(1 - X_S^\gamma)} \exp\left(\frac{-\Delta G'}{RT}\right) = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad \textbf{(32)}$$

$$\theta = \frac{\beta_p}{1 + \beta_p} \quad \textbf{(33)}$$

À partir des **équations (32)** et **(33)**, le taux de recouvrement Θ a été calculé en fonction de la fraction atomique de S en solution dans γ-Ni. Par ces calculs, il est possible de déterminer la concentration minimale de soufre à partir de laquelle le S commence à ségréger notablement en surface. Les résultats, présentés sur la **Figure 90**, montrent qu'il suffit d'un peu plus de 0,01

ppm at. de S en solution dans γ-Ni pour commencer à avoir une quantité notable (1%) de S en surface, et donc pour commencer à avoir une conséquence possible sur l'adhésion de la couche d'oxyde. Comme les alliages en contiennent beaucoup plus, il suffit qu'une toute petite proportion du S de l'alliage 718 soit libre pour avoir une ségrégation importante et éventuellement provoquer l'écaillage des couches d'oxyde.

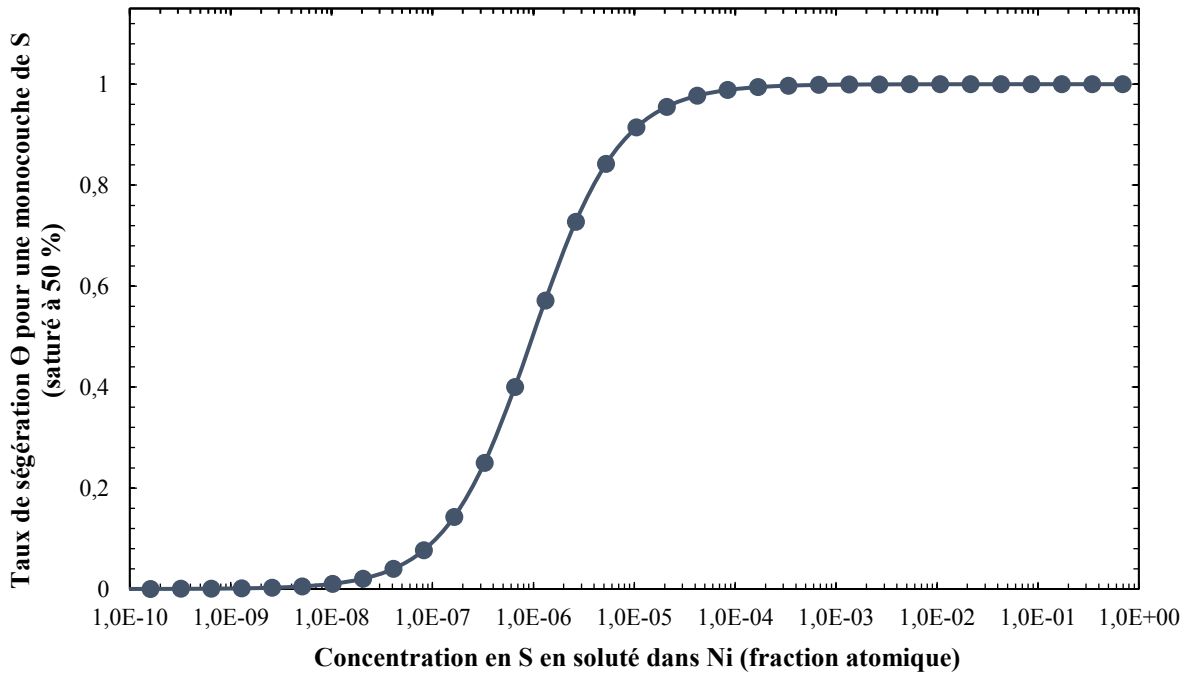


Figure 90. Taux de recouvrement du soufre sur la première couche atomique de la surface de nickel en fonction de la concentration en S libre dans le volume.

Dans un premier temps, les calculs thermodynamique (Thermocalc^{TM}) ont été réalisés en considérant tous les sulfures de la base TCNi9_S (**Conditions 1**). Les résultats présentés dans le **Tableau 33**, montrent qu'à l'équilibre, on s'attend seulement à la présence de sulfures de type Pyrrhotite (Al,Co,Cr,Fe,Mn,Nb,Ti)S (type NiAs, hP4, $P6_3/mmc$). Dans ces conditions, la quantité de S dans la phase γ des trois alliages atteint des valeurs comprises entre 0,072 et 0,12 ppmat. Ces valeurs sont suffisamment élevées pour que le S ségrége à la surface avec des taux de ségrégation autour de 10% pour les alliages LBM et forgé, contre 6,8% pour l'échantillon EBM. Cependant, si nous faisons l'hypothèse que le soufre est responsable de l'écaillage catastrophique observé lors du cyclage thermique, ces résultats vont à l'encontre des cinétiques de variation de masses présentées sur la **Figure 77**. En effet, ces cinétiques montrent que l'échantillon LBM est celui qui s'écaille le plus, tandis que l'échantillon forgé est celui qui s'écaille le moins. Par conséquent, l'échantillon forgé devrait normalement être celui qui présente le moins de soufre libre dans γ-Ni, et donc ségrégé à l'interface métal/oxyde, ce qui n'est pas le cas.

Par conséquent, de nouveaux calculs ont été réalisés, en ne considérant que les sulfures de type Alabandite (Cr,Fe,Mn)S (type NaCl, cF8, $Fm\bar{3}m$) (**Conditions 2**, du **Tableau 33**). Dans

ces conditions, les résultats montrent cette fois des quantités de S libre dans γ-Ni cohérentes avec les résultats des cinétiques (**Figure 77**). En effet, l'échantillon LBM est celui qui se dégrade le plus vite, et d'après ces calculs, il est également celui qui présente la ségrégation de S la plus élevée (Θ = 54%). L'échantillon forgé qui s'écaille beaucoup moins vite que les deux autres alliages, est celui qui présente le moins de ségrégation de S (Θ = 28%). L'échantillon EBM qui présente une cinétique de variation de masse intermédiaire aux deux autres échantillons, présente une ségrégation intermédiaire (Θ = 31%).

Afin de valider notre hypothèse que la ségrégation du S se fait à partir du S en solution dans la phase γ-Ni, sans affecter les fractions volumiques en sulfures, nous avons évalué la quantité de S ségrégé à la surface par rapport à la quantité de S présente dans la phase γ-Ni. En supposant une épaisseur d'échantillon de 1 mm et un taux de recouvrement à 50% d'une couche de S de ½ paramètre de maille du Ni d'épaisseur, soit 0,352/2 nm, nous trouvons que la proportion de S qui ségrège est très faible (**Tableau 33**). Ainsi, la ségrégation du S n'entraîne pas l'appauvrissement de la concentration en S dans γ-Ni, et donc pas la dissolution des précipités piégeant le soufre.

Pour résumer, 77 à 99,9% du soufre présent dans l'alliage est piégé dans les sulfures. Les quantités restantes sont en solution dans γ et une très faible proportion (≈ 0,02 à 0,05%) se retrouve ségrégée à l'interface métal/oxyde. Les résultats des calculs dans les conditions 2 (Alabandite seulement), montrent une ségrégation importante de S à la surface (de 28 à 54% d'une demi-monocouche atomique). Pour comparaison, Hou et Moskito ont mesuré sur un alliage Fe-40Al alumino-formeur des teneurs en S à l'interface métal/oxyde de 3 à 10 %at. sur une interface cohérente après écaillage, dans un Auger [307]. Les ségrégations de S que nous avons calculées sont certainement suffisantes pour fragiliser l'interface métal/oxyde et provoquer l'écaillage prématuré des échantillons 718 LBM. Les calculs effectués en ne considérant que les sulfures de type Alabandite sont cohérents avec l'hypothèse que les différences d'écaillage catastrophique au cours des essais d'oxydation cycliques des alliages 718 LBM, EBM et forgé sont dus à la ségrégation de S à l'interface métal/oxyde.

Il faudrait maintenant observer ces sulfures dans les matériaux et continuer à affiner la base TCNi9_s. En effet, d'après ces premiers calculs, deux types de sulfures peuvent être présents, Pyrrhotite et Alabandite. Les sulfures les plus stables d'après Thermocalc$^{TM/}$TCNI9_S, sont les sulfures de type Pyrrhotite. D'après Sun *et al,* l'alliage 718 coulé peut présenter des sulfures riches en Nb, Ti et Ni [308]. Cependant, ces sulfures sont nanométriques, ils sont difficiles à observer et leurs structures cristallographiques n'ont pas été identifiées. D'après les travaux de la littérature, l'alliage peut également présenter des carbosulfures de type $(Ti,Nb)_2CS$ de la même nature cristallographique que les sulfures de type Pyrrhotite ($P6_3/mmc$) [309, 310]. C'est pourquoi des calculs complémentaires en tenant compte de la teneur en carbone sont nécessaires. Il est aussi possible que la base de données pour les sulfures ne soit pas tout à fait correcte ou que pour une raison de germination, les sulfures de type Alabandite soient présents et pas les sulfures de type Pyrrhotite. Des caractérisations chimiques et microstructurales à plus petites échelles au microscope électronique à transmission sont nécessaires pour identifier les sulfures dans γ-Ni et identifier leur nature (Pyrrhotite ou

Alabandite ou carbosulfures). De plus, il est également possible de vérifier expérimentalement si le S est responsable de ces différences d'écaillage catastrophique, en effectuant des essais d'oxydation cycliques sur les 3 alliages après désulfuration sous H_2 ou en les polissant à multiples reprises après avoir subi quelques cycles à haute température [311].

Tableau 33. Résultats des calculs des fractions volumiques de phases, des quantités de S dans γ-Ni réalisés avec Thermocalc™ (base TCNi9_S), calculs réalisés à 900 °C, et résultats des calculs ségrégation d'équilibre en surface.

Phases considérées (Thermocalc™)	**Conditions 1 :** γ (FCC_L12#1) ; δ (Ni3TA_D0A) ; **(Al,Co,Cr,Fe,Mn,Nb,Ti)S (PYRRHOTITE)** **(Cr,Fe,Mn)S (ALABANDITE)**				**Conditions 2 :** γ (FCC_L12#1) ; δ (Ni3TA_D0A) ; **(Cr,Fe,Mn)S (ALABANDITE)**		
Échantillons	**Forgé**	**EBM**	**LBM**		**Forgé**	**EBM**	**LBM**
Phases obtenues (fraction vol.) (Thermocalc™)	γ (FCC_L12#1) : $9{,}11 \times 10^{-1}$ δ (Ni3TA_D0A) : $8{,}92 \times 10^{-2}$ PYRRHOTITE : $3{,}95 \times 10^{-6}$	γ (FCC_L12#1) : $8{,}67 \times 10^{-1}$ δ (Ni3TA_D0A) : $1{,}33 \times 10^{-1}$ PYRRHOTITE : $1{,}73 \times 10^{-4}$	γ (FCC_L12#1) : $8{,}73 \times 10^{-1}$ δ (Ni3TA_D0A) : $1{,}27 \times 10^{-1}$ PYRRHOTITE : $1{,}11 \times 10^{-4}$		γ (FCC_L12#1) : $9{,}11 \times 10^{-1}$ δ (Ni3TA_D0A) : $8{,}92 \times 10^{-2}$ ALABANDITE : $4{,}65 \times 10^{-6}$	γ (FCC_L12#1) : $8{,}67 \times 10^{-1}$ δ (Ni3TA_D0A) : $1{,}33 \times 10^{-1}$ ALABANDITE : $1{,}96 \times 10^{-4}$	γ (FCC_L12#1) : $8{,}74 \times 10^{-1}$ δ (Ni3TA_D0A) : $1{,}26 \times 10^{-1}$ ALABANDITE : $1{,}25 \times 10^{-4}$
S total (GDMS) (fraction at.)	$1{,}53 \times 10^{-6}$	$6{,}51 \times 10^{-5}$	$4{,}16 \times 10^{-5}$		$1{,}53 \times 10^{-6}$	$6{,}51 \times 10^{-5}$	$4{,}16 \times 10^{-5}$
S dans γ (fraction at.) (Thermocalc™)	$1{,}17 \times 10^{-7}$	$7{,}23 \times 10^{-8}$	$1{,}09 \times 10^{-7}$		$3{,}81 \times 10^{-7}$	$4{,}39 \times 10^{-7}$	$1{,}16 \times 10^{-6}$
% du S total dans les sulfures (Taux de piégeage)	93,0	99,9	99,8		77,2	99,4	97,5
Taux de ségrégation Θ (calculé eq. (33))	$1{,}1 \times 10^{-1}$	$6{,}9 \times 10^{-2}$	$1{,}0 \times 10^{-1}$		$2{,}8 \times 10^{-1}$	$3{,}1 \times 10^{-1}$	$5{,}4 \times 10^{-1}$
% du S total ségrégé à la surface	0,021	0,022	0,022		0,018	0,017	0,011

4.6. Synthèse

Lors des essais d'oxydation isotherme et cyclique à 850 °C sous air, l'alliage 718 forgé s'est montré légèrement plus résistant à l'oxydation en termes de gain de masse et d'oxydation intergranulaire comparés aux alliages 718 issus de la FA, qu'ils aient été traités thermiquement ou pas. Ces différences ont été quantifiées et sont relativement faibles. Les essais de cyclage thermique à 850 °C n'ont pas montré non plus de différences significatives en termes de variation de masse et d'oxydation intergranulaire entre les échantillons FA et forgé. Cependant les essais d'oxydation cyclique à 900 °C ont montré de grandes différences en termes de vitesse d'écaillage des couches d'oxyde. C'est un résultat important qui pourrait limiter l'usage des alliages de fabrication additive à 900 °C ou pour des durées très longues à plus basses températures.

Les échantillons produits par LBM se dégradent bien plus rapidement que les échantillons EBM et forgé. Le polissage et le traitement thermique retardent d'une centaine de cycles l'écaillage catastrophique de l'échantillon LBM. Ces différences d'adhésion de couche d'oxyde ont été attribuées à la teneur en soufre et manganèse dans les alliages. Le S est connu pour ségréger à l'interface et provoquer la décohésion de la couche d'oxyde. Les échantillons LBM et EBM présentent entre 20 et 40 ppm. de S contre seulement 0,9 ppm. pour l'échantillon forgé. De plus, les échantillons forgé et EBM présentent plus de Mn, respectivement 380 et 810 ppm, contre 50 ppm. dans l'échantillon LBM. Cet élément capable de piéger le S dans la matrice, limiterait la ségrégation de ce dernier à l'interface métal/oxyde. Mais il reste à vérifier par des analyses chimiques plus fine la présence de ces sulfures et éventuellement la présence de carbosulfures.

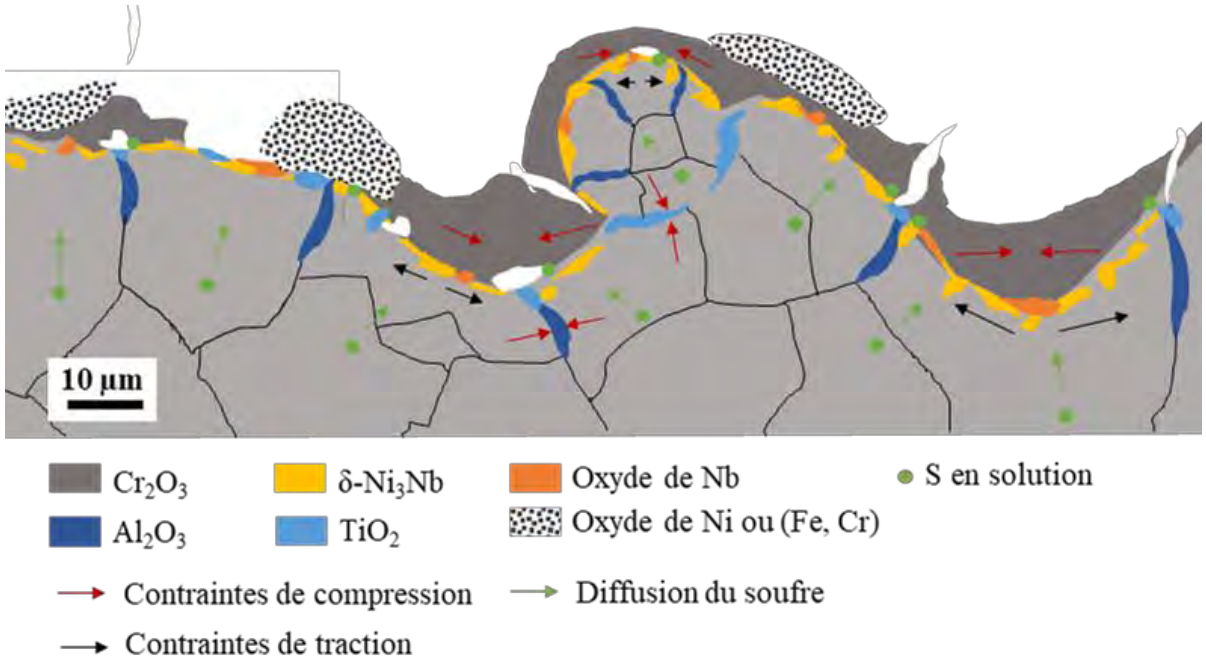


Figure 91. Représentation schématique des mécanismes d'écaillage rencontrés sur l'alliage 718 produit par fabrication additive soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C.

La **Figure 91** résume les différents résultats de ce chapitre. L'écaillage de la couche d'oxyde est causé par différents facteurs tels que la ségrégation du soufre, la croissance d'oxyde de niobium ainsi que la formation de trous à l'interface métal/oxyde. Ces facteurs fragilisent l'interface. Ils induisent des déformations dans la couche d'oxyde et dans le matériau entrainant des contraintes de compression dans la couche d'oxyde. Par conséquent, l'ensemble de ces facteurs peuvent participer à la décohésion de la couche d'oxyde par flambage (mécanisme de « *buckling* » [200]). Une partie de l'énergie élastique emmagasinée dans la couche d'oxyde en compression est alors relaxée par fissuration de la couche d'oxyde ou décohésion de cette dernière tout au long de l'interface métal/oxyde fragilisée par le S et les pores.

Les résultats essentiels de ce chapitre sont la bonne tenue des alliages de 718 issus de la fabrication additive à 850 °C et 900 °C, avec une influence assez faible ou inexistence du cyclage thermique sur la cinétique d'oxydation intergranulaire à 850 °C. Seule la mauvaise résistance à l'oxydation cyclique à 900 °C, de l'alliage LBM pourrait poser problème. L'hypothèse faite ici du rôle possible de la pollution du matériau (poudre initiale) en S mériterait de faire l'objet d'une étude plus approfondie avec des caractérisations à haute résolution de la ségrégation du S, et de nouveaux calculs Thermocalc en considérant le carbone et l'éventuelle présence de carbosulfures.

Chapitre 5

5. Oxydation cyclique sous air et corrosion chaude cyclique de superalliages à base de nickel 167

5.1. Comparaison des microstructures initiales 169

5.2. Essais d'oxydation cyclique sous air sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C (CIRIMAT) 171
5.2.1. Oxydation cyclique sous air à 900 °C (GBOC) 171
5.2.1.1. Cinétique de variation de masse 171
5.2.1.2. Produits d'oxydation externe et interne 174
5.2.1.3. Évaluation des épaisseurs de métal consommées et affectées 177
5.2.1.4. Synthèse des essais d'oxydation cycliques sous air à 900 °C (GBOC) 180
5.2.2. Oxydation cyclique sous air à 1100 °C (GBOC) 180
5.2.2.1. Cinétique de variation de masse 180
5.2.2.2. Produits d'oxydation externe et interne 183
5.2.2.3. Évaluation des épaisseurs de métal consommées et affectées 187
5.2.2.4. Synthèse des essais d'oxydation cyclique sous air à 1100 °C (GBOC) 187

5.3. Essais de corrosion chaude cyclique à 900 °C et oxydation cyclique à 1100 °C réalisés sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines) 188
5.3.1. Corrosion cyclique à 900 °C (banc brûleur) 188
5.3.1.1. Cinétique de variation de masse et durée d'incubation 188
5.3.1.2. Produits d'oxydation et de corrosion 190
5.3.1.3. Évaluation des épaisseurs consommées et affectées 193
5.3.1.4. Synthèse des essais de corrosion cyclique à 900 °C (banc brûleur) 193
5.3.2. Oxydation cyclique à 1100 °C (banc brûleur) 194
5.3.2.1. Cinétique de variation de masse 194
5.3.2.2. Produits d'oxydation externe et interne 195
5.3.2.3. Évaluation des épaisseurs de métal consommées et affectées 196
5.3.2.4. Synthèse des essais d'oxydation cyclique à 1100 °C (banc brûleur) 197

5.4. Comparaison des essais réalisés sur le GBOC (CIRIMAT) et sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines) 198
5.4.1. Comparaison des cinétiques : Effet de l'atmosphère et du ΔT de température 198
5.4.2. Comparaison des produits d'oxydation et de corrosion entre les deux bancs d'essai . 205

5.5. Discussion sur le rôle des éléments d'alliage et comparaisons des résultats à la littérature 207
5.5.1. Mécanismes d'oxydation 207
5.5.2. Sulfuration interne 208
5.5.3. Effet des teneurs en Cr, Mo, Co et Fe sur l'oxydation et la corrosion 208
5.5.4. Tableaux de synthèse et classements des alliages 210

5.6. Synthèse 213

5. Oxydation cyclique sous air et corrosion chaude cyclique de superalliages à base de nickel

Lors d'interventions en mer ou à proximité des côtes, les composants des turbines d'avion ou d'hélicoptère sont exposés à un environnement de gaz de combustion contenant des vapeurs salines. Ceci peut entraîner la détérioration de pièces par corrosion chaude, en anglais « *hot corrosion* » [4]. Contrairement aux chapitres précédents qui sont consacrés exclusivement à l'alliage 718 pour disques de turbine, ce chapitre présente les travaux portant sur divers superalliages à base de nickel, destinés à être utilisés pour la fabrication de pièces statiques de la chambre de combustion. Ce chapitre compare la résistance à l'oxydation cyclique et à la corrosion chaude cyclique de l'alliage 738 (LBM et coulé), du C1023 (coulé) et de l'Hastelloy X (HX, LBM). Pour cette dernière application, ces alliages sont normalement revêtus d'une barrière thermique. Cependant, il est important d'évaluer la résistance à l'oxydation ou à la corrosion chaude des alliages nus pour comprendre et identifier les mécanismes de dégradation, pour évaluer l'apport des revêtements de protection, et pour connaitre les risques en cas de défaut de revêtement ou lorsqu'il est impossible d'en déposer. Quelques échantillons issus de la FA ont été étudiés dans leur état brut de fabrication sinon les autres échantillons ont été étudiés après avoir subi un traitement d'homogénéisation usuel et/ou un traitement de simulation de dépôt de revêtement (« Traitement Diff[8]. »).

La campagne d'essais réalisés est présentée sur la **Figure 92**. Les essais d'oxydation cyclique sous air ont été réalisés sur le GBOC au CIRIMAT à 900 °C et 1100 °C. Les essais de corrosion chaude cyclique sous une atmosphère associant gaz de combustion et vapeur saline ont été réalisés sur le banc brûleur à Safran Helicopter Engines (Bordes) à 900 °C et 1100 °C. Ces températures ont été fixées en fonction des températures réelles de fonctionnement, mais ce sont aussi des températures de référence pour ce type d'essais. Sur les deux bancs d'essais, les cycles comprennent un maintien de 1 h à haute température (avec montée en température très rapide incluse) et 15 min de refroidissement. Ces cycles courts ne sont pas identiques aux conditions réelles mais permettent de reproduire les mécanismes de dégradation en conditions de cyclage thermique. Ce chapitre discute dans un premier temps les cinétiques de variations de masse et présente les caractérisations chimiques et morphologiques des produits d'oxydation et de corrosion. Dans un second temps, l'effet de la composition chimique est discuté et une méthode de quantification des dégradations pour classer les différents alliages est présentée.

[8] « Traitement Diff. » pour traitement de diffusion.

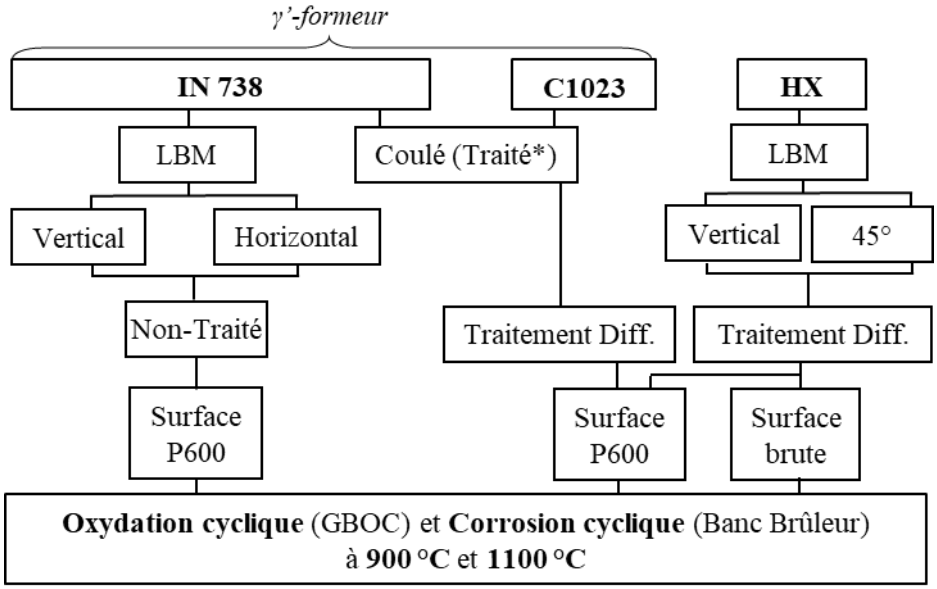


Figure 92. Campagne d'essai d'oxydation cyclique et corrosion chaude cyclique à 900 °C et 1100 °C (8 systèmes × 2 bancs d'essai × 2 températures). Les échantillons issus du procédé LBM ont été testés suivants différents sens préférentiels de fabrication : vertical, horizontal et à 45°.

5.1. Comparaison des microstructures initiales

Les micrographies optiques présentées sur la **Figure 93** montrent les microstructures des alliages étudiés et attaqués à l'acide Kalling n°2. Tous les alliages ont été testés avec ces états microstructuraux. L'alliage 738 produit par LBM a été étudié dans son état brut de fabrication, tandis que les alliages 738 et C1023 coulés ont été étudiés après avoir subi leur traitement thermique (TTh) standard d'homogénéisation ainsi que le traitement de simulation de dépôt de revêtement (traitement d'interdiffusion) dénommé « Traitement Diff. ». L'Hastelloy X a été étudié après avoir subi le traitement thermique correspondant au traitement de diffusion d'un revêtement. Les alliages 738 et HX fabriqués par procédé LBM (**Figure 93(a)(d)**) montrent des grains équiaxes sur le plan perpendiculaire à la direction de fabrication et des grains colonnaires sur les plans parallèles à la direction de fabrication. L'alliage 738 LBM, présente des fissures au cœur de sa microstructure. Ces fissures sont dues à la fraction volumique élevée de γ' dans l'alliage 738. Cet alliage est difficile à souder, donc difficile à fabriquer par procédé de FA. Il est sensible à la fissuration à chaud et notamment aux fissures de liquation aux joints de grains dus à la précipitation de γ' au sein de ces deniers [142, 312]. L'alliage 738 présente également les marques des bains de fusion visibles sur les plans parallèles à la direction de fabrication. Tandis que sur l'HX (**Figure 93(d)**), le traitement de simulation de dépôt de revêtement a supprimé les traces de bains de fusion.

La **Figure 93(b)** montre une microstructure dendritique pour l'alliage 738 coulé, même après le traitement d'homogénéisation standard et le traitement de diffusion. Le tronc principal des dendrites peut atteindre 1 mm de long et les branches peuvent atteindre 300 µm de large. L'alliage C1023 coulé ne présente pas de dendrites de solidification aussi visibles que sur l'alliage 738, après avoir subi son traitement d'homogénéisation et le traitement de diffusion (**Figure 93(c)**).

Les micrographies optiques obtenues à plus fort grossissement, présentées sur la **Figure 94**, montrent que l'alliage 738 fabriqué par procédé LBM présente une structure de solidification dendritique (micro-dendrites) due à un gradient thermique élevé au cours de la fabrication. Le matériau ne semble pas présenter de phase γ', un résultat retrouvé dans la littérature [142, 313]. Les alliages 738 et C1023 coulés présentent quant à eux, à cette échelle, des microstructures similaires, avec des précipités supposés être γ'. Tandis que l'HX, qui est durci principalement par solution solide et par précipitation de carbures, ne présente pas de précipités visibles à cette échelle.

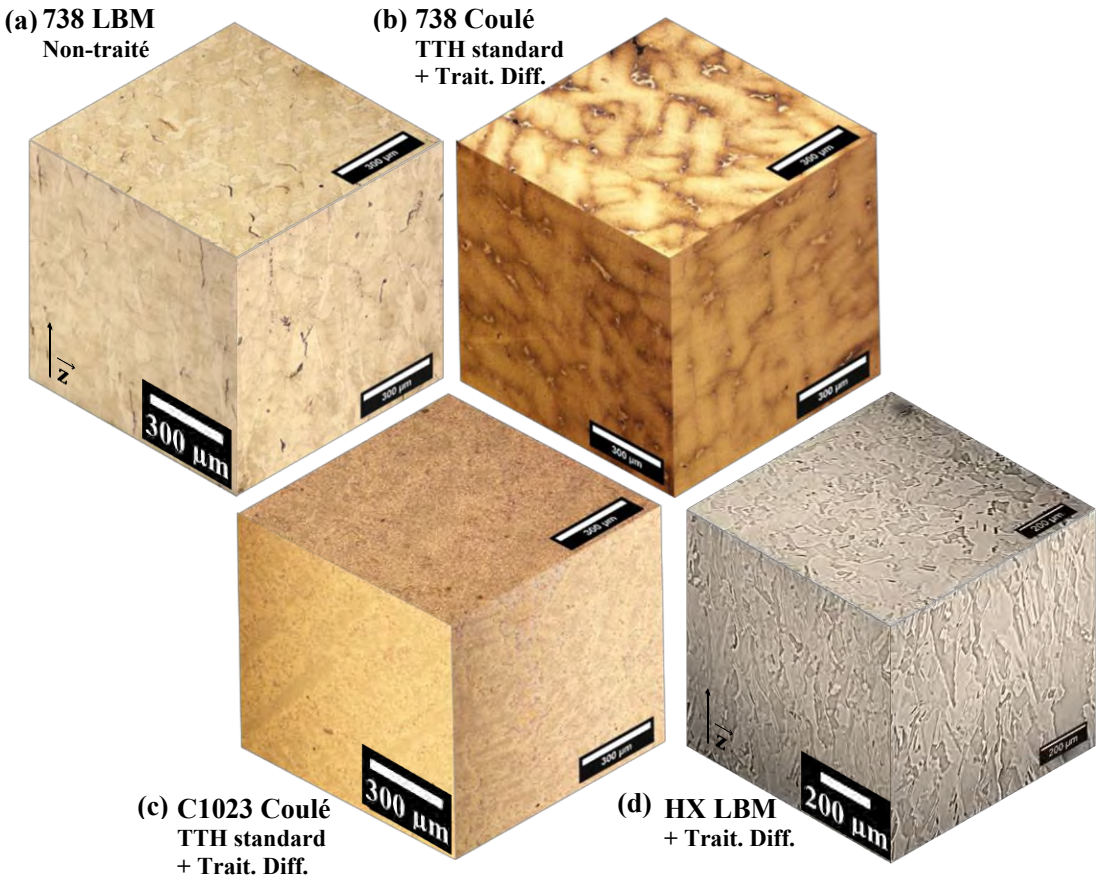


Figure 93. Micrographies optiques des microstructures des échantillons 738 LBM et coulé, C1023 coulé et HX LBM, tous attaqués à l'acide Kalling n°2.

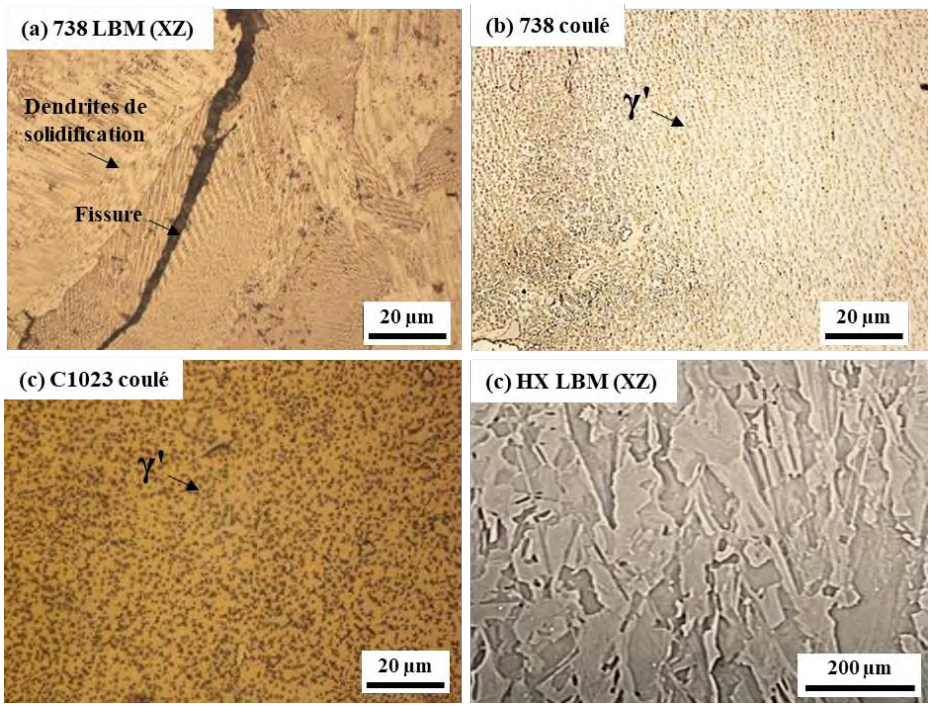


Figure 94. Micrographies optiques à plus grand grossissement des microstructures des échantillons 738 LBM et coulé, C1023 coulé et HX LBM, tous attaqués à l'acide Kalling n°2.

5.2. Essais d'oxydation cyclique sous air sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C (CIRIMAT)

5.2.1. Oxydation cyclique sous air à 900 °C (GBOC)

5.2.1.1. Cinétique de variation de masse

Les cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 900 °C des échantillons IN738, C1023 et Hastelloy X sont présentées sur la **Figure 95**. Les valeurs de couple p-k_p ont été déterminées de la même façon que dans le chapitre 4. Elles sont présentées dans le **Tableau 34** et sont comparées sur la carte de performance **Figure 96**. Les échantillons ont subi des cycles constitués d'un maintien de 1 h à haute température suivi de 15 min de refroidissement sous air pulsé, jusqu'à température ambiante. Les résultats sont comparés aux cinétiques d'oxydation cyclique obtenues sur l'alliage 718 dans le chapitre 4. Ils montrent qu'à 900 °C, et au bout de 1000 cycles, les superalliages testés dans ce chapitre sont bien plus résistants en terme d'adhérence de couche d'oxyde que les alliages 718 produits par procédé LBM. Cependant, ces alliages présentent des gains de masse 2 à 3 fois plus élevés que les gains de masse observés pour les échantillons 718 produits par EBM et forgé.

Les résultats montrent une grande différence de cinétique d'oxydation cyclique entre les échantillons en HX avec leur surface brute et ceux qui ont été polis. Les échantillons avec surface brute présentent des gains de masse bien supérieurs à ceux obtenus sur les échantillons polis. L'ajustement par le modèle « *p-kp* » montre qu'ils ne s'écaillent pas ($p \approx 0\%$). Cette différence de gain de masse est donc sûrement due à une plus grande surface réactive, comme cela a été démontré pour l'oxydation isotherme. Les cinétiques d'oxydation des échantillons HX avec surface brute sont similaires à celles des alliages 738 et C1023, cependant elles accélèrent légèrement après 650 cycles. Cette accélération est peut-être due à un début d'écaillage avec des écailles piégées dans les pores ouverts de la surface brute, et donc sans perte de masse. Cette accélération de la cinétique d'oxydation peut être également due au développement d'un nouvel oxyde (par exemple un oxyde riche en fer) pouvant entraîner une oxydation catastrophique. Au contraire, les échantillons HX polis présentent les plus faibles gains de masse avec un maximum atteint de 0,18 $mg.cm^{-2}$. Contrairement aux autres échantillons (738, C1023 et HX avec surface brute), les échantillons de HX polis commencent à avoir une perte de masse due à l'écaillage plus grande que le gain de masse dû à la formation d'oxyde, après seulement une centaine de cycles. Les échantillons s'écaillent de façon continue mais en faible quantité et ils s'oxydent à une très faible vitesse. Les échantillons HX produits par LBM présentent les valeurs de k_p les plus faibles, $3{,}6 \times 10^{-8}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$. Cette valeur de k_p est inférieure d'un facteur 4 à celle obtenue au cours d'essais isothermes pour la formation d'une couche de Cr_2O_3 sur NiCr ($1{,}6 \times 10^{-7}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [259]. Cependant cette valeur reste 40 fois supérieure à celle obtenue pour une couche d'α-Al_2O_3 sur NiAl ($8{,}4 \times 10^{-10}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) [258].

Lorsque l'ensemble des échantillons polis sont comparés, l'alliage 738 et le C1023 sont les échantillons qui présentent les valeurs de gain de masse les plus élevées. Ils sont également ceux qui présentent le moins de Cr environ 17 %at. contre 24 %at. pour l'HX. Mais cette différence de teneur en Cr ne peut pas totalement expliquer ces différences à partir du moment

où ils sont tous chromino-formeur. Ils présentent au bout de 1000 cycles des couples p-k_p similaires, avec une valeur de k_p autour de $1{,}6 \times 10^{-6}$ mg^2.cm^{-4}.s^{-1} et un pourcentage d'écaillage p très faible, d'environ 0,01 %. Contrairement à l'HX, les valeurs de k_p des alliages 738 et C1023 sont 10 fois supérieures à celle obtenue sur un alliage Ni20Cr.

Les cinétiques de variation de masse des échantillons LBM 738 et Hastelloy X ne montrent aucun effet de la direction principale de fabrication. Ce résultat est vrai pour les échantillons avec surface brute et les échantillons polis.

On peut également rappeler ici, que les valeurs très faibles de proportion d'écaillage de la couche d'oxyde « p » (< 0.1 %) sont à prendre avec précaution. En effet, il est tout à fait possible que des valeurs aussi faibles de « p » ne soient pas liée à de l'écaillage mais à de la volatilisation de CrO_3 comme expliqué dans le chapitre précédent.

À 900 °C, les essais d'oxydation cyclique n'ont pas montré d'effet significatif des différents procédés de fabrication. Dans le **Tableau 34**, les résultats montrent que les alliages présentent une résistance à l'oxydation cyclique quasiment similaire, hormis l'Hastelloy X qui se détache du lot grâce à sa plus faible vitesse d'oxydation.

Tableau 34. Valeurs des couples p-k_p déterminées à partir des cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 900 °C obtenues sur le GBOC (1h-15min).

		Nb cycles	k_p (mg².cm^{-4}.s^{-1})	p (%)	Echantillons* après oxydation
738 LBM V P600 non-traité ○	1er régime	100	$2{,}6 \times 10^{-6}$	0,05	
	2ème régime	1000	$1{,}8 \times 10^{-6}$	0,008	
738 coulé P600 Trait. Diff. ■	-	1000	$1{,}5 \times 10^{-6}$	0,006	
Hastelloy X LBM V P600 Trait. Diff. ◇	1er régime	80	$2{,}0 \times 10^{-7}$	0,2	
	2ème régime	1000	$3{,}6 \times 10^{-8}$	0,064	
Hastelloy X LBM V Surf.brute Trait. Diff. ◆	1er régime	70	$3{,}0 \times 10^{-6}$	0	
	2ème régime	720	$1{,}8 \times 10^{-6}$	0	
	3ème régime	1000	$3{,}0 \times 10^{-6}$	0	
C1023 coulé P600 Trait. Diff. *	-	1000	$1{,}5 \times 10^{-6}$	0,004	
718 LBM traité P600 ○		1200	$8{,}5 \times 10^{-6}$	0,245	
Cr_2O_3 sur Ni20Cr	Isotherme à 900 °C		$1{,}6 \times 10^{-7}$	-	[259]

α-Al_2O_3 sur NiAl	Isotherme à 900 °C	$8{,}4 \times 10^{-10}$	-	[258] (extrapolé des plus hautes températures)

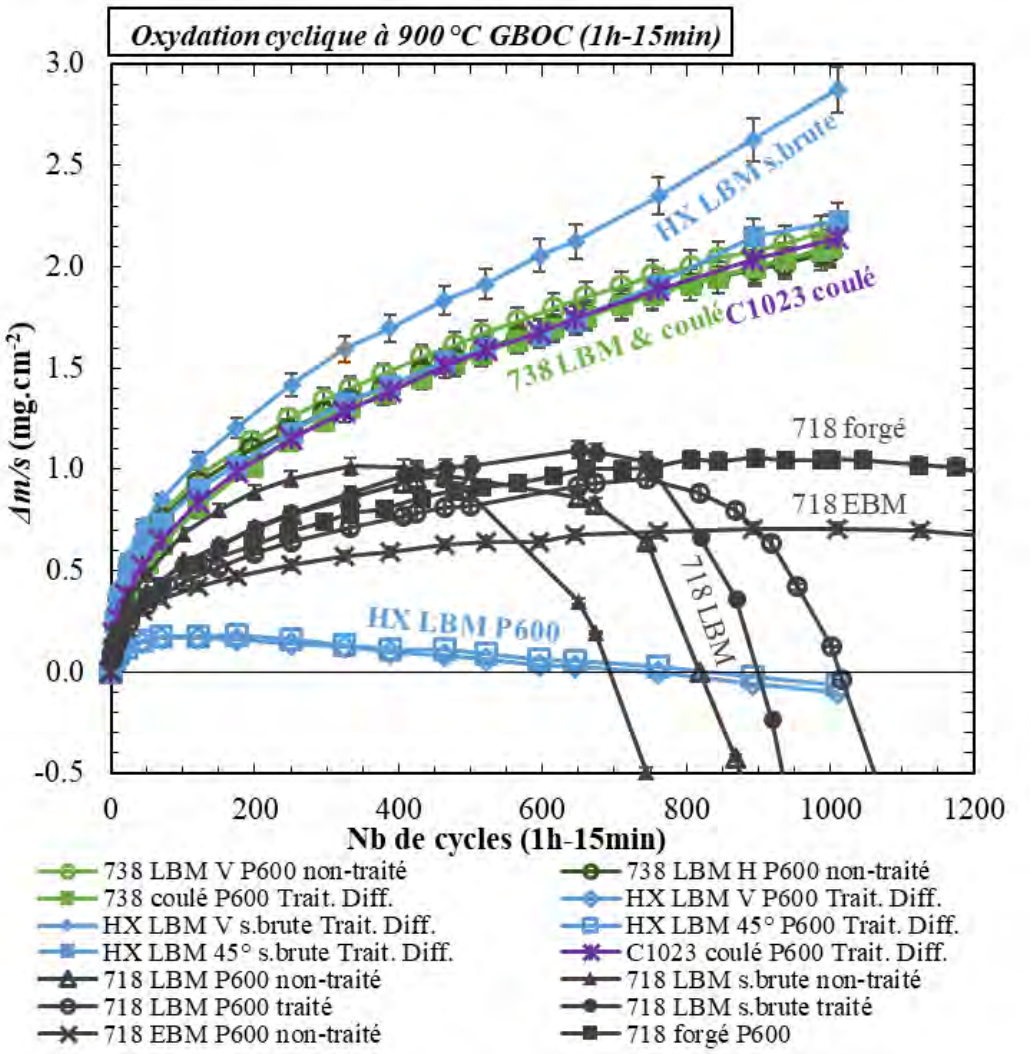


Figure 95. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, comparées à celles des alliages 718, obtenues sur le GBOC avec des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

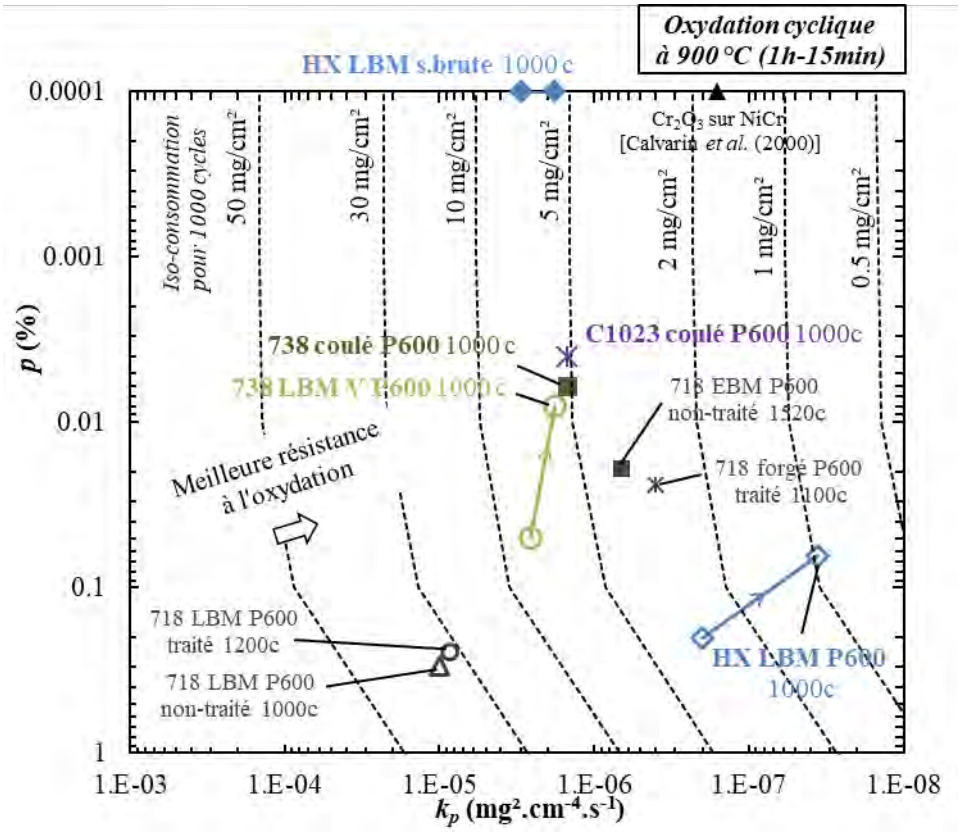


Figure 96. Carte de performance des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, comparées à celles des alliages 718, testés sur le GBOC à 900 °C avec des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

5.2.1.2. Produits d'oxydation externe et interne

La nature des couches d'oxyde à 900 °C a été identifiée par la combinaison des analyses DRX et EDS présentées respectivement sur la **Figure 97** et la **Figure 99**. Les échantillons ont également été analysés en coupe, les cartographie EDS sont présentées en annexes (**Annexe 6**), et la **Figure 98** résume les oxydes identifiés.

Les diagrammes DRX (**Figure 97**) montrent des pics de la matrice γ-Ni pour tous les alliages, indiquant que les RX ont traversé les couches d'oxyde. Lorsque ces analyses DRX sont combinées aux analyses EDS, les résultats montrent à 900 °C et après 1000 cycles que les couches d'oxyde de tous les alliages sont principalement constituées de Cr_2O_3 (structure corindon). Les vues en coupe présentées sur la **Figure 98**, montrent pour tous les alliages une couche d'oxyde continue, dense et riche en Cr. Les alliages 738 et C1023 présentent un liseré d'environ 1 µm d'épaisseur de TiO_2 (rutile) à l'extrême surface de la couche d'oxyde, identifié en combinant DRX et EDS sur coupe. De plus, contrairement à l'HX, les alliages 738 et C1023 sont sujets à l'oxydation interne et/ou intergranulaire. Cette différence est due au fait que ces matériaux présentent une quantité assez importante d'Al (7-9 %at.) pour former, avec le Ti (4 %at.), les précipités durcissants γ'-Ni_3(Al,Ti). Ces éléments s'oxydent à une plus faible $P(O_2)$ que pour le Cr et ils peuvent donc former des oxydes en interne (supposés Al_2O_3 et TiO_2) sous

Cr_2O_3 (*cf.* **Annexe 6**). Bien que la quantité d'Al soit importante dans ces deux alliages, à 900 °C ils ne forment pas de couche continue d'Al_2O_3. La présence de TiO_2 et l'absence de couche continue et protectrice d'alumine pourraient expliquer que leurs valeurs de k_p soient supérieures à celles de l'HX. L'HX présente de plus la couche d'oxyde de chrome la plus fine avec une épaisseur d'environ 4 µm contre 9 µm d'épaisseur pour les alliages 738 et C1023. Cette différence d'épaisseur peut être en partie liée à la teneur en Cr. En effet, l'HX contient 1,5 fois plus de Cr que les alliages 738 et C1023, 24 %at. contre 17% at. Le fait que la couche de chromine soit plus épaisse sur le 738 et le C1023 peut être du également à la présence de TiO_2, générant des contraintes dans la couche mais aussi des chemins de diffusion privilégiés pour l'oxygène. Enfin, un phénomène de dopage de Cr_2O_3 par Ti^{4+} n'est pas à exclure. Enfin, il est également possible que la couche de chromine soit plus fine sur HX à cause de sa volatilisation en CrO_3. Ce même oxyde formé sur le 738 et C1023 étant protégé du flux gazeux par une couche de TiO_2.

Une différence a été observée entre les échantillons HX LBM polis et ceux avec une surface brute. Les échantillons avec surface brute présentent des oxydes de type spinelle contrairement aux échantillons polis qui présentent que de la chromine. La croissance de cette oxyde non protecteur visible sur la **Figure 99(e)**, pourrait expliquer l'accélération des cinétiques d'oxydation observée sur la **Figure 95**. Cette différence pourrait être due au fait que les surfaces brutes des échantillons HX LBM sont constituées de particules de poudre frittées sur l'ensemble de la surface (visibles **Annexe 7**). En s'oxydant, le Cr contenu dans les particules de poudre se retrouve épuisé, et pourrait alors entraîner l'oxydation du fer sous la forme de spinelle. Une observation similaire a été faite par Vernouillet *et al.* sur un alliage 625 LBM. Dans son cas, la formation de spinelle a été attribuée à l'épuisement locale du Cr aux sommets des pics des aspérités de surface [314]. Au contraire, les échantillons HX polis qui ont les plus faibles gains de masse, forment essentiellement de la chromine à 900 °C.

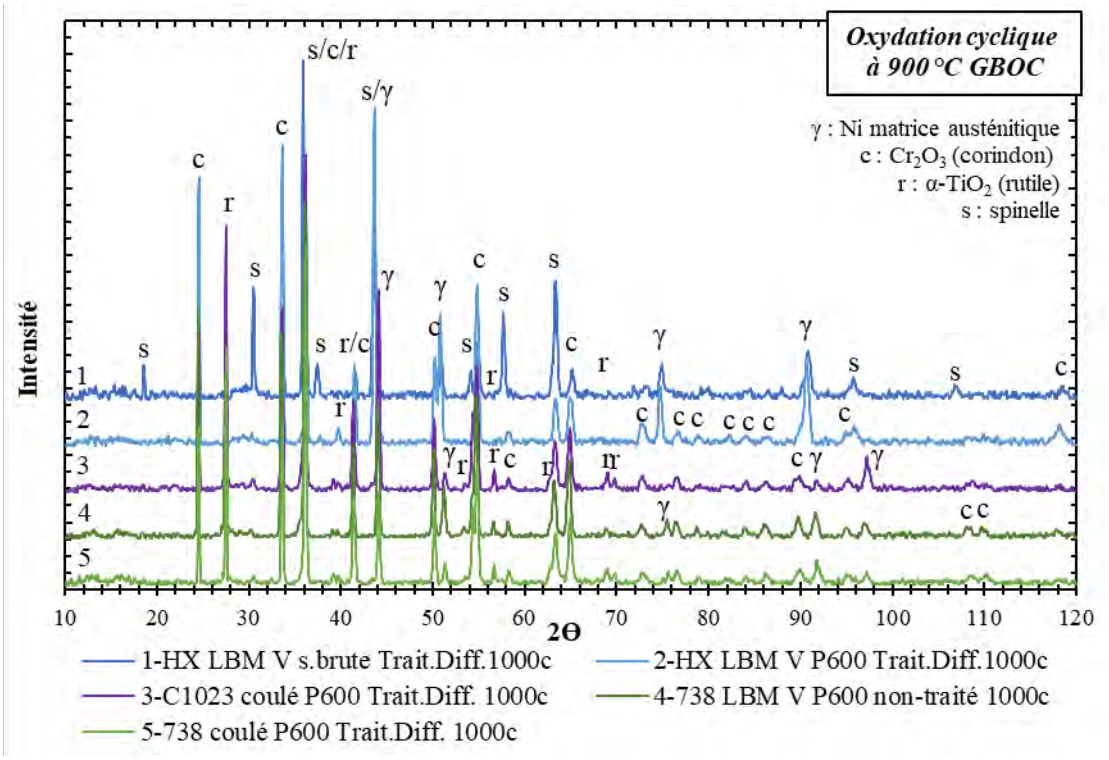


Figure 97. Analyses DRX des alliages 738, C1023 et Hastelloy X soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C sur le GBOC.

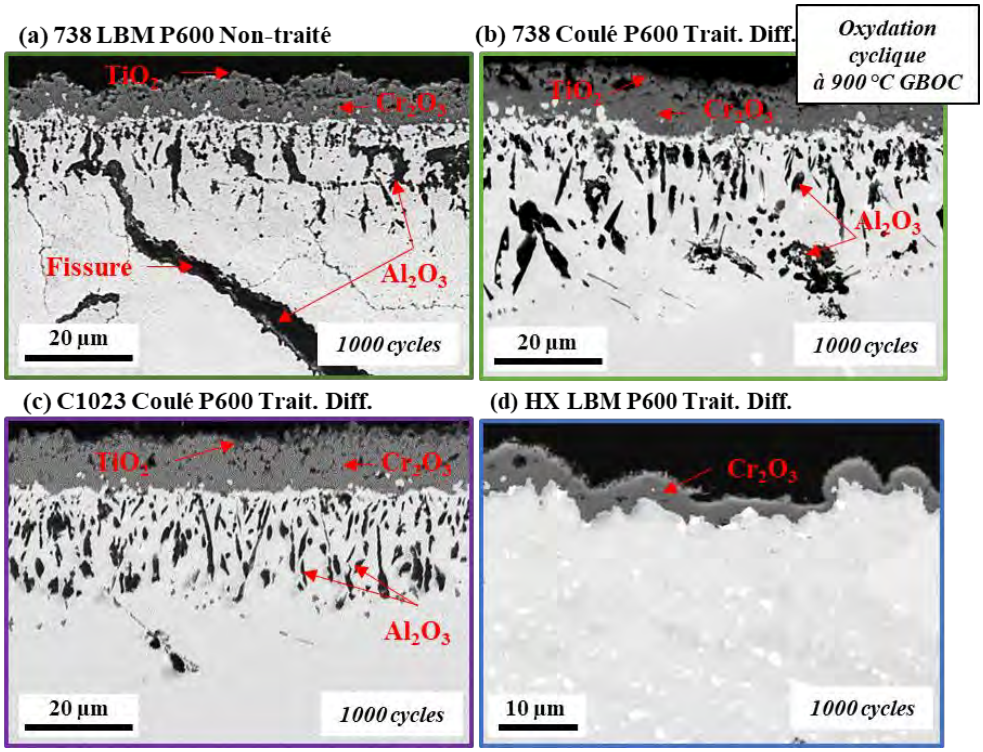


Figure 98. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des vues en coupe des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C sur le GBOC.

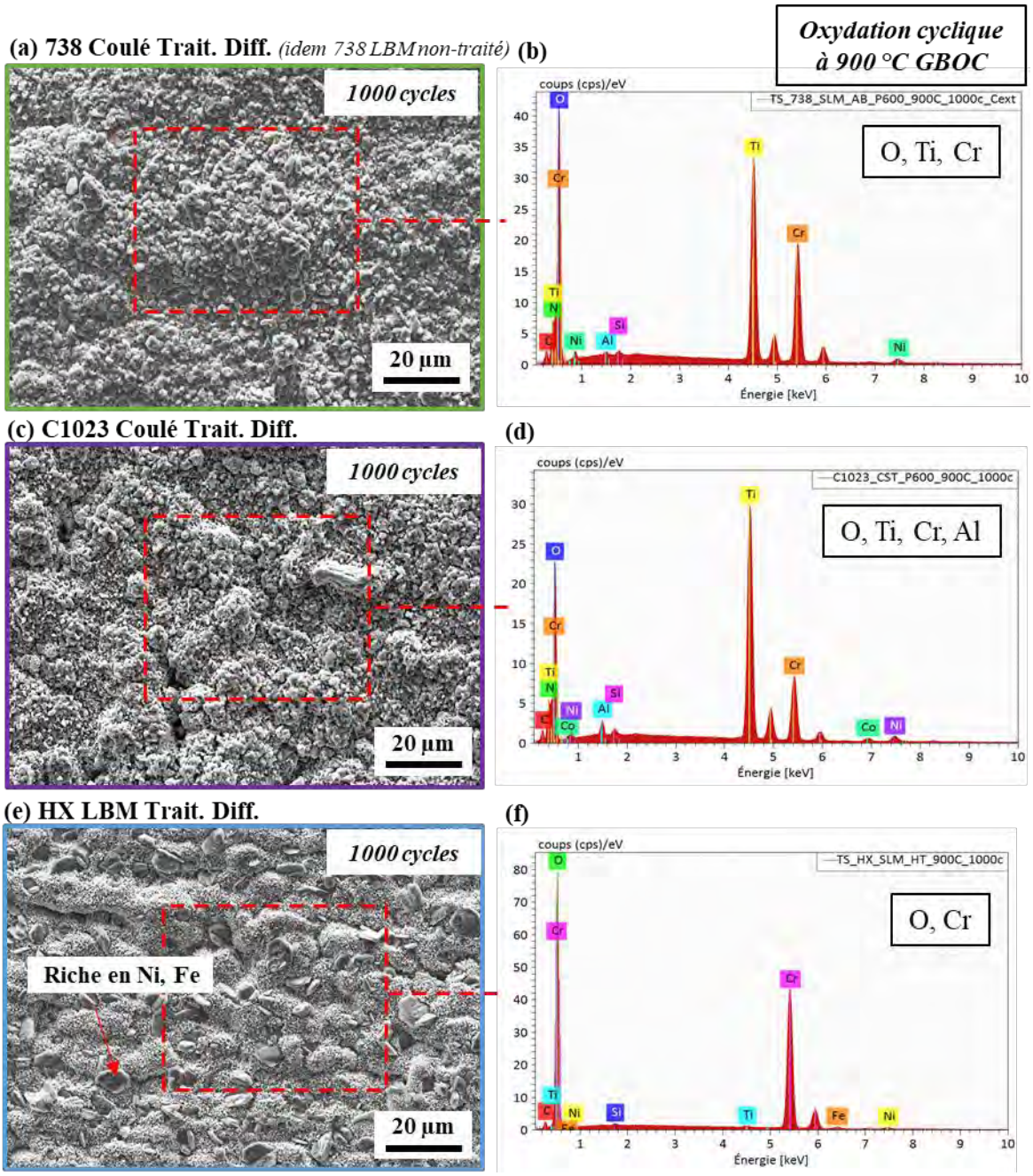


Figure 99. Micrographies MEB (électrons secondaires) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX, et les analyses EDS qualitatives respectives. Analyses effectuées après 1000 cycles à 900 °C sous air, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

5.2.1.3. Évaluation des épaisseurs de métal consommées et affectées

Au-delà des cinétiques des variations de masse, il est important d'évaluer les épaisseurs affectées par l'oxydation et la corrosion. Dans cette partie, les vitesses de dégradation des alliages en termes de matière consommée et de profondeur affectée ont été évaluées tout en considérant le nombre de cycles que les échantillons ont subi.

En effet, les micrographies en coupe présentées sur la **Figure 98** ne sont pas forcément représentatives des épaisseurs affectées. Il se peut qu'une partie du métal ait été consommée pour former un oxyde qui s'est écaillé. Il se peut aussi que la zone observée soit plus affectée qu'une autre. Ainsi, l'épaisseur affectée et consommée des alliages a été évaluée en analysant les coupes des échantillons oxydés et corrodés et en s'appuyant sur la norme ASTM G54-77 présentée sur la **Figure 100**. Les épaisseurs affectées (e_p) sont définies par le cumul de l'oxydation externe, l'oxydation interne/intergranulaire et par la sulfuration/nitruration interne, et tiennent compte de la matière perdue. Elles ont été déterminées en soustrayant l'épaisseur saine de métal (t_m) après essai, à l'épaisseur initiale (t_0). Les échantillons n'ont pas tous subi le même nombre de cycles, par conséquent le critère de vitesse de dégradation a été calculé en rapportant l'épaisseur affectée au nombre de cycles, sans savoir, il est vrai, si la cinétique est linéaire ou parabolique.

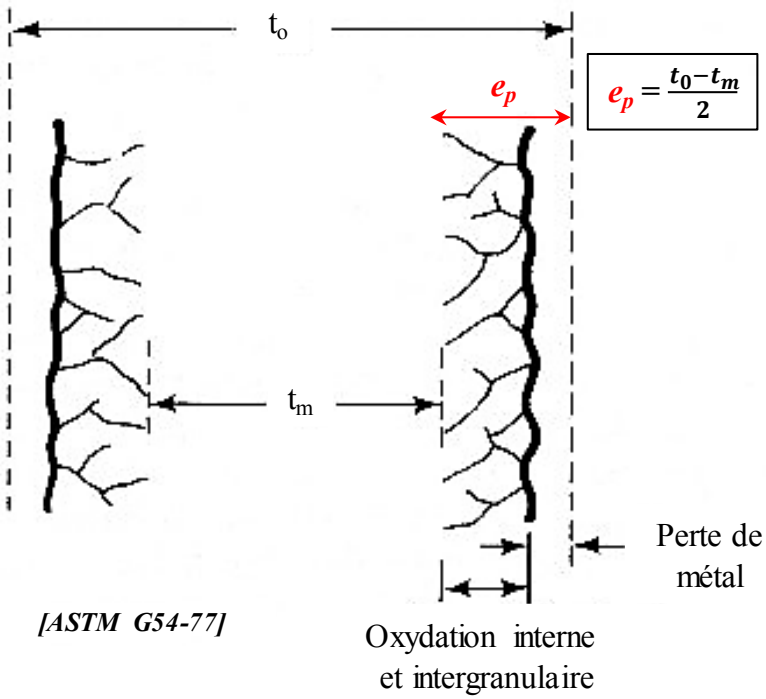


Figure 100. Evaluation de l'épaisseur affectée d'un échantillon soumis à de la corrosion à haute température.

L'évaluation des vitesses de dégradation à 900 °C sur le GBOC est résumée sur le **Tableau 35** . À 900 °C sur le GBOC, les cinétiques de variation de masse (**Figure 95**) montrent des cinétiques équivalentes entre les alliages 738 (LBM et coulé) et C1023. La profondeur affectée par l'oxydation interne/intergranulaire sur les alliages 738 et C1023 est quasiment identique, de 20 à 35 µm de profondeur.

Cependant, l'alliage 738 LBM présente une épaisseur affectée deux fois plus grande que celle de son homologue coulé, avec 70 µm contre 33 µm. Cette grande différence est due à la présence de fissures dans l'échantillons LBM comme le montre la **Figure 98(a)**. Lorsque celles-ci sont en apparence non débouchantes et proches de la surface, de l'oxyde d'aluminium se

développe le long de la fissure comme le montre la **Figure 101**. La profondeur affectée peut alors doubler par rapport à l'oxydation interne et intergranulaire et peut atteindre plus de 70 µm. De plus, la formation des oxydes de titane et d'aluminium entraîne la dissolution des précipités γ' aux abords de la fissure et affaiblit l'alliage, comme souvent observé dans la littérature [261].

Quant à l'HX, il présente une épaisseur affectée de seulement 11 µm. À cette température, l'alliage présente une couche continue de Cr_2O_3 d'environ 4 µm d'épaisseur et pas d'oxydation interne/intergranulaire. Ce qui signifie qu'au bout de 1000 cycles, environ 9 µm de métal a été consommé pour former un oxyde qui s'est écaillé.

Tableau 35. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C sur le GBOC.

Matériau	**Procédé/surface**	**Nb cycles**	**e_p affectée (µm)**	***Vitesse d'oxydation* e_p/Nb cycles (µm.h^{-1})**
738	LBM V P600 non-traité	1000	70	0,07
738	Coulé P600 Trait. Diff.	1000	33	0,03
C1023	Coulé P600 Trait. Diff.	1000	30	0,03
HX	LBM V P600 Trait. Diff.	1000	11	0,01

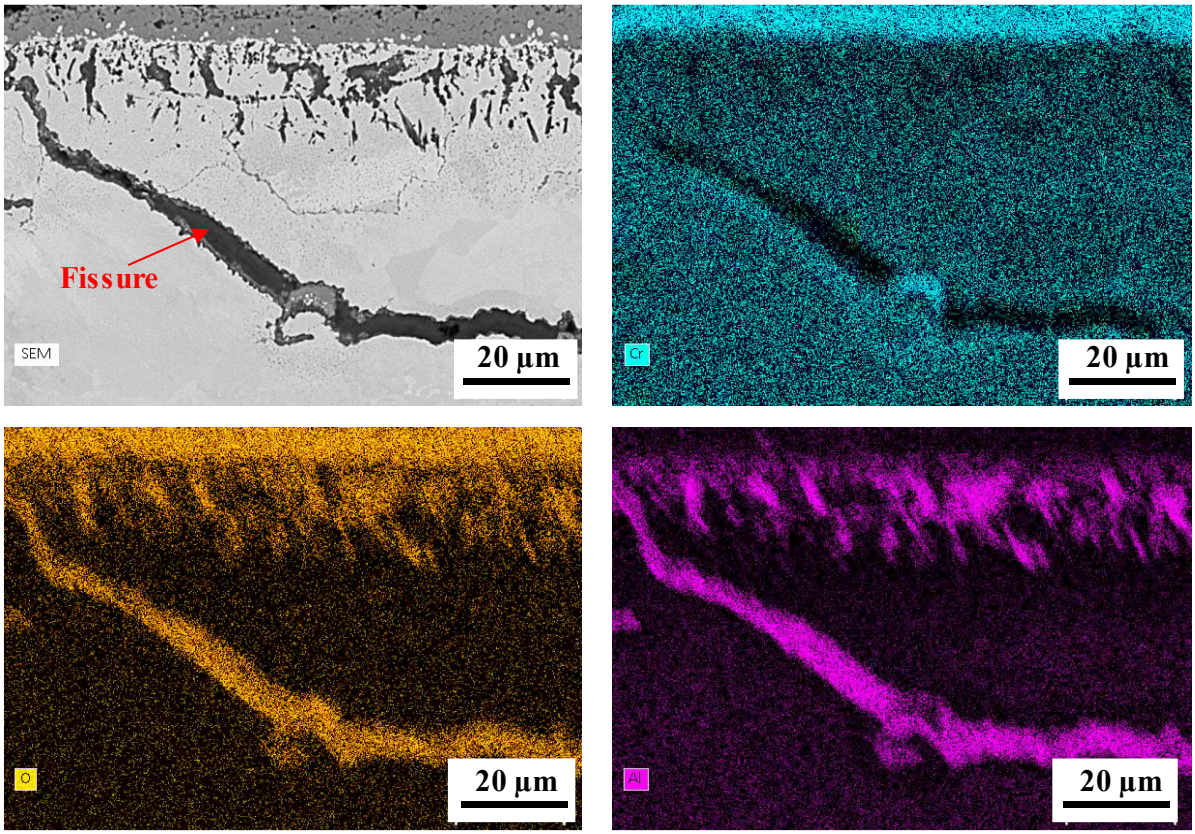


Figure 101. Cartographie EDS-MEB de l'alliage 738 soumis aux essais d'oxydation cyclique à 900 °C sur le GBOC, vue en coupe avec fissure a priori non débouchante.

5.2.1.4. Synthèse des essais d'oxydation cycliques sous air à 900 °C (GBOC)

En résumé, lorsque les alliages sont soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air à 900 °C, ils présentent tous une couche continue et dense de Cr_2O_3. Les alliages C1023 et 738 qui contiennent de l'Al et du Ti présentent également de l'oxydation interne/intergranulaire riche en Ti et Al. Leur teneur assez élevée en Al (7-9 %at.) aurait pu les rendre alumino-formeurs et donc très résistants à l'oxydation, mais ce n'est pas le cas à 900 °C. Cette teneur élevée mais insuffisante en Al devient néfaste du fait de la formation abondante d'oxydes internes et intergranulaires qui fragilisent et entraînent la dissolution des précipités γ'. De plus, la teneur élevée en Ti de ces deux alliages est néfaste à la tenue à l'oxydation à haute température par la formation de TiO_2 externe à croissance rapide. D'autre part, dans le contexte de la fabrication additive, il faut noter que la présence d'éléments plus oxydables que le Cr peut entrainer une oxydation à la surface des défauts internes tels que les pores ou les fissures, et ainsi affecter l'épaisseur saine de l'alliage.

Lorsque l'HX produit par procédé LBM est poli, il présente la meilleure résistance à l'oxydation en termes de variation de masse et d'épaisseur affectée. L'HX est un bon chromino formeur grâce à sa teneur élevée en Cr. À cette température, et dans ces conditions, les précipités riches en Cr et Mo ne sont pas dissous. L'alliage ne forme pas d'oxydation interne ou intergranulaire car il ne contient pas d'Al ni de Ti.

5.2.2. Oxydation cyclique sous air à 1100 °C (GBOC)

5.2.2.1. Cinétique de variation de masse

Les cinétiques d'oxydation cyclique à 1100 °C sous air du laboratoire sont présentées sur la **Figure 102**. Les valeurs des couples p-k_p associées à ces cinétiques sont présentées dans le **Tableau 36** et comparées sur la carte de performance sur la **Figure 103**. Contrairement aux essais à 900 °C, les essais de cyclage à 1100 °C montrent une différence entre les échantillons 738 coulés et ceux issus de la FA. L'alliage 738 fabriqué par LBM présente de l'écaillage catastrophique 180 cycles plus tôt que l'échantillon coulé. Cette différence pourrait être due à la présence de fissures internes dans le matériau fabriqué par procédé LBM comme le montre la **Figure 93**. Ces fissures affectent la densité de l'alliage. Jia et Gu ont montré lors d'essais isothermes sur un alliage 718 fabriqué par procédé LBM que sa résistance à l'oxydation (en termes de gain de masse et d'oxydation intergranulaire) diminue lorsque sa densité relative diminue [1].

La **Figure 102** montre que les pentes des cinétiques de variation de masse sont similaires au cours de l'écaillage catastrophique des alliages 738 (coulé et LBM) et C1023. Contrairement aux essais à 900 °C, les valeurs des couples p-k_p augmentent en cours de cyclage, signifiant une dégradation progressive de la couche d'oxyde. Après avoir subi 400 cycles, les échantillons 738 et C1023 présentent les mêmes valeurs de k_p ($1{,}0 \times 10^{-3}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$) et leurs pourcentages d'écaillage varient entre 6 % et 20 %. Ces valeurs sont très élevées.

Les échantillons HX semblent présenter une couche d'oxyde plus adhérente que les autres alliages. En effet, leurs cinétiques de variation de masse lors de l'écaillage catastrophique, présentent une pente plus faible avec une proportion d'écaillage variant entre 3,5 et 12%. De plus, comme observé sur les alliages 718 produits par FA (chapitre 3), les résultats montrent que le polissage retarde l'écaillage catastrophique. L'échantillon HX LBM poli est celui qui présente la valeur de k_p la plus faible après 500 cycles ($2,0 \times 10^{-4}$ mg².cm^{-4}.s^{-1}). Initialement, il perd plus de matière que l'alliage 738 coulé. Cependant, après 500 cycles, la consommation de matière de l'alliage 738 est plus importante que celle de l'HX.

Lorsque les échantillons commencent à subir de l'écaillage catastrophique, leurs valeurs de k_p déterminées à 1100 °C sont comprises entre $2,0 \times 10^{-4}$ et $1,0 \times 10^{-3}$ mg².cm^{-4}.s^{-1}. Ces valeurs restent du même ordre de grandeur voire plus faibles que celle obtenue pour la formation exclusive de la chromine sur un alliage Fe30Cr ($7,0 \times 10^{-3}$ mg².cm^{-4}.s^{-1} en essai isotherme à 1100 °C) [315]. Ces valeurs sont bien supérieures à celle obtenue pour de l'alumine sur un alliage NiAl ($2,0 \times 10^{-7}$ mg².cm^{-4}.s^{-1} en essai isotherme à 1100 °C) [258].

Une fois de plus, la comparaison des cinétiques d'oxydation entre les alliages issus de la FA fabriqués soit verticalement, soit horizontalement ou à 45° ne montre aucun effet de la direction principale de fabrication sur la résistance à l'oxydation.

Tableau 36. Valeurs des couples p-k_p déterminées depuis les cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 1100 °C obtenues sur le GBOC (1h-15min).

		Nb cycles	k_p (mg².cm^{-4}.s^{-1})	p (%)	Echantillons* après oxydation
738 coulé P600 traité(1) ■	1ère régime	230	$2,0 \times 10^{-6}$	7	
	2ème régime	330	$1,0 \times 10^{-4}$	5	
	3ème régime	593	$1,0 \times 10^{-3}$	6	
738 LBM V P600 non-traité ○	1ère régime	90	$1,0 \times 10^{-5}$	10	
	2ème régime	234	$1,0 \times 10^{-3}$	20	
HX LBM V P600 traité(1) ◇	1ère régime	210	$5,0 \times 10^{-6}$	1	
	2ème régime	593	$2,0 \times 10^{-4}$	12	
HX LBM V surf.brute traité(1) ◆	1ère régime	50	$2,0 \times 10^{-6}$	0,9	
	2ème régime	300	$3,0 \times 10^{-4}$	9	
	3ème régime	593	$6,0 \times 10^{-4}$	3,5	
C1023 coulé P600 traité(1) ✱	1ère régime	160	$5,0 \times 10^{-6}$	4,2	
	2ème régime	270	$4,0 \times 10^{-5}$	11	
	3ème régime	421	$1,0 \times 10^{-3}$	16	
Cr_2O_3 sur Fe30Cr	Isotherme à 1100 °C		$7,0 \times 10^{-4}$	-	[315]
α-Al_2O_3 sur NiAl	Isotherme à 1100 °C		$2,0 \times 10^{-7}$	-	[258]

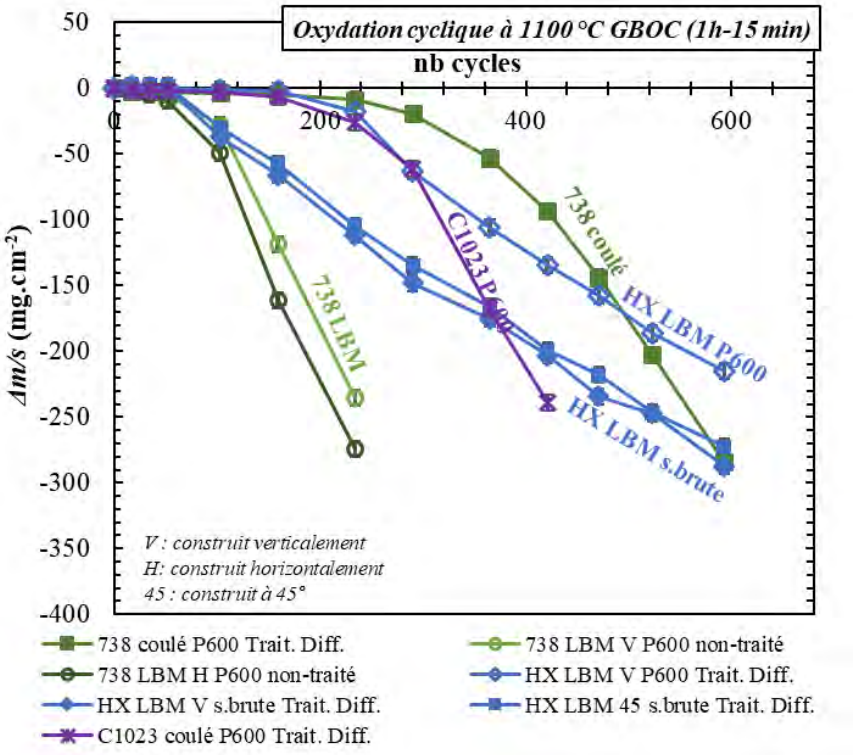


Figure 102. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 1100 °C des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, obtenues sur le GBOC, cycles de 1 h à 1100 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

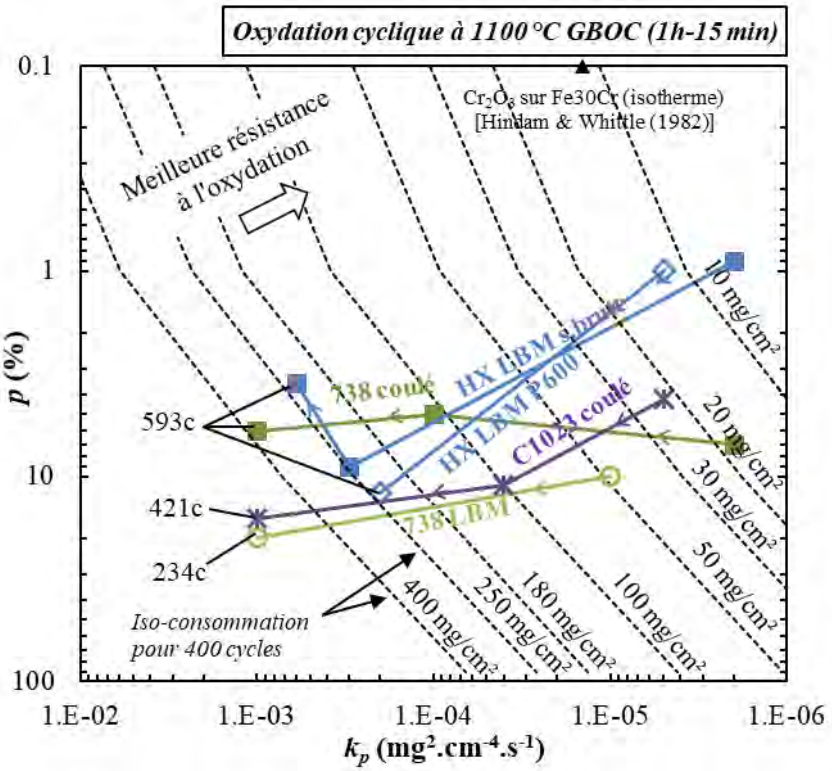


Figure 103. Carte de performance des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, testés sur le GBOC à 1100 °C avec des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante.

5.2.2.2. Produits d'oxydation externe et interne

Les analyses DRX (**Figure 104**) combinées aux analyses EDS (**Figure 105** et **Annexe 6**) montrent des couches d'oxyde externe marquées par l'écaillage.

Les alliages 738 (593 cycles) et C1023 (421 cycles) présentent des couches d'oxyde quasiment de même nature. Elles sont principalement formées de NiO, de Cr_2O_3 et de TiO_2. Les analyses EDS montrent également dans une faible proportion de Al (supposément Al_2O_3) et du Co dans la couche d'oxyde externe des alliages 738 et C1023, et du Mo dans celle de l'alliage C1023.

Contrairement à ce qui a été observé pour les essais à 900 °C, à 1100 °C, l'HX produit par LBM présente les mêmes oxydes quel que soit l'état de surface des échantillons. Après 593 cycles, la couche externe est constituée de NiO, de phase spinelle supposée $NiFe_2O_4$ et d'une faible proportion de Cr_2O_3. Le fait que ces alliages ne forment pas de couche d'oxyde protectrice peut venir soit de la volatilisation de la chromine qui est assez rapide à 1100°C [66], soit des écaillages répétés qui consommeraient progressivement le chrome. En cas d'appauvrissement en Cr, le Ni et le Fe présents dans l'HX forment des oxydes moins protecteurs comme du NiO et de spinelles riches en Fe ou en Ni. Cette oxydation catastrophique pourrait expliquer la différence de pente observée sur les cinétiques de variation de masse (**Figure 102**).

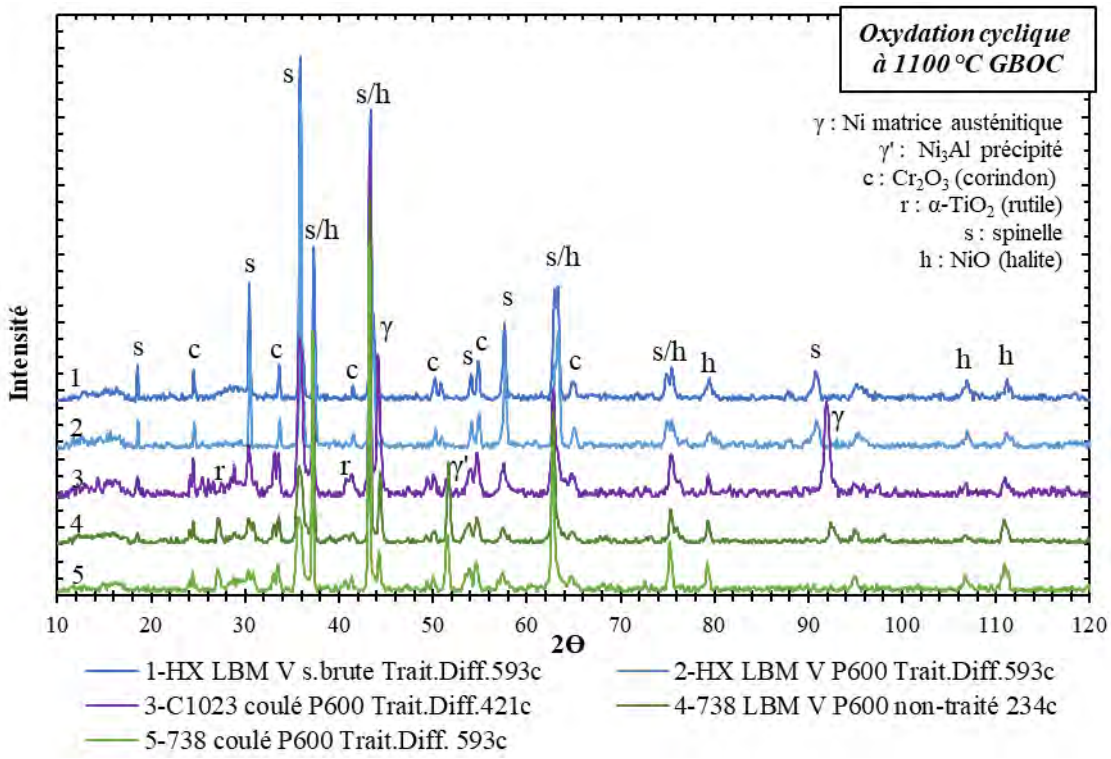


Figure 104. Analyses DRX des alliages IN738, C1023 et Hastelloy X soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 1100 °C. Cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement forcé jusqu'à température ambiante.

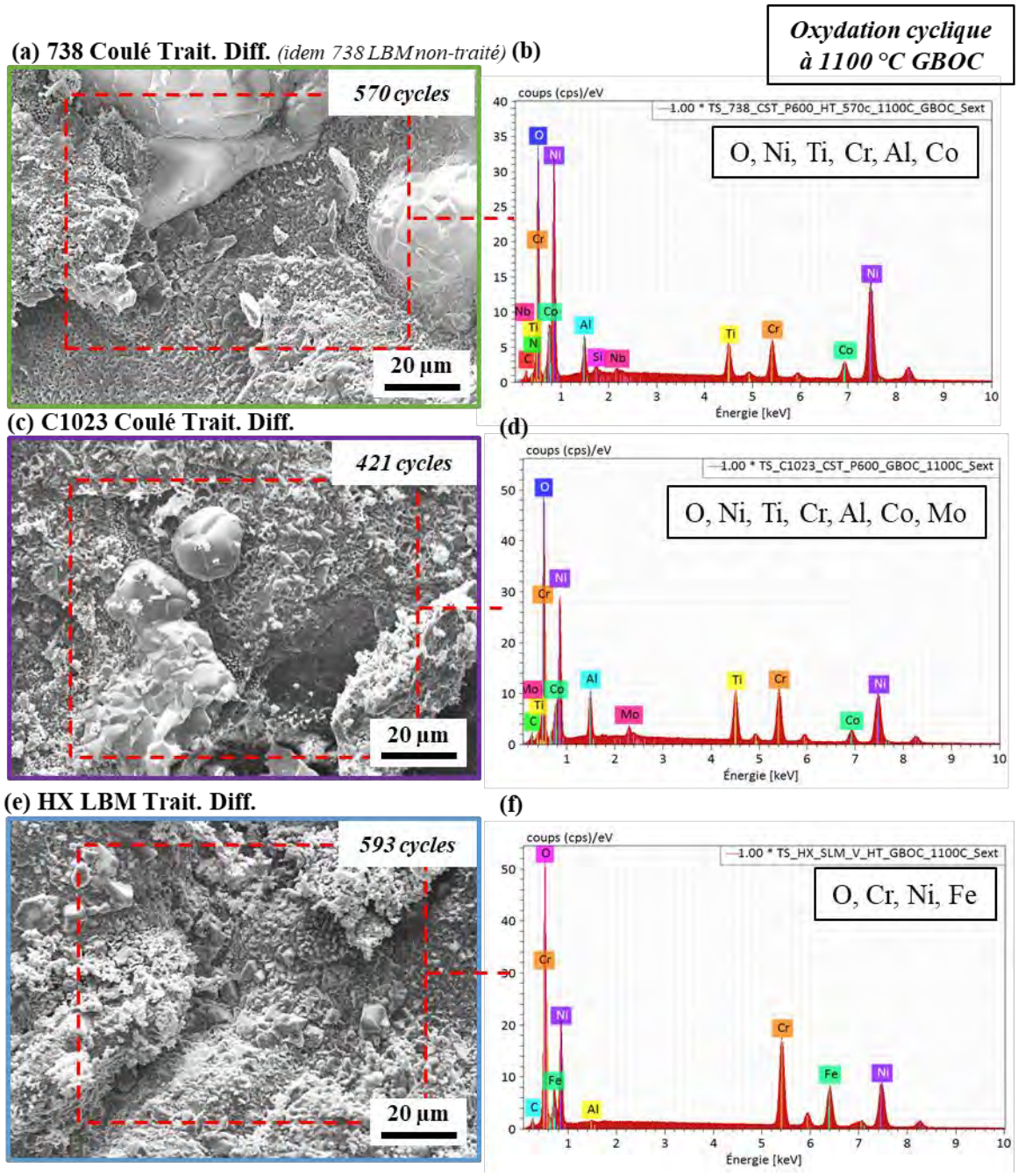


Figure 105. Micrographies MEB (électrons secondaires) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX, et les analyses EDS qualitatives respectives. Cycles de 1 h à 1100 °C sous air et 15 min de refroidissement forcé jusqu'à température ambiante.

À 1100 °C, les échantillons ont subi moins de cycles qu'à 900 °C mais sont beaucoup plus oxydés du fait de l'activation thermique des phénomènes. La présence de NiO signifie que la quantité de Cr pouvant s'oxyder n'est plus suffisante pour former exclusivement la couche protectrice de Cr_2O_3, notamment lorsque cette dernière s'écaille. Ces alliages durcis par γ' présentent également des nitrures de titane plus profondément que l'oxyde interne/intergranulaire d'aluminium. La présence de ces nitrures a déjà été montrée dans la

littérature sur des alliages Astroloy, Waspaloy et Udimet 720 après avoir été exposés 100 h à 1000 °C [316]. Le mécanisme de nitruration serait lié à la formation d'oxyde interne/intergranulaire. En effet, la croissance d'oxyde interne/intergranulaire s'accompagne d'une augmentation de volume conduisant à des contraintes de compression dans la zone d'oxydation interne et à des contraintes de traction dans la couche d'oxyde externe. Cela peut provoquer une fissuration de cette dernière et permettre à l'azote, présent dans l'air, de diffuser à travers l'oxyde et les interfaces au cœur du métal pour former le nitrure le plus stable (TiN) sous l'Al_2O_3 [317].

La présence de TiN lors de l'oxydation sous air est systématique dans les alliages alumino et chromino formeurs qui contiennent du titane, lorsque la couche d'oxyde externe initialement protectrice est dégradée. Les nitrures se forment en profondeur dans les alliages parce qu'ils sont moins stables que les oxydes lorsque la $P(O_2)$ est élevée, et parce que l'azote diffuse plus vite que l'oxygène dans la phase γ. Lorsque le front d'oxydation interne progresse, il transforme les nitrures en oxyde et l'azote est relâché pour former des nitrures plus en profondeur [6].

L'HX présente au-dessus de la chromine une couche de spinelle riche en Ni, Fe et Cr. La présence d'une couche de spinelle d'une épaisseur similaire à l'épaisseur de la couche de chromine, montre que la couche de Cr_2O_3 est encore protectrice puisque la croissance de la spinelle est alors contrôlée par la diffusion à travers la chromine, et les k_p obtenus sont typiques de la chromine. Cependant, la présence de spinelle est accentuée par l'appauvrissement en Cr sous la couche de chromine, ce qui entraine une force motrice de diffusion plus importante pour le Ni et le Fe à travers la chromine. L'HX montre également des trous au cœur du métal qui peuvent être attribués à un effet Kirkendall. Ces trous visibles sur la **Figure 107**, sont présents sous la couche de Cr_2O_3 dans la zone déplétée en Cr. On remarque que ces pores semblent remplacer les précipités riches en Cr et Mo. À 1100 °C, la réaction d'oxydation du Cr et peut-être celle du Mo (en MoO_2 et MoO_3 qui sont des gaz), entraîne une diffusion rapide de ces éléments vers la couche d'oxyde externe provoquant un flux de lacunes dans le métal. Dans γ-NiCrAl, la diffusion du Cr vers la surface est plus rapide que la diffusion du Ni vers le cœur. Cela entraine un flux de lacunes vers le cœur, et les lacunes injectées par l'oxydation sont donc « poussées » vers le cœur de l'alliage [266].

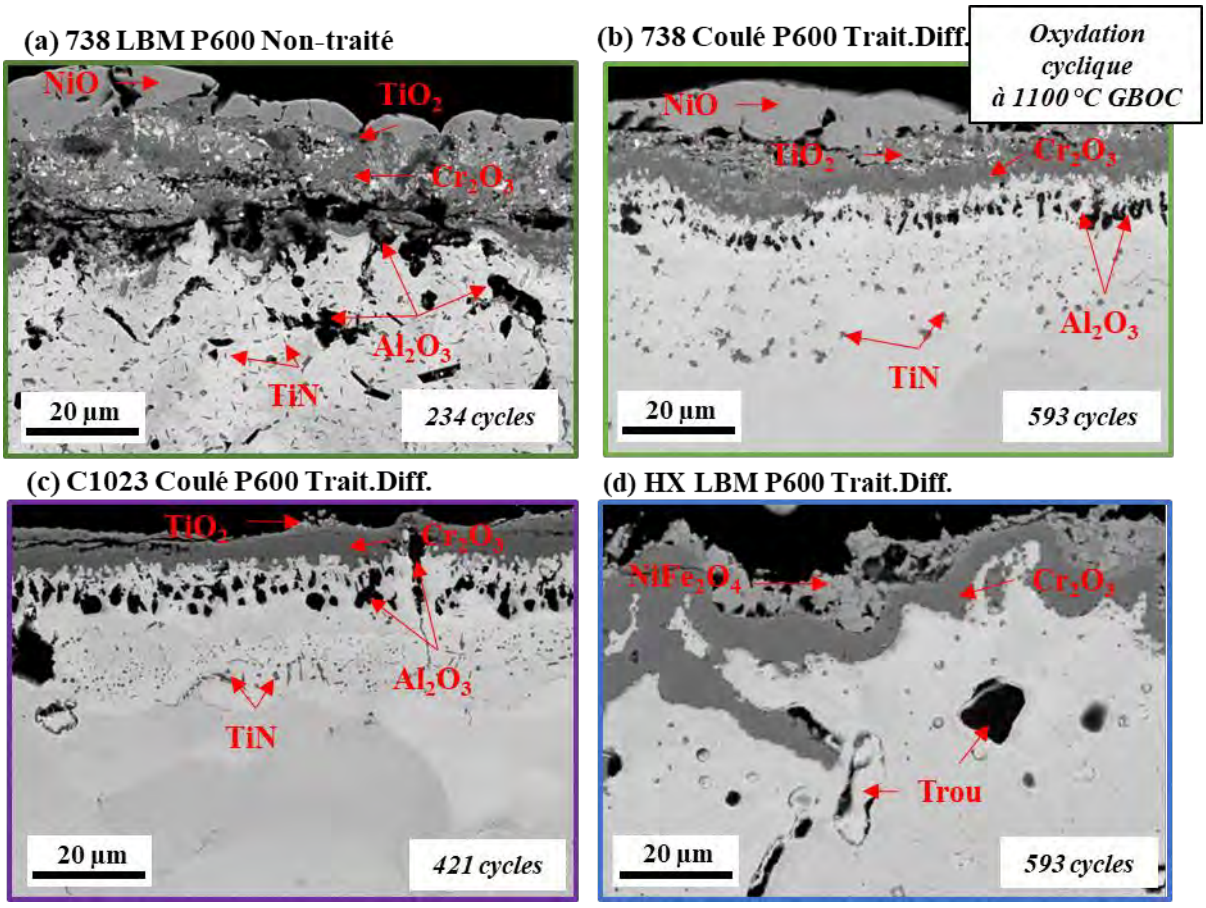


Figure 106. Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des vues en coupe des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le GBOC, les natures des oxydes ont été identifiées en combinant les analyses DRX et EDS.

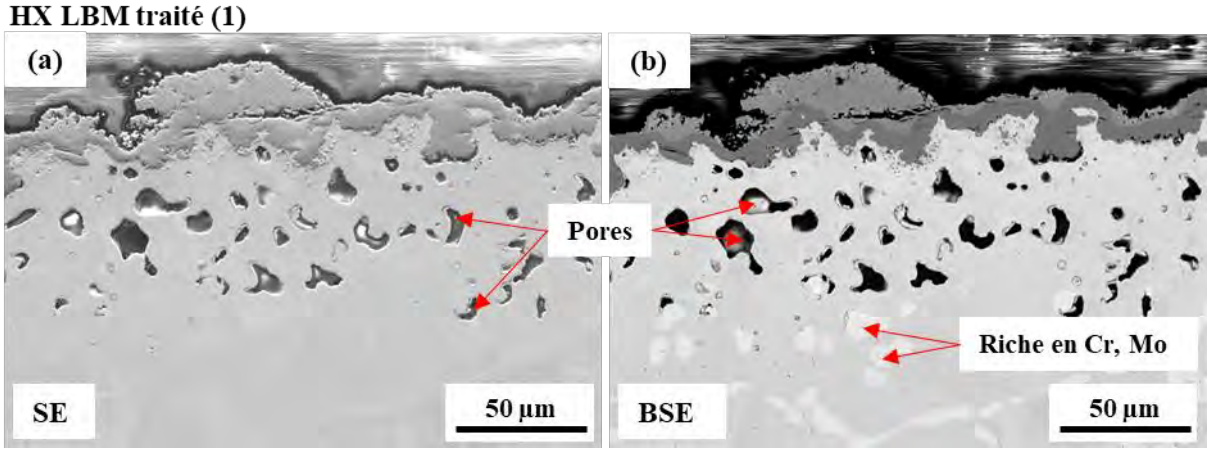


Figure 107. Micrographies MEB (a) électrons secondaires (SE) et (b) rétrodiffusés (BSE) d'une vue en coupe de l'Hastelloy X après 593 cycles à 1100 °C sur le GBOC.

5.2.2.3. Évaluation des épaisseurs de métal consommées et affectées

À 1100 °C sur le GBOC, les échantillons n'ont pas subi le même nombre de cycles, d'où l'importance de rapporter l'épaisseur affectée au nombre de cycles. Les vitesses d'oxydation évaluées à partir des épaisseurs affectées (**Tableau 37**) sont 10 fois supérieures, voire 100 fois supérieures pour l'HX, à celles observées à 900 °C. Ces vitesses suivent la même tendance que les variations de masse. De plus, bien que les alliages C1023 et 738 coulés, durcis par γ' présentent de l'oxydation intergranulaire et de la nitruration interne, leurs vitesses d'oxydation du point de vue de l'épaisseur affectée sont légèrement moins grandes que celle mesurée sur l'HX.

Tableau 37. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 1100 °C sur le GBOC.

Matériau	Procédé/surface	Nb cycles	e_p affectée (µm)	*Vitesse d'oxydation* e_p/Nb cycles (µm.h^{-1})
738	LBM V P600 non-traité	234	400	1,71
738	Coulé P600 Trait. Diff.	593	435	0,73
C1023	Coulé P600 Trait. Diff.	421	355	0,84
HX	LBM V P600 Trait. Diff.	593	579	0,98

5.2.2.4. Synthèse des essais d'oxydation cyclique sous air à 1100 °C (GBOC)

200 cycles à 1100 °C est beaucoup plus endommageant pour les matériaux que 1000 cycles à 900 °C. Les couches d'oxyde sont plus épaisses et la formation importante de NiO et $NiFe_2O_4$ (pour l'HX) en externe et de nitrure de titane en interne (pour le C1023 et l'alliage 738) sont les signes d'une dégradation du caractère protecteur de la chromine. Cependant, les alliages 738 et C1023 riches en Al, qui ne sont pas alumino-formeurs à 900 °C, sont plus proches de l'être à 1100°C. Les précipités d'oxydation interne (Al_2O_3) sont plus globulaires qu'à 900 °C et forment quasiment un liseré continu. La profondeur d'oxydation interne est moins importante qu'à 900 °C. Ce résultat suggère que ces précipités d'alumine sont proches de former une couche continue. Cela est dû au fait que la température favorise le flux d'aluminium vers la surface par rapport au flux d'oxygène vers le cœur de l'alliage. Cependant, ces alliages restent tout de même chromino-formeurs avec des constantes paraboliques proches de celle connue pour la chromine sur Fe30Cr en oxydation isotherme.

De plus, il est important de noter qu'à la différence des essais à 900 °C, les essais à 1100 °C ont montré une plus mauvaise tenue à l'oxydation cyclique de l'alliage 738 issus de la FA comparée à celle de son homologue coulé. Cette différence est due à la présence de fissures dans l'alliage issu de la FA. Ces fissures peuvent atteindre des centaines de micromètres de longueur et sont des courts-circuits pour la diffusion de l'oxygène et de l'azote, ce qui accélère la vitesse de dégradation de l'alliage. Leurs surfaces sont oxydées dans les alliages qui contiennent des éléments plus oxydables que la chromine.

5.3. Essais de corrosion chaude cyclique à 900 °C et oxydation cyclique à 1100 °C réalisés sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines)

Pour cette campagne d'essai sur le banc brûleur de la société Safran Helicopter Engines à Bordes, tous les échantillons ont été testés dans la même atmosphère (gaz de combustion et vapeur saline, cf. chapitre 2) mais à des températures différentes. Les essais ainsi que les relevés de masses ont été réalisés par Elodie Hourcastagne (Safran Helicopter Engines).

Lorsque les échantillons sont testés à 900 °C, les oxydes en surface peuvent réagir avec le sulfate de sodium liquide ou parfois encore solide, déposé par le mélange gazeux. La réaction peut provoquer la dégradation des alliages par corrosion chaude (« *Hot Corrosion* ») de type I, c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion du sel et proche de celle du dépôt de sulfate [237], cf. Chap. 1. Une période d'incubation et de propagation caractérisent ces essais de corrosion chaude. La fin de la période d'incubation correspond par définition à la fin de la protection assurée par la couche d'oxyde. Expérimentalement, elle a été déterminée par l'apparition de la première pustule visible sur les couches d'oxydes (examen visuel quotidien).

À 1100 °C, la température est trop élevée pour avoir un dépôt de sulfate solide ou liquide. Si un dépôt s'est formé pendant un transitoire thermique, il s'évapore et les échantillons ne sont plus sujets aux phénomènes de corrosion chaude [228]. Contrairement aux essais réalisés sur le GBOC sous air du laboratoire au CIRIMAT, les échantillons 738 produits par LBM n'ont pas été testés sur le banc brûleur. Seuls les échantillons 738 coulés, C1023 coulés et HX LBM ont été testés sur les deux bancs, ce qui permet d'évaluer l'effet de l'atmosphère.

5.3.1. Corrosion cyclique à 900 °C (banc brûleur)

5.3.1.1. Cinétique de variation de masse et durée d'incubation

Les cinétiques de corrosion chaude cyclique à 900 °C sont présentées sur la **Figure 108**. À 900 °C, les essais d'oxydation cyclique sous air sur le GBOC ont montré des cinétiques équivalentes entre les deux alliages durcis par γ' (738 et C1023), sans écaillage catastrophique pour tous les échantillons. Les cinétiques obtenues sur le banc brûleur montrent que l'alliage C1023 est le plus sensible à la corrosion chaude, il perd plus de 100 $mg.cm^{-2}$ au bout de 200 cycles, tandis que les alliages 738 et l'HX semblent peu affectés par l'environnement corrosif. L'alliage 738 présente, au bout de 800 cycles, un début de corrosion catastrophique suggérant que la couche d'oxyde n'est plus protectrice. La couche d'oxyde de l'HX s'écaille mais cette perte de matière est quasiment compensée par sa prise de masse par oxydation.

Les durées d'incubation avant l'apparition des premières pustules de corrosion sur les échantillons sont comparées sur la **Figure 109**. À l'image des cinétiques de variation de masse, les résultats montrent que l'alliage C1023 est le plus sensible à la corrosion chaude. La première pustule de corrosion est apparue au bout de 40 à 50 cycles, deux fois plus tôt que sur les échantillons 738 et six fois plus tôt que les échantillons HX. De plus, les variations de masse montrent que les alliages 738 et HX ont des comportements similaires au cours des 500 premiers cycles. Néanmoins, la comparaison des durées d'incubation montrent que l'alliage 738 serait plus sensible à la corrosion chaude que l'alliage HX.

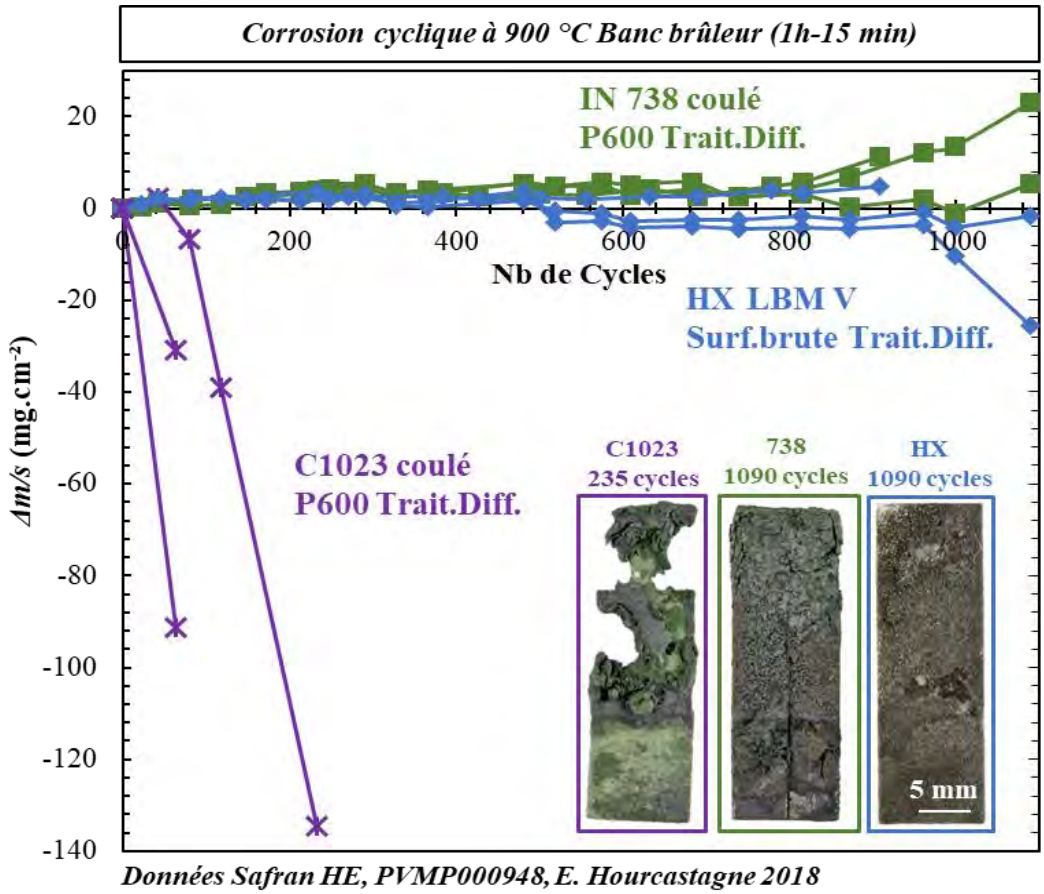


Figure 108. Cinétiques de corrosion chaude cyclique à 900 °C, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel, obtenues à partir des essais réalisés sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines (Bordes).

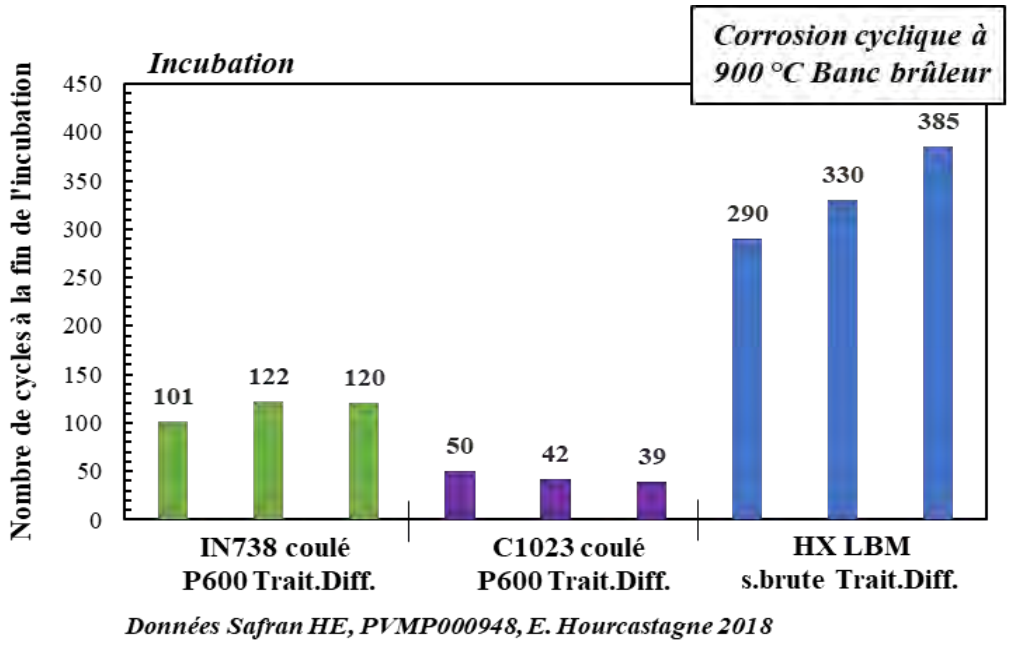


Figure 109. Nombres de cycles avant l'apparition de la première pustule de corrosion visible sur les échantillons corrodés à 900 °C sur le banc brûleur.

5.3.1.2. Produits d'oxydation et de corrosion

La nature des couches d'oxyde et les produits de corrosion à 900 °C ont été analysées par la combinaison des analyses DRX (**Figure 110**) et EDS (**Figure 111**, **Figure 112** et **Annexe 8**). Les analyses des vues en coupe (**Figure 113** et **Annexe 8**) complètent l'identification des produits de corrosion.

Les diagrammes DRX (**Figure 110**) des échantillons corrodés à 900 °C ne montrent pas les pics liés à la matrice γ-Ni, par conséquent, il se peut que les couches externes n'aient été pas entièrement analysées par DRX. Globalement, à cette température, les résultats montrent des couches épaisses d'oxydes, quasiment continues et/ou des épaisseurs affectées par l'oxydation interne/intergranulaire très importantes. Les analyses DRX appuyées par les micrographies MEB (**Figure 111** et **Figure 112**) montrent que les échantillons peuvent être sujets à de la corrosion chaude par la présence de sulfate de sodium (Na_2SO_4). Ce dépôt est visible sur les couches d'oxyde des échantillons les moins affectés (*i.e.* 738 et HX). Il apparaît en noir sur les micrographies MEB des échantillons 738 et HX (**Figure 111**). Ce sulfate visible à plus petite échelle sur la **Figure 112**, se présente sous forme de plaquettes répandues sur la surface de l'oxyde.

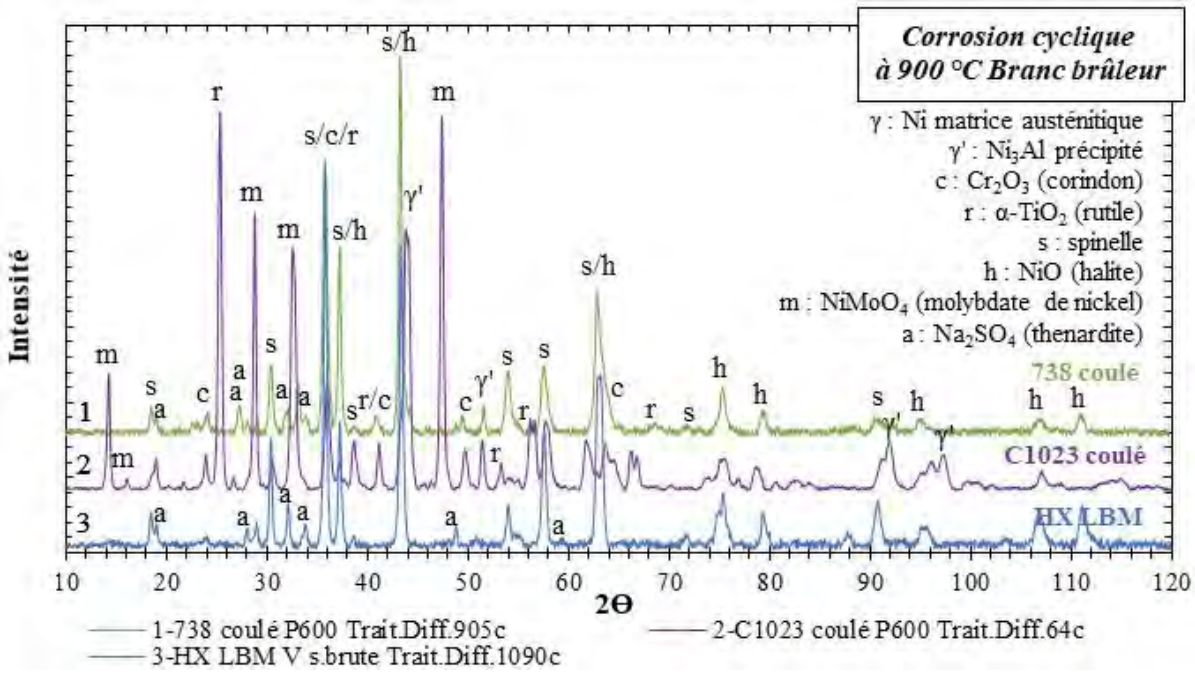


Figure 110. Analyses DRX des alliages IN738, C1023 et Hastelloy X après corrosion chaude cyclique à 900 °C dans le banc brûleur. Cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel.

Contrairement à ce qui a été observé lors des essais réalisés sur le GBOC, les échantillons 738 et HX présentent quasiment les mêmes oxydes lorsqu'ils sont corrodés sur le banc brûleur. Les couches d'oxyde sont principalement constituées d'halite (NiO), de rutile (TiO_2) et de spinelle(s) riche(s) en Ni, Cr, Al pour le 738 et riche en Ni, Cr, Fe pour l'HX. Sans considérer l'épaisseur consommée, l'alliage 738 peut présenter au bout de 1090 cycles des zones affectées

par l'oxydation interne/intergranulaire (Al_2O_3) sur 100 µm de profondeur (contre 50 µm sous air laboratoire). L'une des caractéristiques des échantillons soumis à de la corrosion chaude est la présence de TiS ou de CrS dans le métal comme observé dans les alliages 738 et HX.



Figure 111. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX. Analyses effectuées après avoir subi des cycles à 900 °C sur le banc brûleur, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel.

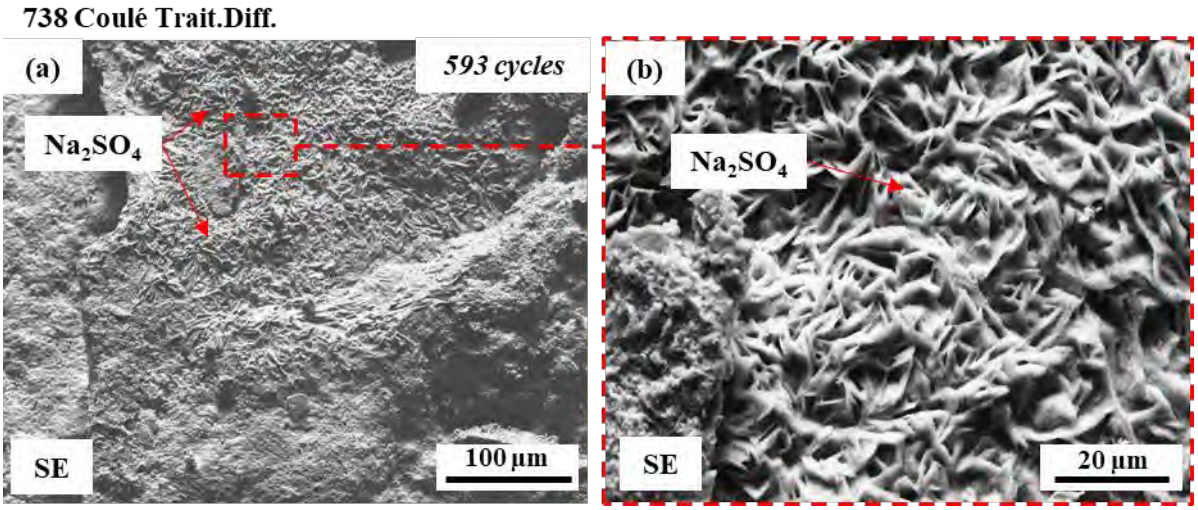


Figure 112. Micrographies MEB (électrons secondaires) de la couche d'oxyde de l'alliage 738 sur une zone écaillée après 593 cycles à 900 °C sur le banc brûleur, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel.

L'échantillon C1023, qui présentait les mêmes oxydes que le 738 suite aux essais d'oxydation cyclique sous air sur le GBOC, est le plus sensible à la corrosion chaude. Il présente une couche d'oxyde riche en molybdène de type $NiMoO_4$ et MoO_3. La présence d'oxyde de molybdène sur ces types de superalliages (contenant 1 à 3,5 %at. de Mo), est cohérente avec la littérature [229, 246].

De plus, contrairement à l'alliage 738, l'alliage C1023 ne présente pas d'oxydation intergranulaire après 235 cycles sur le banc brûleur. Les précipités γ' sont toujours visibles à proximité de la surface. La dégradation de l'alliage semble trop rapide pour laisser le temps à l'aluminium présent dans les précipités γ', de s'oxyder en interne. Si de l'oxydation interne/intergranulaire avait été observée, elle devrait suivre les mêmes cinétiques de développement que celles observées sur les échantillons C1023 oxydés sur le GBOC. Cette oxydation interne/intergranulaire devrait affecter l'alliage sur environ 12 µm de profondeur au bout de 235 cycles (1h-15min) à 900 °C. Cette épaisseur peut être consommée par le développement de la couche externe après 235 h d'oxydation. Ce résultat montre bien que le C1023 se dégrade très rapidement comme observé avec le suivi des cinétiques de variation de masse (**Figure 108**). L'alliage présente une couche épaisse pouvant atteindre 50 µm d'épaisseur, identifiée par analyses DRX (**Figure 110**) et EDS (**Figure 113** et **Annexe 8**) comme riche en $NiMoO_4$ et MoO_3.

L'HX présente une couche épaisse d'oxyde (20 à 30 µm d'épaisseur) constituée principalement de spinelle riche en Ni, Fe et Cr, et de Cr_2O_3. L'HX est également sensible à la sulfuration interne, il présente des sulfures de chrome sous la couche d'oxyde.

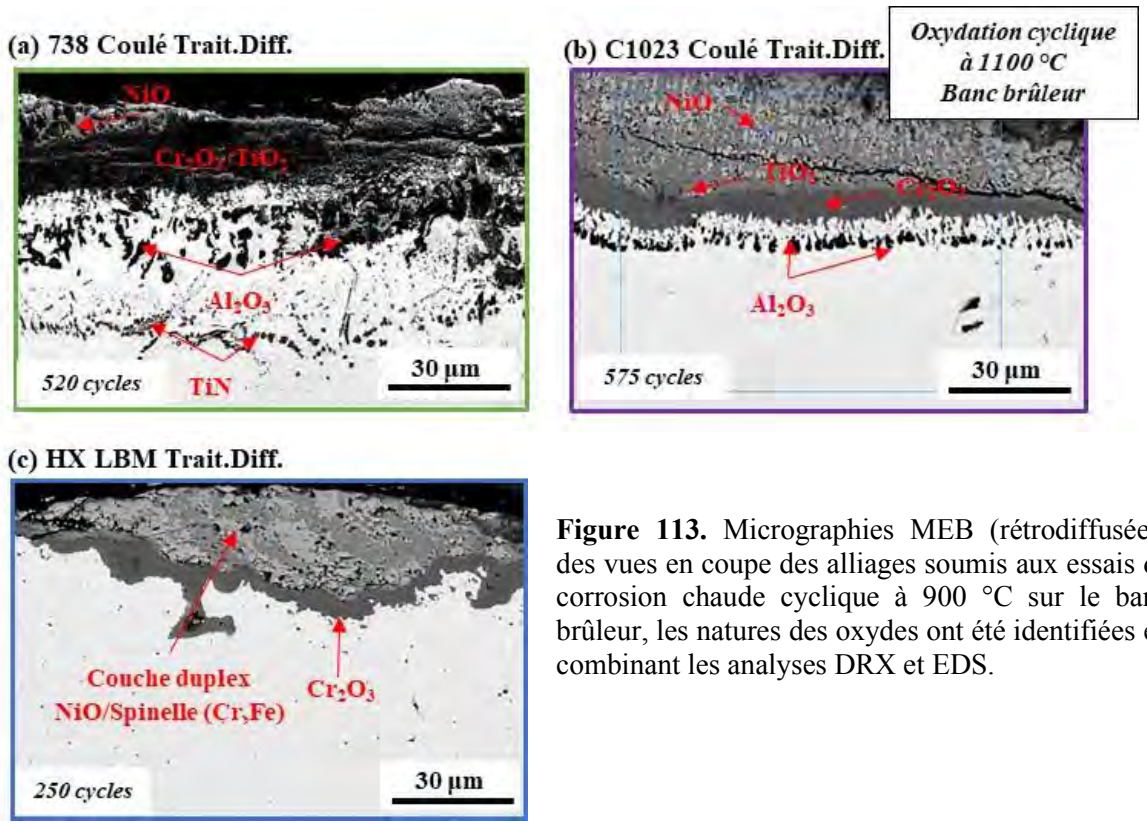


Figure 113. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des vues en coupe des alliages soumis aux essais de corrosion chaude cyclique à 900 °C sur le banc brûleur, les natures des oxydes ont été identifiées en combinant les analyses DRX et EDS.

5.3.1.3. Évaluation des épaisseurs consommées et affectées

Les vitesses de dégradation en termes d'épaisseur affectée au cours des essais de corrosion cyclique à 900 °C sur le banc brûleur, ont été déterminées (**Tableau 38**) en rapportant l'épaisseur affectée au nombre de cycles de propagation. L'objectif est de comparer les vitesses de corrosion des différents alliages pendant la phase de propagation et pas durant la phase d'incubation. Ainsi, pour comparer la résistance à la corrosion chaude des matériaux, nous pouvons utiliser : la durée d'incubation, la vitesse de propagation, voire comparer les épaisseurs affectées directement pour des nombres de cycles donnés.

Suite aux essais de corrosion chaude à 900 °C sur le banc brûleur, les résultats montrent une vitesse de consommation de matière saine de l'alliage C1023 presque 30 fois plus rapide que celle de l'alliage 738 et quasiment 100 fois plus rapide que celle de l'HX. Au bout de seulement 64 h d'essai sur le banc de corrosion, les alliages 738 et HX ont présenté quasiment les mêmes cinétiques de variation de masse (**Figure 108**), mais pour un même nombre de cycles, le 738 présente une épaisseur affectée deux fois plus importante que l'HX.

Tableau 38. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais de corrosion cyclique à 900 °C sur le banc brûleur (cycle de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement).

Matériau	Procédé/surface	Nb cycles propagation	e_p affectée (µm)	*Vitesse d'oxydation* e_p/Nb $cycles_{prop}$ ($\mu m.h^{-1}$)
738	Coulé P600 Trait. Diff.	785	135	0,17
C1023	Coulé P600 Trait. Diff.	25	137.5	5,5
HX	LBM V P600 Trait. Diff.	800	50	0,06

5.3.1.4. Synthèse des essais de corrosion cyclique à 900 °C (banc brûleur)

L'alliage C1023 coulé est de loin celui qui présente la plus mauvaise résistance à la corrosion chaude. En termes d'épaisseur consommée et affectée, il se dégrade 100 fois plus rapidement que l'HX produit par LBM. Ce résultat pourrait être attribué à la formation de l'oxyde MoO_3 qui réagit avec Na_2SO_4 et provoque la dégradation de l'alliage par fluxage basique [86] (cf Chapitre 1). L'HX est celui qui présente la meilleure résistance à la corrosion cyclique. Cette différence peut être expliquée par la teneur en Cr beaucoup plus élevée pour l'HX que pour les deux autres alliages. Cet élément est connu pour améliorer la résistance à la corrosion chaude [50]. De plus, l'HX ne présente pas d'Al et de Ti qui sont sources d'oxydation interne. L'alliage 738 coulé qui présentait sensiblement la même résistance à l'oxydation cyclique sous air que le C1023, présente une résistance à la corrosion intermédiaire au C1023 et à l'HX. Il contient autant de Cr que le C1023 mais contient moins de Mo. La dégradation des alliages par corrosion chaude est également caractérisée par la formation de sulfures internes (CrS, TiS).

5.3.2. Oxydation cyclique à 1100 °C (banc brûleur)

5.3.2.1. Cinétique de variation de masse

Les essais d'oxydation cycliques à 1100 °C sur le banc brûleur, ont été réalisés sous la même atmosphère que les essais de corrosion réalisés à 900 °C. Cependant à cette température, le dépôt de sulfate s'évapore, les phénomènes de corrosion chaude ne sont pas activés. Par conséquent, les cinétiques de variation de masse sont complètement différentes de celles obtenues à 900 °C. L'alliage C1023 est celui qui se dégrade le moins vite en termes de variation de masse. Tandis que l'HX produit par LBM est l'échantillon qui s'écaille le plus rapidement. L'alliage 738 présente des cinétiques intermédiaires entre l'HX et le C1023. Bien que les atmosphères du GBOC et du banc brûleur soient différentes, ces résultats de variation de masse sont très ressemblants (**Figure 102** et **Figure 114**).

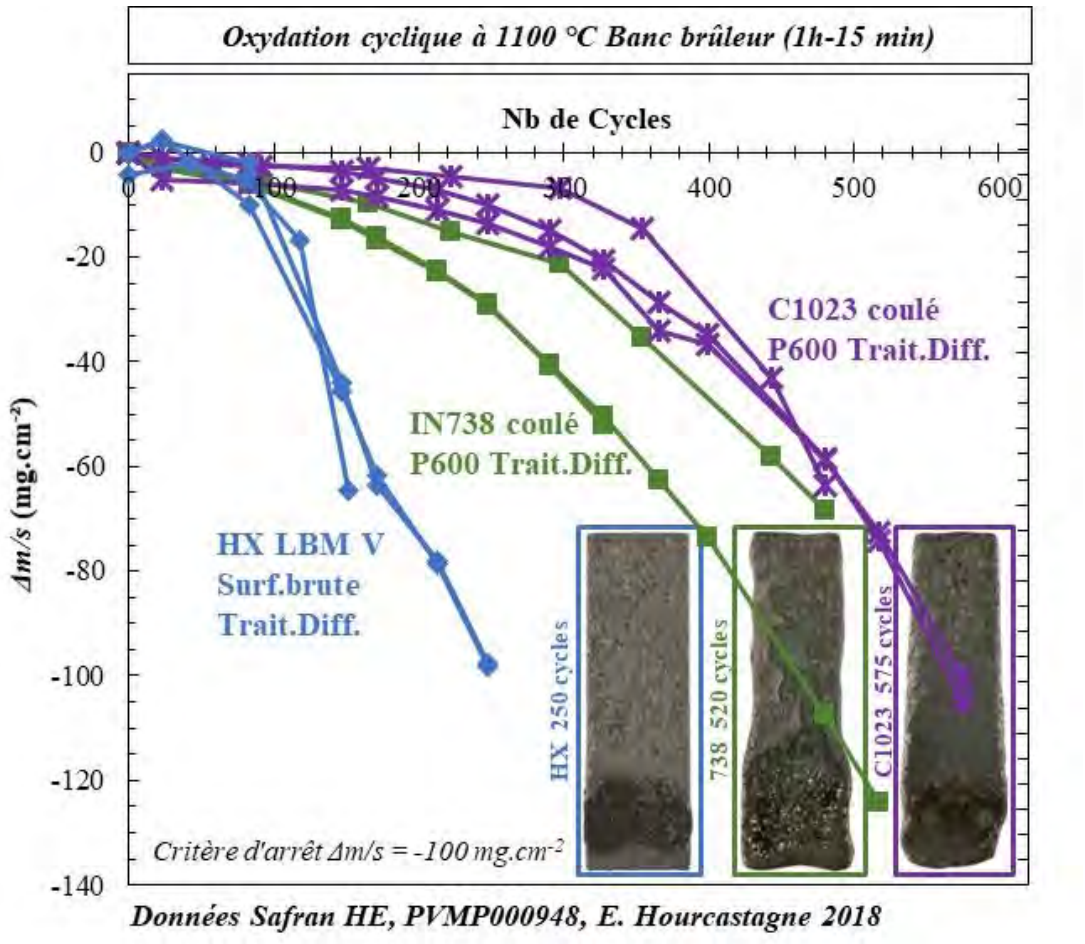


Figure 114. Cinétiques d'oxydation cyclique à 1100 °C, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel, obtenues à partir des essais réalisés sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines (Bordes).

5.3.2.2. Produits d'oxydation externe et interne

À 1100 °C, les oxydes identifiés en combinant les analyses DRX (**Figure 115**) et EDS (**Figure 116**, **Figure 117** et **Annexe 8**) sur les échantillons testés sur le banc brûleur, sont quasiment identiques à ceux identifiés sur les échantillons oxydés à la même température sur le GBOC sous air du laboratoire. Les morphologies des couches présentées sur la **Figure 116** montrent globalement les mêmes aspects pour les trois alliages, similaires à celles observées sur les échantillons oxydés sur le GBOC à 1100 °C. À cette température, aucune trace de dépôt de sulfate n'a été identifiée. Les couches d'oxyde externe des alliages 738 et C1023 sont principalement constituées d'une couche de NiO (10 à 40 µm d'épaisseur au-dessus d'un liseré de TiO_2 (1 µm d'épaisseur) et d'une couche de Cr_2O_3 (10 à 15 µm d'épaisseur). Ils présentent également de l'oxydation interne riche en aluminium (10 à 20 µm de profondeur, supposé être Al_2O_3). L'alliage 738 présente également des nitrures de titane plus en profondeur que l'oxyde interne et intergranulaire (30 à 40 µm de profondeur). L'HX présente principalement une couche duplex de spinelle et de NiO (5 à 30 µm d'épaisseur) sur une couche de Cr_2O_3 plus fine (8 µm d'épaisseur). L'HX présente une couche de spinelle au-dessus de la couche de chromine et ne présente pas de trous liés à un effet Kirkendall comme cela avait été observé sur les échantillons soumis aux cyclage sur le GBOC. À cette température, l'atmosphère corrosive du banc brûleur n'affecte pas la nature des oxydes formés.

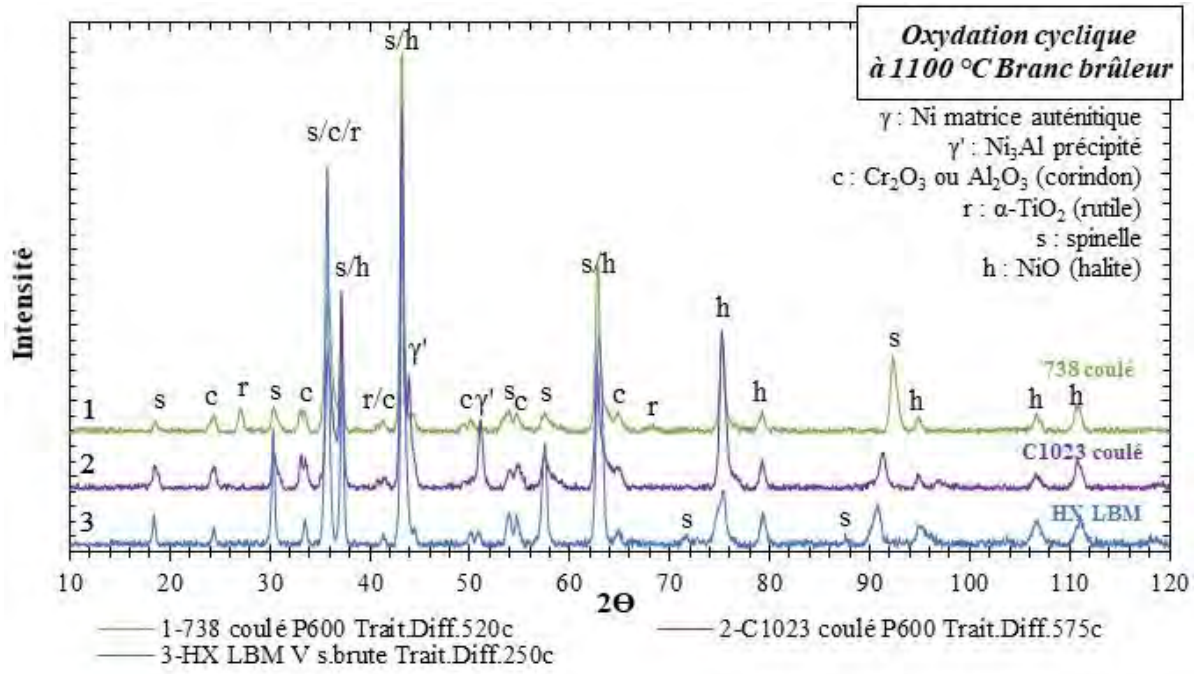


Figure 115. Analyses DRX des alliages IN738, C1023 et Hastelloy X après oxydation cyclique à 1100 °C dans le banc brûleur. Cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel

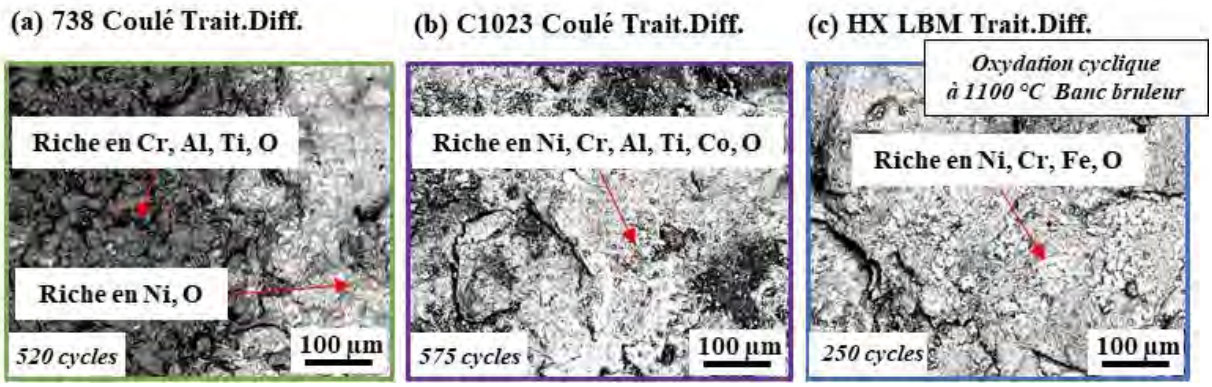


Figure 116. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX. Analyses effectuées après avoir subi des cycles à 1100 °C sur le banc brûleur.

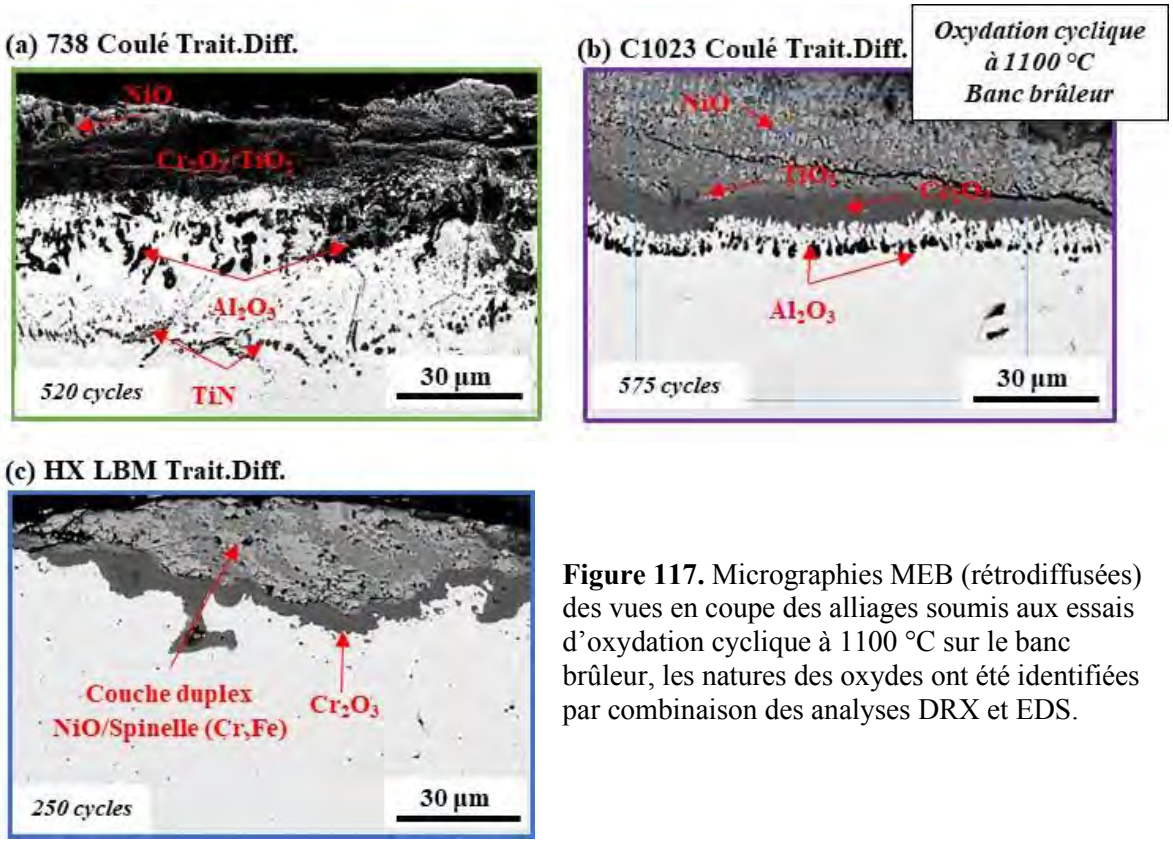


Figure 117. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des vues en coupe des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur, les natures des oxydes ont été identifiées par combinaison des analyses DRX et EDS.

5.3.2.3. Évaluation des épaisseurs de métal consommées et affectées

La comparaison des épaisseurs affectées des échantillons testés à 1100 °C sur le banc brûleur (**Tableau 39**) montre les mêmes tendances que les cinétiques de variation de masse. Bien que l'HX ne présente pas d'oxydation interne/intergranulaire et présente un aspect extérieur plus sain que les alliages C1023 et 738, il présente une vitesse d'oxydation, en termes d'épaisseur affectée, 2 à 3 fois plus élevée que les alliages 738 et C1023.

L'alliage HX se dégrade 17 fois plus rapidement à 1100 °C qu'à 900 °C, et l'alliage 738 se dégrade 2,5 fois plus rapidement. Tandis que l'alliage C1023 très sensible à la corrosion chaude à 900 °C, se dégrade 18 fois moins rapidement à 1100 °C.

Tableau 39. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur (cycle de 1h à haute température et 15 min de refroidissement naturel).

Matériau	**Procédé/surface**	**Nb cycles**	**e_p affectée (µm)**	***Vitesse d'oxydation*** **e_p/Nb cycles (µm.h^{-1})**
738	Coulé P600 Trait.Diff.	520	225	0,43
C1023	Coulé P600 Trait.Diff.	575	157,5	0,27
HX	LBM V P600 Trait.Diff.	250	247,5	0,99

5.3.2.4. Synthèse des essais d'oxydation cyclique à 1100 °C (banc brûleur)

Les essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur, réalisés avec la même atmosphère corrosive qu'à 900 °C, ont montré qu'à cette température les alliages n'ont pas été sujets à la corrosion chaude. L'alliage C1023 s'est montré le plus résistant en termes de variation de masse et d'épaisseur affectée, alors qu'il était le moins résistant à 900 °C dans le banc brûleur. L'HX qui était le plus résistant à 900 °C, est celui qui se dégrade le plus rapidement à 1100 °C. Il se dégrade 2 à 3 fois plus rapidement que les autres alliages.

5.4. Comparaison des essais réalisés sur le GBOC (CIRIMAT) et sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines)

Les résultats issus du banc brûleur de Safran Helicopter Engines sont discutés et comparés aux résultats obtenus avec le banc de cyclage sous air du laboratoire, le GBOC du CIRIMAT. À travers cette comparaison, il est intéressant de voir si il y a un effet des cycles thermiques et de la présence de S, Na, Cl dans l'atmosphère, même en absence de corrosion chaude.

5.4.1. Comparaison des cinétiques : Effet de l'atmosphère et du ΔT de température

La comparaison des cinétiques d'oxydation cyclique et de corrosion cyclique des échantillons 738, C1023 et HX, obtenues aux mêmes températures sur le GBOC (CIRMAT) et sur le banc brûleur (Safran Helicopter Engines) est présentée sur la **Figure 118**.

Les essais à 900 °C (**Figure 118(a)** et **(b)**) montrent que l'alliage 738 coulé et l'HX LBM sont moins sensibles à la corrosion chaude que le C1023 qui se dégrade très rapidement dès les 50 premiers cycles. En comparant les cinétiques de l'alliage 738 et HX obtenues sur le GBOC et sur le banc brûleur durant la phase d'incubation, on observe une prise de masse 50% plus élevée lorsque les échantillons sont soumis à l'atmosphère corrosive du banc brûleur. Lorsque les échantillons ne sont pas sujets aux phénomènes de corrosion chaude, leurs gains de masse sur le banc brûleur sont donc proches de ceux observés avec le GBOC. La petite différence de variation de masse observée pourrait être due à une croissance des oxydes un peu plus lente sous air du laboratoire, ou au contraire pourrait être dû à un écaillage plus élevé pour les essais sur le GBOC.

Les essais à 1100 °C (**Figure 118(c)** et **(d)**) montrent quasiment les mêmes variations de masse pour les échantillons HX LBM avec surface brute sur les deux bancs d'essai. Les échantillons HX se dégradent plus rapidement que les échantillons 738 et C1023. Ces derniers présentent des cinétiques d'écaillage catastrophique similaires. Cependant, sur le GBOC, l'écaillage catastrophique du C1023 s'initie plus tôt que pour le 738, tandis que le résultat inverse a été trouvé sur le banc brûleur.

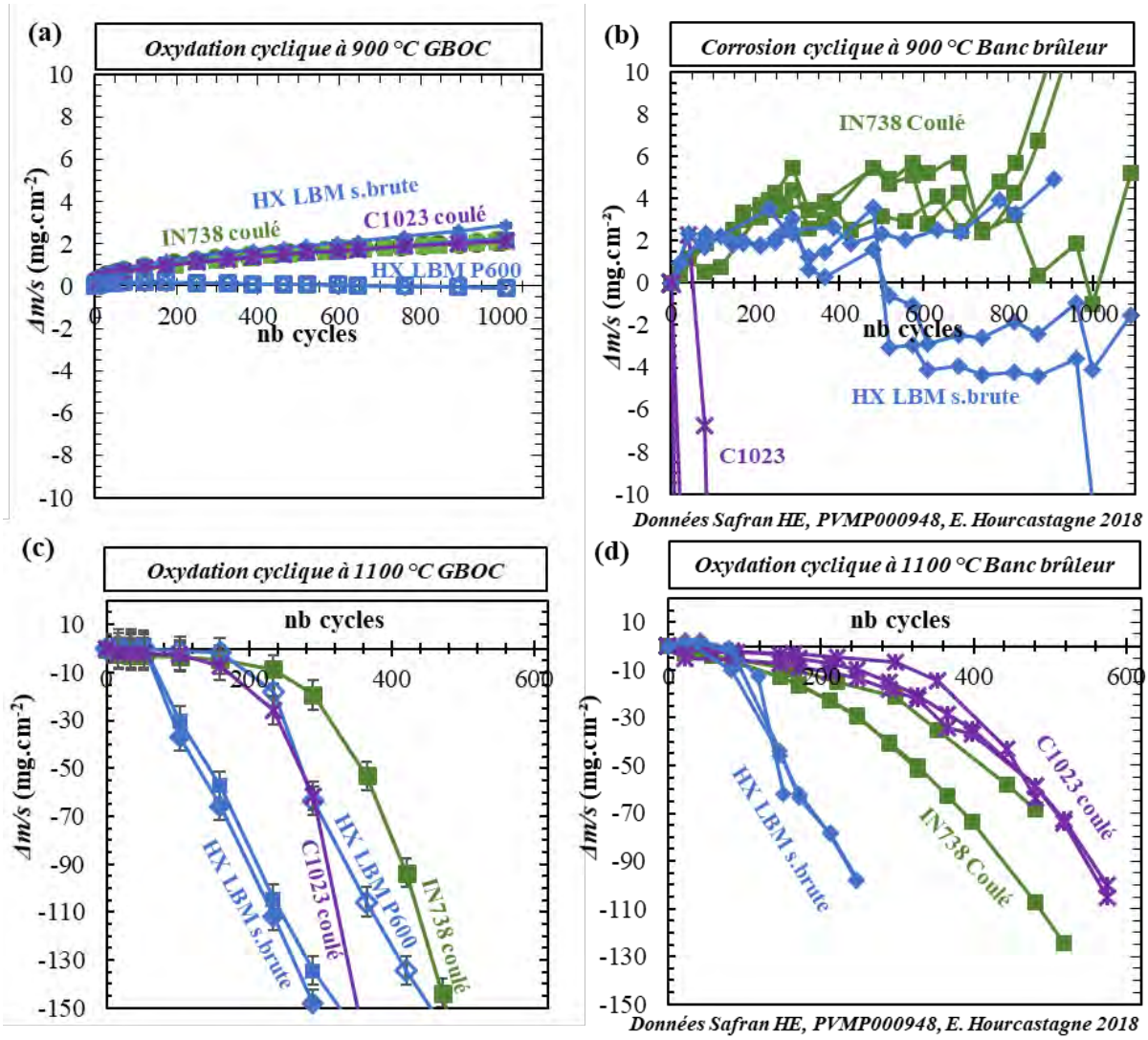


Figure 118. Comparaison des cinétiques d'oxydation cyclique sous air obtenues sur le GBOC (a) à 900 °C et (c) 1100 °C, et celles obtenues lors des essais (b) de corrosion cyclique à 900 °C et (d) d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur. Des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement ont été réalisés sur les deux bancs.

Les vitesses de d'oxydation en termes d'épaisseur affectées présentées dans le **Tableau 40**, rejoignent les résultats des variations de masses. L'atmosphère du banc brûleur est extrêmement néfaste à l'alliage C1023 qui se dégrade 18 fois plus vite sous atmosphère corrosive que sous air. Bien que les cinétiques de variation de masses ne montrent pas d'effet significatif de l'atmosphère sur l'alliage 738, pendant la durée de l'incubation, les vitesses d'oxydation déterminées à partir des épaisseurs affectées montrent bien qu'à 900 °C l'atmosphère corrosive affecte beaucoup l'alliage 738 pendant la période de propagation. Ce n'est pas le cas pour l'HX qui est peu affecté par l'atmosphère corrosive. À 1100 °C, les vitesses d'oxydation vis-à-vis des épaisseurs affectées montrent que les alliages 738 et C1023 se dégradent 2 fois plus vite sur le GBOC.

Tableau 40. Comparaison des vitesses d'oxydation vis-à-vis des épaisseurs affectées

	Vitesses d'oxydation (µm.h^{-1})					
	GBOC			**Banc brûleur**		
	738 coulé	C1023 coulé	HX LBM	738 coulé	C1023 coulé	HX LBM
900 °C	0,03	0,03	0,01	0,17	5,5	0,06
1100 °C	0,84	0,73	0,98	0,43	0,27	0,99

Les profondeurs d'oxydation interne ont été évaluées en appliquant le modèle de Wagner et en considérant seulement la solubilité de O dans Ni pur, puisque le Cr et l'Al se retrouvent oxydés. Les calculs ont été effectués en considérant que les éléments diffusent dans le polycristal et en utilisant les mêmes formules que celles utilisées dans le chapitre 3 pour évaluer les profondeurs d'oxydation intergranulaire dans l'alliage 718.

Lorsque les échantillons coulés (738 et C1023) sont testés sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C sous air, ils sont sujets à de l'oxydation interne (Al_2O_3). À 900 °C au bout de 1000 cycles, elle atteint environ 20 à 25 µm de profondeur (**Tableau 41**) pour un total de 30 µm d'épaisseur affectée par l'oxydation externe et interne. À 1100 °C, les échantillons ont subi un écaillage catastrophique, la profondeur d'oxydation interne n'atteint qu'environ 10 µm pour 300 à 400 µm d'épaisseur affectée au bout d'environ 400 à 600 cycles.

Les calculs théoriques de cinétique d'oxydation interne ont été établis à partir des coefficients de diffusion de la littérature (**Tableau 26**) dans le but de déterminer quels sont les mécanismes de diffusion qui contrôlent la vitesse de développement de l'oxydation interne. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 41**. Afin de comparer les situations extrêmes, deux conditions de calculs ont été définies.

Dans un premier temps (**Conditions 1**), les calculs ont été réalisés en supposant un équilibre Ni/NiO à l'interface métal/oxyde. Les valeurs de limite de solubilité N_O utilisées ici à 900 °C et 1100 °C sont celles de la littérature [318]. Les calculs ont été effectués avec le modèle de Wagner (**Equation (30)**), en supposant que la cinétique de développement de l'oxydation interne est contrôlée par la diffusion en volume de O et Al (données de diffusion de O et Al dans du Ni poly cristallin à grains assez gros). Dans ces conditions, à 900 °C, les résultats montrent des valeurs de profondeurs d'oxydation interne ($z_{(IO)}$) très proches de celles mesurées, **Tableau 41**.

Cependant, puisque nous avons la formation de Cr_2O_3, les valeurs de solubilité de l'oxygène (*No*) prises à l'équilibre avec NiO doivent être trop élevées. Ainsi, dans un second temps (**Conditions 2**), les calculs ont été refaits en prenant en compte l'équilibre Ni(Cr)/Cr_2O_3. Par ailleurs, comme démontré par Stott et al. [197] dans Ni(Al), avec une telle fraction volumique de précipités d'alumine, il est très probable que l'oxygène diffuse rapidement par les interface Al_2O_3/matrice métallique dans la zone d'oxydation interne. Nous étions arrivés à cette conclusion également pour l'oxydation intergranulaire du 718, au chapitre 3. La valeur de $D_{O,interface}$ est $2{,}2 \times 10^5$ plus grande que celle de $D_{O,vol}$. Il faut noter que la valeur de N_O utilisée

dans ces conditions est, faute de mesures disponibles, celle déterminée par calcul Thermocalc™ dans le chapitre 3 avec la composition chimique mesurée sous la couche d'oxyde de l'alliage 718 après avoir été oxydé 3000 h à 850 °C.

Dans ces conditions, même en prenant une valeur maximale pour la diffusion de l'oxygène, la valeur faible de N_O fait que les profondeurs affectées par l'oxydation interne ($z_{(IO)}$) atteignent des valeurs plus petites que celles mesurées.

Pour résumer, d'après les résultats des calculs établis dans ces deux conditions, si l'on voulait un parfait accord entre les calculs et les observations, il faudrait soit un coefficient de diffusion de Al en volume $D_{Al/Ni}$ plus faible, mais il n'y a pas de raison qu'il le soit ; soit une valeur de solubilité N_O plus élevée à l'interface métal/oxyde. Cela revient à dire que la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde est plus élevée que celle de l'équilibre 718/Cr_2O_3 lors de l'oxydation isotherme. Cela est tout à fait possible puisque nous sommes ici en oxydation cyclique et pas en oxydation isotherme. Lors de l'oxydation cyclique, lorsqu'il y a de l'écaillage, la consommation de Cr se fait à vitesse constante. L'alliage ne peut pas assurer un flux suffisant de Cr vers la surface, sur la durée. Il s'ensuit que la concentration en Cr diminue avec le temps sous la couche d'oxyde, et cette activité en Cr très faible conduit à une pression partielle d'oxygène plus élevée à l'interface métal/oxyde et donc une solubilité de l'oxygène dans le métal plus élevée.

Notons enfin qu'une modélisation complète de la cinétique d'oxydation interne devrait prendre en compte la récession de la surface, qui est particulièrement importante ici à 1100°C (à cause du cyclage thermique), et qui n'est pas prise en compte dans le modèle de Wagner.

Tableau 41. Calculs des profondeurs théoriques affectées par l'oxydation interne des échantillons testés sur le GBOC, application du modèle de Wagner en supposant une diffusion des éléments essentiellement dans le volume (Conditions 1) et une diffusion de l'aluminium dans le volume et l'oxygène aux interface (Conditions 2).

	900 °C		**1100 °C**	
	738 coulé	**C0123 coulé**	**738 coulé**	**C0123 coulé**
Nb cycles	1000	1000	593	421
e_p affectée mesurée (µm)	33	30	435	355
$z_{(IO)}$ mesurée (µm)	25	20	10	12
Conditions 1 • N_O pris à l'équilibre avec NiO • $D_{Al/Ni}$ et $D_{O/Ni}$ en volume	• $N_O = 2{,}9 \times 10^{-4}$ fraction at. [318] • $D_{Al/Ni,(vol.)} = 5{,}5 \times 10^{-12}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [285] • $D_{O/Ni,(vol.)} = 2{,}47 \times 10^{-9}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [286]		• $N_O = 6{,}7 \times 10^{-4}$ fraction at. [318] • $D_{Al/Ni,(vol.)} = 2{,}13 \times 10^{-10}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [285] • $D_{O/Ni,(vol.)} = 2{,}85 \times 10^{-8}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [286]	
$z_{(IO)}$ calculée (µm) équilibre avec NiO équation (31)	49	38	161	106
$k_{p\ (IO)}$ calculée (cm².s^{-1}) équation (30)	$4{,}5 \times 10^{-12}$	$2{,}7 \times 10^{-12}$	$2{,}4 \times 10^{-11}$	$1{,}4 \times 10^{-11}$
Conditions 2 • N_O pris à l'équilibre avec Cr_2O_3 (calcul Thermocalc™ à 850 °C) • $D_{Al/Ni}$ en volume • $D_{O/Ni}$ à l'interface métal/oxyde	• $N_O = 6{,}2 \times 10^{-11}$ fraction at. • $D_{Al/Ni,(vol.)} = 5{,}5 \times 10^{-12}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [285] • $D_{O/Ni,\ (interface)} = 5{,}43 \times 10^{-4}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [286]		• $N_O = 6{,}2 \times 10^{-11}$ fraction at. • $D_{Al/Ni,(vol.)} = 2{,}13 \times 10^{-10}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [285] • $D_{O/Ni,\ (interface)} = 6{,}27 \times 10^{-3}$ cm².s^{-1} calculé à partir de la ref. [286]	
$z_{(IO)}$ calculée (µm) équilibre avec Cr_2O_3 calculée équation (31)	2,3	1,8	3,3	2,2
$k_{p\ (IO)}$ calculée (cm².s^{-1}) équation (30)	$1{,}5 \times 10^{-14}$	$8{,}9 \times 10^{-15}$	$5{,}1 \times 10^{-14}$	$3{,}1 \times 10^{-14}$

Dans l'ensemble et contrairement aux attentes, les cinétiques à 1100 °C montrent un endommagement plus important au cours des essais sur le GBOC sous air du laboratoire que lors des essais sur le banc brûleur. On aurait pu penser que l'atmosphère corrosive avec présence de soufre serait néfaste à la tenue à l'oxydation cyclique à 1100°C, mais ce n'est pas le cas. Cela montre tout d'abord qu'il n'y a pas de corrosion significative à 1100 °C sur le banc brûleur, et que les essais sous air du laboratoire à 1100 °C sont aussi représentatifs que les essais réalisés sur banc brûleur.

L'écaillage plus important observé sur le GBOC peut être dû, soit à la vitesse de refroidissement plus élevée sur le GBOC (refroidissement sous air comprimé contre refroidissement naturel), soit à la température basse du cycle qui est plus faible sur le GBOC.

Dans un premier temps l'effet de la vitesse de refroidissement a été étudié. La **Figure 119** montre une vitesse de refroidissement légèrement plus rapide sur le GBOC avec air comprimé que sur le banc brûleur. Des essais supplémentaires ont alors été effectués avec le GBOC sans air comprimé au refroidissement, mais avec la même température basse de 22°C.

Les cinétiques de variation de masse comparées sur la **Figure 119**, montrent qu'il n'y a pas d'effet significatif de la vitesse de refroidissement au cours des essais sur le GBOC mais montrent qu'il y a bien une différence avec la cinétique de variation de masse obtenue sur le

banc brûleur. Le fait qu'il n'y ait pas d'effet de la vitesse de refroidissement, dans cette gamme de vitesses de refroidissement, était attendue. En effet, à ces températures et pendant ces durées très courtes, ces matériaux fluent peu, ils n'ont donc pas le temps de relaxer les contraintes lors du refroidissement. De plus, les métaux conduisent suffisamment bien la chaleur pour que le gradient de température entre la surface et le cœur des échantillons soit négligeable pendant le refroidissement.

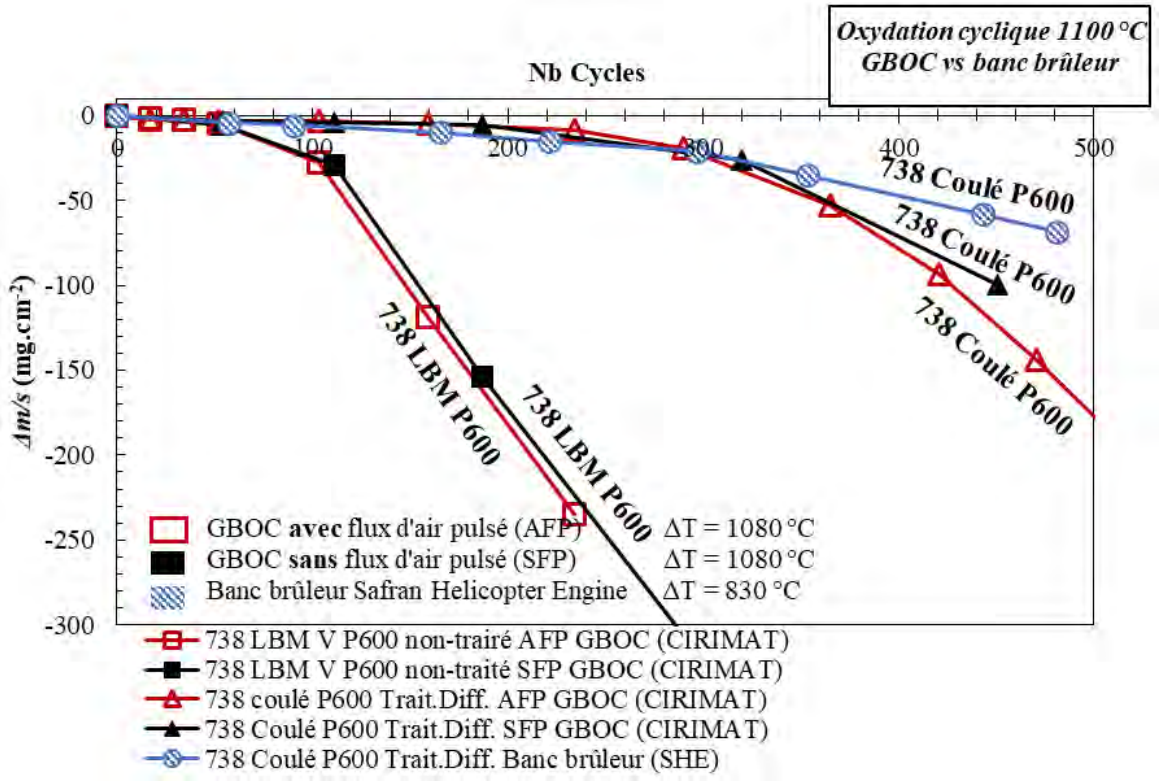


Figure 119. Comparaison des cinétiques de variation entre les essais d'oxydation cyclique à 1100 °C obtenues sur le GBOC, avec et sans flux d'air pulsé, et celle obtenue sur la banc brûleur, cycle de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement.

Par la suite l'effet de la température basse du cycle thermique a été étudié. La **Figure 120** montre qu'au cours des essais sur le GBOC les échantillons sont refroidis jusqu'à température ambiante (environ 22 °C). Au contraire, les échantillons sur le banc brûleur sont refroidis jusqu'à une température atteignant 270 à 300 °C, en raison de l'absence de ventilation lors du refroidissement et du fait que les échantillons sont posés sur un porte échantillon en céramique de grandes dimensions dans le banc bruleur, alors qu'ils sont suspendus à un fil dans le GBOC. Comme le gradient thermique est faible dans les matériaux (épaisseur faible de 1,5 mm), et que ceux-ci n'ont pas le temps de fluer pendant le refroidissement, les contraintes d'origine thermique dans la couche d'oxyde et dans l'alliage peuvent être calculées par un modèle élastique, par les **équations (34)** et **(35)** [201].

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox}.\Delta T.(\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 + \frac{E_{ox}}{E_m} \times \frac{e_{ox}}{e_m}} \times \frac{1}{1-\nu} \qquad \textbf{(34)}$$

$$\sigma_m = \frac{+E_m.\Delta T.(\alpha_m - \alpha_{ox})}{1 + \frac{E_m}{E_{ox}} \times \frac{e_m}{e_{ox}}} \times \frac{1}{1-\nu} \quad \textbf{(35)}$$

Tableau 42. Calculs des contraintes dans la couche d'oxyde et dans le métal.

	Essai à 900 °C		**Essai à 1100 °C**	
	σ_{ox} (GPa) eq.(34)	**σ_m (GPa) eq.(35)**	**σ_{ox} (GPa) eq.(34)**	**σ_m (GPa) eq.(35)**
	Cr_2O_3	738	Cr_2O_3	738
GBOC	-2,9	+0,038	-3,5	+0,047
Banc brûleur	-2,0	+0,045	-2,7	+0,059
Ratio	1,4	0,9	1,3	0,8

Conditions :
e_{ox} = 0,02 mm
e_m = 1,5 mm (GBOC) et 0,9 mm (Banc brûleur)

$\alpha_{738} = 1,4 \times 10^{-7}\ K^{-1}$
$\alpha_{Cr2O3} = 8,4 \times 10^{-6}\ K^{-1}$

Si les oxydes sont de même nature et de même épaisseur quel que soit le banc d'essai, les contraintes au cours du cyclage dépendent donc des épaisseurs des échantillons et des températures basses. La variation de température dans le GBOC est de 1090 °C contre 830 °C pour le banc brûleur. D'après **Tableau 42**, les contraintes dans la couche d'oxyde seront donc 30% plus grande avec le GBOC pour l'essai à 1100 °C. Le même calcul donne 40% de contraintes en plus dans le GBOC pour l'essai de cyclage à 900 °C. Il n'est donc pas surprenant d'observer plus d'écaillage pour les essais sur le GBOC.

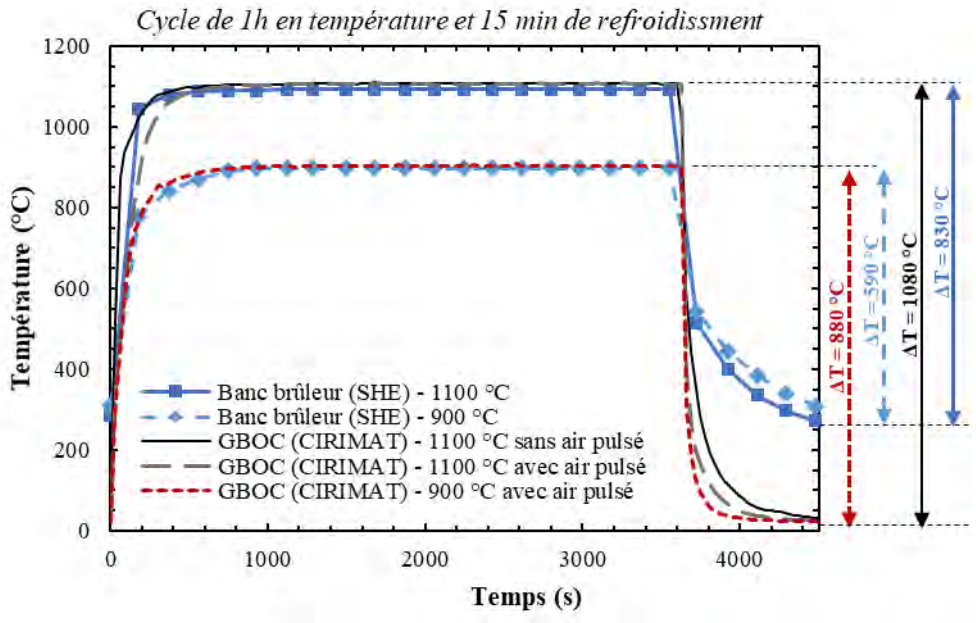


Figure 120. Comparaison des cycles de température entre le GBOC (CIRIMAT) et le banc de corrosion (Safran Helicopter Engine), cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement.

5.4.2. Comparaison des produits d'oxydation et de corrosion entre les deux bancs d'essai

Les produits d'oxydation et de corrosion sont comparés sur la **Figure 121**. Bien que les atmosphères des deux bancs soient complètement différentes (cf. Chapitre 2), aucune différence significative n'a été observée entre les deux bancs d'essais lorsque les alliages ont été testés à 1100 °C. Sur les zones non-écaillées, les alliages 738 et C1023, durcis par γ', présentent une couche externe épaisse de NiO sur une couche plus fine de TiO_2 et Cr_2O_3. Ces alliages présentent également de l'oxydation interne/intergranulaire riche en oxyde d'aluminium (supposé Al_2O_3) ainsi que des nitrures de titane.

Au contraire, à 900 °C, il existe bien des différences de cinétiques d'oxydation (après la durée de l'incubation) ainsi que des différences de natures des produits d'oxydation/corrosion. En effet, après 1000 cycles d'oxydation sous air sur le GBOC, les échantillons présentent une couche d'oxyde principalement constituée de Cr_2O_3 (4 à 7 µm d'épaisseur) et d'un liseré de TiO_2 (1 µm d'épaisseur) au-dessus de la couche de chromine pour les alliages 738 et C1023. Les couches d'oxyde sont continues et compactes. On peut rappeler ici que les k_p obtenus sont typiques de Cr_2O_3. L'HX présente la couche d'oxyde la plus fine et le k_p le plus faible (4 µm d'épaisseur, $3{,}6 \times 10^{-8}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$). De plus, de l'oxydation interne/intergranulaire avec formation de Al_2O_3 (20 à 30 µm de profondeur) et parfois TiO_2, a été observé notamment sur les alliages 738 et C1023.

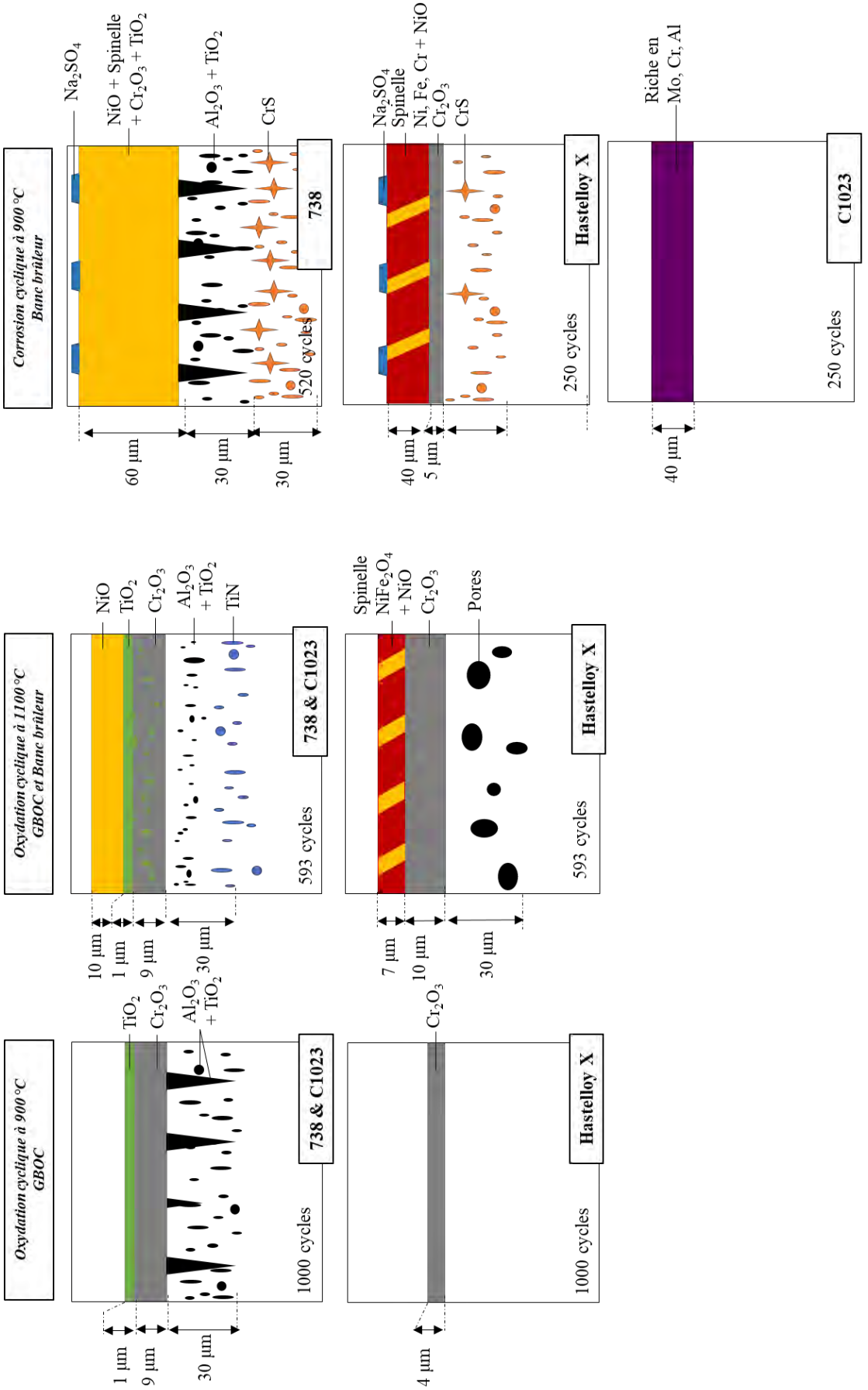


Figure 121. Comparaison des différents mécanismes d'oxydation/corrosion entre les essais réalisés sur le GBOC et ceux réalisés sur le banc brûleur à 900 °C et 1100 °C.

5.5. Discussion sur le rôle des éléments d'alliage et comparaisons des résultats à la littérature

5.5.1. Mécanismes d'oxydation

Les alliages 738 et C1023 ont des compositions chimiques relativement proches et se différencient de l'Hastelloy X, notamment parce qu'ils sont durcis par la précipitation de phases γ'. Les résultats montrent qu'à 900 °C et 1100 °C, le 738 et le C1023 s'oxydent en formant une couche de TiO_2 par-dessus une couche protectrice de Cr_2O_3 et présentent également de l'oxydation intergranulaire et interne de l'aluminium et parfois du titane. Ces résultats sont conformes au mécanisme d'oxydation de *type (II)* (à ne pas confondre avec la corrosion de *type II*) proposé par Giggins et Pettit [196] pour les alliages NiCrAl constitués de 20 à 30 %m. de Cr et de plus faibles concentrations d'Al autour de 2 %m. Leur étude (**Figure 122**) a montré que pour des teneurs en Cr et Al autour de ces valeurs et des températures d'essais comprises entre 1000 et 1200 °C, les alliages NiCrAl peuvent présenter une couche externe de Cr_2O_3 ainsi que de l'oxydation interne/intergranulaire d'Al_2O_3. L'alliage 738 et le C1023 contiennent tous les deux 15-16 %m. de Cr et 3-4 %m, contrairement à l'Hastelloy X qui présente 22 %m. de Cr et pas d'Al ni de Ti.

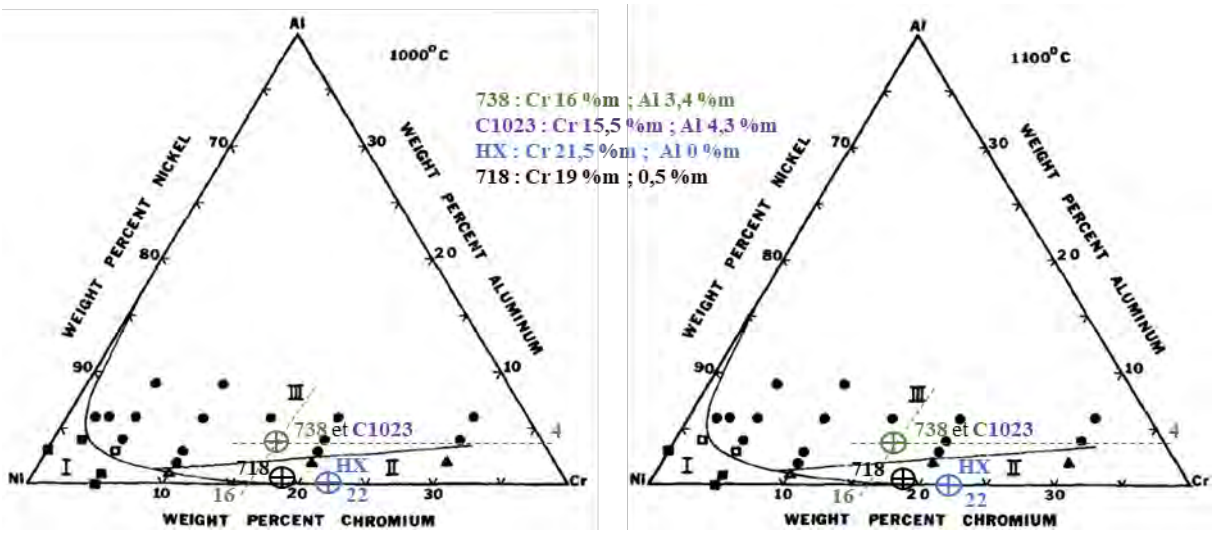


Figure 122. Diagrammes ternaires isothermes montrant les limites de composition pour les trois mécanismes d'oxydation des alliages NiCrAl dans 0,1 atm d'oxygène à 1000 °C et 1100 °C. Mécanisme de type (I) : une couche externe de NiO et de l'oxydation interne de chrome et/ou d'aluminium se forment. Mécanisme de type (II) : une couche externe de Cr_2O_3 et de l'oxydation interne et/ou intergranulaire d'Al_2O_3 se forment. Mécanisme de type (III) : seule une couche externe d'Al_2O_3 se forment. Figure de la littérature adaptée [196].

Les alliages 738 et C1023 contiennent de l'aluminium (3,4 %m. pour le 738 et 4,3 %m. pour le C1023). À 1100 °C, les diagrammes ternaires de Giggins et Pettit [196] montrent qu'avec ces teneurs en Al et Cr, un alliage NiCrAl devrait former une couche continue d'alumine ce qui diminuerait énormément les vitesses d'oxydation. Les vues en coupe (**Figure 106(b)** et **(d)**) et les cartographies EDS (**Annexe 8**) ne montrent pas de couche continue d'oxyde d'aluminium mais un liseré discontinu. On remarque que la quantité d'Al dans les alliages 738 et C1023 est légèrement plus faible que la teneur en Al dans les superalliages monocristallins à

base de nickel alumino-formeur (11 %at. de Al dans l'AM1 par exemple), mais ceci peut être compensé par une teneur plus élevée en Cr qui est connu pour favoriser la formation de l'alumine avec une plus faible teneur en Al [319]. Quoiqu'il en soit, les alliages 738 et C1023 n'ont pas été capables de former des couches d'alumine protectrice lors du cyclage à 1100°C, et encore moins à 900°C.

Les alliages 738 et C1023 présentent une couche d'oxyde continue de Cr_2O_3 et un liseré d'environ 1 µm d'épaisseur de TiO_2 (rutile) à l'extrême surface de la couche d'oxyde. Cette couche fine de TiO_2 a également été retrouvée sur d'autres superalliages oxydés entre 750 et 1000 °C [316]. D'après le diagramme d'Ellingham (**Annexe 9**), le TiO_2 est normalement plus stable que Cr_2O_3, il devrait se former à une plus faible $P(O_2)$ et se trouver sous la couche de Cr_2O_3. Cette fine couche de TiO_2 à l'extrême surface des couches d'oxyde est probablement due à une diffusion plus rapide du Ti que le Cr dans la chromine, comme observé sur l'alliage 718 [3] et sur l'AM1 [320]. Sur l'alliage 718, le TiO_2 n'apparaît pas sous forme de couche d'oxyde mais sous forme d'îlot. Les alliages 738 et C1023 contiennent bien plus de Ti (4 % at.) que l'alliage 718 (1 %at.), ce qui peut expliquer la raison pour laquelle ils forment une couche continue de TiO_2.

5.5.2. Sulfuration interne

À 900 °C, lorsque les alliages forment une couche d'oxyde suffisamment protectrice contre l'environnement corrosif du banc brûleur (i.e. 738 et HX), les alliages peuvent être sujets à la sulfuration interne. Sous une couche de chromine ou d'alumine, la $P(O_2)$ est suffisamment basse pour que les sulfures soient plus stables que les oxydes correspondants. Ces sulfures internes ont déjà été observés dans des superalliages à base de nickel soumis à de la corrosion chaude [246]. Rizhang *et al.* ont proposé un mécanisme de sulfuration interne au cours des essais de corrosion chaude [321]. Lorsque la couche d'oxyde n'est plus protectrice, le soufre présent dans l'atmosphère corrosive et les dépôts peut pénétrer dans l'alliage et diffuser aux joints de grains de l'alliage pour y former des sulfures. Ces sulfures aux joints de grains sont ensuite oxydés, libérant ainsi le soufre. Ce soufre libre peut former de nouveaux sulfures le long des joints de grains avec une croissance vers le cœur de l'alliage ou diffuser en volume et se retrouver en solution dans les grains [321].

5.5.3. Effet des teneurs en Cr, Mo, Co et Fe sur l'oxydation et la corrosion

La résistance à la corrosion chaude d'un alliage est étroitement liée à sa capacité à former rapidement une couche continue et dense de Cr_2O_3 [246], et à la maintenir lors du cyclage thermique. En effet, le chrome est particulièrement efficace contre la « corrosion chaude ». Dans ces conditions extrêmes, les ions chromates en se dissolvant dans le dépôt permettent de reformer localement Cr_2O_3 au contact du Cr de l'alliage mis à nu, et permettent ainsi une cicatrisation des fissures de la couche d'oxyde [50]. Cependant, à 1100 °C la chromine se

volatilise en $CrO_{3(g)}$ [66]. Par conséquent, l'une des principales raisons pour laquelle l'Hastelloy X présente une bonne résistance à la corrosion chaude, est sa teneur élevée en Cr et sa capacité à former rapidement et conserver longtemps une couche continue, dense et adhérente de Cr_2O_3.

L'aluminium permet quant à lui d'assurer la bonne résistance à l'oxydation de l'alliage lorsqu'il est introduit avec une quantité suffisante pour former une couche continue d'Al_2O_3, [196]. Dans les alliages C1023 et 738, il est introduit entre 7 à 9 %at. dans le but de précipiter la phase γ'. Comme nos résultats le montrent, ces teneurs ne sont pas suffisantes pour former une couche continue protectrice d'Al_2O_3. Par conséquent, l'aluminium devient néfaste car il conduit à de l'oxydation interne et/ou intergranulaire aussi bien à 900 °C qu'à 1100 °C, ce qui affecte l'épaisseur saine de l'alliage et peut être une source de fissuration sous contraintes mécaniques.

Les superalliages à base de Co sont connus pour être plus sensibles à la corrosion chaude de type II, c'est-à-dire à plus basse température que les essais réalisés sur le banc brûleur (entre 650 et 750 °C) [322]. En s'oxydant et en réagissant avec l'environnement corrosif, ces alliages peuvent former un eutectique Na_2SO_4-$CoSO_4$ à bas point de fusion (565 °C) [227]. Dans notre cas, pour la corrosion chaude de type I, l'effet du Co n'a pas été mis en évidence.

Comme expliqué dans le chapitre 1, le molybdène est connu pour être très mauvais face à la corrosion chaude de type I [323]. En effet, à 900 °C sous air, le Mo peut s'oxyder sous la forme $MoO_{3(g)}$. Ce dernier se dissout facilement dans le dépôt de sulfate (Na_2SO_4) et entraîne la dégradation de la couche d'oxyde par fluxage acide [237]. Ces oxydes rendent le dépôt plus acide par la fixation de Na_2O dans le composé Na_2MoO_4 et la libération de SO_3 (**Equation (36)**)[86].

$$Na_2SO_4 + MoO_3 = Na_2MoO_4 + SO_3 \quad \textbf{(36)}$$

L'effet négatif du Mo peut être contré par une teneur en Cr suffisamment élevée pour former rapidement une couche continue et dense de Cr_2O_3 durant la phase d'incubation [246].

Le Fe est un élément néfaste vis-à-vis de la résistance à l'oxydation, car il favorise la formation de spinelle riche en Fe à croissance rapide. C'est un facteur favorisant l'écaillage des couches d'oxyde. En solution dans la chromine, il augmente également sa vitesse de croissance. Le Nb est également néfaste pour l'oxydation car l'oxyde de Nb est très stable et a une croissance très rapide. De plus, son PBR est élevé, ce qui est une source de contraintes dans la couche d'oxyde. [6]

Ainsi à partir des résultats de la littérature et de nos résultats, il est possible de déterminer de façon empirique le poids de ces éléments sur la résistance à l'oxydation et à la corrosion et d'établir un classement (cf.**Tableau 43**).

Tableau 43. Classement des alliages suivant des critères chimiques empiriques.

	Composition chimique nominale : principaux éléments réactifs à l'oxydation/corrosion									Classement critère chimique			
		Ni	Cr	Co	Mo	Ti	Al	Nb	Fe	Corrosion (0,5Co+3Mo+Al)/Cr		Oxydation (Nb+Fe+Al)/Cr	
Hastelloy X	%wt.	47.5	21.8	1.5	9	-	-	-	18.5	1	1.27	3	0.85
	%at.	47.1	24.4	1.5	5.5	-	-	-	19.3		0.71		0.79
IN 738	%wt.	61	16	8.5	1.8	3.4	3.4	0.9	-	2	0.82	1	0.27
	%at.	59.4	17.4	8.2	1	4	7.1	0.6	-		0.82		0.44
C1023	%wt.	56	15.5	9.5	8	3.6	4.3	-	0.3	3	2.13	2	0.30
	%at.	54.8	17.1	9.5	5	4.3	9.2	-	0.3		1.69		0.56

5.5.4. Tableaux de synthèse et classements des alliages

Les résultats sont résumés dans le **Tableau 44** et le **Tableau 45**.

Tableau 44. Synthèse des essais d'oxydation cyclique réalisés sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C.

	Photo	Matériau	Procédé/surface	nb cycles	Critères : e_p affectée (µm) $e_p = \frac{t_o - t_m}{2}$	Critères : e_p/Nb cycles (µm.h^{-1})	Oxydes externes (DRX+EDS)	Oxydes internes (EDS)	Classement CIRIMAT : Critère épaisseur affectée	Classement CIRIMAT : Critère visuel et cinétique
900 °C		C1023	Coulé P600 Traité Diff.	1000	30	0.03	Cr_2O_3 TiO_2 spinelle (Ni,Cr)	Oxyde d'Al	2	2
		738	Coulé P600 Traité Diff.	1000	33	0.03	Cr_2O_3 TiO_2 Oxyde d'Al	Oxyde de Al ; TiN	2	2
		738	LBM V P600 non-traité	1000	70	0.07	Cr_2O_3 TiO_2 spinelle (Ni,Cr)	Oxyde de Si Oxyde d'Al et Ti	4	2
		HX	LBM V P600 Traité Diff.	1000	11	0.01	Cr_2O_3 spinelle (Fe,Cr)	Pas d'oxydation interne	1	1
1100 °C	Photo	Matériau	Procédé/surface	nb cycles	ep affectée (µm) $e_p = \frac{t_o - t_m}{2}$	e_p/Nb cycles (µm)	Oxydes externes (DRX+EDS)	Oxydes internes (EDS)	Critères Nb cycles + épaisseur affectée	Critère visuel et cinétique
		C1023	Coulé P600 Traité Diff.	421	355	0.84	NiO Cr_2O_3 spinelle (Ni,Cr) $NiMoO_4$	Oxyde d'Al qui peuvent coalescer pour former une couche : TiN	2	2
		738	Coulé P600 Traité Diff.	593	435	0.73	NiO Cr_2O_3 TiO_2 $CoCr_2O_4$	Oxyde d'Al ; TiN Couche continue d'oxyde d'Al est formée par endroits	1	1
		738	LBM V P600 non-traité	234	400	1.71	NiO Cr_2O_3 TiO_2 Spinelle (Ni,Cr,Co)	Oxyde d'Al ; TiN Présence possible d'oxyde de Si sous l'interface métal/oxyde	4	4
		HX	LBM V P600 Traité Diff.	593	579	0.98	NiO Cr_2O_3 spinelle (Fe,Cr)	Pas d'oxydation interne, pores (effet Kirkendall)	3	3

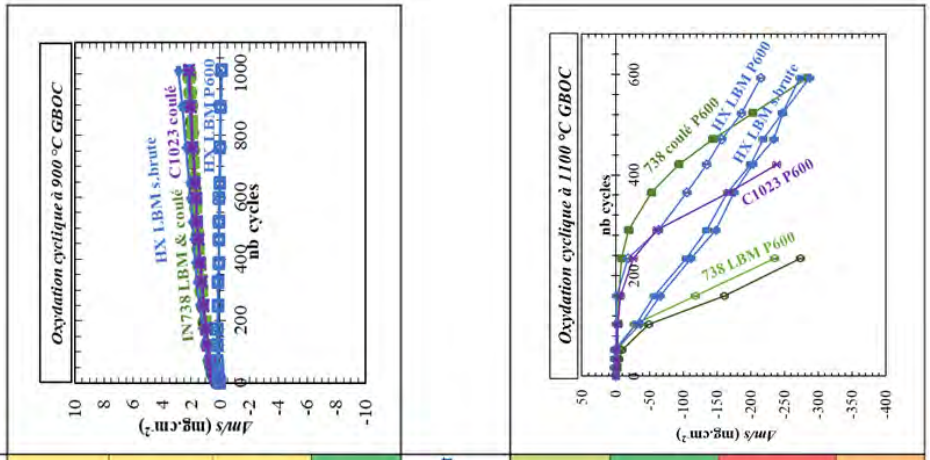
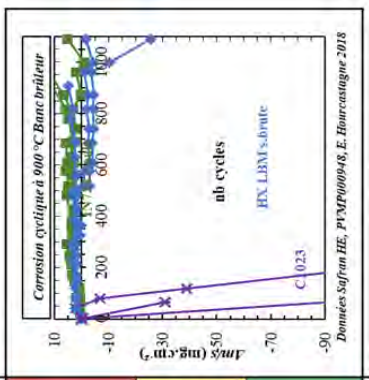
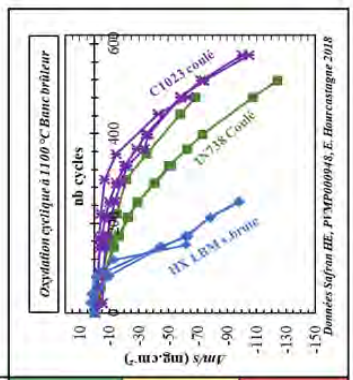


Tableau 45. Synthèse des essais de corrosion cyclique et d'oxydation cyclique réalisés sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C.

	Photo	Matériau	Procédé /surface	Nb cycles total	Nb cycles propagation	Nb cycles incubation	ep affectée (µm) $e_p = \frac{t_0 - t_m}{2}$	e_p/Nb cycles$_{prop}$ (µm.h^{-1})	Produits de corrosion/ Oxydes externes (DRX+EDS)	Produits de corrosion/ oxydes internes (EDS)	Classement CIRIMAT Critères Nb cycles incubation + epaisseur affectée	Classement SHE Critère visuel et cinétique
900 °C		C1023	Coulé P600 Traité diff.	64	25	39	137.5	5.50	Spinelle $NiMoO_4$; MoO_3 NiO ; Cr_2O_3 Na_2SO_4 ; TiO_2	Très peu d'oxydation interne/ intergranulaire	3	3
		IN738	Coulé P600 Traité diff.	905	785	120	135	0.17	Spinelles (Co,Cr) NiO Cr_2O_3 ; TiO_2	Oxyde Ti et Al ; CrS	2	2
		HX	LBM V s.brute Traité diff.	1090	800	290	50	0.06	Spinelles (Cr/Fe) NiO Na_2SO_4	Précipité riche en S	1	1
1100 °C							ep affectée (µm) $e_p = \frac{t_0 - t_m}{2}$	e_p/Nb cycles (µm)			Critères Nb cycles+epaisseur affectée	Critère visuel et cinétique
	Photo	Matériau	Procédé/surface	Nb cycles total	Nb cycles propagation	Nb cycles incubation			Oxydes externes (DRX+EDS)	Oxydes internes (EDS)		
		C1023	Coulé P600 Traité diff.	575	-	-	157.5	0.27	Spinelles (Ni,Cr) NiO Cr_2O_3	Oxyde d'Al qui peuvent coalescer pour former une couche ; TiN	1	1
		IN738	Coulé P600 Traité diff.	520	-	-	225	0.43	Spinelles (Co,Cr) NiO Cr_2O_3 TiO_2	Oxyde de Si ; TiN Oxyde d'Al qui peuvent coalescer pour former une couche	2	2
		HX V	LBM V s.brute Traité diff.	250	-	-	247.5	0.99	Couche duplex : Spinelles (Cr,Fe)/NiO Cr_2O_3	Pas d'oxydation interne	3	3





5.6. Synthèse

L'objectif principal des travaux réalisés dans ce chapitre était de savoir si les alliages 738 et HX issus de la FA sont aussi performants que les alliages 738 et C1023 coulés, aussi bien face à la corrosion cyclique sous atmosphère complexe (combustion de fuel et vapeur saline) à 900 °C, que face à l'oxydation cyclique sous air à 900 °C et 1100 °C. Pour la première fois, à notre connaissance, les essais ont été réalisés sur deux bancs d'essai paramétrés aux mêmes températures et aux même durées de cycles. Ces essais ont donc permis de comparer la résistance des alliages et l'influence des conditions rencontrées dans les bancs GBOC (CIRIMAT) et banc brûleur (Safran Helicopter Engines).

Bien que les atmosphères des deux bancs d'essai soient totalement différentes, les cinétiques de variations de masse sont du même ordre de grandeur lorsque les échantillons ne sont pas sujets aux phénomènes de corrosion chaude. Sans phénomène de corrosion, le GBOC est même légèrement plus agressif du fait qu'il présente une température de palier froid plus basse que sur le banc brûleur, ce qui peut donner des contraintes 30% ou 50% plus élevées dans les couches d'oxyde lors de cyclage à 1100 °C et 900 °C, respectivement.

Les essais à 900 °C sur le banc brûleur montrent que l'alliage C1023 est de loin le plus sensible aux phénomènes de corrosion chaude. Ce résultat peut s'expliquer par sa plus faible teneur en Cr comparée à l'hastelloy X et par sa plus grande teneur en Mo comparée à l'alliage 738. L'hastelloy X est l'alliage qui présente la plus grande résistance à la corrosion chaude, en raison de sa teneur en chrome 1,5 fois supérieure à celles du C1023 et du 738. Cependant, il s'oxyde le plus vite à 1100 °C à cause de l'oxydation du fer, contrairement aux autres alliages (C1023 et 738) qui présentent de l'aluminium capable de former une couche d'oxyde d'aluminium quasiment continue à cette température. L'alliage 738 est celui qui présente le meilleur compromis entre la résistance à l'oxydation cyclique et la résistance la corrosion chaude.

Enfin, la comparaison des essais d'oxydation cyclique sous air réalisés sur l'alliage 738 produit par procédé LBM et l'alliage 738 coulé, ont montré qu'à 900 °C, les deux alliages ont une résistance à l'oxydation cyclique similaire en termes de variations de masse. Ils forment une couche continue de Cr_2O_3, une fine couche de TiO_2 à l'extrême surface de la couche d'oxyde, et sont sensibles à l'oxydation interne/intergranulaire. Cependant, l'alliage 738 fabriqué par procédé LBM présente des fissures internes liées au procédé de fabrication, pouvant atteindre plus de 100 µm de longueur. Ces fissures peuvent être des courts circuits pour le transport des éléments O, N, S, ce qui peut provoquer de l'oxydation plus profonde que l'oxydation intergranulaire en réduisant l'épaisseur saine du matériau. L'alliage 738 LBM a montré la plus mauvaise résistance à l'oxydation cyclique à 1100 °C (GBOC), alors que le 738 coulé avait un comportement relativement bon.

Conclusion générale

Le groupe Safran a consacré une grande partie de ses efforts de recherche dans la fabrication additive (FA) des alliages métalliques. Cela a été fait dans le but d'optimiser le design fonctionnel des composants des turbines. Les travaux de cette thèse avaient pour objectif principal d'évaluer les tenues à l'oxydation et à la corrosion à haute température de différents superalliages à base de nickel élaborés par FA (alliage 718, alliage 738 et Hastelloy X), et de les comparer aux alliages de références coulés ou forgés (alliage 718, alliage 738 et C1023). L'influence de ces nouveaux procédés d'élaboration sur l'état de surface, les défauts, la composition chimique et la microstructure des alliages a été analysée. Les effets de ces caractéristiques propres aux alliages issus de la FA sur leur résistance à l'environnement ont ensuite été évalués et quantifiés.

Au terme de ces travaux de thèse, les résultats ont montré que lorsque les superalliages à base de nickel sont produits par procédés de FA en minimisant les défauts internes tels que les porosités ou les fissures, ces alliages peuvent présenter une résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température aussi compétitive que les alliages de référence coulés ou corroyés. La seule diminution de propriété observée avec la FA concerne la résistance au cyclage thermique à 900 °C de l'alliage 718.

Pour démontrer ces résultats, les travaux de thèse ont été divisés en deux parties distinctes. Une grande partie a été dédiée à l'étude de la résistance à l'oxydation isotherme et cyclique à haute température de l'alliage 718. C'est l'alliage le plus utilisé dans l'industrie et le premier que l'équipe Safran Additive Manufacturing a cherché à fabriquer en utilisant les procédés de fusion sur lit de poudre. Une seconde partie a concerné l'étude de l'oxydation et de la corrosion cyclique à haute température des alliages 738 (LBM et coulé), C1023 (coulé) et Hastelloy X (LBM). Contrairement à l'alliage 718, ces alliages sont susceptibles d'être utilisés dans la chambre de combustion et peuvent être sujets à de la corrosion chaude.

Dans un premier temps, les tenues à l'oxydation isotherme des alliages 718 produits par fusion laser (LBM, Laser Beam Melting) et fusion par faisceau d'électrons (EBM, Electron Beam Melting), dans leur état brut de fabrication, ont été comparées à celle d'un échantillon 718 forgé et traité (AMS 5662). Les essais d'oxydation isotherme à 850 °C sous air statique du laboratoire, ont montré des cinétiques d'oxydation similaires en termes de variation de masse pour un même état de surface, quel que soit le procédé d'élaboration. Tous les alliages, quel que soit leur état de surface, ont présenté la même nature et la même épaisseur de couche d'oxyde. Au bout de 3000 h à 850 °C, une couche continue et dense de Cr_2O_3 de 6 à 8 µm d'épaisseur a été observée, ainsi que de l'oxydation intergranulaire riche en TiO_2 et Al_2O_3, atteignant en moyenne 18 µm de profondeur. Lorsque les échantillons ont été polis (P600), tous les alliages ont présenté des valeurs de $k_{p,app}$ comprises entre $0{,}5 \times 10^{-7}$ et $1{,}1 \times 10^{-8}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$, en adéquation avec les résultats de la littérature. Au final, seuls les échantillons EBM avec des surfaces brutes ont présenté des prises de masse surfacique 2 à 3 fois plus élevées que les alliages EBM polis et ceux produits par LBM ou forgés. En effet, contrairement aux surfaces brutes de l'échantillon LBM, celles de l'alliage EBM, présentent des particules de poudre

frittées et réparties sur son ensemble. La rugosité des surfaces brutes des échantillons EBM atteint une valeur de 50 µm (Sa), contre 7 µm (Sa) pour les surfaces brutes de l'échantillon LBM et seulement 0,03 µm (Sa) pour une surface polie au grade P600. L'effet de la rugosité sur les cinétiques d'oxydation a été quantifié et il a été démontré que le gain de masse plus important des échantillons EBM non-polis n'est dû qu'à leur aire de surface réactive plus élevée. Il n'y a donc pas d'augmentation de la cinétique d'oxydation due à une microstructure ou une composition particulière de l'alliage sous sa surface. À l'échelle d'observation pertinente pour caractériser les épaisseurs de couches d'oxyde de quelques micromètres, l'aire de la surface brute des échantillons EBM est 4 fois plus élevée que celle de la surface projetée, et celle des échantillons LBM est 20% plus grande que la surface projetée.

Les trois alliages 718 étudiés (LBM, EBM et forgé) ont été sujets à de l'oxydation intergranulaire. Les analyses ont montré des quantités d'oxyde aux joints de grains et des cinétiques de développement au sein de ces derniers globalement identiques. Cependant, les échantillons issus de la FA ont présenté des morphologies d'oxydation aux joints de grains plus hétérogènes et des épaisseurs d'oxyde au sein de ces derniers plus importantes comparées à celle des oxydes intergranulaires observées sur les échantillons forgés. Cette différence a été attribuée au fait que les alliages issus de la FA ont une microstructure avec moins de joints de macles, des tailles de grains plus hétérogènes et des grains plus gros que ceux qui ont été observés sur l'alliage forgé. De plus, il a été démontré que la cinétique d'oxydation intergranulaire est compatible avec le modèle de Wagner de l'oxydation interne, avec une progression du front d'oxydation contrôlée à la fois par la diffusion de l'oxygène à l'interface entre les oxydes intergranulaires et le métal, et la diffusion de l'aluminium dans le volume du métal. Ce dernier résultat est valable aussi bien pour les alliages de FA que pour les alliages forgés, et a donc des implications au-delà de la FA.

Au cours des essais de cyclage thermique sur le « grand banc d'oxydation cyclique » du CIRIMAT (GBOC), plusieurs spécificités liées à la FA ont été évaluées, telles que l'effet du sens de fabrication, des traitements thermiques ou du recyclage de la poudre. Les essais d'oxydation cyclique sous air à 850 °C réalisés sur les alliages 718 LBM, EBM et forgé n'ont pas montré de différences significatives en termes de cinétiques de variation de masse et d'oxydation intergranulaire entre les échantillons issus de la FA et l'échantillon forgé. De plus, le cyclage thermique n'a eu aucun effet sur les cinétiques de développement d'oxydes aux joints de grains. Cependant, les essais d'oxydation cyclique à 900 °C ont montré de grandes différences d'adhérence entre les couches d'oxyde des différents alliages. L'alliage forgé a une couche d'oxyde bien plus adhérente que celle des échantillons LBM et EBM. Nous avons cherché à évaluer si ces différences pouvaient être dues aux impuretés présents dans les alliages. Une corrélation possible a été trouvée avec la quantité de soufre en solution dans la phase γ de l'alliage, qui serait plus importante dans les échantillons issus de la FA. Le soufre est connu pour ségréger à l'interface métal/oxyde et provoquer la décohésion de la couche d'oxyde. L'estimation quantitative du S en solution a été faite par une modélisation Calphad (avec la base TCNi9_S qui n'est pas encore publiée), en prenant en compte l'effet de la présence du Mn, mais elle reste sujette à caution et pourrait être approfondie.

Par ailleurs, les résultats d'oxydation cyclique obtenus sur des échantillons 718 produits par LBM et EBM, après avoir subi un traitement thermique d'homogénéisation, n'ont pas montré d'effet significatif des traitements thermiques sur la résistance à l'oxydation. De plus, au cours de la fabrication par fusion sur lit de poudre, l'atmosphère de construction peut polluer l'alliage fabriqué et la poudre utilisée. Les travaux menés sur l'alliage 718 ont montré que des échantillons produits avec une poudre recyclée 27 fois pouvaient présenter une résistance à l'oxydation à haute température aussi performante que des échantillons fabriqués avec une poudre recyclée 2 fois.

Dans un second temps, les travaux ont été focalisés sur l'évaluation de la résistance à la corrosion chaude cyclique à 900 °C et à l'oxydation cyclique à 900 °C et 1100 °C des alliages 738 et Hastelloy X issus de la FA, qui ont été comparées aux alliages 738 et C1023 coulés. Les expériences ont été réalisées avec deux atmosphères : dans l'air (GBOC) et dans des gaz de combustion avec injection d'eau salée (banc bruleur SHE). À 900 °C, les résultats d'oxydation cyclique sous air dans le GBOC ont montré que tous les alliages forment une couche d'oxyde continue et protectrice de Cr_2O_3. Les alliages 738 et C1023 durcis par γ' présentent également de l'oxydation interne et intergranulaire riche en aluminium. Malgré la présence de fissures internes dans les échantillons 738 produits par procédé LBM, les résultats ont montré qu'à 900 °C ces derniers pouvaient être aussi résistants que leurs homologues coulés. Ce n'est pas le cas à 1100 °C. En effet, à cette température, les alliages 738 élaborés par procédé LBM ont présenté la plus faible résistance à l'oxydation cyclique de tous les alliages testés. Cette mauvaise performance a été attribuée à la présence de fissures internes proches de la surface qui sont sujettes à de l'oxydation interne, ce qui accélère la dégradation de l'alliage. De plus, la comparaison des cinétiques de variation de masse et des quantifications d'oxydes externes et intergranulaires obtenus sur les alliages 738 LBM construits verticalement et horizontalement, n'ont pas montré d'effet de la direction principale de fabrication.

La corrosion chaude n'a été observée qu'à 900 °C sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engine. L'Hastelloy X produit par procédé LBM est celui qui a présenté la meilleure résistance à la corrosion chaude et à l'oxydation en termes de perte de masse et d'épaisseur affectée (épaisseur de métal consommé plus épaisseur d'oxydation ou corrosion interne ou intergranulaire). Ce bon résultat a été attribué à son importante teneur en Cr et par le fait qu'il ne présentait pas d'oxydation intergranulaire, parce qu'il ne contient pas de Al et Ti. Au contraire, le C1023 est celui qui se dégrade le plus vite à cause de sa plus faible teneur en Cr ainsi que la présence d'oxyde intergranulaire (Al_2O_3), de TiO_2 dans la couche d'oxyde et à cause de sa teneur élevée en Mo qui joue un rôle négatif en corrosion chaude. De plus, à travers la comparaison des cinétiques obtenues sur le GBOC et le banc brûleur, il est remarquable de noter que les cinétiques de variation de masse étaient similaires sur les deux bancs malgré les atmosphères très différentes, sauf dans le cas où il y a de la corrosion chaude qui dégrade sévèrement certains échantillons à 900 °C. On a même observé que les essais à 1100 °C étaient légèrement plus agressifs sur le banc sous air (GBOC), ce qui a été attribué à une température de refroidissement plus basse comparée à celle du banc brûleur.

Finalement, bien que les alliages issus de la FA présentent des microstructures très différentes de celles observées dans les alliages élaborés par procédés conventionnels, ils peuvent présenter une résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température aussi performante que les alliages de référence. Les résultats de ces travaux de thèse valident ces nouveaux procédés de fabrication du point de vue de la résistance à l'oxydation-corrosion à haute température. Il faut cependant être très attentif à la dangerosité des défauts (738 ici), et noter un plus mauvais comportement en oxydation cyclique à 900 °C, des alliages 718 produits par LBM et EBM par rapport au 718 forgé.

Dans la continuité de ces travaux, il reste important de démontrer si le soufre est bien responsable de la mauvaise adhérence de la couche d'oxyde des alliages 718 issus de la FA. Des analyses XPS et SIMS pourraient permettre d'identifier la présence de S à l'interface métal/oxyde. De plus, des analyses au microscopique électronique à transmission sur les sections transversales permettraient d'identifier vraisemblablement des sulfures ou carbo-sulfures pouvant piéger le S initialement présent dans les alliages, ce qui permettrait de réaliser des simulations Calphad plus pertinentes.

D'autre part, pour s'affranchir des défauts de surface et des rugosités élevées des alliages issus de la FA, ces derniers devront subir des traitements de surface pouvant affecter la chimie et la microstructure de leurs surfaces. Il est possible que ces modifications de surface affectent leur résistance à l'environnement. Ainsi, des travaux de recherches complémentaires sur l'effet de ces traitements de surface sur la résistance à l'oxydation à haute température des alliages sont nécessaires.

Par ailleurs, les résultats de corrosion chaude des alliages sans revêtement devraient maintenant être comparés à ceux obtenus pour des alliages revêtus d'un revêtement de protection ou d'une barrière thermique.

Finalement, l'oxydation et la corrosion à haute température de superalliages à base de nickel issus de la FA reste une voie ouverte à de nombreux sujets de recherche. À travers ce travail, plusieurs pistes de développement d'alliages peuvent être envisagées, du fait des rôles néfastes de Al, Ti, Mo et Fe, et certainement du S.

Liste des références

[1] Q. Jia, D. Gu, Selective laser melting additive manufactured Inconel 718 superalloy parts: High-temperature oxidation property and its mechanisms, Optics & Laser Technology, 62 (2014) 161-171.
[2] K.A. Unocic, L.M. Kolbus, R.R. Dehoff, S.N. Dryepondt, B.A. Pint, High-Temperature Performance of UNS N07718 Processed by Additive Manufacturing, Corrosion 2014, (2014).
[3] K.A. Al-hatab, M.A. Al-bukhaiti, U. Krupp, M. Kantehm, Cyclic Oxidation Behavior of IN 718 Superalloy in Air at High Temperatures, Oxidation of Metals, 75 (2011) 209-228.
[4] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, (2006).
[5] R.C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, Cambridge, (2006).
[6] D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier, Amsterdam, 2008.
[7] C. Barlier, A. Bernard, Fabrication Additive Du prototypage rapide à l'impression 3D, (2015) pp. 400.
[8] T. Marc, D. Cécile, D. Stefan, Fabrication additive en aéronautique et en spatial, (2019).
[9] D. Goldberg, History of 3D Printing: It's Older Than You Are (That Is, If You're Under 30) [en ligne], disponible sur : autodesk.com (consulté le 11/12/19), (13/04/2018).
[10] A. Desclos, Safran obtient la première certification d'une pièce majeure de turbomachine imprimée en 3D [en ligne], disponible sur : <https://www.safran-power-units.com/> (Consulté le 11/12/19) (18/06/2017).
[11] AFNOR, Fabrication additive - Principes généraux - Terminologie, in: NF EN ISO/ASTM 52900, 05-2017.
[12] V. Bonnand, J.L. Chaboche, V. Chiaruttini, R. Degeilh, F. Feyel, F. Fournier, F. Gallerneau, A. Gaubert, P. Kanouté, S. Kruch, D. Lévêque, J.B. Le Graverend, D. Pacou, M. Poulain, J. Touzeau, N. Rakotomalala, J. Rannou, V. Riolo, A. Roos, F.X. Roux, J.R. Vaunois, ... Programme pluriannuel sur la durée de vie des structures chaudes (juin - décembre), in, onera, (2011).
[13] O.d.W. Alain Le Méhauté, Jean Claude André, Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle. Brevet FR2567668 [en ligne], in: C. Alcatel (Ed.) disponible sur : bases-brevets.inpi.fr, (1984).
[14] A. Moussion, Rencontre avec Alain Le Méhauté, l'un des pères de l'impression 3D ! [en ligne], disponible sur : primante3d.com (consulté le 11/12/19), (17/09/2014).
[15] C. Hull, Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. Brevet US4575330A [en ligne], in: U. Inc (Ed.) disponible sur : patents.google.com, 1984.
[16] 3D Systems : Notre histoire, Page web [en ligne], disponible sur : 3dsystems.com (consulté le 11/12/19).
[17] H.L.a.M. Cabrera, Method and apparatus for production of a three-dimensional object. Brevet US5460758A [en ligne], in: E.G.E.O. Systems (Ed.) disponible sur : patents.google.com, (1995).
[18] K.W. W. Meiners, A. Gasser, Selective laser sintering at melting temperature. Brevet US6215093B1 [en ligne], in: Fraunhofer-Gesellschaft (Ed.) disponible sur : patents.google.com, (1996).
[19] D. Gu, Laser additive manufacturing of high-performance materials, Springer, (2015).
[20] AFNOR, Fabrication additive - Principes généraux - Partie 2 : vue d'ensemble des catégories de procédés et des matières premières, in: NF EN ISO 17296-2, 12-2016.
[21] K.V. Wong, A. Hernandez, A Review of Additive Manufacturing, ISRN Mechanical Engineering, 2012 (2012).
[22] L.E. Murr, S.M. Gaytan, D.A. Ramirez, E. Martinez, J. Hernandez, K.N. Amato, P.W. Shindo, F.R. Medina, R.B. Wicker, Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies, Journal of Materials Science & Technology, 28 (2012) 1-14.
[23] G. Marion, L'impression 3D par fusion de faisceau d'électrons (EBM), on vous explique tout ! [en ligne], in: d.s.d.c.c.l. 06/01/20) (Ed.), 07/10/2019.

[24] V.A. Popovich, E.V. Borisov, A.A. Popovich, V.S. Sufiiarov, D.V. Masaylo, L. Alzina, Impact of heat treatment on mechanical behaviour of Inconel 718 processed with tailored microstructure by selective laser melting, Materials & Design, 131 (2017) 12-22.
[25] T. Trosch, J. Strößner, R. Völkl, U. Glatzel, Microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 compared to forging and casting, Materials Letters, 164 (2015) 428-431.
[26] M.J. Donachie, S.J. Donachie, Superalloys: A Technical Guide, 2nd Edition, ASM International, (2002).
[27] M. Durand-Charre, The microstructure of superalloys, Routledge, (1997).
[28] J.-Y. Guédou, S. Charles, Support de formation Safran, Superalliages base nickel et cobalt, (2018).
[29] B. Lakshminarayana, Fluid Dynamics and Heat Transfer of Turbomachinery, (1996).
[30] I.N. Egorov-Yegorov, G.S. Dulikravich, Chemical Composition Design of Superalloys for Maximum Stress, Temperature, and Time-to-Rupture Using Self-Adapting Response Surface Optimization, Materials and Manufacturing Processes, 20 (2005) 569-590.
[31] D. Rockel, A. Hupfer, H.P. Kau, An evaluation of the potential of additive manufacturing technologies in future aero engine design, in: 49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference.
[32] A.H. Azman, Method for integration of lattice structures in design for additive manufacturing, in, Université Grenoble Alpes, (2017).
[33] T.M. Pollock, S. Tin, Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties, Journal of Propulsion and Power, 22 (2006) 361-374.
[34] D.P. Pope, S.S. Ezz, Mechanical properties of Ni3AI and nickel-base alloys with high volume fraction of γ', International Metals Reviews, 29 (1984) 136-167.
[35] A.K. Jena, M.C. Chaturvedi, The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys, Journal of Materials Science, 19 (1984) 3121-3139.
[36] J.K. Tien, R.N. Jarrett, Effects of Cobalt in Nickel-Base Superalloys, in: R. Brunetaud, D. Coutsouradis, T.B. Gibbons, Y. Lindblom, D.B. Meadowcroft, R. Stickler (Eds.) High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982, Springer Netherlands, Dordrecht, (1982), 423-446.
[37] T.J. Garosshen, T.D. Tillman, G.P. McCarthy, Effects of B, C, and Zr on the structure and properties of a P/M nickel base superalloy, Metallurgical Transactions A, 18 (1987) 69-77.
[38] U. Franzoni, F. Marchetti, S. Sturlese, Effects of grain boundary segregation and precipitation on the creep behaviour of a 20Cr, Al-Ti, Ni-base superalloy, Scripta Metallurgica, 19 (1985) 511-516.
[39] M. Miller, K., J. Horton, A., W. Cao, D., R. Kennedy, L., Characterization of the Effects of Boron and Phosphorus Additions to the Nickel-Based Superalloy 718, J. Phys. IV France, 06 (1996) C5-241-C245-246.
[40] P.S. Kotval, J.D. Venables, R.W. Calder, The role of hafnium in modifying the microstructure of cast nickel-base superalloys, Metallurgical and Materials Transactions B, 3 (1972) 457-462.
[41] F.H. Stott, G.C. Wood, M.G. Hobby, A comparison of the oxidation behavior of Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Al, and Co-Cr-Al alloys, Oxidation of Metals, 3 (1971) 103-113.
[42] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, The influence of alloying elements on the development and maintenance of protective scales, Oxidation of Metals, 44 (1995) 113-145.
[43] K.L. Luthra, C.L. Briant, Mechanism of adhesion of alumina on MCrAlY alloys, Oxidation of Metals, 26 (1986) 397-416.
[44] I.M. Wolff, L.E. Iorio, T. Rumpf, P.V.T. Scheers, J.H. Potgieter, Oxidation and corrosion behaviour of Fe-Cr and Fe-Cr-Al alloys with minor alloying additions, Materials Science and Engineering A, 241 (1998) 264-276.
[45] M.J. Bennett, D.P. Moon, Effect of Active Elements on the Oxidation Behaviour of Cr2O3-Formers, in: E. Lang (Ed.) The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, Springer Netherlands, Dordrecht, (1989), 111-129.
[46] A.M. Huntz, Effect of Active Elements on the Oxidation Behaviour of Al2O3-Formers, in: E. Lang (Ed.) The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, Springer Netherlands, Dordrecht, (1989), 81-109.
[47] F.A. Golightly, F.H. Stott, G.C. Wood, The Influence of Yttrium Additions on the Oxide-Scale Adhesion to an Iron-Chromium-Aluminum Alloy, Oxidation of Metals, 10 (1976) 163-187.

[48] Y. Cadoret, D. Monceau, M. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, Effect of platinum on the growth rate of the oxide scale formed on cast nickel aluminide intermetallic alloys, Oxidation of Metals, 64 (2005) 185-205.
[49] J.A. Goebel, F.S. Pettit, G.W. Goward, Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys, Metallurgical Transactions, 4 (1973) 261-278.
[50] R.A. Rapp, N. Otsuka, The Role of Chromium in the Hot Corrosion of Metals, ECS Transactions, 16 (2009) 271-282.
[51] J. Stringer, Hot Corrosion of High-temperature Alloys, Annual review of materials science., 7 (1977) 477-509.
[52] P. Caron, T. Khan, Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, Aerospace Science and Technology, 3 (1999) 513-523.
[53] J.L. Smialek, Effect of sulfur removal on Al2O3 scale adhesion, Metallurgical and materials transactions A, 22A (1991) 739-752.
[54] N. Vialas, D. Monceau, Substrate effect on the high temperature oxidation behaviour of a Pt modified aluminide coating. Part I : Influence of the initial chemical composition of the coating surface, Oxidation of Metals, 66 (2006) 155-189.
[55] S.T. Wlodek, R.D. Field, The effect of long time exposure on alloy 718, The Minerals, Metals & Materials Society, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (1994) 659-670.
[56] H.L. Eiselstein, Metallurgy of a columbium-hardened nickel-chromium-iron alloy, ASTM STP, (1965) 62-79.
[57] C. Slama, M. Abdellaoui, Structural characterization of the aged Inconel 718, Journal of Alloys and Compounds, 306 (2000) 277-284.
[58] M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, S. Banerjee, Precipitation of the delta Ni3Nb phase in two nickel base superalloys, Metallurgical Transactions A, 19 (1988) 453-465.
[59] Y.Desvallées, M.Bouzidi, F.Bois, N.Beaude, Delta phase in Inconel 718: Mechanical properties and forging process requirements, The Minerals, Metals & Materials Society, Superalloys 718,625,706 and Various Derivatives (1994).
[60] S. Azadian, L.-Y. Wei, R. Warren, Delta phase precipitation in Inconel 718, Materials Characterization, 53 (2004) 7-16.
[61] J.J. Valencia, J. Spirko, R. Schmees, Sintering effect on the microstrucutre and mechanical properties of alloy 718 processed by powder injection molding, The Minerals, Metals & Materials Society, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives (1997) 753-762.
[62] H.A. Roth, C.L. Davis, R.C. Thomson, Modeling solid solution strengthening in nickel alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, 28 (1997) 1329-1335.
[63] J.E. Croll, G.R. Wallwork, The high-temperature oxidation of iron-chromium-nickel alloys containing 0–30% chromium, Oxidation of Metals, 4 (1972) 121-140.
[64] N. Otsuka, R.A. Rapp, Effects of Chromate and Vanadate Anions on the Hot Corrosion of Preoxidized Ni by a Thin Fused Na2 SO 4 Film at 900°C, Journal of The Electrochemical Society, 137 (1990) 53-60.
[65] D. Caplan, M. Cohen, The Volatilization of Chromium Oxide, Journal of The Electrochemical Society, 108 (1961) 438-442.
[66] D.J. Young, B.A. Pint, Chromium Volatilization Rates from Cr2O3 Scales into Flowing Gases Containing Water Vapor, Oxidation of Metals, 66 (2006) 137-153.
[67] M.P. Brady, J.L. Smialek, J. Smith, D.L. Humphrey, The role of Cr in promoting alumina scale formation by gama-based Ti-Al-Cr alloys. Part I : Compatibility with alumina and oxidation behavior in oxygen, Acta Materialia, 45 (1997) 2357-2369.
[68] M.P. Brady, J.L. Smialek, D.L. Humphrey, J. Smith, The role of Cr in promoting alumina scale formation by gama-based Ti-Al-Cr alloys. Part II: Oxidation behavior in air., submitted to Acta metall., 45 (1997) 2371-2382.
[69] G.C. Wood, F.H. Stott, Oxidation of Alloys, Materials Science and Technology, 3 (1987) 519-530.
[70] D.P. Whittle, J. Stringer, Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 295 (1980) 309.

[71] B. Pieraggi, R.A. Rapp, Chromia Scale Growth in Alloy Oxidation and the Reactive Element Effect, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) 2844-2850.
[72] B.A. Pint, Optimization of Reactive Element Additions to Improve Oxidation Performance of Alumina-Forming Alloys special issue on Science & Technology of Alumina of the Journal of the American Ceramic Society, 86 (2003) 686-695.
[73] J.L. Robinson, M.H. Scott, Liquation Cracking during the Welding of Austenitic Stainless Steels and Nickel Alloys, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 295 (1980) 105-117.
[74] Y. Zhang, J.A. Haynes, W.Y. Lee, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw, Effects of Pt incorporation on the isothermal oxidation behavior of CVD aluminide coatings, Metallurgical and materials Transaction A, 32A (2001) 1727-1741.
[75] G.H. Meier, F.S. Pettit, High-temperature corrosion of alumina-forming coatings for superalloys, Surface and Coatings Technology, 39-40 (1989) 1–17.
[76] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, Comparative Thermal Stability Characteristics and Isothermal Oxidation Behavior of an Aluminized and a Pt-Aluminized Ni-Base Superalloy, Scripta Metallurgica et Materialia, 33 (1995) 1431-1438.
[77] A.L. Purvis, B.M. Warnes, The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001) 1-6.
[78] J.A. Haynes, B.A. Pint, K.L. More, Y. Zhang, I.G. Wright, Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings, Oxidation of Metals, 58 (2002) 513-544.
[79] H.M. Tawancy, N.M. Abbas, T.N. Rhys-Jones, Role of platinum in aluminide coatings, Surface and Coatings Technology, 49 (1991) 1-7.
[80] W. Hoffelner, L.E. Kny, R. Stickler, W.J. McCall, Effects of aging treatments on the Microstructure of the Ni-base superalloy IN-738, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 10 (1979) 84-92.
[81] R. Cozar, A. Pineau, Morphology of γ' and γ" precipitates and thermal stability of inconel 718 type alloys, Metallurgical Transactions, 4 (1973) 47-59.
[82] A. Chamanfar, L. Sarrat, M. Jahazi, M. Asadi, A. Weck, A.K. Koul, Microstructural characteristics of forged and heat treated Inconel-718 disks, Materials & Design (1980-2015), 52 (2013) 791-800.
[83] S. Cruchley, H.E. Evans, M.P. Taylor, M.C. Hardy, S. Stekovic, Chromia layer growth on a Ni-based superalloy: Sub-parabolic kinetics and the role of titanium, Corrosion Science, 75 (2013) 58-66.
[84] M. Romedenne, R. Pillai, M. Kirka, S. Dryepondt, High temperature air oxidation behavior of Hastelloy X processed by Electron Beam Melting (EBM) and Selective Laser Melting (SLM), Corrosion Science, 171 (2020) 108647.
[85] F.S. Pettit, G.H. Meier, Oxidation and Hot Corrosion of Superalloys, (1984).
[86] K.R. Peters, D.P. Whittle, J. Stringer, Oxidation and hot corrosion of nickel-based alloys containing molybdenum, Corrosion Science, 16 (1976) 791-804.
[87] W. Leslie, M. Fontana, Mechanism of the rapid oxidation of high temperature, high strength alloys containing molybdenum, Transactions of the American Society for Metals, 41 (1949) 1213-1247.
[88] Y. Ikeda, M. Tosa, K. Yoshihira, Adherence of Al2O3 Coating layers to Steels : The detrimental effect of sulfur and the beneficial Rare Earth Metals, Materials Science and Engineering, A120 (1989) 179-184.
[89] P. Fox, D.G. Lees, G.W. Lorimer, Sulfur segregation during the high-temperature oxidation of chromium, Oxidation of Metals, 36 (1991) 491-494.
[90] P.Y. Hou, J. Stringer, Oxide Scale adhesion and impurity segregation at the scale/metal interface, Oxidation of Metals, 38 (1992) 323-345.
[91] P.Y. Hou, J.L. Smialek, Effect of sulfur removal by H2-annealing on the oxidation behavor of a Ni-25Cr alloy, Scripta Materialia, 33 (1995) 1409-1416.
[92] B.A. Pint, J.H. Schneibel, The effect of carbon and reactive element dopants on oxidation lifetime of FeAl, Scripta Materialia, 52 (2005) 1199-1204.
[93] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, (2010).
[94] B. Vandenbroucke, Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts, Rapid Prototyping Journal, 13 (2007) 196-203.

[95] D. Gu, Y. Shen, Effects of processing parameters on consolidation and microstructure of W-Cu components by DMLS, Journal of Alloys and Compounds, 473 (2009) 107-115.
[96] M.F. Zaeh, M. Ott, Investigations on heat regulation of additive manufacturing processes for metal structures, CIRP Annals, 60 (2011) 259-262.
[97] K.T. Nikolay, E.M. Sergei, A.Y. Igor, L. Tahar, F. Ludo, I.T. Victor, B.I. Michail, Balling processes during selective laser treatment of powders, Rapid Prototyping Journal, 10 (2004) 78-87.
[98] A. Boschetto, L. Bottini, F. Veniali, Roughness modeling of AlSi10Mg parts fabricated by selective laser melting, Journal of Materials Processing Technology, 241 (2017) 154-163.
[99] V. Gunenthiram, P. Peyre, M. Schneider, M. Dal, F. Coste, I. Koutiri, R. Fabbro, Experimental analysis of spatter generation and melt-pool behavior during the powder bed laser beam melting process, Journal of Materials Processing Technology, 251 (2018) 376-386.
[100] F. Calignano, D. Manfredi, E.P. Ambrosio, L. Iuliano, P. Fino, Influence of process parameters on surface roughness of aluminum parts produced by DMLS, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 67 (2013) 2743-2751.
[101] D. Gu, Y. Shen, Balling phenomena in direct laser sintering of stainless steel powder: Metallurgical mechanisms and control methods, Materials & Design, 30 (2009) 2903-2910.
[102] I. Koutiri, E. Pessard, P. Peyre, O. Amlou, T. De Terris, Influence of SLM process parameters on the surface finish, porosity rate and fatigue behavior of as-built Inconel 625 parts, Journal of Materials Processing Technology, 255 (2018) 536-546.
[103] N.T. Aboulkhair, I. Maskery, C. Tuck, I. Ashcroft, N.M. Everitt, On the formation of AlSi10Mg single tracks and layers in selective laser melting: Microstructure and nano-mechanical properties, Journal of Materials Processing Technology, 230 (2016) 88-98.
[104] A. Safdar, H.Z. He, L.Y. Wei, A. Snis, L.E.C.d. Paz, Effect of process parameters settings and thickness on surface roughness of EBM produced Ti-6Al-4V, Rapid Prototyping Journal, 18 (2012) 401-408.
[105] M.J. Graham, M. Cohen, On the mechanism of low-temperature oxidation (23-450°C) of polycristalline nickel, Journal of the Electrochemical Society, 119 (1972) 879-882.
[106] J.J. Dunkley, 1 - Advances in atomisation techniques for the formation of metal powders, in: I. Chang, Y. Zhao (Eds.) Advances in Powder Metallurgy, Woodhead Publishing, (2013) 3-18.
[107] M. Kahnert, S. Lutzmann, M. Zaeh, Layer formations in electron beam sintering, in: Solid freeform fabrication symposium, (2007) 88-99.
[108] Z.C. Cordero, H.M. Meyer, P. Nandwana, R.R. Dehoff, Powder bed charging during electron-beam additive manufacturing, Acta Materialia, 124 (2017) 437-445.
[109] H. Weiwei, J. Wenpeng, L. Haiyan, T. Huiping, K. Xinting, H. Yu, Research on Preheating of Titanium Alloy Powder in Electron Beam Melting Technology, Rare Metal Materials and Engineering, 40 (2011) 2072-2075.
[110] A. Sarker, N. Tran, A. Rifai, J. Elambasseril, M. Brandt, R. Williams, M. Leary, K. Fox, Angle defines attachment: Switching the biological response to titanium interfaces by modifying the inclination angle during selective laser melting, Materials & Design, 154 (2018) 326-339.
[111] G. Strano, L. Hao, R.M. Everson, K.E. Evans, Surface roughness analysis, modelling and prediction in selective laser melting, Journal of Materials Processing Technology, 213 (2012) 589-597.
[112] Y. Tian, D. Tomus, P. Rometsch, X. Wu, Influences of processing parameters on surface roughness of Hastelloy X produced by selective laser melting, Additive Manufacturing, 13 (2017) 103-112.
[113] H. Chen, D. Gu, J. Xiong, M. Xia, Improving additive manufacturing processability of hard-to-process overhanging structure by selective laser melting, Journal of Materials Processing Technology, 250 (2017) 99-108.
[114] P. Sébastien, Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques, Techniques de l'ingénieur Procédés de fabrication additive, base documentaire : TIB633DUO (2016).
[115] R.J. Hebert, Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing, Journal of Materials Science, 51 (2016) 1165-1175.
[116] H. Yu, S. Hayashi, K. Kakehi, Y.-L. Kuo, Study of Formed Oxides in IN718 Alloy during the Fabrication by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting, Metals, 9 (2018).

[117] G.A. Rao, M. Srinivas, D.S. Sarma, Effect of oxygen content of powder on microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy Inconel 718, Materials Science and Engineering: A, 435-436 (2006) 84-99.
[118] H.P. Tang, M. Qian, N. Liu, X.Z. Zhang, G.Y. Yang, J. Wang, Effect of Powder Reuse Times on Additive Manufacturing of Ti-6Al-4V by Selective Electron Beam Melting, JOM, 67 (2015) 555-563.
[119] Peeyush Nandwana, William H. Peter, Ryan R. Dehoff, Larry E. Lowe, Michael M. Kirka, Francisco Medina, S.S. Babu, Recyclability Study on Inconel 718 and Ti-6Al-4V Powders for Use in Electron Beam Melting, Metallurgical and Materials Transactions, 47B (2015) 754–762.
[120] Y. Sun, M. Aindow, R.J. Hebert, The effect of recycling on the oxygen distribution in Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing, Materials at High Temperatures, 35 (2018) 217-224.
[121] Y. Hwang, R. Rapp, Thermochemistry and solubilities of oxides in sodium sulfate-vanadate solutions, Corrosion, 45 (1989) 933-937.
[122] L.C. Ardila, F. Garciandia, J.B. Gonzalez-Diaz, P. Alvarez, A. Echeverria, M.M. Petite, R. Deffley, J. Ochoa, L.C. Ardila, F. Garciandia, Effect of IN718 Recycled Powder Reuse on Properties of Parts Manufactured by Means of Selective Laser Melting, Physics Procedia, 56 (2014) 99-107.
[123] B.A. Hann, Powder Reuse and Its Effects on Laser Based Powder Fusion Additive Manufactured Alloy 718, SAE Int. J. Aerosp., 9 (2016) 209-213.
[124] L. Cordova, M. Campos, T. Tinga, Revealing the Effects of Powder Reuse for Selective Laser Melting by Powder Characterization, JOM, 71 (2019) 1062-1072.
[125] Q. Jia, D. Gu, Selective laser melting additive manufacturing of Inconel 718 superalloy parts: Densification, microstructure and properties, Journal of Alloys and Compounds, 585 (2014) 713-721.
[126] Y. Yamashita, T. Murakami, R. Mihara, M. Okada, Y. Murakami, Defect analysis and fatigue design basis for Ni-based superalloy 718 manufactured by selective laser melting, International Journal of Fatigue, 117 (2018) 485-495.
[127] H. Taheri, M.R.B.M. Shoaib, L.W. Koester, T.A. Bigelow, P.C. Collins, L.J. Bond, Powder-based additive manufacturing - a review of types of defects, generation mechanisms, detection, property evaluation and metrology, International Journal of Additive and Subtractive Materials Manufacturing, 1 (2017) 172-209.
[128] L. Bouffier, Modeling of hot cracking during welding of Nickel base IN600, in, Université de Grenoble, (2013).
[129] M. Pakniat, F.M. Ghaini, M.J. Torkamany, Hot cracking in laser welding of Hastelloy X with pulsed Nd:YAG and continuous wave fiber lasers, Materials & Design, 106 (2016) 177-183.
[130] Y. Chen, F. Lu, K. Zhang, P. Nie, S. Reza, E. Hosseini, K. Feng, h. Li, Dendritic microstructure and hot cracking of laser additive manufactured Inconel 718 under improved base cooling, Journal of Alloys and Compounds, 670 (2016) 312-321.
[131] G. Tran Van, Determination of a liquation hot cracking criterion as a function of boron content and its location for 316L austenitic stainless steel, in, Université de Bretagne Sud, 2018.
[132] G.A. Greene, C.C. Finfrock, Oxidation of inconel 718 in air at high temperatures, Oxidation of Metals, 55 (2001) 505-521.
[133] J. Gockel, J. Beuth, K. Taminger, Integrated control of solidification microstructure and melt pool dimensions in electron beam wire feed additive manufacturing of Ti-6Al-4V, Additive Manufacturing, 1-4 (2014) 119-126.
[134] M.M. Kirka, P. Nandwana, Y. Lee, R.R. Dehoff, Solidification and solid-state transformation sciences in metals additive manufacturing, Scripta Materialia, 135 (2017) 130-134.
[135] L.E. Murr, Metallurgy of additive manufacturing: Examples from electron beam melting, Additive Manufacturing, 5 (2015) 40-53.
[136] L.E. Murr, E. Martinez, K.N. Amato, S.M. Gaytan, J. Hernandez, D.A. Ramirez, P.W. Shindo, F. Medina, R.B. Wicker, Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science, Journal of Materials Research and Technology, 1 (2012) 42-54.
[137] A. Strondl, M. Palm, J. Gnauk, G. Frommeyer, Microstructure and mechanical properties of nickel based superalloy IN718 produced by rapid prototyping with electron beam melting (EBM), Materials Science and Technology, 27 (2011) 876-883.

[138] Y. Idell, L.E. Levine, A.J. Allen, F. Zhang, C.E. Campbell, G.B. Olson, J. Gong, D.R. Snyder, H.Z. Deutchman, Unexpected d-Phase Formation in Additive-Manufactured Ni-Based Superalloy, The Minerals, Metals & Materials Society, 68 (2016) 950-959.
[139] R.R. Dehoff, M.M. Kirka, W.J. Sames, H. Bilheux, A.S. Tremsin, L.E. Lowe, S.S. Babu, Site specific control of crystallographic grain orientation through electron beam additive manufacturing, Materials Science and Technology, 31 (2015) 931-938.
[140] V.A. Popovich, E.V. Borisov, A.A. Popovich, V.S. Sufiiarov, D.V. Masaylo, L. Alzina, Functionally graded Inconel 718 processed by additive manufacturing: Crystallographic texture, anisotropy of microstructure and mechanical properties, Materials & Design, 114 (2017) 441-449.
[141] A. Hilaire, E. Andrieu, X. Wu, High-temperature mechanical properties of alloy 718 produced by laser powder bed fusion with different processing parameters, Additive Manufacturing, 26 (2019) 147-160.
[142] L. Rickenbacher, High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) technology, Rapid Prototyping Journal, 19 (2013) 282-290.
[143] G. Marchese, G. Basile, E. Bassini, A. Aversa, M. Lombardi, D. Ugues, P. Fino, S. Biamino, Study of the Microstructure and Cracking Mechanisms of Hastelloy X Produced by Laser Powder Bed Fusion, Materials, 11 (2018).
[144] D. Zhang, Z. Feng, C. Wang, W. Wang, Z. Liu, W. Niu, Comparison of microstructures and mechanical properties of Inconel 718 alloy processed by selective laser melting and casting, Materials Science and Engineering: A, 724 (2018) 357-367.
[145] M.M. Kirka, Y. Lee, D.A. Greeley, A. Okello, M.J. Goin, M.T. Pearce, R.R. Dehoff, Strategy for Texture Management in Metals Additive Manufacturing, JOM, 69 (2017) 523-531.
[146] V.B. Trindade, U. Krupp, P.E.G. Wagenhuber, H.J. Christ, Oxidation mechanisms of Cr-containing steels and Ni-base alloys at high-temperatures - Part I: The different role of alloy grain boundaries, Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 56 (2005) 785-790.
[147] J.G. Goedjen, D.A. Shores, The effect of alloy grain size on the transient oxidation behavior of an alumina-forming alloy, Oxidation of Metals, 37 (1992) 125-142.
[148] T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, L. Nazé, M. Sennour, Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy, Materials Science and Engineering: A, 534 (2012) 446-451.
[149] P. Tao, H. Li, B. Huang, Q. Hu, S. Gong, Q. Xu, The crystal growth, intercellular spacing and microsegregation of selective laser melted Inconel 718 superalloy, Vacuum, 159 (2019) 382-390.
[150] W.J. Sames., K.A. Unocic, R.R. Dehoff, T. Lolla, S.S. Babu, Thermal effects on microstructural heterogeneity of Inconel 718 materials fabricated by electron beam melting, J. Mater. Res., 29 (2014) 1920-1930.
[151] J.J. Schirra, R.H. Caless, R.W. Hatala, The effect of Laves phase on the mechanical properties of wrought and cast + HIP Inconel 718, The Minerals, Metals & Materials Society, Superalloys 718,625 and Various Derivatives (1991) 375-388.
[152] L. Wang, Y. Yao, J. Dong, M. Zhang, Effect of cooling rates on segregation and density variation in the mushy zone during solidification of superalloy Inconel 718, Chemical Engineering Communications, 197 (2010) 1571-1585.
[153] H. Xiao, S.M. Li, W.J. Xiao, Y.Q. Li, L.M. Cha, J. Mazumder, L.J. Song, Effects of laser modes on Nb segregation and Laves phase formation during laser additive manufacturing of nickel-based superalloy, Materials Letters, 188 (2017) 260-262.
[154] E. Chlebus, K. Gruber, B. Kuźnicka, J. Kurzac, T. Kurzynowski, Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 718 processed by selective laser melting, Materials Science and Engineering: A, 639 (2015) 647-655.
[155] M.M. Kirka, K.A. Unocic, N. Raghavan, F. Medina, R.R. Dehoff, S.S. Babu, Microstructure Development in Electron Beam-Melted Inconel 718 and Associated Tensile Properties, JOM, 68 (2016) 1012-1020.
[156] M.M. Kirka, F. Medina, R. Dehoff, A. Okello, Mechanical behavior of post-processed Inconel 718 manufactured through the electron beam melting process, Materials Science and Engineering: A, 680 (2017) 338-346.

[157] E. Sadeghimeresht, P. Karimi, P. Zhang, R. Peng, J. Andersson, L. Pejryd, S. Joshi, Isothermal Oxidation Behavior of EBM-Additive Manufactured Alloy 718, in: E. Ott, X. Liu, J. Andersson, Z. Bi, K. Bockenstedt, I. Dempster, J. Groh, K. Heck, P. Jablonski, M. Kaplan, D. Nagahama, C. Sudbrack (Eds.) Proceedings of the 9th International Symposium on Superalloy 718 & Derivatives: Energy, Aerospace, and Industrial Applications, Springer International Publishing, Cham, (2018) 219-240.
[158] T. Sanviemvongsak, D. Monceau, B. Macquaire, High temperature oxidation of IN 718 manufactured by laser beam melting and electron beam melting: Effect of surface topography, Corrosion Science, 141 (2018) 127-145.
[159] C. Juillet, A. Oudriss, J. Balmain, X. Feaugas, F. Pedraza, Characterization and oxidation resistance of additive manufactured and forged IN718 Ni-based superalloys, Corrosion Science, (2018).
[160] L. Li, X. Gong, X. Ye, J. Teng, Y. Nie, Y. Li, Q. Lei, Influence of Building Direction on the Oxidation Behavior of Inconel 718 Alloy Fabricated by Additive Manufacture of Electron Beam Melting, Materials (Basel, Switzerland), 11 (2018) 2549.
[161] C. Li, Z.Y. Liu, X.Y. Fang, Y.B. Guo, Residual Stress in Metal Additive Manufacturing, Procedia CIRP, 71 (2018) 348-353.
[162] B. Vrancken, Study of Residual Stresses in Selective Laser Melting, in, KU Leuven - Faculty of Engineering Science, (2016).
[163] P. Mercelis, J.P. Kruth, Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting, Rapid Prototyping Journal, 12 (2006) 254-265.
[164] J. Robinson, M. Scott, Liquation cracking during the welding of austenitic stainless steels and nickel alloys, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 295 (1980) 105-117.
[165] A.S. Wu, D.W. Brown, M. Kumar, G.F. Gallegos, W.E. King, An Experimental Investigation into Additive Manufacturing-Induced Residual Stresses in 316L Stainless Steel, Metallurgical and Materials Transactions A, 45 (2014) 6260-6270.
[166] D. Deng, J. Moverare, R.L. Peng, H. Söderberg, Microstructure and anisotropic mechanical properties of EBM manufactured Inconel 718 and effects of post heat treatments, Materials Science and Engineering: A, 693 (2017) 151-163.
[167] G. Bertali, F. Scenini, M.G. Burke, The effect of residual stress on the Preferential Intergranular Oxidation of Alloy 600, Corrosion Science, 111 (2016) 494-507.
[168] C. Duhamel, J. Caballero, T. Couvant, J. Crépin, F. Gaslain, C. Guerre, H.-T. Le, M. Wehbi, Intergranular Oxidation of Nickel-Base Alloys: Potentialities of Focused Ion Beam Tomography, Oxidation of Metals, 88 (2017) 447-457.
[169] D. Loaldi, M. Kain, L. Haahr-Lillevang, N.K. Vedel-Smith, G. Tosello, Comparison of Selective Laser Melting Post-Processes based on Amplitude and Functional Surface Roughness parameters, in: Joint Special Interest Group meeting between euspen and ASPE Advancing Precision in Additive Manufacturing, (2019).
[170] M.S. Duval-Chaneac, S. Han, C. Claudin, F. Salvatore, J. Bajolet, J. Rech, Experimental study on finishing of internal laser melting (SLM) surface with abrasive flow machining (AFM), Precision Engineering, 54 (2018) 1-6.
[171] T.R. Ablyaz, K.R. Muratov, M.M. Radkevich, L.A. Ushomirskaya, D.A. Zarubin, Electrolytic Plasma Surface Polishing of Complex Components Produced by Selective Laser Melting, Russian Engineering Research, 38 (2018) 491-492.
[172] Z. Baicheng, L. Xiaohua, B. Jiaming, G. Junfeng, W. Pan, S. Chen-nan, N. Muiling, Q. Guojun, W. Jun, Study of selective laser melting (SLM) Inconel 718 part surface improvement by electrochemical polishing, Materials & Design, 116 (2017) 531-537.
[173] F. Armanet, Influence comparée de la plasticité des couches d'oxydes sur la résistance à l'oxydation à haute température du nickel, du chrome et de certains de leurs alliages - Rôle de la vapeur d'eau, PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne (1984).
[174] L. Wang, W.-G. Jiang, X.-W. Li, J.-S. Dong, W. Zheng, H. Feng, L.-H. Lou, Effect of Surface Roughness on the Oxidation Behavior of a Directionally Solidified Ni-Based Superalloy at 1,100 °C, Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 28 (2015) 381-385.

[175] H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, S. Strauss, E. Pippel, J. Woltersdorf, Effects of Grain Size, Cold Working, and Surface Finish on the Metal-Dusting Resistance of Steels, Oxidation of Metals, 50 (1998) 241-254.
[176] P. Peyre, X. Scherpereel, L. Berthe, C. Carboni, R. Fabbro, G. Béranger, C. Lemaitre, Surface modifications induced in 316L steel by laser peening and shot-peening. Influence on pitting corrosion resistance, Materials Science and Engineering: A, 280 (2000) 294-302.
[177] M.J. Graham, G.I. Sproule, D. Caplan, M.J. Cohen, The effect of surface preparation on the oxidation of nickel, Journal of the Electrochemical Society, 119 (1972) 883-887.
[178] G.A. Rao, M. Kumar, M. Srinivas, D.S. Sarma, Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed superalloy inconel 718, Materials Science and Engineering: A, 355 (2003) 114-125.
[179] R. Emmanuel, Compression isostatique à chaud, (2017).
[180] S.-H. Chang, In situ TEM observation of γ′, γ″ and δ precipitations on Inconel 718 superalloy through HIP treatment, Journal of Alloys and Compounds, 486 (2009) 716-721.
[181] A. Mostafa, I. Picazo Rubio, V. Brailovski, M. Jahazi, M. Medraj, Structure, Texture and Phases in 3D Printed IN718 Alloy Subjected to Homogenization and HIP Treatments, Metals, 7 (2017) 196.
[182] S. Goel, M. Ahlfors, F. Bahbou, S. Joshi, Effect of Different Post-treatments on the Microstructure of EBM-Built Alloy 718, Journal of Materials Engineering and Performance, 28 (2019) 673-680.
[183] M. Calandri, D. Manfredi, F. Calignano, E.P. Ambrosio, S. Biamino, R. Lupoi, D. Ugues, Solution Treatment Study of Inconel 718 Produced by SLM Additive Technique in View of the Oxidation Resistance, Advanced Engineering Materials, 20 (2018) 1800351.
[184] E. Sadeghi, P. Karimi, S. Momeni, M. Seifi, A. Eklund, J. Andersson, Influence of thermal post treatments on microstructure and oxidation behavior of EB-PBF manufactured Alloy 718, Materials Characterization, 150 (2019) 236-251.
[185] B. Pieraggi, D. Monceau, Private communication, (2000).
[186] Y.-J. Kang, S. Yang, Y.-K. Kim, B. AlMangour, K.-A. Lee, Effect of post-treatment on the microstructure and high-temperature oxidation behaviour of additively manufactured Inconel 718 alloy, Corrosion Science, 158 (2019) 108082.
[187] R. Molins, G. Hochstetter, J.-C. Chassaigne, E. Andrieu, Oxidation effects on the fatigue crack growth behaviour of alloy 718 at high temperature, Acta Materialia, 45 (1997) 663-674.
[188] U. Krupp, P.E.G. Wagenhuber, Y.M. Virkar, H.J. Christ, Studying the role of the alloy-grain-boundary character during oxidation of Ni-base alloys by means of the electron back-scattered diffraction technique AU - Trindade, V.B, Materials at High Temperatures, 22 (2005) 207-212.
[189] E. Andrieu, R. Molins, H. Ghonem, A. Pineau, Intergranular crack tip oxidation mechanism in a nickel-based superalloy, Materials Science and Engineering: A, 154 (1992) 21-28.
[190] H.E. Evans, H.Y. Li, P. Bowen, A mechanism for stress-aided grain boundary oxidation ahead of cracks, Scripta Materialia, 69 (2013) 179-182.
[191] V. Garat, J. Deleume, J.-M. Cloué, E. Andrieu, High temperature intergranular oxidation of alloy 718, The Minerals, Metals & Materials Society, (2005).
[192] Y. Shida, G.C. Wood, F.H. Stott, D.P. Whittle, B.D. Bastow, Intergranular oxidation and internal void formation in Ni-40% Cr alloys, Corrosion Science, 21 (1981) 581-597.
[193] G.C. Wood, F.H. Stott, D.P. Whittle, Y. Shida, B.D. Bastow, The high temperature internal oxidation and intergranular oxidation of nickel-chromium alloys, Corrosion Science, 23 (1983) 9-25.
[194] Y. Shida, F.H. Stott, B.D. Bastow, D.P. Whittle, G.C. Wood, Development of preferential intergranular oxides in nickel-aluminum alloys at high temperatures, Oxidation of Metals, 18 (1982) 93-113.
[195] M.W. Brumm, H.J. Grabke, B. Wagemann, Oxidation of NiAl - III. Internal and intergranular oxidation, Corrosion Science, 36 (1994) 37-53.
[196] C.S. Giggins, F.S. Pettit, Oxidation of Ni-Cr-Al alloys between 1000° and 1200°C, Journal of Electrochemical Society, 118 (1971) 1782-1790.
[197] F.H. Stott, G.C. Wood, Internal oxidation, Materials Science and Technology, 4 (1988) 1072-1078.
[198] L.A. Ronqueti, J. Favergeon, M. Risbet, M. Picard, Study of grain boundary oxidation of high alloyed carbon steels at coiling temperature, 53nd Rolling Seminar, (2016) 283-292.

[199] E.-G. Wagenhuber, V.B. Trindade, U. Krupp, The Role of Oxygen-Grain-Boundary Diffusion During Intercrystalline Oxidation and Intergranular Fatigue Crack Propagation in Alloy 718 Superalloys 718, 625 and various derivties, (2005).
[200] H.E. Evans, Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals, International materials reviews, 40 (1995) 1-40.
[201] J.K. Tien, J.M. Davidson, Oxide spallation mechanisms, in: J.V. Cathcart (Ed.) Stress Effects and the Oxidation of Metals Proc. TMS-AIME Fall Meeting, TMS-AIME, New York (1975), (1975) 200.
[202] H.E. Evans, R.C. Lobb, Conditions For The Initiation Of Oxide-Scale Cracking and Spallation, Corrosion Science, 24 (1984) 209-222.
[203] D.M. Lipkin, C. D.R., Measurement of the Stress in Oxide Scales Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys, Oxidation of Metals, 45 (1996) 267-280.
[204] H.E. Evans, Spallation Of Oxide from Stainless Steel AGR Nuclear Fuel Cladding: Mechanisms and Consequences, Materials Science and Technology, 4 (1988) 415-420.
[205] R.F. Tylecote, W.K. Appleby, Some factors influencing the adherence of oxides on metals, Materials and Corrosion, 23 (1972) 855-859.
[206] J. Robertson, M.I. Manning, Limits to adherence of oxide scales, Materials Science and Technology, 6 (1990) 81-92.
[207] N. Pilling, R. Bedworth, The oxidation of metals at high temperatures, J. Inst. Met., 29 (1923) 529-591.
[208] A.M. Huntz, Stresses in NiO, Cr2O3 and Al2O3 oxide scales, Materials Science and Engineering, A201 (1995) 211-228.
[209] C. Xu, W. Gao, Pilling-bedworth ratio for oxidation of alloys, Materials Research Innovation, 3 (2000) 231-235.
[210] A. Casadebaigt, J. Hugues, D. Monceau, Influence of Microstructure and Surface Roughness on Oxidation Kinetics at 500–600 °C of Ti–6Al–4V Alloy Fabricated by Additive Manufacturing, Oxidation of Metals, (2018).
[211] T.J. Nijdam, G.H. Marijnissen, E. Vergeldt, A.B. Kloosterman, W.G. Sloof, Development of a Pre-Oxidation Treatment to Improve the Adhesion between Thermal Barrier Coatings and NiCoCrAlY Bond Coatings, Oxidation of Metals, 66 (2006) 269-294.
[212] J. Mougin, N. Rosman, G. Lucazeau, A. Galerie, In situ Raman monitoring of chromium oxide scale growth for stress determination, Journal of Raman Spectroscopy, 32 (2001) 739-744.
[213] Y. Le Maoult, D. Adé, B. Pieraggi, Direct Examinations of Oxide Scales upon Cooling: A New Way to Analyse Oxide Scale Spallation, Materials Science Forum, 461-464 (2004) 639-646.
[214] G.H. Meier, F.S. Pettit, J.L. Smialek, The effects of reactive element additions and sulfur removal on the adherence of alumina to Ni- and Fe-base alloys, Materials and Corrosion, 46 (1995) 232-240.
[215] G. Tammann, Über Anlauffarben von Metallen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 111 (1920) 78-89.
[216] B. Pieraggi, Calculations of parabolic rate constants, Oxidation of Metals, 27 (1987) 177-185.
[217] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves, Oxidation of Metals, 50 (1998) 477-493.
[218] D.P. Whittle, Spalling of protective oxide scales, Oxidation of Metals, 4 (1972) 171-179.
[219] J.L. Smialek, Oxide morphology and spalling model for NiAl, Metallurgical and Materials Transactions A, 9A (1978) 309-319.
[220] C.E. Lowell, C.A. Barrett, R.W. Palmer, J.V. Auping, H.B. Probst, COSP: a computer model of cyclic oxidation, Oxidation of Metals, 36 (1991) 81-112.
[221] D. Poquillon, D. Monceau, Application of a simple statistical spalling model for the analysis of high temperature, cyclic oxidation kinetics data, Oxidation of metals, 59 (2003) 409-431.
[222] J.L. Smialek, Cyclic oxidation modelling and life prediction, Materials Science Forum, (2004).
[223] D. Poquillon, D. Monceau, Prediction of high temperature cyclic oxidation kinetics with simple statistical spalling model, in TMS Annual Meeting, TMS, San Diego, (2003) 165-172.
[224] S. Sureau, D. Poquillon, D. Monceau, Numerical simulation of cyclic oxidation kinetics with automatic fitting of experimental data, in: Scripta Materialia, (2007) 233-236.

[225] S. Sureau, Quantification de la cinetique d'oxydation cyclique d'alliage alumino-formeur: modélisation monte carlo de l'écaillage et mise au point d'un nouvel appareil de thermogravimetrie cyclique, in, INP Toulouse, (2006).
[226] P. Kofstad, High temperature corrosion, Springer, London and New York, (1988).
[227] G.Y. Lai, Hot Corrosion in Gas Turbines, High Temperature Corrosion and Materials Application, (2007).
[228] M.A. DeCrescente, N.S. Bornstein, Formation and Reactivity Thermodynamics of Sodium Sulfate With Gas Turbine Alloys, Corrosion, 24 (1968) 127-133.
[229] C.A. Stearns, F.J. Kohl, G.C. Fryburg, Susceptibility to hot corrosion of four nickel-base superalloys, NASA-TRW VIA, B-1900, 713C and IN-738, (1977).
[230] K.L. Luthra, Kinetics of the Low Temperature Hot Corrosion of Co-Cr-Al Alloys, Journal of The Electrochemical Society, 132 (1985) 1293.
[231] S. Kamal, R. Jayaganthan, S. Prakash, High temperature cyclic oxidation and hot corrosion behaviours of superalloys at 900°C, Bulletin of Materials Science, 33 (2010) 299-306.
[232] G.S. Mahobia, N. Paulose, V. Singh, Hot Corrosion Behavior of Superalloy IN718 at 550 and 650 °C, Journal of Materials Engineering and Performance, 22 (2013) 2418-2435.
[233] F.F. Han, J.X. Chang, H. Li, L.H. Lou, J. Zhang, Influence of Ta content on hot corrosion behaviour of a directionally solidified nickel base superalloy, Journal of Alloys and Compounds, 619 (2015) 102-108.
[234] G.A. El-Awadi, S. Abdel-Samad, E.S. Elshazly, Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys, Applied Surface Science, 378 (2016) 224-230.
[235] A. Potter, J. Sumner, N.J. Simms, The role of superalloy precipitates on the early stages of oxidation and type II hot corrosion, Materials at High Temperatures, 35 (2018) 236-242.
[236] J. Stringer, High-temperature corrosion of superalloys, Materials Science and Technology, 3 (1987) 482-493.
[237] R.A.Z. Rapp, Hot Corrosion of materials: Fundamental Studies, jom, (1994) 47-55.
[238] M.N. Task, B. Gleeson, F.S. Pettit, G.H. Meier, The Effect of Microstructure on the Type II Hot Corrosion of Ni-Base MCrAlY Alloys, Oxidation of Metals, 80 (2013) 125-146.
[239] S. Gialanella, A. Malandruccolo, Corrosion, in: S. Gialanella, A. Malandruccolo (Eds.) Aerospace Alloys, Springer International Publishing, Cham, (2020) 439-499.
[240] G.H. Meier, A review of advances in high-temperature corrosion, Materials Science and Engineering: A, 120-121 (1989) 1-11.
[241] J.R. Nicholls, N.J. Simms, A. Encinas-Oropesa, Modelling hot corrosion in industrial gas turbines, Materials at High Temperatures, 24 (2007) 149-162.
[242] R.A. Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, Corrosion Science, 44 (2002) 209-221.
[243] J.A. Goebel, F.S. Pettit, Na_2SO_4-induced accelerated oxidation (hot corrosion) of nickel, Metallurgical Transactions, 1 (1970) 1943-1954.
[244] R.A. Rapp, K. Goto, The hot corrosion of metals by molten salts, Molten Salts, 1 (1981).
[245] R.A. Rapp, Whitney Award Lecture—1986: Chemistry and Electrochemistry of the Hot Corrosion of Metals, Corrosion, 42 (1986) 568-577.
[246] Y. Bourhis, C. St. John, Na2SO4- and NaCl-Induced hot corrosion of six nickel-base superalloys, Oxidation of Metals, 9 (1975) 507-528.
[247] W.T. Wu, A. Rahmel, M. Schorr, Role of platinum in the Na_2SO_4-Induced hot corrosion resistance of aluminum diffusion coatings in: Oxidation of Metals, (1984) 59-81.
[248] J.R. Nicholls, Designing oxidation-resistant coatings, Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 52 (2000) 28-35.
[249] T. Sanviemvongsak, D. Monceau, C. Desgranges, B. Macquaire, Intergranular oxidation of Ni-base alloy 718 with a focus on additive manufacturing, Corrosion Science, 170 (2020) 108684.
[250] J.C. Zhao, M. Larsen, V. Ravikumar, Phase precipitation and time-temperature-transformation diagram of Hastelloy X, Materials Science and Engineering: A, 293 (2000) 112-119.
[251] H. Tézenas Du Montcel, L. Nazé, V. Maurel, N. Souaï, R.E. Logé, J.Y. Guedou, Ingénierie des joints de grain dans les alliages à base de Nickel, in: XIXème Congrès Français de Mécanique, Marseille, France, (2009).

[252] A. Niang, Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718, Institut National Polytechnique de Toulouse, PhD thesis (2010).
[253] K.A. Unocic, B.A. Pint, Effect of environment on the high temperature oxidation behavior of 718 and 718plus, 8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives, (2014).
[254] K.N. Amato, S.M. Gaytan, L.E. Murr, E. Martinez, P.W. Shindo, Microstructures and mechanical behavior of Inconel 718 fabricated by selective laser melting, Acta Materialia, 60 (2012) 2229-2239.
[255] H. Helmer, A. Bauereiß, R.F. Singer, C. Körner, Grain structure evolution in Inconel 718 during selective electron beam melting, Materials Science and Engineering: A, 668 (2016) 180-187.
[256] K. Moussaoui, W. Rubio, M. Mousseigne, T. Sultan, F. Rezai, Effects of Selective Laser Melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties, Materials Science and Engineering: A, 735 (2018) 182-190.
[257] D. Monceau, T. Sanviemvongsak, Communication privée, (2019).
[258] M.W. Brumm, H.J. Grabke, The oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys, Corrosion Science, 33 (1992) 1677-1690.
[259] G. Calvarin, R. Molins, A.M. Huntz, Oxidation mechanism of Ni-20Cr Foils and its relation to the oxide-scale microstructure, Oxidation of Metals, 53 (2000) 25-48.
[260] R. Peraldi, D. Monceau, B. Pieraggi, Oxidation of high purity nickel between 600 and 1200°C: oxide scale morphology and growth kinetics., in: T.M. E. Opila, T. Narita (Ed.) The 1999 Joint International meeting, Per Kofstad Memorial Symposium, The Electrochemical Society Proceedings, McNallan, 2000, Hawaii, (1999) 166-179.
[261] A. Chyrkin, P. Huczkowski, V. Shemet, L. Singheiser, W.J. Quadakkers, Sub-Scale Depletion and Enrichment Processes During High Temperature Oxidation of the Nickel Base Alloy 625 in the Temperature Range 900-1000 degrees C, Oxidation of Metals, 75 (2011) 143-166.
[262] V.S. Babu, A. Pavlovic, M.S. Seehra, Oxidation characteristics and thermal expansion of inconel alloy 718 from 300 K to 1273 K, Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives, (1997) 689-693.
[263] A. BENNOUNA, Etude de l'oxydation du superalliage refractaire inconel 718(NC19FeNb). Role des précipités de carbure de niobium et de la phase delta (Ni3Nb), Institut National Polytechnique de Toulouse, PhD Thesis (1986).
[264] R. Rolland, Study of the influence of the steam water on high temperature oxidation of chromia forming nickel based superalloy,, PhD thesis, University of Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II (2012).
[265] N. Ramenatte, A. Vernouillet, S. Mathieu, A. Vande Put, M. Vilasi, D. Monceau, A comparison of the high-temperature oxidation behaviour of conventional wrought and laser beam melted Inconel 625, Corrosion Science, 164 (2020) 108347.
[266] C. Desgranges, F. Lequien, E. Aublant, M. Nastar, D. Monceau, Depletion and Voids Formation in the Substrate During High Temperature Oxidation of Ni-Cr Alloys, Oxidation of Metals, 79 (2013) 93-105.
[267] L.X. Zhou, T.N. Baker, Effects on dynamic and metadynamic recrystallization on microstructures of wrought IN-718 due to hot deformation, Materials Science and Engineering: A, 196 (1995) 89-95.
[268] F. Delaunay, C. Berthier, M. Lenglet, J.-M. Lameille, SEM-EDS and XPS Studies of the High Temperature Oxidation Behaviour of Inconel 718, Microchimica Acta, 132 (2000) 337-343.
[269] A. Prillieux, E. Andrieu, Personal reasearch, ENSIACET student project, "Intergranular oxidaiton of alloy 718 at 1050 °C", (2018).
[270] F.H. Stott, G.C. Wood, Y. Shida, D.P. Whittle, B.D. Bastow, The development of internal and intergranular oxides in nickel-chromium-aluminium alloys at high temperature, Corrosion Science, 21 (1981) 599-624.
[271] F.I. Wei, F.H. Stott, The influence of aluminium on the oxidation of a Cr2O3-forming nickel-chromium alloy, Reactivity of Solids, 6 (1988) 129-144.
[272] S. Yamaura, Y. Igarashi, S. Tsurekawa, T. Watanabe, Structure dependant intergranular oxidation in Ni-Fe polycristalline alloy, Acta Materialia, 47 (1999) 1175-1180.
[273] S.-I. Yamaura, S. Tsurekawa, T. Watanabe, The Control of Oxidation-Induced Intergranular Embrittlement by Grain Boundary Engineering in Rapidly Solidified Ni-Fe Alloy Ribbons, Materials Transactions, 44 (2003) 1494-1502.
[274] X. Wang, F. Fan, J.A. Szpunar, L. Zhang, Influence of grain orientation on the incipient oxidation behavior of Haynes 230 at 900°C, Materials Characterization, 107 (2015) 33-42.

[275] C. Slama, G. Cizeron, Étude du comportement structural de l'alliage NC 19 Fe Nb (Inconel 718), Journal de Physique III, 7 (1997) 665-688.
[276] A.P. Sutton, Grain-boundary structure, International Metals Reviews, 29 (1984) 377-404.
[277] H.T.d. Montcel, Ingénierie des joints de grains dans les superalliages à base de nickel, Thèse Mines ParisTech, (2012).
[278] U. Krupp, P.E.G. Wagenhuber, W.M. Kane, C.J. McMahon, Improving resistance to dynamic embrittlement and intergranular oxidation of nickel based superalloys by grain boundary engineering type processing, Materials Science and Technology, 21 (2005) 1247-1254.
[279] R.N. Ghosh, Superalloy: Processing and Performance, in: L.C. Pathak (Ed.) Advanced Materials Proceedings of the Indo-Malaysian Joint Workshop(WAM-2002), Allied Publishers, (2003) 97-106.
[280] W.R. Sun, S.R. Guo, J.H. Lee, N.K. Park, Y.S. Yoo, S.J. Choe, Z.Q. Hu, Effects of phosphorus on the δ-Ni3Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718, Materials Science and Engineering: A, 247 (1998) 173-179.
[281] Y.-X. Xu, J.-T. Lu, X.-W. Yang, J.-B. Yan, W.-Y. Li, Effect and role of alloyed Nb on the air oxidation behaviour of Ni-Cr-Fe alloys at 1000°C, Corrosion Science, 127 (2017) 10-20.
[282] J. Mougin, G. Lucazeau, A. Galerie, M. Dupeux, Influence of cooling rate and initial surface roughness on the residual stresses in chromia scales thermally grown on pur chromium, Material Science and Engineering, A308 (2001) 118-123.
[283] R.G. Iacocca, D.A. Woodford, The kinetics of intergranular oxygen penetration in nickel and its relevance to weldment cracking, Metallurgical Transactions A, 19 (1988) 2305-2313.
[284] M.S.A. Karunaratne, P. Carter, R.C. Reed, On the diffusion of aluminium and titanium in the Ni-RICH Ni-Al-Ti system between 900 and 1200°C, Acta Materialia, 49 (2001) 861-875.
[285] M. Hasaka, T. Morimura, Y. Uchiyama, S.-i. Kondo, T. Watanabe, K. Hisatsune, T. Furuse, Diffusion of copper, aluminum and boron in nickel, Scripta Metallurgica et Materialia, 29 (1993) 959-962.
[286] J.-W. Park, C.J. Altstetter, The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel, Metallurgical Transactions A, 18 (1987) 43-50.
[287] A. Prillieux, Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni alloys, Phd Thesis, in: School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales Sydney, (2017).
[288] J. Askill, Tracer diffusion in the chromium–nickel system, physica status solidi (a), 8 (1971) 587-596.
[289] R.V. Patil, G.B. Kale, Chemical diffusion of niobium in nickel, Journal of Nuclear Materials, 230 (1996) 57-60.
[290] R. Grieseler, I.S. Au, T. Kups, P. Schaaf, Diffusion in thin bilayer films during rapid thermal annealing, physica status solidi (a), 211 (2014) 2635-2644.
[291] S.V. Divinski, G. Reglitz, G. Wilde, Grain boundary self-diffusion in polycrystalline nickel of different purity levels, Acta Materialia, 58 (2010) 386-395.
[292] D. Monceau, Calcul en différences finies de la limitation de la cinétique d'oxydation par une limitation de l'annihilation des lacunes cationiques à l'interface métal/oxyde (Modèle Pieraggi-Rapp), comm. privée à B. Pieraggi, Toulouse, (1998).
[293] D. Monceau, D. Poquillon, Modèle cinétique d'oxydation cyclique appliqué aux alliages alumino-formeurs, in, Toulouse, (2003).
[294] N. Vialas, D. Monceau, B. Pieraggi, Effect of cycle frequency on high temperature oxidation Behavior of alumina-forming coatings used for industrial gas turbine blades, in: High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings, Trans Tech Publications Ltd, Zurich-Uetikon, (2004) 747-754.
[295] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, Long-term oxidation performance of ingot-produced Fe3Al alloys, Materials at High Temperatures, 16 (1999) 1-13.
[296] D. Zhang, W. Niu, X. Cao, Z. Liu, Effect of standard heat treatment on the microstructure and mechanical properties of selective laser melting manufactured Inconel 718 superalloy, Materials Science and Engineering: A, 644 (2015) 32-40.
[297] H.V. Atkinson, A review of the role of short-circuit diffusion in the oxidation of nickel, chromium, and nickel-chromium alloys, Oxidation of Metals, 24 (1985) 177-197.

[298] C.S. McDowell, S.N. Basu, Alloy-grain-size dependence of the effectiveness of silica coatings as oxidation barriers on stainless steel, Oxidation of Metals, 43 (1995) 263-277.
[299] A.G. Evans, M.Y. He, J.W. Hutchinson, Effect of interface undulations on the thermal fatigue of thin films and scales on metal substrates, Acta Materialia, 45 (1997) 3543-3554.
[300] C. Ostwald, H.J. Grabke, Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9-20% Cr steels, Corrosion Science, 46 (2004) 1113-1127.
[301] D.L. Douglass, J.S. Armijo, The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr, Oxidation of Metals, 2 (1970) 207-231.
[302] S. Chevalier, G. Bonnet, G. Borchardt, J.C. Colson, J.P. Larpin, Mechanisms Involved by Reactive Elements upon High Temperature Chromia Scale Growth, Materials Science Forum, 369-372 (2001) 327-336.
[303] M.K. Miller, J.A. Horton, W.D. Cao, R.L. Kennedy, Characterization of the Effects of Boron and Phosphorus Additions to the Nickel-Based Superalloy 718, J. Phys. IV France, 06 (1996) C5-241-C245-246.
[304] D.G. Lees, On the reasons for the effects of dispersions of stable oxides and additions of reactive elements on the adhesion and growth-mechanisms of chromia and alumina scales-the “sulfur effect”, Oxidation of Metals, 27 (1987) 75-81.
[305] J. Grabke, D. Wiemer, H. Viefhaus, Segregation of sulfur during growth of oxide scales, Applied Surface Science, 47 (1991) 243-250.
[306] T. Miyahara, K. Stolt, D.A. reed, H.K. Birnbaum, Sulfur segregation on nickel, Scripta Metallurgica et Materialia, 19 (1985) 117-121.
[307] P.Y. Hou, J. Moskito, Sulfur segregation to Al2O3 interfaces studied by Field Emission-Auger Electron Spectroscopy, Oxidation of metals, 59 (2003) 559-574.
[308] W.R. Sun, S.R. Guo, D.Z. Lu, Z.O. Hu, Effect of sulfur on the solidification and segregation in Inconel 718 alloy, Materials Letters, 31 (1997) 195-200.
[309] R. Vincent, Precipitation around welds in the nickel-base superalloy, Inconel 718, Acta Metallurgica, 33 (1985) 1205-1216.
[310] A.P. S. Vernier, B. Viguier, E. Andrieu , L. Laffont, Solid-State Phase Transformations Involving (Nb,Mo)2CrB2 borides and (Nb,Ti)2CS carbosulfides at the Grain Boundaries of Superalloy 718, [en cours de soumission], (2020).
[311] J.L. Smialek, D.T. Jayne, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy, Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation, and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review, Thin Solid Films, 253 (1994) 285-292.
[312] O.A. Ojo, N.L. Richards, M.C. Chaturvedi, Contribution of constitutional liquation of gamma prime precipitate to weld HAZ cracking of cast Inconel 738 superalloy, Scripta Materialia, 50 (2004) 641-646.
[313] M. Cloots, K. Kunze, P.J. Uggowitzer, K. Wegener, Microstructural characteristics of the nickel-based alloy IN738LC and the cobalt-based alloy Mar-M509 produced by selective laser melting, Materials Science and Engineering: A, 658 (2016) 68-76.
[314] A. Vernouillet, A. Vande Put, A. Pugliara, S. Doublet, D. Monceau, Metal dusting of Inconel 625 obtained by Laser Beam Melting Effect of manufacturing process and hot isostatic pressure treatment, Corrosion Science, (2020) 108820.
[315] H. Hindam, D.P. Whittle, Microstructure, adhesion, and growth kinetics of protective scales on metals and alloys, Oxidation of Metals, 18 (1982) 245-284.
[316] J.H. Chen, P.M. Rogers, J.A. Little, Oxidation behavior of several chromia-forming commercial nickel-base superalloys, Oxidation of Metals, 47 (1997) 381-410.
[317] J. Litz, A. Rahmel, M. Schorr, Selective carbide oxidation and internal nitridation of the Ni-base superalloys IN 738 LC and IN 939 in air, Oxidation of Metals, 30 (1988) 95-105.
[318] W.F. Gale, T.C. Totemeier, 13 - Diffusion in metals, in: Smithells Metals Reference Book (Eighth Edition), Butterworth-Heinemann, Oxford, (2004) 13-11-13-120.
[319] D.S. Morton, S.A. Attanasio, G.A. Young, P.L. Andresen, T.M. Angeliu, The influence of dissolved hydrogen on nickel alloy SCC : a window to fundamental insight, Corrosion, (2001).
[320] E. Fedorova, D. Monceau, D. Oquab, Quantification of growth kinetics and adherence of oxide scales formed on Ni-based superalloys at high temperature, in: Corrosion Science, (2010) 3932-3942.

[321] Z. Rizhang, G. Manjiou, Z. Yu, A study of the mechanism of internal sulfidation-internal oxidation during hot corrosion of Ni-base alloys, Oxidation of Metals, 27 (1987) 253-265.
[322] D.J. Wortman, R.E. Fryxell, I.I. Bessen, Turbine Environmental Behavior in LM2500 Applications, (1976) V01AT01A036.
[323] T. Gheno, B. Gleeson, On the Hot Corrosion of Nickel at 700 °C, Oxidation of Metals, 84 (2015) 567-584.
[324] N. Ramenatte, Fonctionnalisation de surface de l'inconel 625 élaboré par fabrication additive fusion lit de poudre, Thèse Université de Lorraine, 2020.
[325] L. Antoni, A. Galerie, Corrosion sèche des métaux – Cas industriel : dépôts, milieux fondus, Technique de l'ingénieur, M4227V2, 2003.
[326] M. Vilasi, J. Steinmetz, and P. Steinmetz, Influence of yttrium on oxidation and corrosion of a gamma-gamma-prime alloy at 850°C and 1100°C, Materials Science and Engineering, A120 (1989), 161-167.

Liste des figures

Figure 1. Graphique représentant l'évolution du nombre de citations sur la thématique de fabrication additive et d'oxydation à haute température d'après la base de données *Web of Science*, le 20/06/2020.5
Figure 2. (a) Injecteur et tourbillonneur du moteur Arrano de Safran Helicopter Engines produits en série depuis 2015 [Communiqué Safran]; (b) Distributeur du groupe auxiliaire de puissance eAPU60 de Safran Power Units produit en série depuis 2017 [10]. 6
Figure 3. Les procédés de fabrication additive des métaux, d'après [21] 7
Figure 4. Schéma de principe de fonctionnement des procédés de fabrication additive sur lit de poudre (a) par fusion par faisceau laser (LBM) d'après [22] ; (b) par fusion par faisceau d'électrons (EBM) d'après brochure Arcam®. 8
Figure 5. Les principales étapes du processus de fabrication additive par fusion sur lit de poudre. 9
Figure 6. Évolution de la température à l'entrée des turbines (TET) en fonction du design d'aube et des microstructures des superalliages, figure adaptée de [5] et [29]. 10
Figure 7. Tableau des éléments d'alliage constituant les superalliages à base de nickel et leurs principaux rôles, les éléments hachurés par des croix sont des éléments minoritaires bénéfiques à l'alliage, les éléments hachurés par des traits horizontaux sont les éléments néfastes aux superalliages [26]. 12
Figure 8. Effet de la fraction volumique de phase γ' sur la limite d'élasticité à haute température d'un alliage modèle Ni-Cr-Al [34]. 15
Figure 9. (a) Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'un alliage 738 après vieillissement (788 °C, 1000 h) [80]. (b) Micrographie MET d'un alliage 718 après vieillissement (700 °C, 524 h) [81]. (c) Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) d'un alliage 718 forgé après traitement thermique montrant la phase δ aciculaire dans les grains et globulaire ou sous forme de plaquettes dans les joints de grains [82]. 15
Figure 10. Evolution des vitesses de corrosion chaude de type I de différents superalliages testés à 850 °C en fonction de leur teneur en chrome, (critère d'estimation de la vitesse non précisé) [5]. 16
Figure 11. Cinétiques de corrosion chaude sous air d'alliages Ni-15%Cr-Mo revêtus d'une couche de Na_2SO_4 à 900 °C. (Les nombres entre parenthèse correspondent aux épaisseurs des couches déposées) [86]. 17
Figure 12. Défauts de surface (a) « balling » et « satellites » surface LBM AlSi10Mg sur le plan (XZ) parallèle au sens de construction [103] et (b) « satellites » sur une surface EBM TA6V, coupe sur le plan (XY) perpendiculaire à la direction de fabrication [104]. 19
Figure 13. (a) Effet « escalier » et (b) effet de l'angle de construction sur la topographie de surface [112]. 20
Figure 14. Propriété mécanique en traction d'un alliage 718 élaboré par CIC en fonction de la température. Effet de la teneur en oxygène sur (a) la limite d'élasticité, (b) l'allongement à rupture et (c) la déformation en striction [117]. 22
Figure 15. Les types de défauts affectant la densité du matériau : (a) porosité sphérique due au piégeage de gaz formant une bulle, (b) porosité due au manque de fusion, (c) fissuration à chaud, figures adaptées de [126] ; (d) Influence de la densité d'énergie volumique sur le taux de porosité [102]. 24
Figure 16. Oxydation isotherme sous air à 850 °C de l'alliage 718 produit par LBM, effet de la densité d'énergie volumique sur les cinétiques d'oxydation et sur les profondeurs d'oxydation intergranulaire, figure adaptée de [1]. 24
Figure 17. Comparaisons des différentes microstructures de superalliages produits par procédé LBM, (a) et (b) alliage 718 [141], (c) et (d) alliage 738[142], (e) et f) alliage Hastelloy X [143]. Avec (a), (c) et (e) les plans parallèles (XZ et YZ) à la direction de fabrication (BD = Z), (b), (d) et (f) les plans perpendiculaires (XY) à la direction de fabrication. 27

Figure 18. Évolution de la microstructure en fonction de la hauteur de fabrication sur un alliage 718 produit par EBM, micrographies prises sur le plan (XZ) parallèle au sens de fabrication, (a) et (b) micrographies prises au microscope optique, (c) et (d) micrographies prises au MEB [150]..... 28
Figure 19. Alliage 600 oxydé 33h à 480 °C dans le mélange gazeux $H_2O + H_2$, après avoir été déformé plastiquement par flexion. Évolution des profondeurs d'oxyde intergranulaire prises sur le plan transversale au plan de la micrographie (ligne noire) en fonction du profil théorique de déformation plastique (ligne bleue) et du profil théorique des contraintes résiduelles (ligne rouge) ; A : Zone extrados qui a été mise en tension et sujette à des contraintes résiduelles de compression, B : Zone qui a été mise en tension et sujette à des contraintes résiduelles de tension, C : Fibre neutre, D : Zone en compression sujette à des contraintes résiduelles de compression, E : Zone intrados en compression sujette à des contraintes résiduelles de tension [167]..... 30
Figure 20. Comparaison des différentes techniques de polissage et les états de surfaces résultants d'un alliage 316L produit par procédé LBM [169]. 32
Figure 21. Distributions de la taille de grains et micrographies d'un alliage 718 produit par procédé LBM sur le plan perpendiculaire (⊥) et le plan parallèle (∥) à la direction de fabrication, comparées aux alliages forgé et coulé, les troix alliages ont subi le même traitement thermique [25]..... 33
Figure 22. Suivi des variations de masses surfaciques d'alliages 718 produits par EBM (brut de fabrication, CIC, CIC + Traitement thermique) et forgé, exposés 1000 h à 650 °C, 700 °C et 750 °C sous air humide (10% H_2O) [2]. 34
Figure 23. Représentation des différentes formes d'oxydation intergranulaire rencontrées dans (a) des alliages Ni-Al [194] et (b) Ni-Cr [193] en fonction des températures d'essais et des concentrations en (c) Al et (d) Cr (figure adaptée de la littérature)..... 36
Figure 24. Mécanismes d'écaillage causés par les contraintes de compression dans la couche d'oxyde : « *Route I* » mécanisme de « *wedging* », correspond à la fissuration de la couche d'oxyde par cisaillement et « *Route II* » mécanisme de « *buckling* », correspond au flambage de la couche d'oxyde par la décohésion de l'interface métal/oxyde [200]..... 41
Figure 25. Carte de performance p-k_p de superalliages à base de nickel alumino-formeurs, ayant subi des essais d'oxydation cyclique sous air entre 1066 et 1200 °C [223]..... 43
Figure 26. Surface numérique divisée en cellules hexagonales, les niveaux de gris représentent des épaisseurs d'oxyde différentes (blanc : cellule écaillée, noire : cellule jamais écaillée) [225]. 44
Figure 27. Profil des cinétiques de corrosion chaude type I, type II et d'oxydation en fonction de la température [239]. 46
Figure 28. (a) Représentation du mécanisme de reprécipitation d'oxyde MO poreux par l'effet du « *gradient inverse de solubilité* » dans le dépôt fondu [244]. (b) Solubilité de quelques oxydes dans le dépôt fondu Na_2SO_4 en fonction de la basicité de ce dernier à 927 °C pour une $P(O_2)$ = 1 atm [245]. 48
Figure 29. Plateaux de fabrication d'échantillons 718 LBM, fabriqués avec une machine EOS M290 : (a) 1er plateau (718, LBM, R21), (b) 2ème plateau (718, LBM, R2) et 3ème plateau (718, LBM, R27); Plateau de fabrication échantillons 718 EBM fabriqués avec une machine ARCAM A2X : (c) 4ème plateau (718, EBM, R0). 56
Figure 30. Grand Banc d'Oxydation Cyclique du CIRIMAT..... 61
Figure 31. Banc brûleur 3 zones de Safran Helicopter Engines à Bordes. 62
Figure 32. Module de flexion-fluage haute température, conçu par T. Sanviemvongsak et réalisé avec V. Michel et R. Mainguy au CIRIMAT. 63
Figure 33. Schémas présentant le fonctionnement des outils d'analyses instrumentales des gaz (IGA), (a) Analyse O et N sur EMGA 620W LECO et (b) Analyse C et S sur EMIA 820V HORIBA, schémas réalisés par Boris Albouy, EAG Laboratories Toulouse. 67
Figure 34. Campagne d'essai d'oxydation isotherme sous air à 850 °C. 71
Figure 35. Topographies des surfaces brutes sur le plan (XZ) des échantillons 718 (a) LBM et (b) EBM obtenues par microscopie à variation de focus, et (c) topographie d'une surface polie au papier

SiC au grade P600 obtenue par microscopie interférométrique. (d) Photographie des échantillons LBM et EBM, bruts de fabrication. 73
Figure 36. Micrographies optiques des microstructures initiales des alliages IN 718 attaquées à l'acide Kalling n°2 et observées suivant les trois plans de construction : (a) LBM brut de fabrication, (b) EBM brut de fabrication, (c) Forgé-traité (AMS 5662). 75
Figure 37. Analyses DRX des alliages 718 issus de la FA dans leur état brut de fabrication et sans polissage, comparés à l'alliage 718 forgé et traité (AMS 5662). 76
Figure 38. Cinétiques d'oxydation isotherme sous air statique de laboratoire à 850 °C d'alliages 718 produit par procédé LBM, EBM et forgé. 80
Figure 39. Corrélations des cinétiques d'oxydation alliages 718 produits par LBM, EBM et forgé, oxydés à 850 °C, par une loi parabolique suivants trois méthodes : (a) Corrélation linéaire $(\Delta m/s)^2 = f(t)$ [215], (b) Corrélation linéaire $(\Delta m/s) = f(t^{1/2})$ [216], (c) Corrélation parabolique complète $t = f(\Delta m/s)$ [217]. 82
Figure 40. Diagramme d'Arrhenius de l'alliage 718. Comparaison des $k_{p,app}$ avec ceux issus de la littérature : Brumm & Grabke [258], Calvarin *et al.* [259], Pieraggi & Monceau [185], Greene & Finfrock [132], Peraldi *et al.* [260] Jia & Gu [1], Sanviemvongsak *et al.* [158], Calandri *et al.* [183], Juillet *et al.* [159], Sadeghimeresht *et al.* [157], Kang et al. [186], Monceau & Sanviemvongsak [257], Sadeghi et al. [184]. 84
Figure 41. Micrographies MEB de la surface brute sur le plan (XZ) des échantillons 718 LBM (a), (c) et 718 EBM (b), (d) oxydés 1000 h sous air à 850 °C. 85
Figure 42. Analyses DRX réalisées avec un angle d'incidence de 10°, des échantillons 718 LBM, EBM et forgé. Analyses réalisées sur les surfaces principales (XZ), toutes polies (P600) puis oxydées à 850 °C sous air durant 3000 h. 86
Figure 43. Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des échantillons LBM, EBM et forgé oxydés à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 1000h, coupés et observés suivant le plan (XY). 87
Figure 44. Analyse EBSD des phases en présence dans les alliages tous polis (P600) et oxydés à 850 °C sous air statique du laboratoire durant 3000 h. 88
Figure 45. Cartographie EDS d'un alliage 718 EBM poli (P600), oxydé à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 1000 h. Plan de coupe (XY). 89
Figure 46. Cartographie EDS d'un alliage 718 EBM avec surface brute, oxydé à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 1000 h. Plan de coupe (XY). 89
Figure 47. Analyses microsonde de Casting (EPMA-WDS) de la section transversale (XY) d'un échantillon de LBM oxydé 3000 h sous air statique du laboratoire, des résultats similaires ont été trouvés dans les échantillons EBM et forgés. 90
Figure 48. Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés), définition de la zone d'analyse EDS d'un échantillon LBM oxydé sous air à 850 °C durant 3000 h. 91
Figure 49. Fraction volumique des phases stables présentes dans l'alliage 718 à 850 °C en fonction de la p_{O2}. Calcul Thermocalc (TCNi9) (a) avec la composition nominale de l'alliage 718 LBM, (b) avec la composition de la zone appauvrie en Cr sous la couche d'oxyde mesurée dans l'alliage 718 LBM oxydé à 850 °C sous air durant 3000 h. 92
Figure 50. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des alliages 718 LBM, EBM et forgé tous polis (P600) et oxydés à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 48 h, 1000 h et 3000 h. 94
Figure 51. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des alliages 718 LBM, EBM et forgé, avec surfaces brutes ou surfaces polies, oxydés à 850 °C sous air statique de laboratoire durant 48 h, 1000 h et 3000 h. 94
Figure 52. Micrographies MEB-SE de la section transversale des échantillons oxydés (a) LBM et (b) EBM, tous les deux polis au papier SiC P600, oxydés à 850 °C durant 3000 h sous air statique du laboratoire. 95

Figure 53. Profil de rugosité (R) et d'ondulation (W) des surfaces brutes (a) LBM et (b) EBM sur le plan (XZ), avec un profil pris suivant la direction parallèle au sens de fabrication. 99
Figure 54. Profils de rugosité et d'ondulation, description des paramètres utilisés d'après la normes ISO 4287. 100
Figure 55. Schéma montrant la surface d'un échantillon EBM qui n'est pas mesurée lors de l'analyse au microscope à variation de focus. 102
Figure 56. Cinétiques d'oxydation isotherme sous air statique de laboratoire à 850 °C d'alliages 718 produit par procédé LBM, EBM et forgé, avec prise en compte de la rugosité de la surface. 103
Figure 57. Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des vues en coupe des échantillons 718 LBM, EBM et forgé tous polis au papier SiC jusqu'au grade P600, oxydés à 850°C pendant 48 h, 1000 h et 3000 h sous air statique du laboratoire. 106
Figure 58. Cinétiques d'oxydation intergranulaire des alliages 718 (LBM, EBM, forgé), lors d'essais isothermes à 850°C, durant 48 h, 1000 h et 3000 h., Les graphiques (a) et (b) correspondent à la profondeur moyenne des oxydes intergranulaires. Les graphiques (c) et (d) correspondent aux profondeurs maximales d'oxydation intergranulaire. 106
Figure 59. Diagramme d'Arrhenius : comparaison des k_{pGBO} des échantillons LBM, EBM et forgé avec celles calculées depuis les images publiées de la littérature [1, 3, 83, 146, 158, 159, 167, 183, 186, 191, 196, 261, 268-273] 109
Figure 60. Micrographies EBSD et figures de pôle prises sur les coupes des échantillons 718 polis (P600) et oxydés sous air statique du laboratoire à 850 °C durant 3000 h, vues en coupe sur le plan (XY), avec une zone d'analyse d'une dimension de 1500 × 130 µm² sous la couche d'oxyde. 110
Figure 61. Distribution des tailles de grains sur les plans (XY) perpendiculaires à la direction de fabrication des échantillons LBM et EBM tous les deux polis jusqu'au grade P600 comparés à l'échantillon forgé. 112
Figure 62. Graphique de corrélation présentant l'épaisseur des oxydes formés aux joints de grains en fonction de la taille des grains présents de chaque côté de ces derniers. Analyses effectuées sur les échantillons LBM, EBM et forgé, tous polis et oxydés à 850 °C sous air durant 3000 h. 113
Figure 63. Profils d'éléments chimiques par analyses microsonde (EPMA-WDS) sur une section transversale dans le plan (XY) de l'échantillon 718 LBM oxydé sous air à 850 °C durant 3000 h. Les graphes (a) et (b) présentent les profils des éléments Al, Ti, Nb, Cr et O suivant respectivement les profils 1 et 2. Les graphes (c) et (d) isolent les profils des éléments Al et Ti. 114
Figure 64. (a) Graphique de corrélation présentant l'aire des oxydes intergranulaires en fonction de la désorientation des grains présents de chaque côté de ce dernier et (b) Proportion de joints spéciaux dans les différents alliages. Analyses effectuées sur les échantillons 718 LBM, EBM et forgé, tous polis et oxydés à 850 °C sous air durant 3000 h. 115
Figure 65. Analyses EBSD des déformations prises à la même échelle au sein des grains des alliages 718 (a) LBM, (b) EBM et (c) forgé, tous polis (P600) et oxydés sous air statique du laboratoire à 850 °C durant 3000 h. 116
Figure 66. Micrographies MEB-BSE des vues en coupes sur le plan (XY) de l'échantillon 718 LBM poli (P600) soumis à de la flexion 3-points à 750 °C sous air statique de laboratoire durant 1000 h. (a) Partie en compression au centre de l'éprouvette ; (b) Partie en tension au centre de l'éprouvette ; (c) Partie libre intrados ; (b) Partie libre extrados. 118
Figure 67. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM polis (P600) soumis en flexion à 750 °C sous air de laboratoire durant 1000 h. 119
Figure 68. Schéma illustrant le mécanisme d'oxydation intergranulaire de l'alliage 718 oxydé à 850 °C pour différentes durées d'oxydation (48 h, 1000 h, 3000 h). 124
Figure 69. Campagne d'essai d'oxydation cyclique sous air à 850 °C et 900 °C de l'alliage 718 (11 systèmes × 2 températures). 129

Figure 70. Micrographies optiques des microstructures initiales des échantillons 718 (a) LBM et (b) EBM après avoir subi un traitement thermique d'homogénéisation et de vieillissement (Ho+2R), attaqués au Kalling n°2..... 130
Figure 71. Distribution des tailles de grains des échantillons EBM et LBM traités, non polis, mesures effectuées sur l'extrême surface des échantillons et sur les plans (XY) et (XZ)..... 131
Figure 72. Analyses EBSD des orientations cristallines et des tailles de grains des échantillons EBM traités (a), (b), (c) et LBM traités (d), (b), (c)..... 132
Figure 73. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 850 °C des alliages 718 produits par procédé LBM, EBM et forgé. Les cinétiques (a) de tous les échantillons, (b) des échantillons EBM, cycles de 1 h à 850 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante..... 134
Figure 74. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 850 °C (a) des échantillons LBM (R2) traités vs non-traités, (b) des échantillons LBM (R2) vs (R27), cycles de 1 h à 850 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante..... 135
Figure 75. Exemple d'ajustement de cinétique d'oxydation par le modèle cinétique « p-k_p » dans sa version Monte Carlo [292] [224], de la courbe de variation de masse de l'échantillon 718 LBM (non-traité thermiquement) avec surface brute ayant subi des cycles d'1 h à 850 °C et 15 min de refroidissement, trois couples successifs de valeurs p-k_p sont utilisés. 136
Figure 76. Carte de performance « p-k_p » des alliages 718 LBM, EBM et forgé soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire (GBOC), tous les échantillons ont subi 3000 cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante..... 138
Figure 77. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire (GBOC) à 900 °C des alliages 718 produits par procédé LBM, EBM et forgeage (cycles de 1 h à 900 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante). 140
Figure 78. Carte de performance « p-k_p » des alliages 718 LBM, EBM et forgé oxydés à 900 °C sous air (1 h à 900 °C et 15 min de refroidissement). 141
Figure 79. Micrographies MEB rétrodiffusés et analyses EDS (15 keV, 2 nA) de la couche d'oxyde externe de l'échantillon 718 LBM non-traité poli (P600) soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C sous air de laboratoire durant 1183 cycles. 143
Figure 80. Micrographies MEB-rétrodiffusées des vues en coupe (XY) de l'échantillon 718 LBM non-traité poli (P600) soumis à 1183 cycles de 1h à 900 °C sous air , (a) partie supposée non écaillée, (b) partie supposée écaillée. 144
Figure 81. Micrographies MEB-rétrodiffusées des échantillons (a) LBM non-traité, (b) LBM traité, (c) EBM traité et (d) forgé soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire durant 1000 cycles, coupés et observés suivant le plan (XY). 145
Figure 82. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM, EBM et forgé, tous polis (P600) soumis à l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire, effectuée au bout de 500, 1000 et 3000 cycles (1 h à haute température et 15 min de refroidissement)..... 147
Figure 83. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM traité et non-traité, tous polis (P600) soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C sous air du laboratoire (1 h à haute température et 15 min de refroidissement). 148
Figure 84. Cinétiques d'oxydation intergranulaire en essai isotherme des alliages 718 LBM, EBM, forgé tous polis (P600) soumis à des essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 850 °C et 900 °C, représentées en fonction (a) du nombre de cycles (1 h à chaud – 15 min de refroidissement) et (b) en fonction de la racine carrée du temps..... 149
Figure 85. Comparaison des cinétiques d'oxydation (a) isotherme et (b) cyclique sous air du laboratoire à 850 °C (cycle 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante) sur les alliages 718 LBM, EBM et forgé. 151
Figure 86. Quantification de l'oxydation externe et intergranulaire des échantillons 718 LBM, EBM et forgé tous polis (P600) soumis à de l'oxydation isotherme et cyclique à 850 °C sous air du laboratoire,

mesurée au bout de 1000 h et 1000 cycles, 3000 h et 3000 cycles (1 h à haute température et 15 min de refroidissement). 153
Figure 87. Comparaison des cinétiques d'oxydation intergranulaire quantifiées sur les échantillon LBM, EBM et forgé soumis à de l'oxydation isotherme et cyclique à 850 °C sous air du laboratoire. 153
Figure 88. Micrographies MEB des surfaces extérieures oxydées de l'échantillon LBM traité poli (P600) sur le plan (XZ) après (a) 500 cycles et (c) 1438 cycles, et de l'échantillon LBM traité avec surface brute après (b) 500 cycles et (d) 1183 cycles, tous les deux soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C. 156
Figure 89. Analyses GDMS des éléments mineurs présents dans les différents alliages 718. 157
Figure 90. Taux de recouvrement du soufre sur la première couche atomique de la surface de nickel en fonction de la concentration en S libre dans le volume. 160
Figure 91. Représentation schématique des mécanismes d'écaillage rencontrés sur l'alliage 718 produit par fabrication additive soumis à de l'oxydation cyclique à 900 °C. 164
Figure 92. Campagne d'essai d'oxydation cyclique et corrosion chaude cyclique à 900 °C et 1100 °C 168
Figure 93. Micrographies optiques des microstructures des échantillons 738 LBM et coulé, C1023 coulé et HX LBM, tous attaqués à l'acide Kalling n°2. 170
Figure 94. Micrographies optiques à plus grand grossissement des microstructures des échantillons 738 LBM et coulé, C1023 coulé et HX LBM, tous attaqués à l'acide Kalling n°2. 170
Figure 95. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, comparées à celles des alliages 718, obtenues sur le GBOC avec des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante. 173
Figure 96. Carte de performance des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, comparées à celles des alliages 718, testés sur le GBOC à 900 °C avec des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante. 174
Figure 97. Analyses DRX des alliages 738, C1023 et Hastelloy X soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C sur le GBOC. 176
Figure 98. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des vues en coupe des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C sur le GBOC. 176
Figure 99. Micrographies MEB (électrons secondaires) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX, et les analyses EDS qualitatives respectives. Analyses effectuées après 1000 cycles à 900 °C sous air, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante. 177
Figure 100. Evaluation de l'épaisseur affectée d'un échantillon soumis à de la corrosion à haute température. 178
Figure 101. Cartographie EDS-MEB de l'alliage 738 soumis aux essais d'oxydation cyclique à 900 °C sur le GBOC, vue en coupe avec fissure a priori non débouchante. 179
Figure 102. Cinétiques d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 1100 °C des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, obtenues sur le GBOC, cycles de 1 h à 1100 °C et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante. 182
Figure 103. Carte de performance des alliages 738, C1023 et Hastelloy X, testés sur le GBOC à 1100 °C avec des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement jusqu'à température ambiante. 182
Figure 104. Analyses DRX des alliages IN738, C1023 et Hastelloy X soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 1100 °C. Cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement forcé jusqu'à température ambiante. 183
Figure 105. Micrographies MEB (électrons secondaires) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX, et les analyses EDS qualitatives respectives. Cycles de 1 h à 1100 °C sous air et 15 min de refroidissement forcé jusqu'à température ambiante. 184

Figure 106. Micrographies MEB (électrons rétrodiffusés) des vues en coupe des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le GBOC, les natures des oxydes ont été identifiées en combinant les analyses DRX et EDS. 186
Figure 107. Micrographies MEB (a) électrons secondaires (SE) et (b) rétrodiffusés (BSE) d'une vue en coupe de l'Hastelloy X après 593 cycles à 1100 °C sur le GBOC. 186
Figure 108. Cinétiques de corrosion chaude cyclique à 900 °C, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel, obtenues à partir des essais réalisés sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines (Bordes). 189
Figure 109. Nombres de cycles avant l'apparition de la première pustule de corrosion visible sur les échantillons corrodés à 900 °C sur le banc brûleur. 189
Figure 110. Analyses DRX des alliages IN738, C1023 et Hastelloy X après corrosion chaude cyclique à 900 °C dans le banc brûleur. Cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel. 190
Figure 111. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX. Analyses effectuées après avoir subi des cycles à 900 °C sur le banc brûleur, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel. 191
Figure 112. Micrographies MEB (électrons secondaires) de la couche d'oxyde de l'alliage 738 sur une zone écaillée après 593 cycles à 900 °C sur le banc brûleur, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel. 191
Figure 113. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des vues en coupe des alliages soumis aux essais de corrosion chaude cyclique à 900 °C sur le banc brûleur, les natures des oxydes ont été identifiées en combinant les analyses DRX et EDS. 192
Figure 114. Cinétiques d'oxydation cyclique à 1100 °C, cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel, obtenues à partir des essais réalisés sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engines (Bordes). 194
Figure 115. Analyses DRX des alliages IN738, C1023 et Hastelloy X après oxydation cyclique à 1100 °C dans le banc brûleur. Cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement naturel..... 195
Figure 116. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des couches d'oxydes en vue extérieure des échantillons (a) 738, (c) C1023 et (e) HX. Analyses effectuées après avoir subi des cycles à 1100 °C sur le banc brûleur. 196
Figure 117. Micrographies MEB (rétrodiffusées) des vues en coupe des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur, les natures des oxydes ont été identifiées par combinaison des analyses DRX et EDS. 196
Figure 118. Comparaison des cinétiques d'oxydation cyclique sous air obtenues sur le GBOC (a) à 900 °C et (c) 1100 °C, et celles obtenues lors des essais (b) de corrosion cyclique à 900 °C et (d) d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur. Des cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement ont été réalisés sur les deux bancs..... 199
Figure 119. Comparaison des cinétiques de variation entre les essais d'oxydation cyclique à 1100 °C obtenues sur le GBOC, avec et sans flux d'air pulsé, et celle obtenue sur la banc brûleur, cycle de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement..... 203
Figure 120. Comparaison des cycles de température entre le GBOC (CIRIMAT) et le banc de corrosion (Safran Helicopter Engine), cycles de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement. 204
Figure 121. Comparaison des différents mécanismes d'oxydation/corrosion entre les essais réalisés sur le GBOC et ceux réalisés sur le banc brûleur à 900 °C et 1100 °C. 206
Figure 122. Diagrammes ternaires isothermes montrant les limites de composition pour les trois mécanismes d'oxydation des alliages NiCrAl dans 0,1 atm d'oxygène à 1000 °C et 1100 °C. Mécanisme de type (I) : une couche externe de NiO et de l'oxydation interne de chrome et/ou d'aluminium se forment. Mécanisme de type (II) : une couche externe de Cr_2O_3 et de l'oxydation

interne et/ou intergranulaire d'Al_2O_3 se forment. Mécanisme de type (III) : seule une couche externe d'Al_2O_3 se forment. Figure de la littérature adaptée [196]. 207

Liste des tableaux

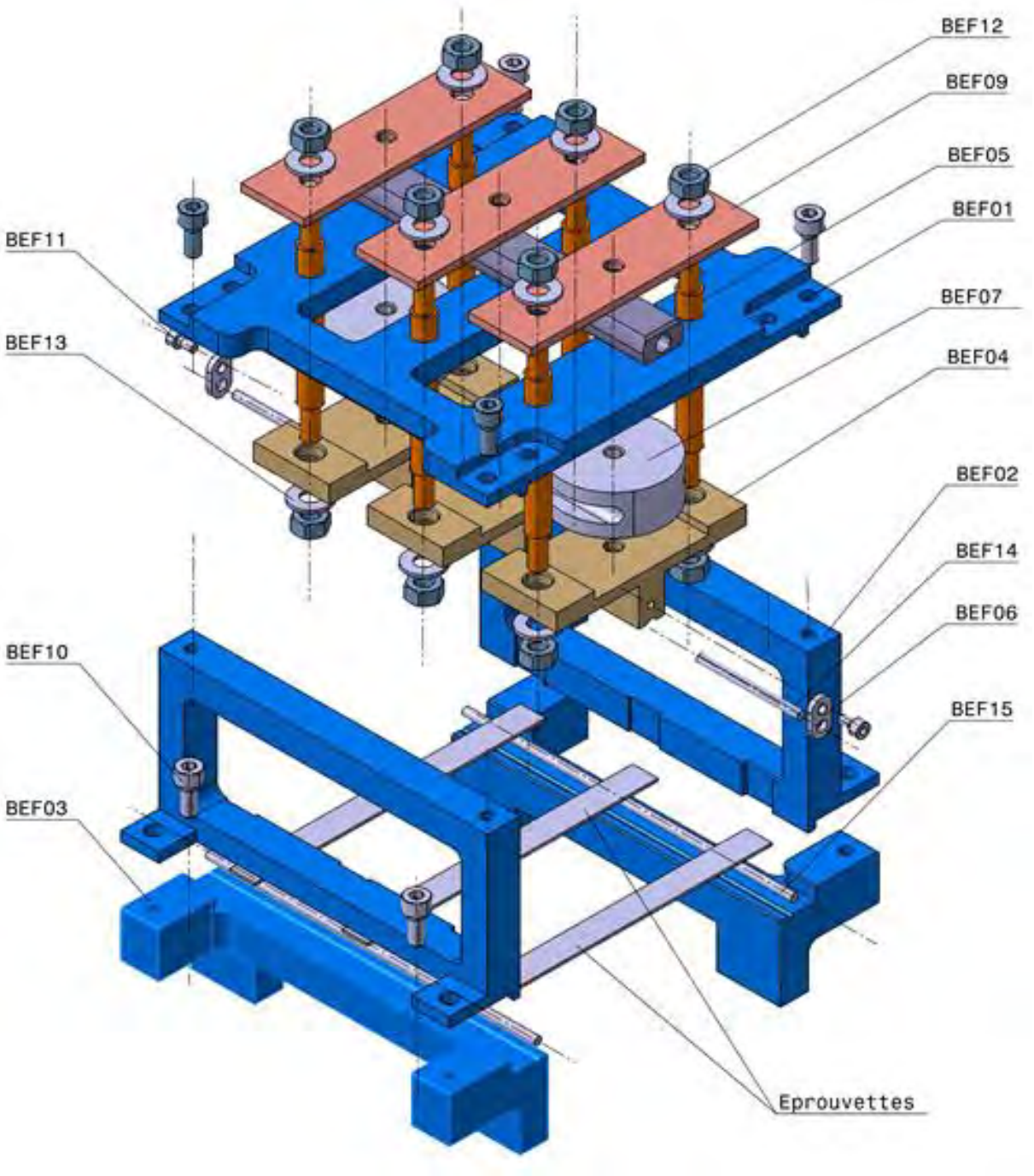
Tableau 1. Fabricants de machine de FA par fusion sur lit de poudre et fabricants français de pièces. 9
Tableau 2. Rôle des éléments d'alliage dans les superalliages à base de nickel. 13
Tableau 3. Principales phases présentes dans les superalliages à base de nickel d'après [27, 55]. 13
Tableau 4. Comparaison de l'effet du recyclage des poudres des alliages 718 et TA6V. 22
Tableau 5. Comparaison des différents effets des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage 718, testé à température ambiante, données extraites de la littérature. 32
Tableau 6. Comparaison des principaux coefficients de dilatation thermique des alliages et oxydes étudiés. 39
Tableau 7. Comparaison des valeurs du ratio de Pilling-Bedworth (PBR) pour des oxydes présents dans les alliages étudiés. 39
Tableau 8. Tableau récapitulatif des effets des caractéristiques propres à la FA sur la résistance à l'oxydation de superalliage à base de nickel, comparaison des résultats de la littérature [1, 2, 116, 157-159, 183, 184, 186][84, 186, 249]. 52
Tableau 9. Composition chimique nominale des superalliages étudiés, d'après les données des fournisseurs. 58
Tableau 10. Modes et résolutions verticales du microscope interférométrique à balayage confocal, Sensofar S Neox. 64
Tableau 11. Incertitudes relatives de mesure sur les analyses IGA, données d'après EAG Laboratories Toulouse. 68
Tableau 12. Liste des matériaux et procédés étudiés et des tests réalisés. 69
Tableau 13. Traitements thermiques des échantillons, les traitements (Ho+2R) ont été réalisés au CIRIMAT et les traitements de diffusion ont été réalisés à Midival. 69
Tableau 14. Analyses quantitatives par microsonde de Castaing (WDS, 7 kV, 20 nA) des principaux éléments constituants les alliages 718 étudiés (moyenne sur 3 mesures, fenêtre de 20 µm²). 72
Tableau 15. Paramètres de rugosité 3D des surfaces brutes des échantillons 718 de fabrication LBM et EBM et d'une surface polie au papier abrasif SiC au grade P600, Normes ISO 4287 (moyenne sur 3 mesures d'aire 1750 × 1320 µm²). 73
Tableau 16. Masses volumiques théoriques (ρ_{th}) des alliages 718 déterminées à partir de leurs compositions chimiques quantifiées par analyses microsonde et en faisant l'hypothèse que les alliages sont composé à 100 % de la phase γ (fcc), comparées aux masses volumiques déterminées expérimentalement par pesées hydrostatiques ($\rho_{exp,\ Archimède}$). 77
Tableau 17. Tableau bilan d'analyses qualitatives du taux de porosité déterminé sur les principaux plans de construction des échantillons LBM et EBM par analyses d'images (Objectif ×10). 79
Tableau 18. Comparaisons des constantes paraboliques d'oxydation (k_p). 82
Tableau 19. Analyse quantitative EDS de la composition chimique sous la couche d'oxyde d'un échantillon LBM oxydé sous air statique de laboratoire à 850 °C durant 3000 h. Les valeurs moyennes ont été obtenue par trois mesures d'une fenêtre de 125 × 6 µm². 91
Tableau 20. Exemples de valeurs de rugosité arithmétique (Ra) pour différents traitements de surface, d'après [173]. 96
Tableau 21. Ratio des aires des surface brutes (XZ) des échantillons LBM et EBM, déterminés par la méthode des k_p. 98
Tableau 22. Paramètres de rugosité et d'ondulation des surfaces brutes LBM et EBM, mesurés au microscope confocal et au microscope à variation de focus. 100
Tableau 23. Ratios des aires des surfaces brutes LBM et EBM, déterminés à partir des modèles numériques calculés avec les paramètres de rugosité et d'ondulation, et comparés au ratio de l'aire d'une sphère sur son plan projeté. 101

Tableau 24. Comparaison des constantes paraboliques d'oxydation k_p, k_p', k_{pGBO} et $k_{pGBOmax}$ des essais isothermes réalisés à 850 °C durant 48 h, 1000 h et 3000 h, tous les échantillons ont été polis au papier SiC (P600). 108
Tableau 25. Tailles moyennes de grains des alliages LBM, EBM et forgé, tous les trois polis P600 et oxydés 3000 h à 850 °C..... 112
Tableau 26. Paramètres de diffusion (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) dans le nickel pur ou dans des alliages de nickel, données extraites de la littérature. Les coefficients de diffusion et les profondeurs de diffusion ont été déterminés suivant les conditions des essais d'oxydation réalisés au cours de la thèse, c'est-à-dire 850 °C pour une durée de 3000 h..... 121
Tableau 27. Les cinétiques d'oxydation intergranulaire et profondeurs affectées calculées pour différents chemins de diffusion de O et Al, déterminées pour une oxydation de 3000 h à 850 °C en utilisant la théorie de Wagner sur l'oxydation interne et les valeurs de Thermocalc™ (TCNi9) $PO2850{,}718 = 7{,}4 \times 10 - 26\ atm$ et $NO850, TC, 718 = 6{,}2 \times 10 - 5\ at.ppm$..... 123
Tableau 28. Valeurs des couples p-k_p déterminées pour les cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 850 °C (1h-15min). 139
Tableau 29. Valeurs des couples p-k_p déterminées pour les cinétiques d'oxydation cyclique sous air (GBOC) à 900 °C des alliages 718 LBM, EBM et forgé (1 h à 900 °C et 15 min de refroidissement). 141
Tableau 30. Constantes paraboliques d'oxydation intergranulaire k_{pGBO} estimées sur les échantillons 718 tous polis (P600) soumis à de l'oxydation cyclique à 850 °C et 900 °C sous air du laboratoire. 149
Tableau 31. Comparaison des valeurs de k_p obtenues sur les alliages 718 LBM, EBM et forgé, lors des essais d'oxydation isotherme et cyclique réalisés à 850 °C sous air du laboratoire..... 151
Tableau 32. Compositions chimiques des différents alliages (EPMA et GDMS) utilisées comme données d'entrée pour les calculs Thermocalc™. 159
Tableau 33. Résultats des calculs des fractions volumiques de phases, des quantités de S dans γ-Ni réalisés avec Thermocalc™ (base TCNi9_S), calculs réalisés à 900 °C, et résultats des calculs ségrégation d'équilibre en surface..... 163
Tableau 34. Valeurs des couples p-k_p déterminées à partir des cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 900 °C obtenues sur le GBOC (1h-15min)..... 172
Tableau 35. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 900 °C sur le GBOC..... 179
Tableau 36. Valeurs des couples p-k_p déterminées depuis les cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 1100 °C obtenues sur le GBOC (1h-15min)..... 181
Tableau 37. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique sous air du laboratoire à 1100 °C sur le GBOC..... 187
Tableau 38. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais de corrosion cyclique à 900 °C sur le banc brûleur (cycle de 1 h à haute température et 15 min de refroidissement). 193
Tableau 39. Évaluation des épaisseurs affectées et des vitesses d'oxydation des alliages soumis aux essais d'oxydation cyclique à 1100 °C sur le banc brûleur (cycle de 1h à haute température et 15 min de refroidissement naturel). 197
Tableau 40. Comparaison des vitesses d'oxydation vis-à-vis des épaisseurs affectées 200
Tableau 41. Calculs des profondeurs théoriques affectées par l'oxydation interne des échantillons testés sur le GBOC, application du modèle de Wagner en supposant une diffusion des éléments essentiellement dans le volume (Conditions 1) et une diffusion de l'aluminium dans le volume et l'oxygène aux interface (Conditions 2). 202
Tableau 42. Calculs des contraintes dans la couche d'oxyde et dans le métal..... 204
Tableau 43. Classement des alliages suivant des critères chimiques empiriques. 210
Tableau 44. Synthèse des essais d'oxydation cyclique réalisés sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C. . 211

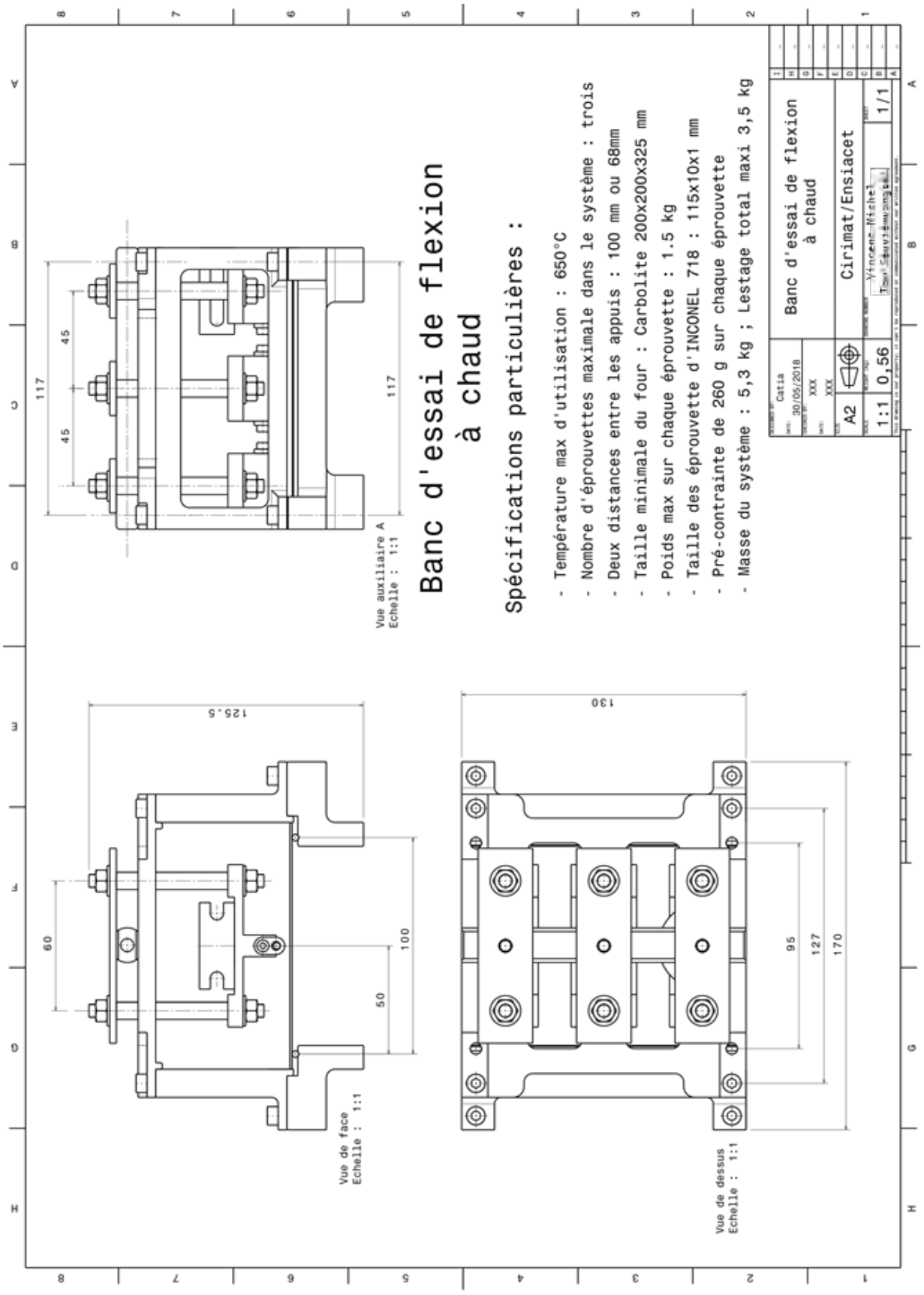
Tableau 45. Synthèse des essais de corrosion cyclique et d'oxydation cyclique réalisés sur le GBOC à 900 °C et 1100 °C..... 212

Annexes

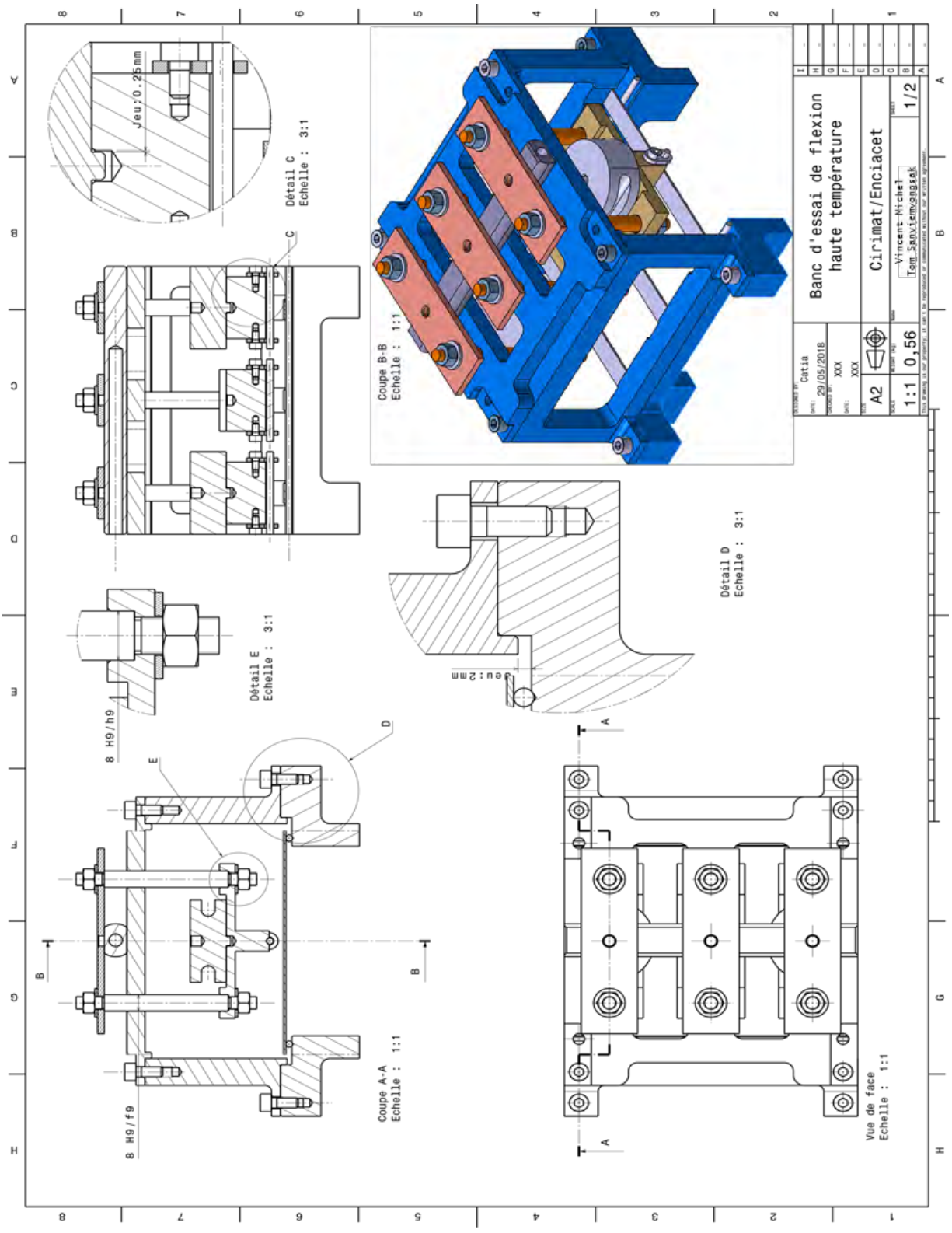
Annexe 1. Plans du module de flexion



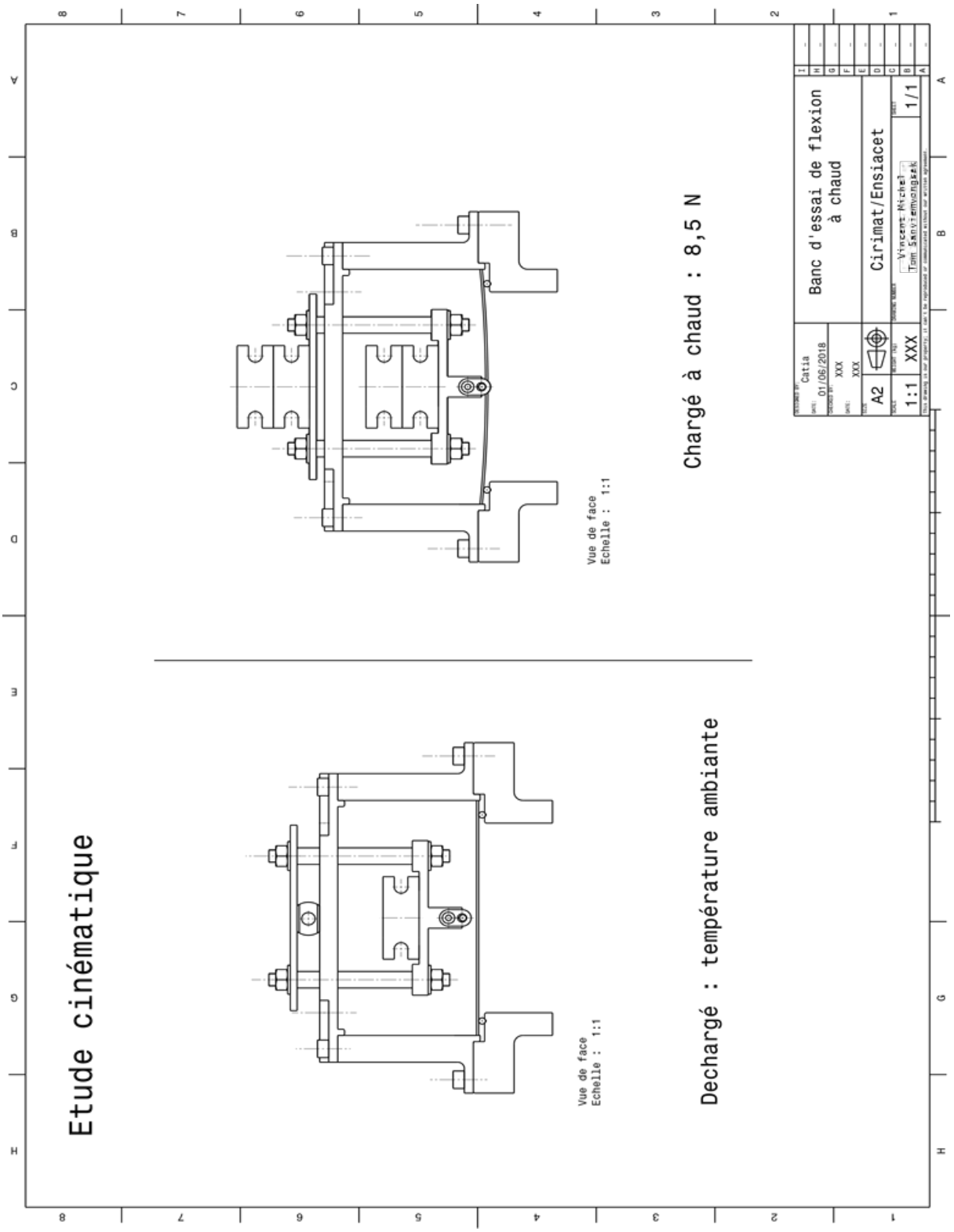
Vue écorchée du module de flexion (dimensions précisées sur les plans suivants).



Plan client du module de flexion.



Plan d'ensemble du module de flexion.



Étude cinématique du module de flexion.

Annexe 2. Calcul de dimensionnement des éprouvettes en flexion à 750 °C

L'objectif principal des essais de flexion à haute température est de déterminer si les contraintes mécaniques (traction et compression) ont une influence sur le développement des oxydes aux joints de grains en termes de cinétiques de développement et de morphologie des oxydes au sein de ces derniers. Par conséquent, les éprouvettes ont été dimensionnées de façon à ce qu'elles se déforment en restant dans le domaine élastique à 750 °C. Cependant le fluage n'a pas été pris en compte dans le dimensionnement, ainsi l'éprouvette peut se déformer plus que prévu par le calcul.

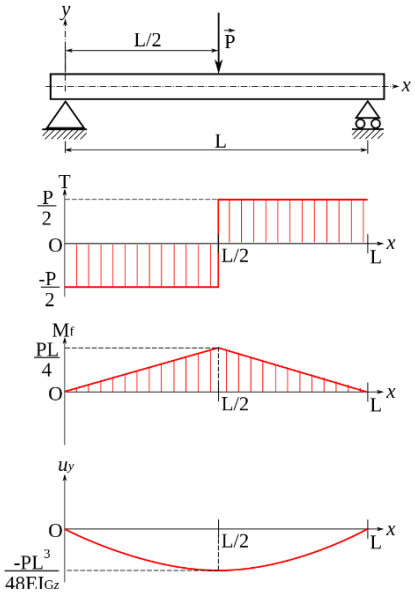
Hypothèses :

- La charge appliquée passe par un axe de symétrie de la section droite de la poutre ;
- La charge est appliquée dans la direction normale à la ligne moyenne ;
- La ligne moyenne est supposée plane.

Données :

- Température d'essai : 750 °C
- Matériau : Alliage 718 ; $E_{718,\,750\,°C}$ = 154 000 MPa ; $Re_{718,\,750\,°C}$ = 850 MPa
- Charge appliquée : 700 g
- Longueur entre appuis (fixe) : 67 mm
- Éprouvette à section rectangulaire

La largeur et l'épaisseur de l'éprouvette doivent être dimensionnées à travers ces calculs.



Effort tranchant (N)	$T = \frac{P}{2}$
Moment de flexion (N.mm)	$M_{fz} = \frac{\mathrm{PL}}{48EI_{GZ}}$
Flèche (mm)	$y = \frac{-PL^3}{48EI_{GZ}}$
Contrainte max	$\sigma_{max} = \frac{M_{fz,max}}{\frac{I_{GZ}}{v}}$

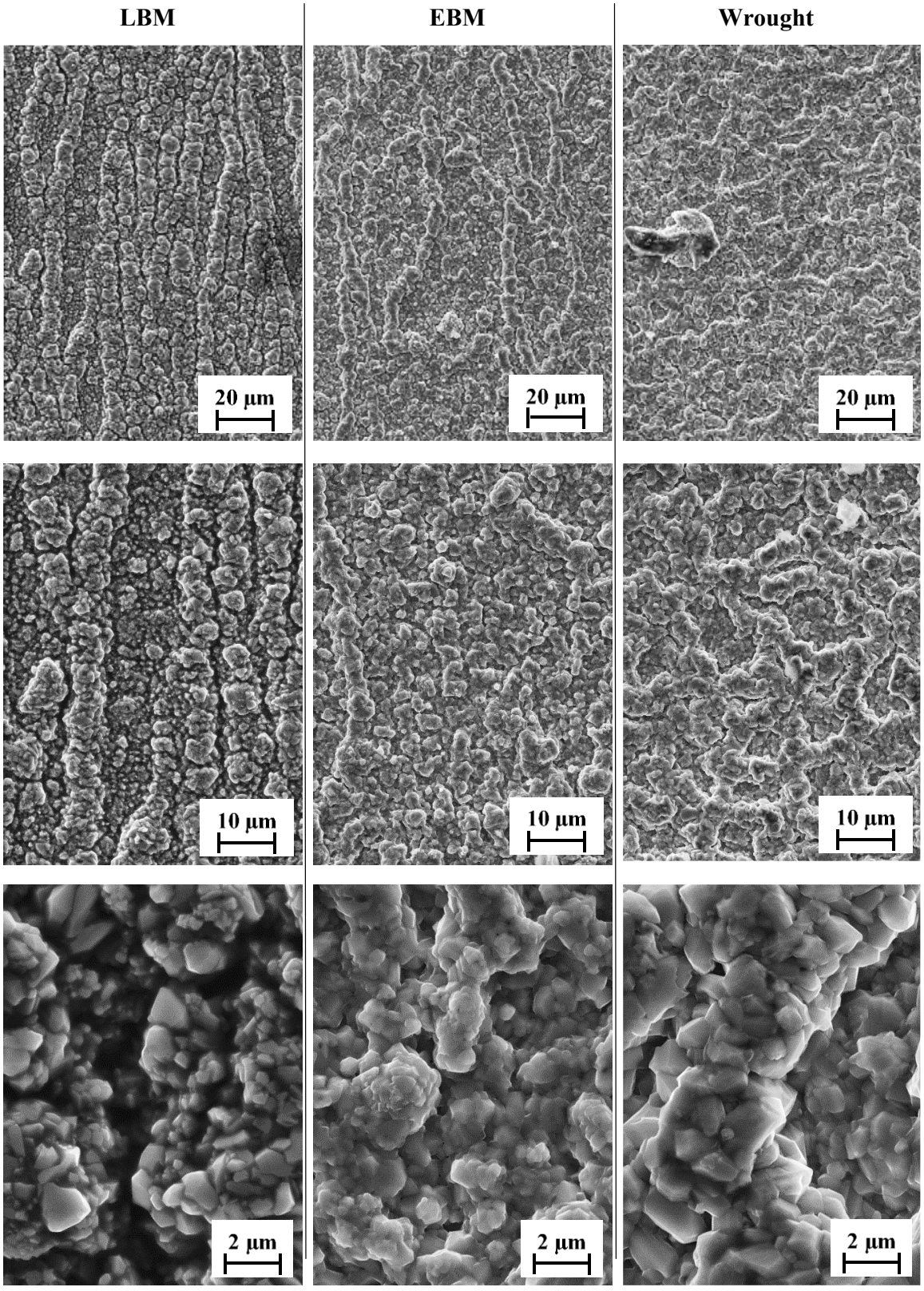
P, l'effort appliqué (N),
L, la longueur entre appuis (mm),
E, le module de Young de l'alliage 718 à 750°C,
I_{GZ}, le moment quadratique de l'éprouvette à section rectangulaire
v, la demi-épaisseur de l'éprouvette

Modèle de flexion simple 3 points, Image libre sur Wikipédia par C.Chan

Résultats :

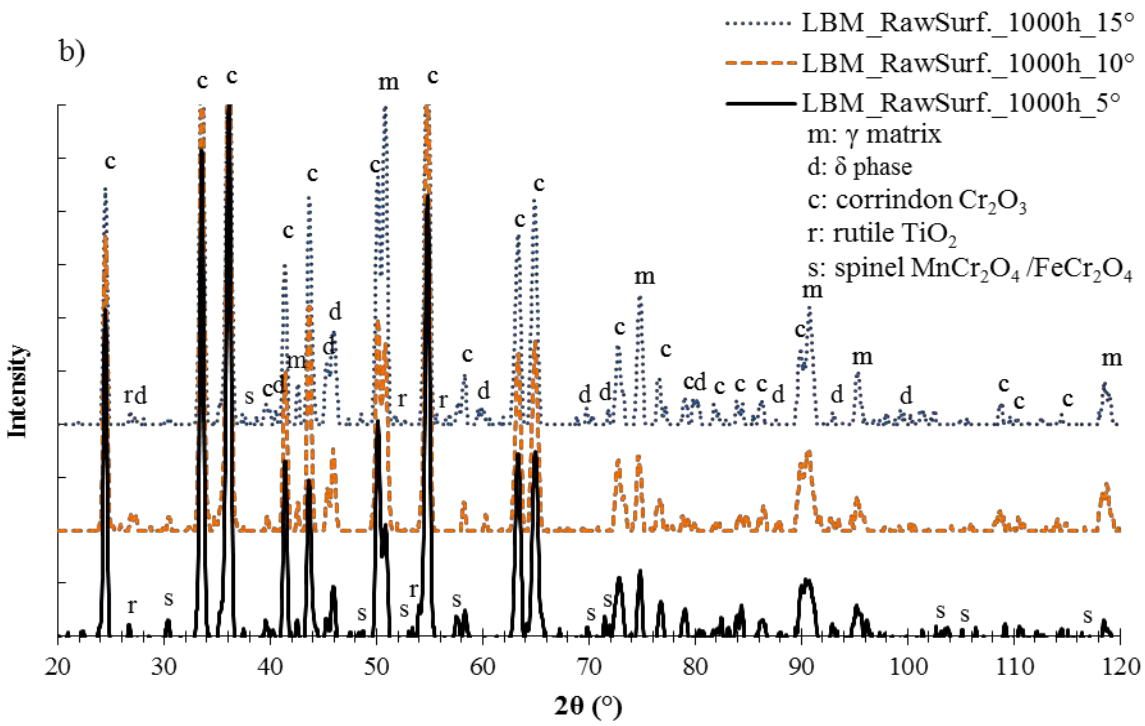
Pour une éprouvette de dimensions 67×10×0.8 mm^3 (L×b×h) soumis à une charge de 700g à 750 °C, la contrainte maximale déterminée atteint 107 MPa (<$Re_{718,750°C}$) et la flèche déterminée (sans considérer le fluage) atteint -0.65 mm.

Annexe 3. Comparaison des morphologies d'oxyde externe des alliages 718 oxydés à 850 °C



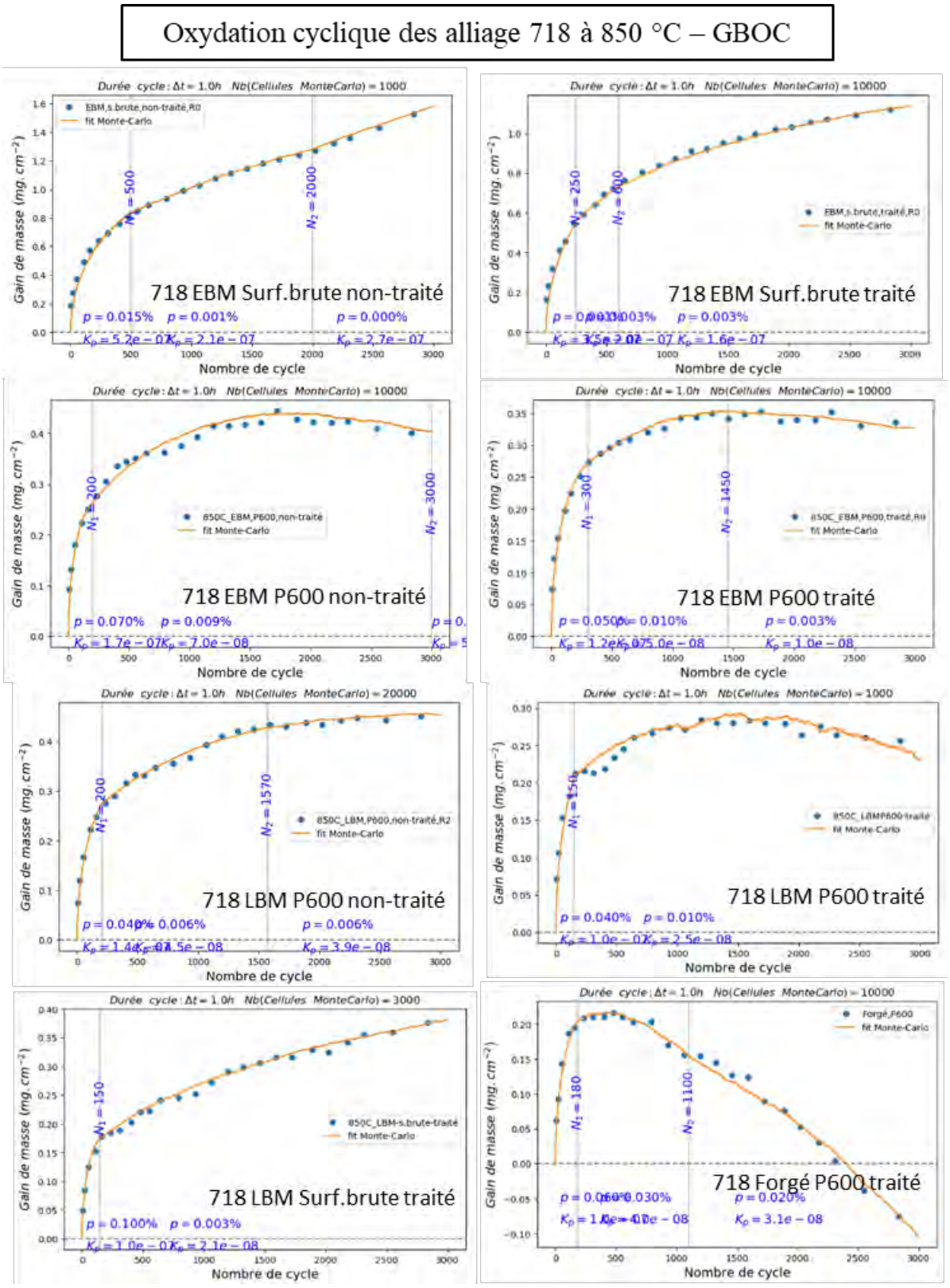
Micrographies MEB (électrons secondaires) des couches d'oxydes externes des échantillons 718 LBM, EBM et forgé, tous initialement polis jusqu'au grade P600, oxydés sous air à 850 °C durant 1000 h.

Annexe 4. Analyses DRX

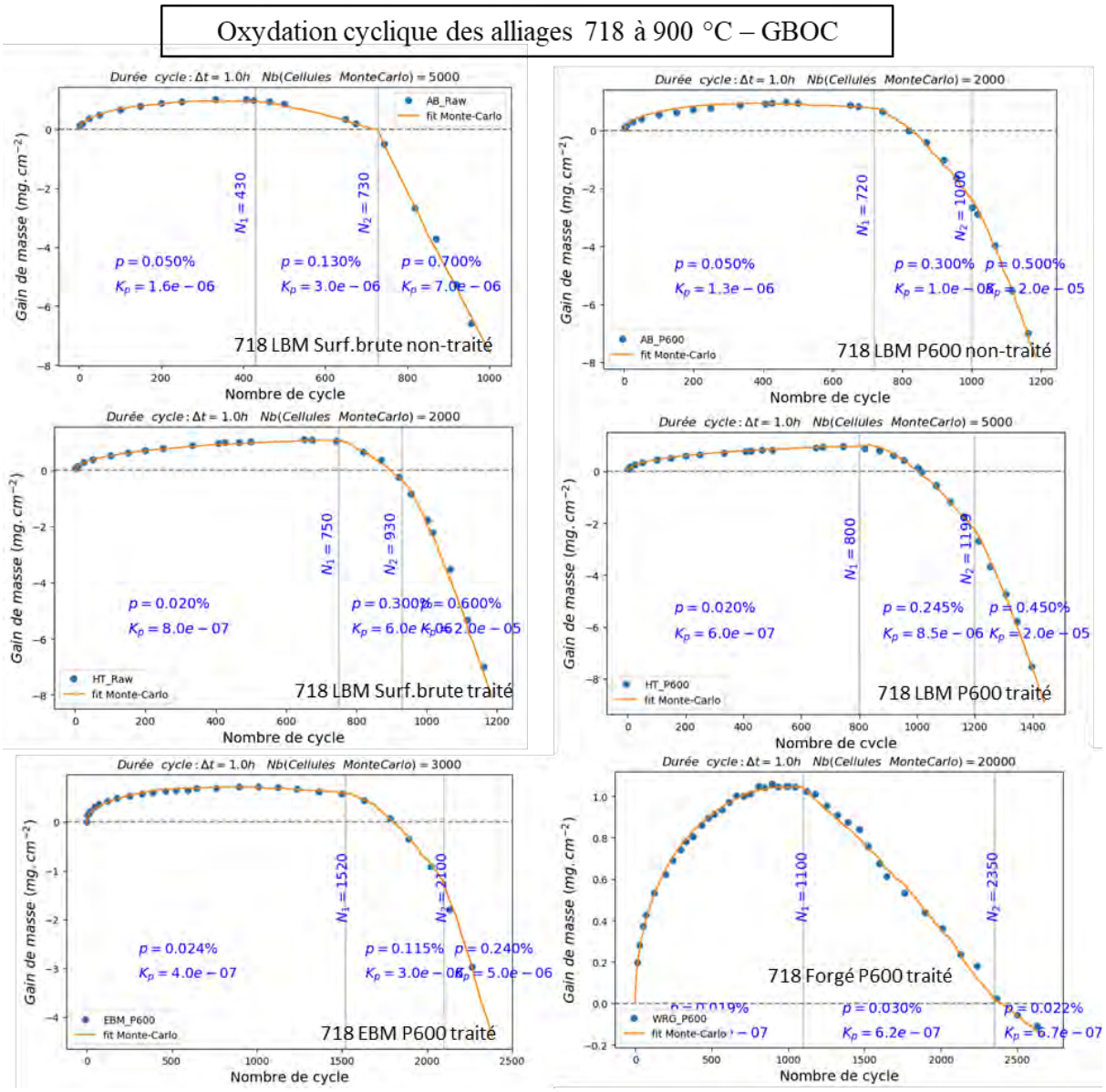


Analyses DRX réalisées avec un angle d'incidence de 10°, des échantillons 718 LBM constitués de surface brute, analyses réalisées sur les surfaces principales (XZ) oxydées à 850 °C sous air durant 3000 h. (Résultat identiques pour l'échantillon EBM).

Annexe 5. Ajustement des cinétiques d'oxydation cyclique par le modèle cinétique « p-k_p » dans sa version Monte Carlo



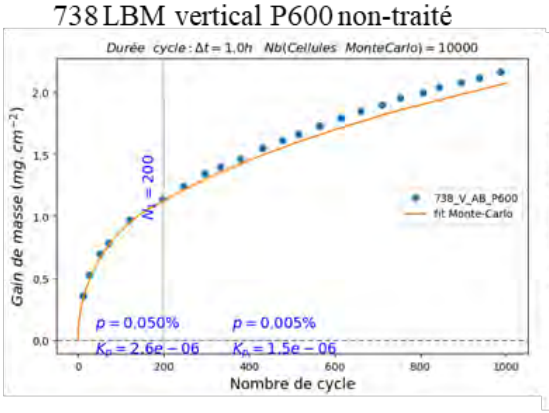
Ajustement des cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 850 °C (GBOC) de l'alliage 718 par le modèle cinétique « p-k_p », toutes les valeurs de k_p sont données en $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$.



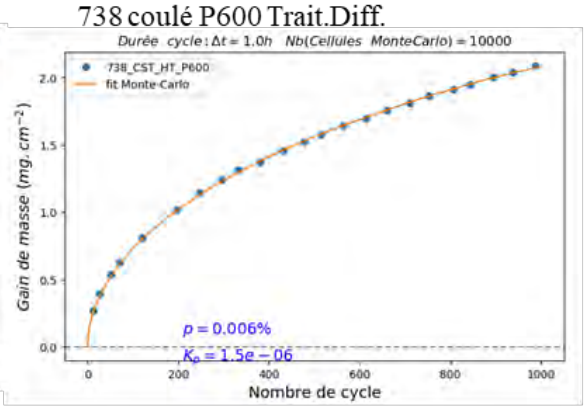
Ajustement des cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 900 °C (GBOC) de l'alliage 718 par le modèle cinétique « p-k_p », toutes les valeurs de k_p sont données en $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

Oxydation cyclique des alliages 738, C1023 et Hastelloy X à 900 °C – GBOC

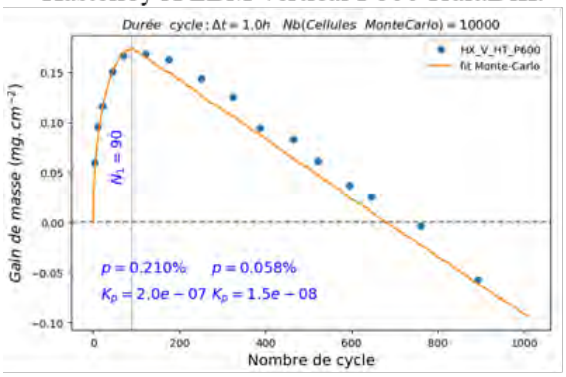
738 LBM vertical P600 non-traité



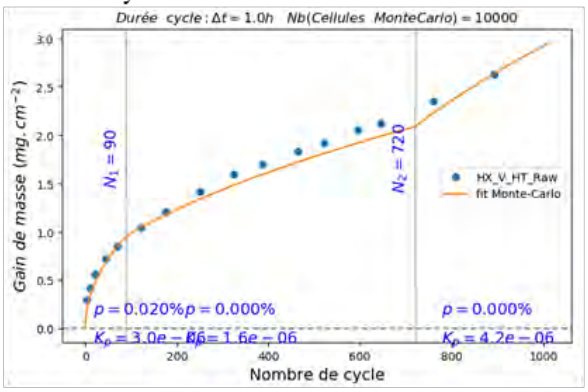
738 coulé P600 Trait.Diff.



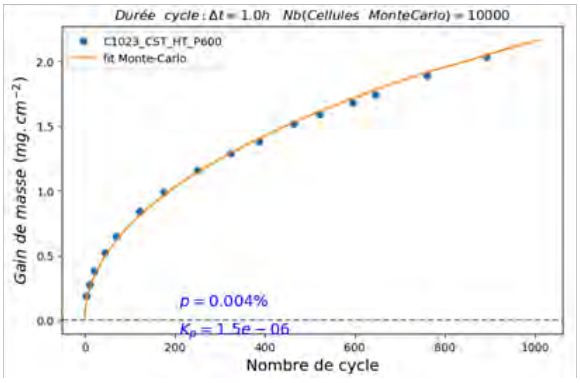
Hastelloy X LBM vertical P600 Trait.Diff.



Hastelloy X LBM vertical Surf. Brute Trait.Diff.



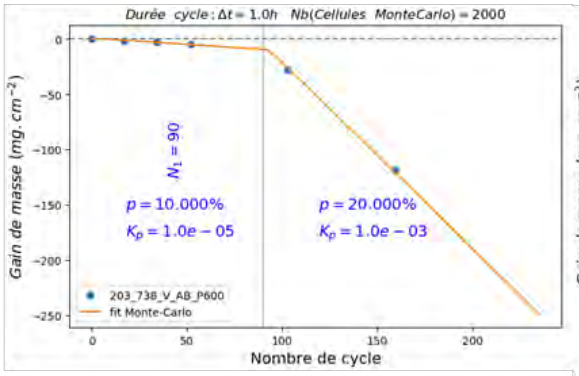
C1023 coulé P600 Trait.Diff.



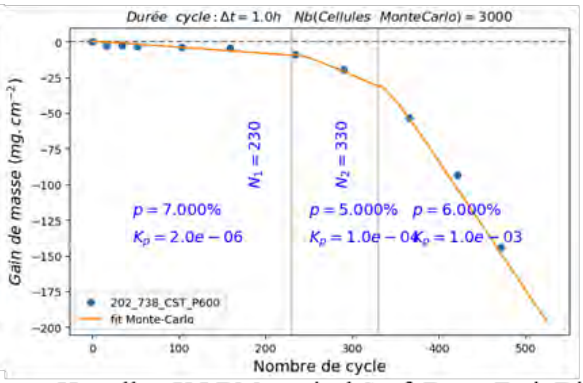
Ajustement des cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 900 °C (GBOC) des alliages 738, C1023 et Hastelloy X par le modèle cinétique « *p*-k_p », toutes les valeurs de k_p sont données en $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

Oxydation cyclique des alliages 738, C1023 et Hastelloy X à 1100 °C – GBOC

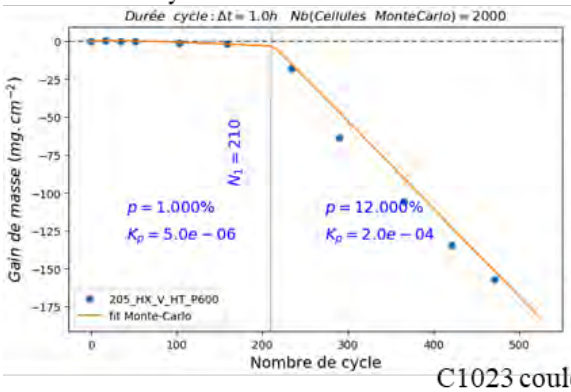
738 LBM vertical P600 non-traité



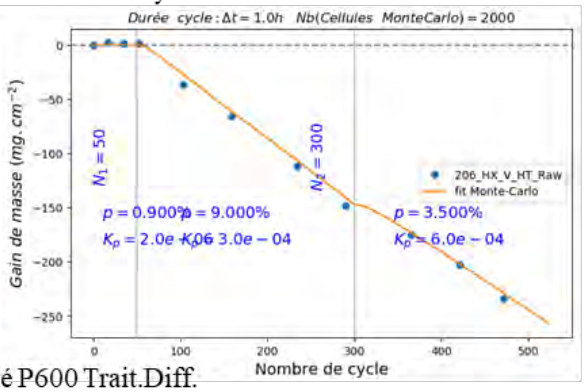
738 coulé P600 Trait.Diff.



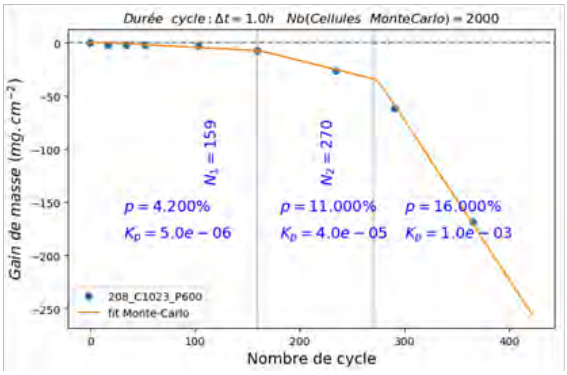
Hastelloy X LBM vertical P600 Trait.Diff.



Hastelloy X LBM vertical Surf. Brute Trait.Diff.

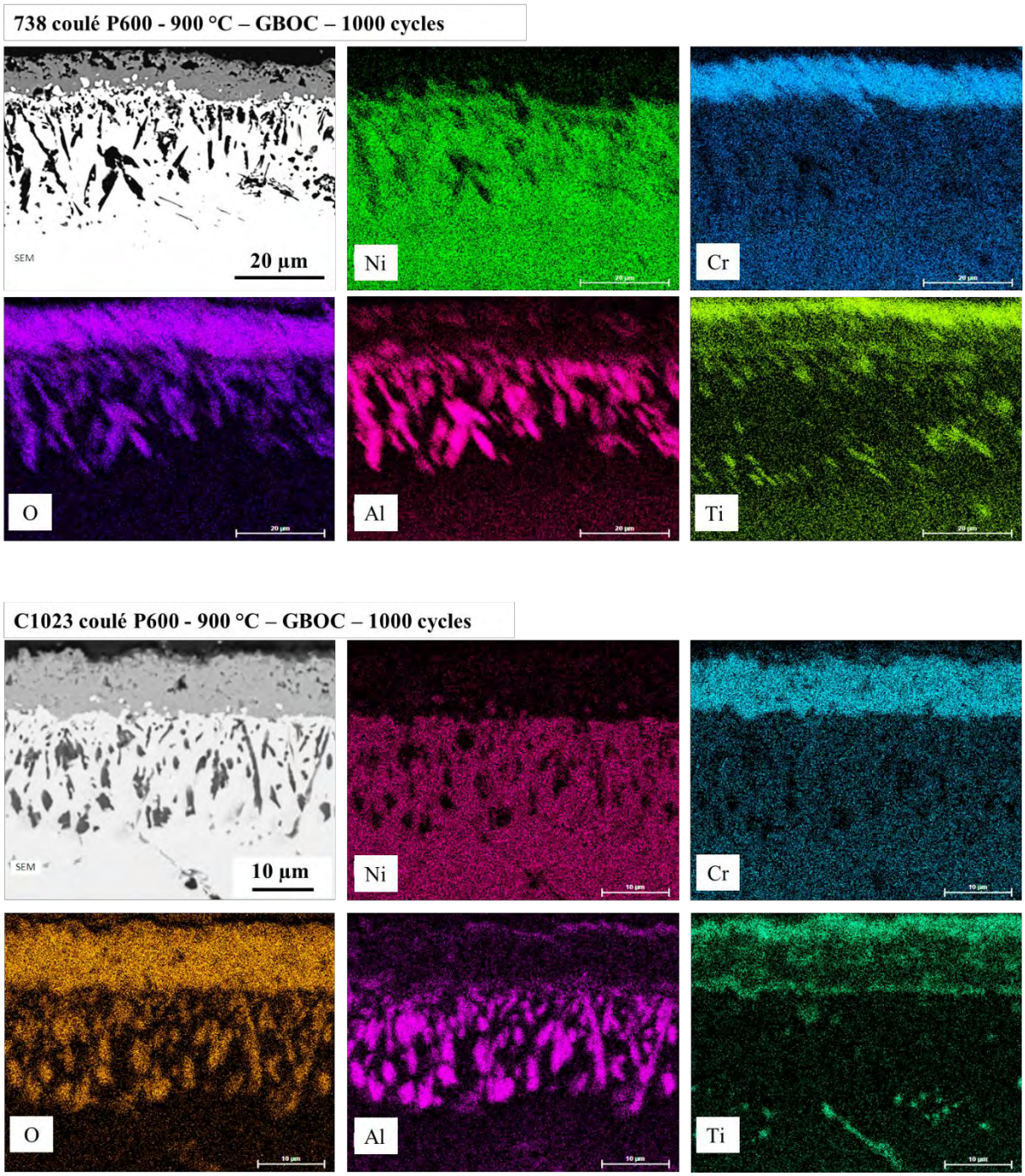


C1023 coulé P600 Trait.Diff.

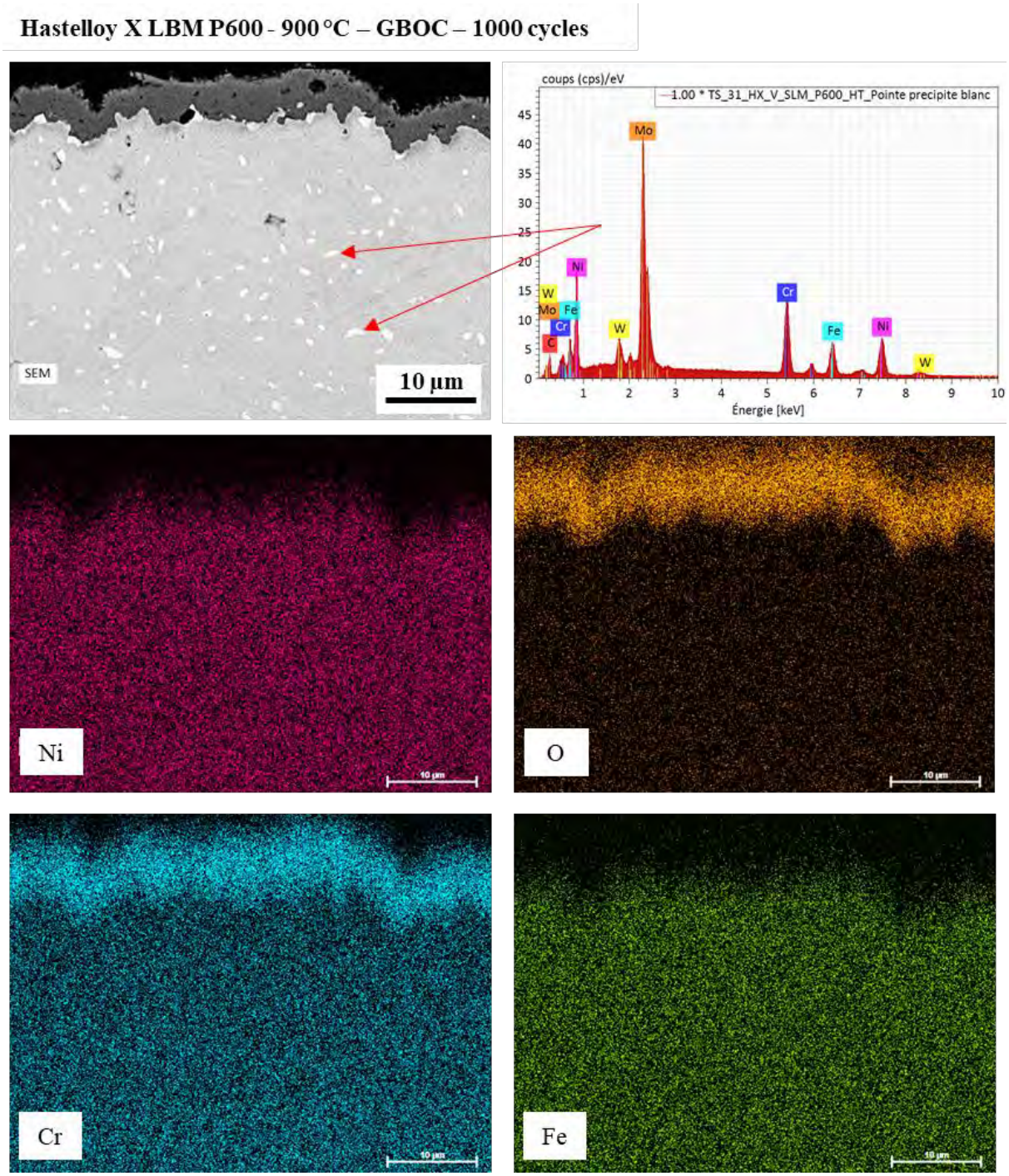


Ajustement des cinétiques d'oxydation cyclique sous air à 900 °C (GBOC) des alliages 738, C1023 et Hastelloy X par le modèle cinétique « p-k_p » toutes les valeurs de k_p sont données en $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$.

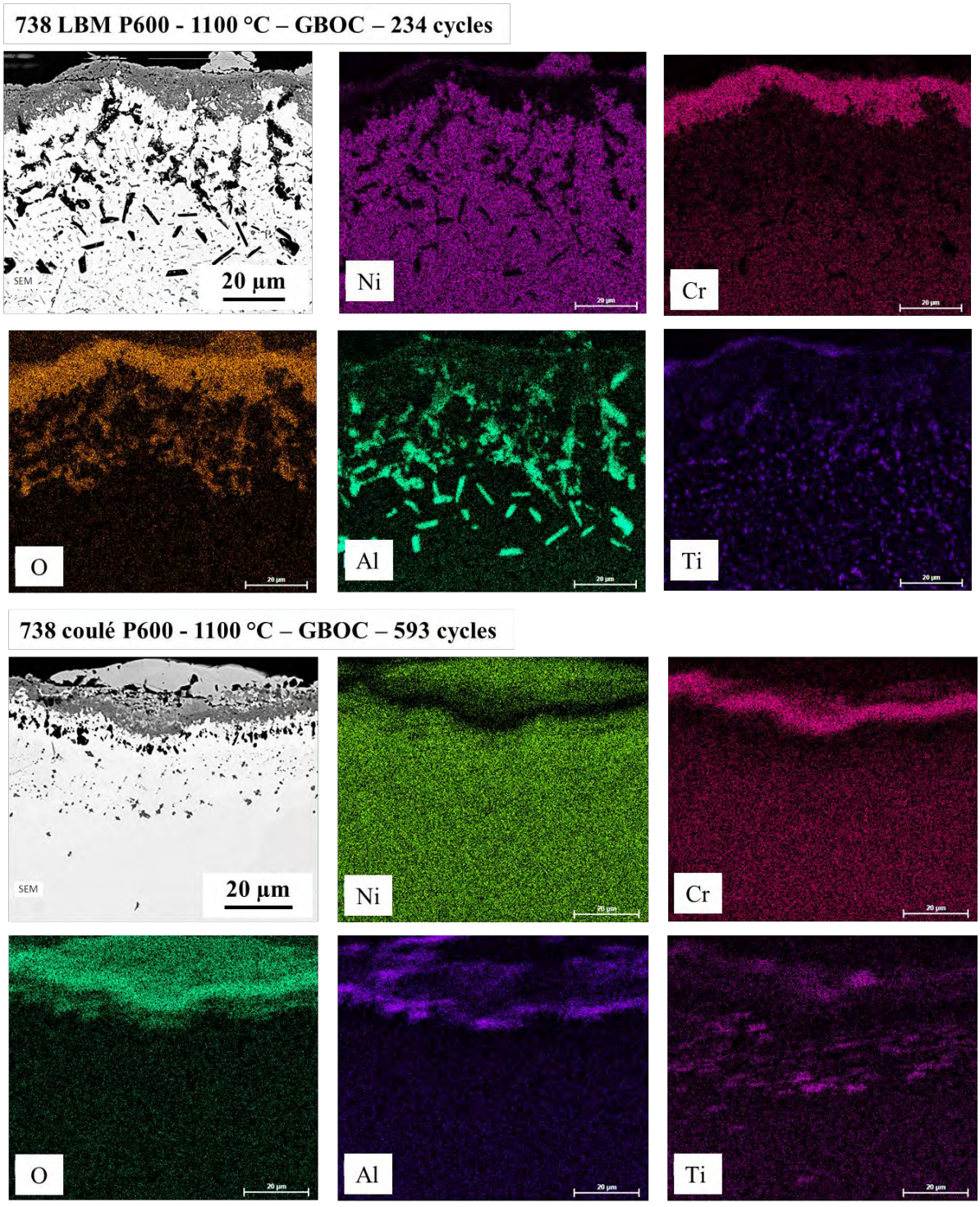
Annexe 6. Cartographies EDS des superalliages (738, C1023 et Hastelloy X) oxydés sur le GBOC



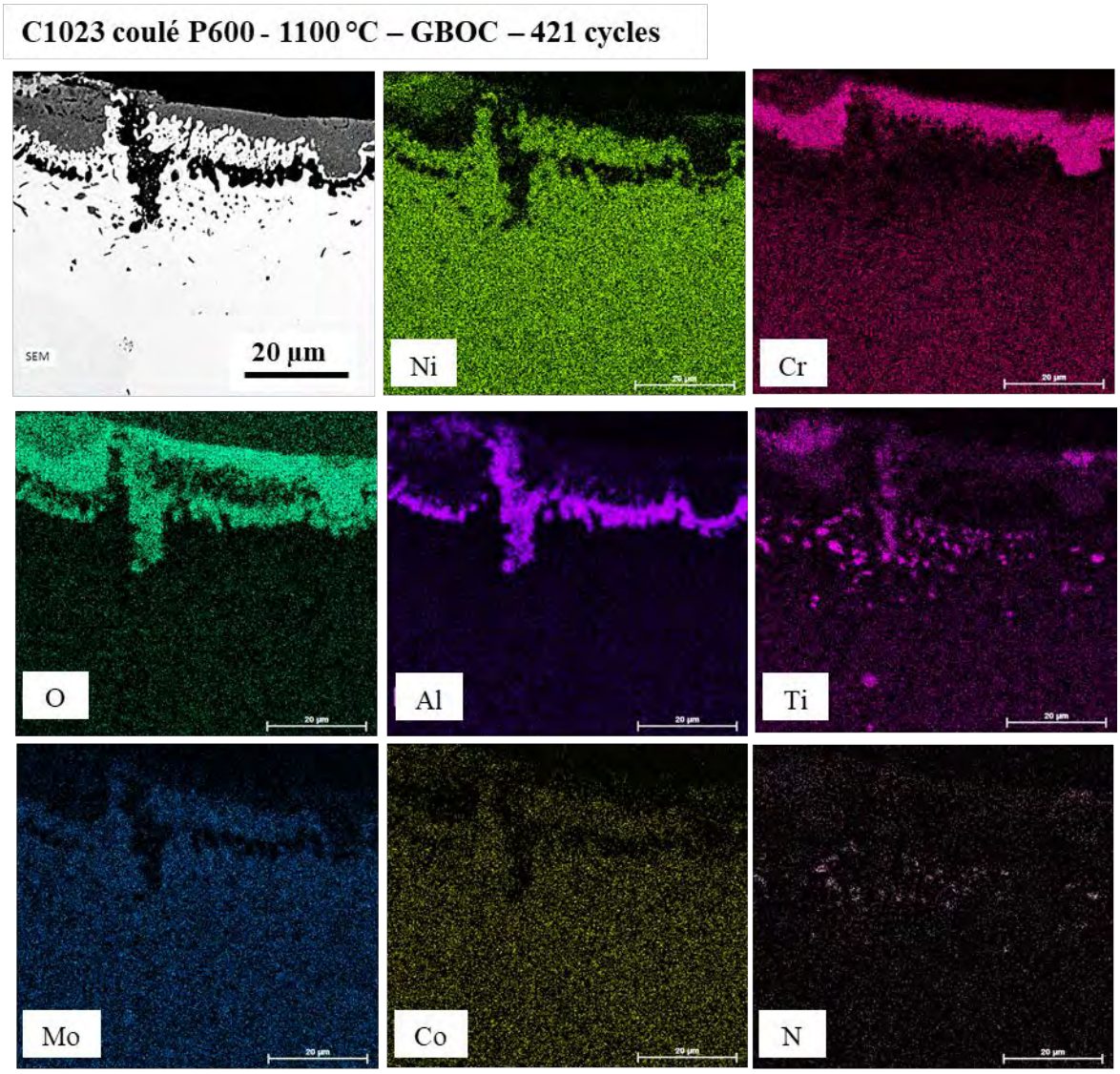
Cartographies EDS des vues en coupe de l'alliage 738 coulé (P600) et C1023 coulé (P600) après oxydation cyclique sous air à 900 °C sur le GBOC.



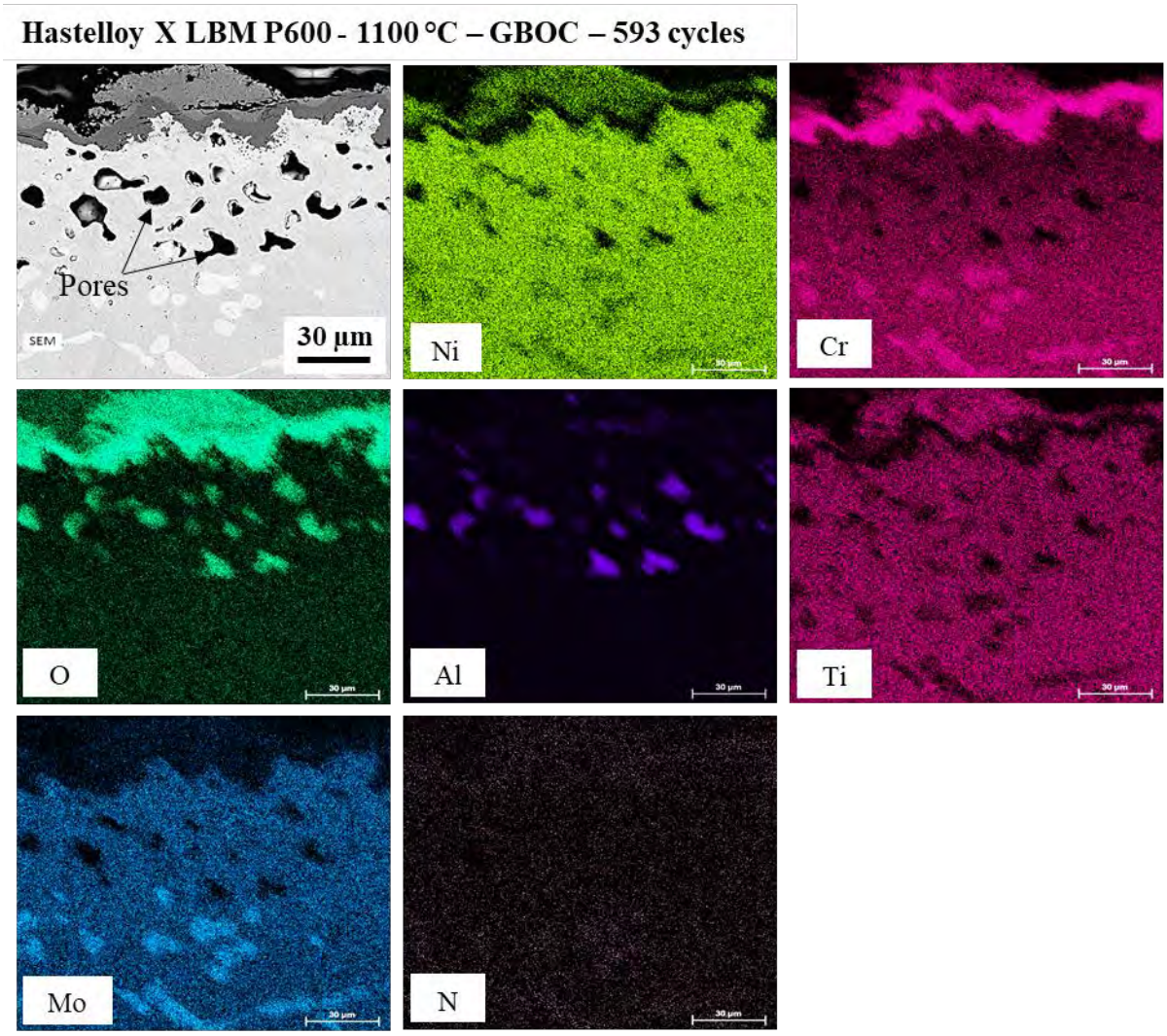
Cartographies EDS de la vue en coupe de l'alliage Hastelloy X LBM (P600) après oxydation cyclique sous air à 900 °C sur le GBOC.



Cartographies EDS des vues en coupe de l'alliage 738 LBM (P600) et coulé (P600) après oxydation cyclique sous air à 1100 °C sur le GBOC.



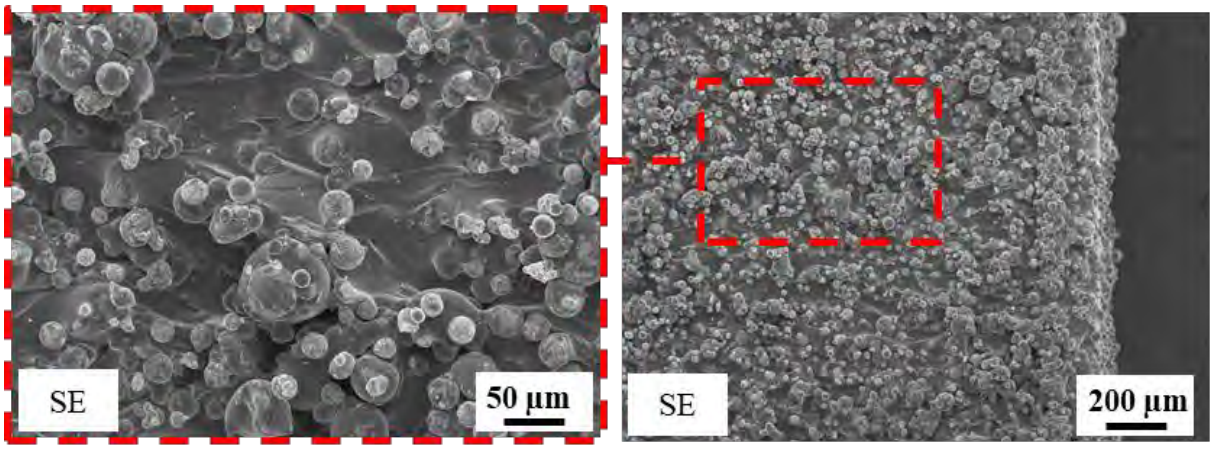
Cartographies EDS de la vue en coupe de l'alliage C1023 coulé (P600) après 421 cycles à 1100 °C sur le GBOC.



Attention, l'oxyde interne d'aluminium est dû au polissage à la solution à base d'alumine venue combler les pores.

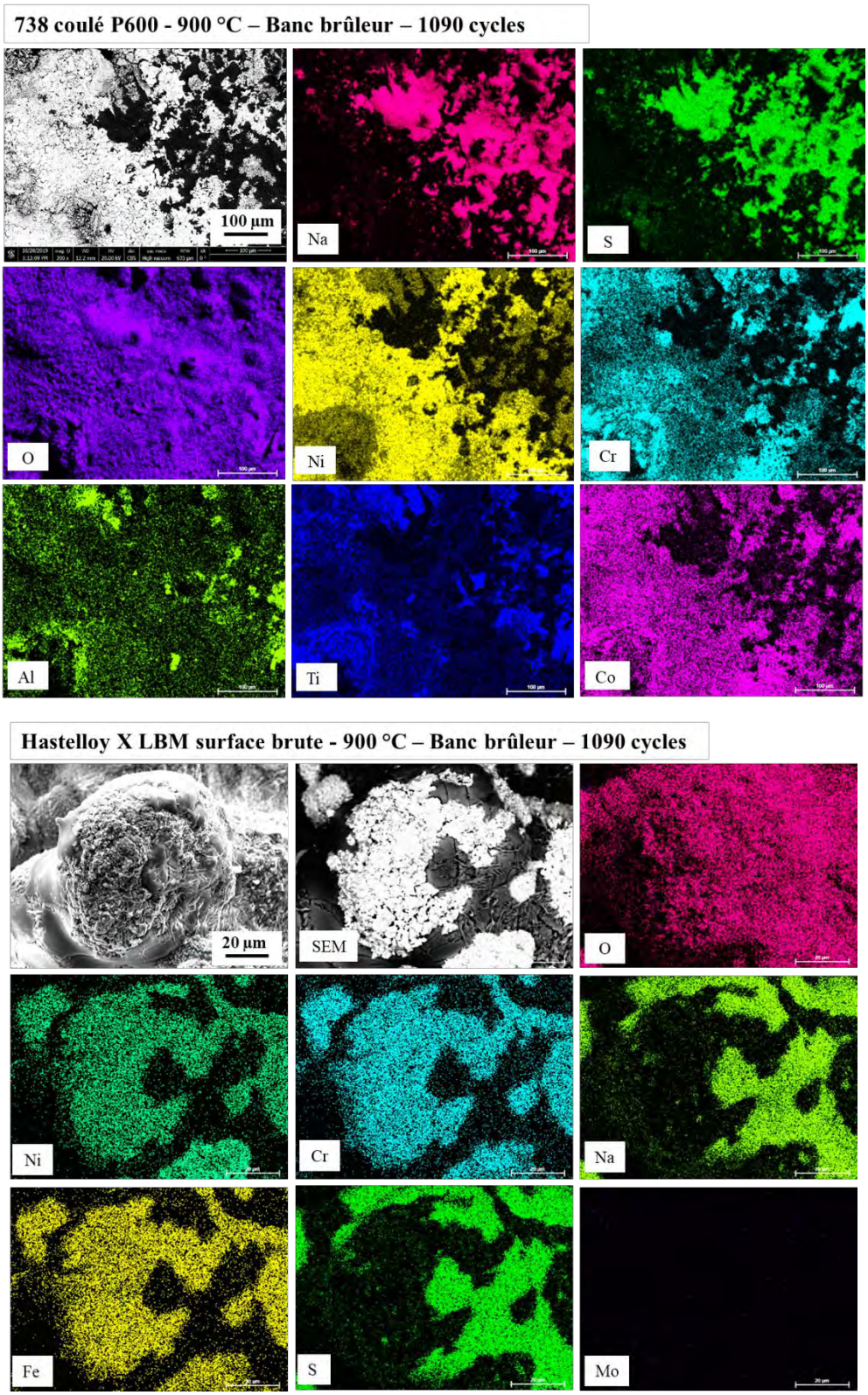
Cartographies EDS de la vue en coupe de l'Hastelloy X LBM (P600) après 593 cycles à 1100 °C sur le GBOC.

Annexe 7. Micrographies MEB

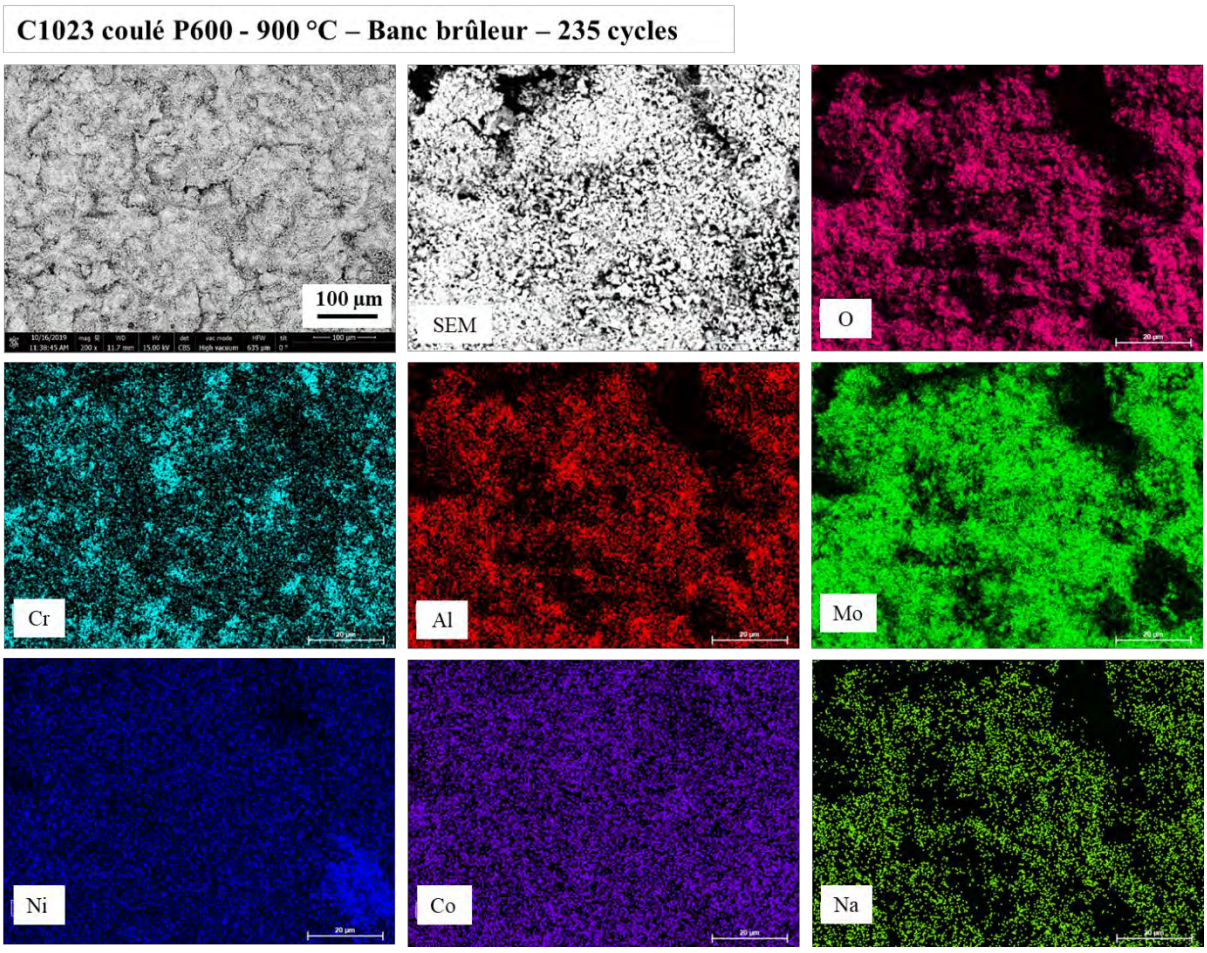


Surface brute des échantillons Hastelloy X produit par procédé LBM, plan (XZ).

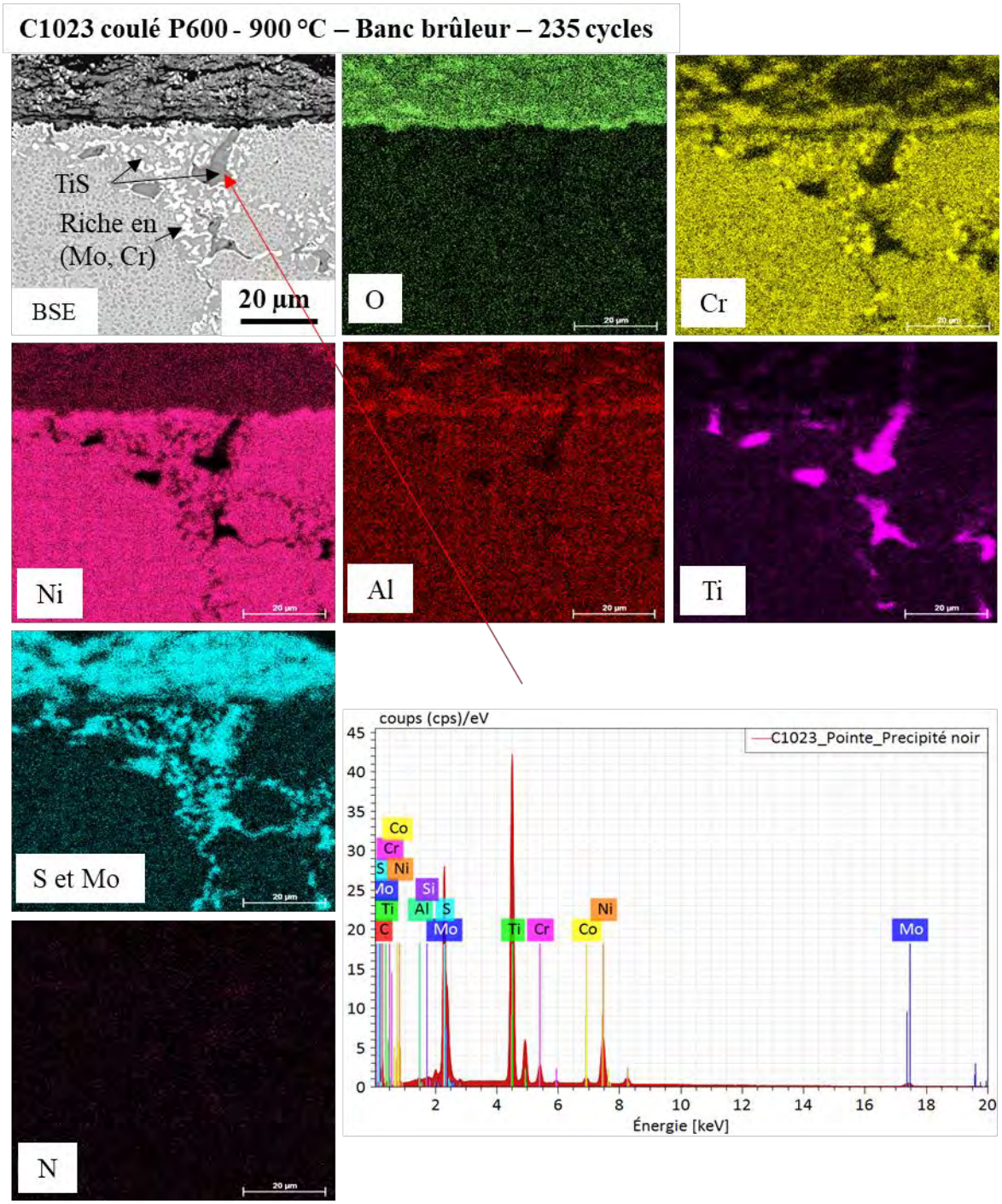
Annexe 8. Cartographies EDS des superalliages (738, C1023 et Hastelloy X) oxydés sur le banc brûleur



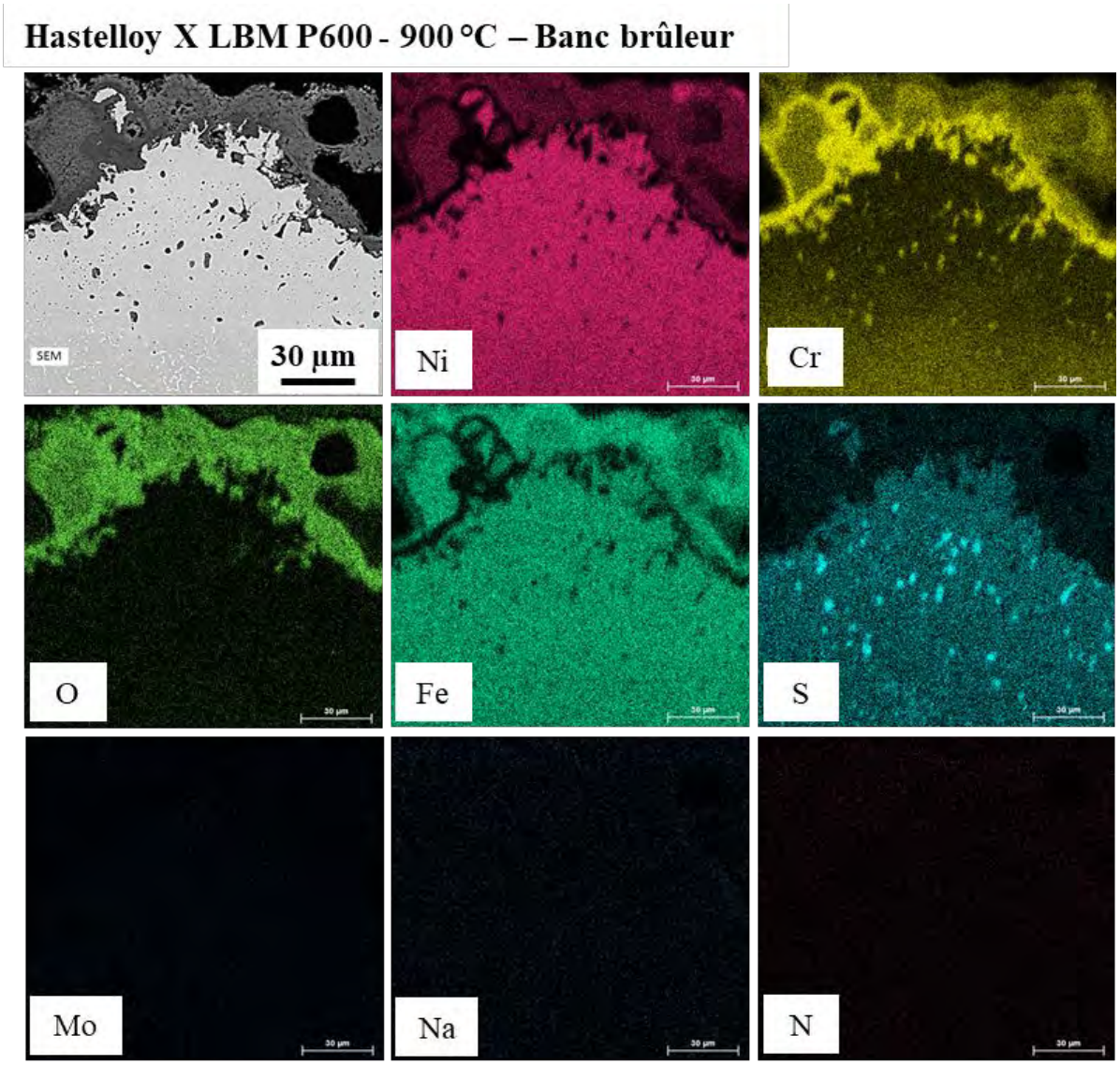
Cartographies EDS de la couche externe des alliages 738 coulé (P600) et Hastelloy X LBM (surf. brute) après 1090 cycles à 900 °C sur le banc brûleur.



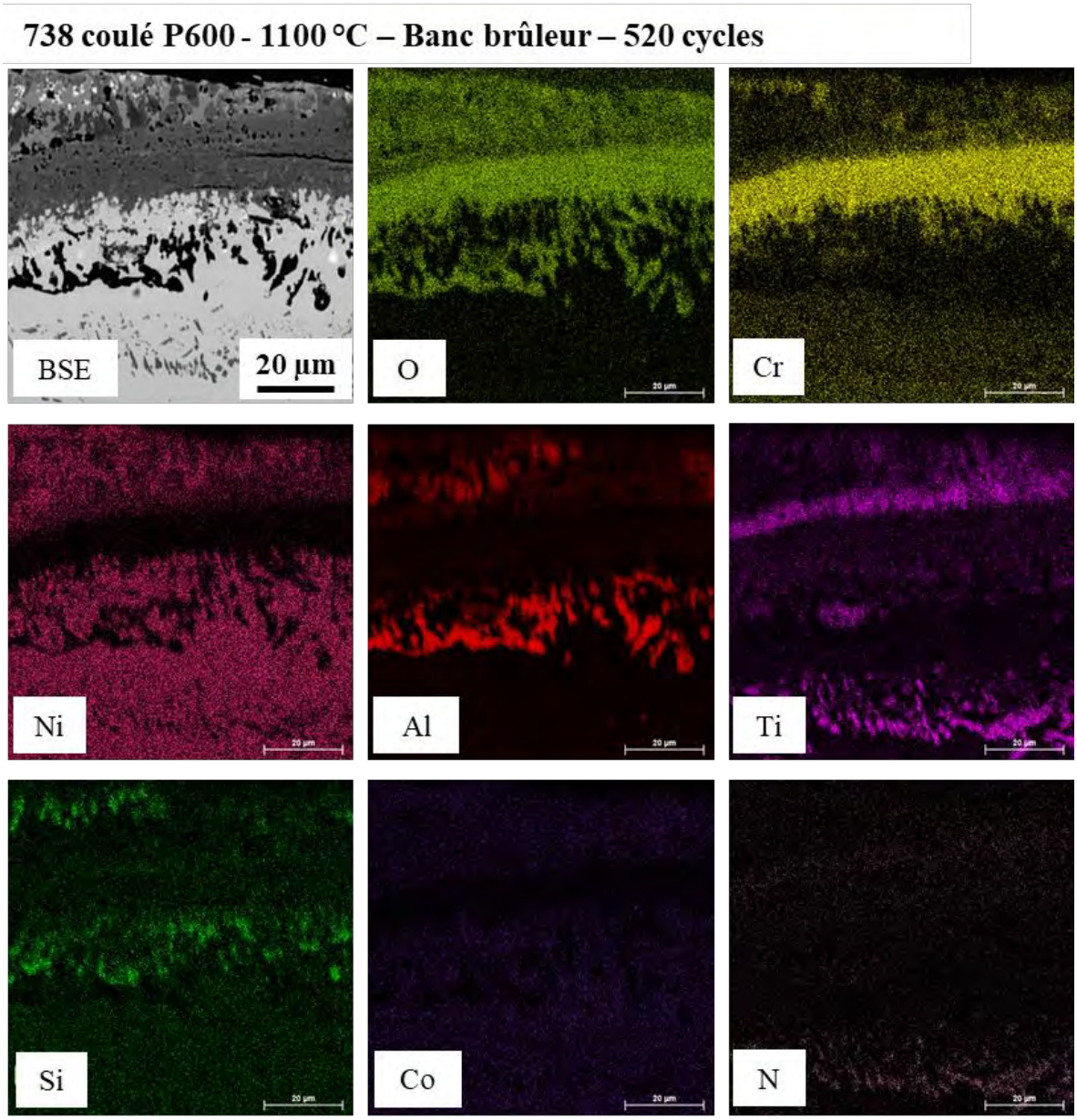
Cartographies EDS de la couche externe de l'alliage C1023 coulé (P600) après 235 cycles à 900 °C sur le banc brûleur.



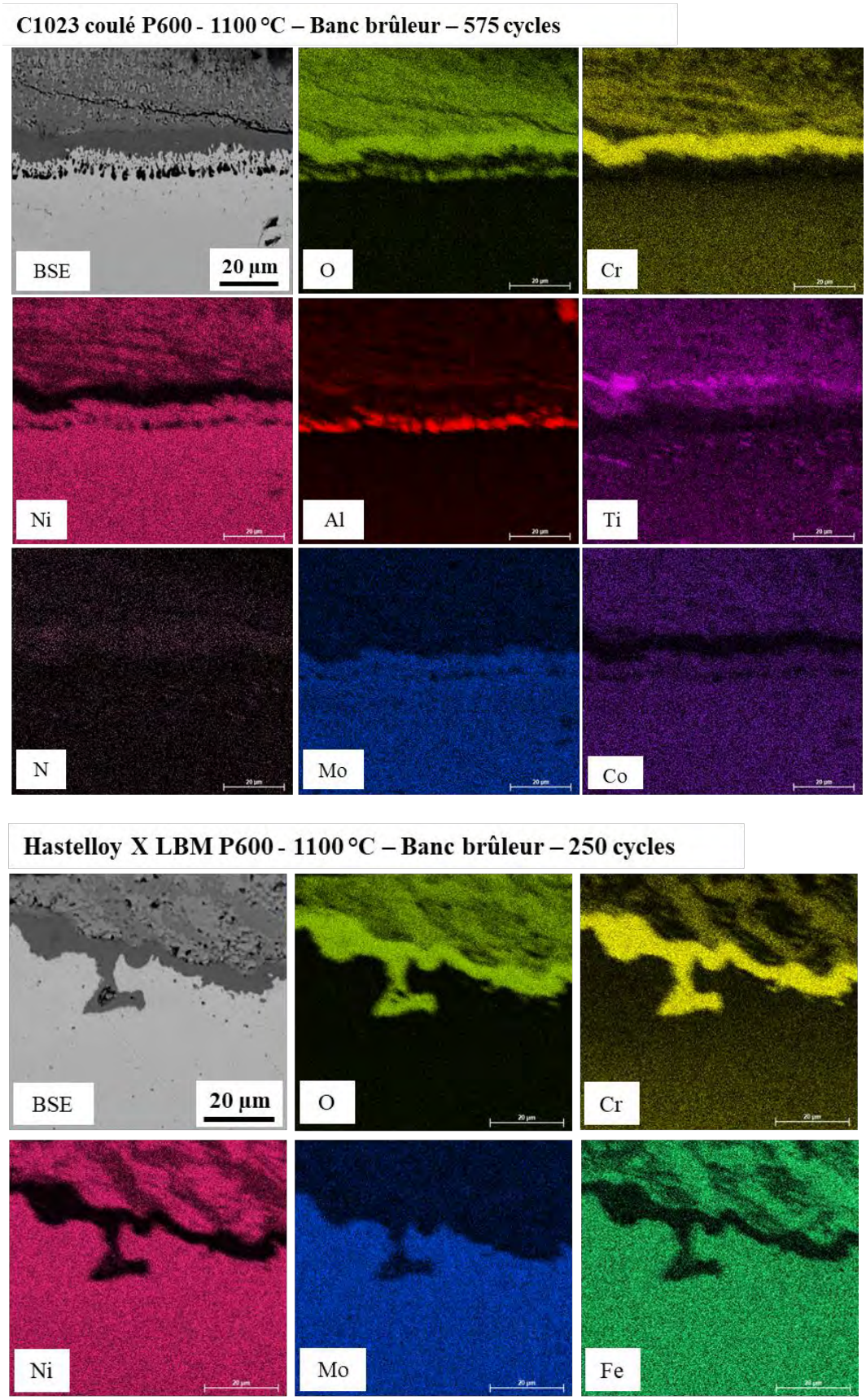
Cartographies EDS de la vue en coupe de l'alliage C1023 coulé (P600) après 235 cycles à 900 °C sur le banc brûleur



Cartographies EDS de la vue en coupe de l'Hastelloy X produit par LBM (surf. brute) après 1090 cycles à 900 °C sur le banc brûleur.



Cartographies EDS de la vue en coupe de l'alliage 738 coulé (P600) après 520 cycles à 1100 °C sur le banc brûleur.



Cartographies EDS de la vue en coupe de l'alliage C1023 coulé (P600) et l'Hastelloy X (surf. brute) produit par LBM après respectivement 575 et 250 cycles à 1100 °C sur le banc brûleur.

Annexe 9. Diagramme d'Ellingham

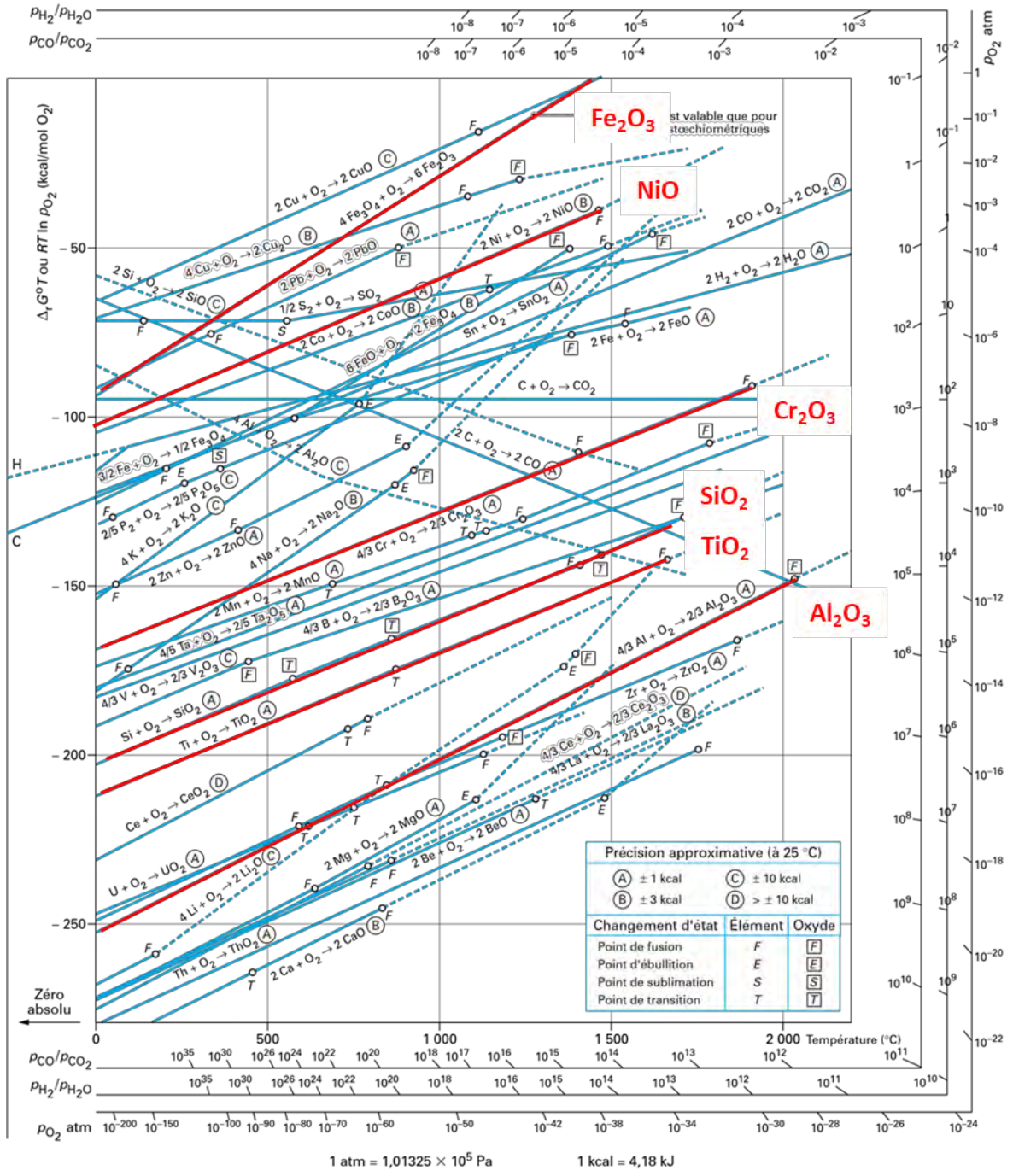


Diagramme d'Ellingham de stabilité des oxydes potentiellement présent dans les superalliages.

Résumé

La résistance à l'oxydation isotherme et cyclique de l'alliage 718 produit par le procédé de fusion sélective par faisceau laser (LBM) et par faisceau d'électrons (EBM) a été comparée à celle de l'alliage 718 forgé (AMS5662). Les essais d'oxydation isotherme à 850 °C sous air ont montré des tenues à l'oxydation similaires en termes de prise de masse et d'oxydation intergranulaire pour les trois alliages. L'effet de la rugosité sur les cinétiques d'oxydation a été quantifié et il a été démontré que la cinétique d'oxydation intergranulaire suit le modèle de Wagner de l'oxydation interne avec un contrôle partiel par la diffusion de Al en volume. Les essais d'oxydation cyclique à 900 °C ont montré une couche d'oxyde bien plus adhérente pour l'échantillon forgé que pour les échantillons LBM et EBM. Cela pourrait être dû à une quantité de soufre en solution plus importante dans les échantillons issus de la FA. La résistance à la corrosion chaude cyclique et à l'oxydation cyclique à 900 °C et 1100 °C de superalliages issus de la FA (Alliage A, IN738, C1023 et Hastelloy X) ont été comparées. Les essais réalisés sur le banc d'oxydation cyclique du CIRIMAT et sur le banc brûleur de Safran Helicopter Engine, ont montré des cinétiques de variation de masse similaires sur les deux bancs malgré les atmosphères très différentes, sauf pour les alliages fortement affectés par la corrosion chaude à 900 °C sur banc brûleur. Les alliages les plus sensibles à la corrosion chaude cyclique ont une plus faible teneur en Cr (Alliage A) et/ou une teneur élevée en Mo (C1023), et présentent de l'oxydation intergranulaire (Alliage A, C1023 et 738). Dans l'ensemble, pour les matériaux les plus denses, les résultats ne montrent pas de différences significatives entre les échantillons issus de la FA et ceux coulés, ce qui valide ces nouveaux procédés de fabrication du point de vue de la résistance à l'oxydation-corrosion à haute température.

Mots clés : Fabrication additive, Superalliages, Cinétiques d'oxydation, Oxydation intergranulaire, Oxydation cyclique, Corrosion chaude

Abstract

The resistance to isothermal and cyclic oxidation of alloy 718 produced by laser beam melting (LBM) and electron beam melting (EBM) was compared to that of wrought alloy 718 (AMS5662). Isothermal oxidation tests at 850 °C in air showed similar oxidation behaviour in terms of weight gain and intergranular oxidation for all three alloys. The effect of roughness on oxidation kinetics was quantified and it was shown that the intergranular oxidation kinetics follow Wagner's model of internal oxidation partially controlled by the volume diffusion of Al. Cyclic oxidation tests at 900 °C showed a much more adherent oxide layer for the wrought sample than for the LBM and EBM samples. This could be due to a higher amount of sulphur in solution in the AM samples. The resistance to cyclic hot corrosion and cyclic oxidation at 900 °C and 1100 °C of superalloys from AM (Alloy A, IN738, C1023 and Hastelloy X) were compared. The tests carried out on CIRIMAT's cyclic oxidation rig and on Safran Helicopter Engine's burner rig showed similar mass variation kinetics on the two rigs despite the very different atmospheres, except for alloys strongly affected by hot corrosion at 900 °C on the burner rig. The alloys most susceptible to cyclic hot corrosion have a lower Cr content (Alloy A) and/or a high Mo content (C1023), and exhibit intergranular oxidation (Alloy A, C1023 and 738). Overall, for the densest materials, the results do not show significant differences between the samples made by AM and the cast samples. These results validate the use of these AM Ni-based superalloys, as far as high temperature oxidation-corrosion is concerned.

Keywords: Additive manufacturing, Superalloys, Oxidation kinetics, Intergranular oxidation, Cyclic oxidation, Hot corrosion