HAL
open science

Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β-(Ni,Pt)Al ou β-NiAl(Zr)

Pierre-Yvan Théry

To cite this version:

Pierre-Yvan Théry. Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β-(Ni,Pt)Al ou β-NiAl(Zr). Mécanique [physics.med-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00258692

HAL Id: tel-00258692

https://theses.hal.science/tel-00258692

Submitted on 24 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE
JOSEPH FOURIER

Spécialité

MATERIAUX ET GENIE DES PROCEDES

présentée par
M. Pierre-Yvan THERY

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β-(Ni,Pt)Al ou β-NiAl(Zr)

Soutenue à Châtillon le 29 octobre 2007 devant le jury composé de :

Sébastien Chevalier	Professeur à l'Université de Bourgogne	Président
Eric Martin	Professeur à l'Université de Bordeaux	Rapporteur
Eric Andrieu	Professeur à l'INP Toulouse	Rapporteur
Florent Bourlier	Ingénieur Snecma	Examinateur
Michel Dupeux	Professeur à l'INP Grenoble	Directeur de thèse
Muriel Braccini	Chargée de recherche à l'INP Grenoble	Co-directeur de thèse
Martine Poulain	Ingénieur Onera	Encadrante

THESE PREPAREE AU SEIN DU DEPARTEMENT DMMP DE L'ONERA

De deux choses lune
l'autre c'est le soleil

J. Prévert

Remerciements

Un premier mot pour Anna Fraczkiewicz qui a su, il y a trois ans, me communiquer son enthousiasme pour la recherche. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour ses conseils qui m'ont été précieux lors de mon orientation vers une thèse à l'Onera. J'exprime ma gratitude à Shigehisa Naka, Directeur du département Matériaux Métalliques et Procédés, qui m'a offert l'opportunité de réaliser cette thèse au sein de l'unité Matériaux et Architecture, et je remercie Marie-Pierre Bacos, responsable de cette unité de recherche, qui m'a encouragé à me former sur toutes les installations de laboratoires nécessaires à cette étude.

Avant de nous lancer dans l'aventure de la préparation d'une thèse, s'il nous est donné l'opportunité de nous faire une idée assez claire de ce qui accaparera notre esprit pendant trois ans, il est en revanche difficile de savoir à l'avance les relations que nous entretiendrons avec les gens que nous rencontrons alors trop brièvement le temps d'un entretien. Ces trois années désormais passées, je sais avoir eu la chance d'être entouré par des personnes formidables. Je veux parler de mes directeurs de thèse. Je les remercie de leur implication et leur disponibilité, leur bonne humeur et leur gentillesse aussi, la confiance qu'ils m'ont témoignée et le soutien qu'ils m'ont apporté : merci Martine, merci Muriel, merci Michel.

Je remercie Eric Andrieu et Eric Martin pour l'attention qu'ils ont porté à ma thèse et pour avoir accepté de juger mon travail en endossant la lourde tâche de rapporteur. J'adresse également mes remerciements à Sébastien Chevalier qui ma fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Merci aussi Florent Bourlier pour avoir accepté de participer à ce jury. Je n'oublie pas Alain Galerie que j'ai rencontré à plusieurs reprises et qui ma toujours témoigné sa sympathie. Nul doute que sa participation au jury - souhaitée mais malheureusement empêchée - aurait contribué à la richesse des discussions lors de ma soutenance.

Les personnes que j'ai côtoyées au quotidien, celles avec qui j'ai travaillé, ont de même réussi à faire de ces trois années le moment agréable qu'elles savent. Je pense à Catherine, évidemment, la collègue et l'amie. Je remercie Odile pour la gentillesse qu'elle m'a toujours témoignée. Merci également à Monique, la sans-papier du dmmp, qu'on hésite à expulser tant elle sait soutenir le thésard fatigué dans ses moments un peu difficiles. Serge, condensé de compétences et de rigueur, m'a offert sa confiance et sa sympathie : merci à lui. Il était aux premières loges de mes expériences un peu folles et nous avons passé de longs moments ensemble : merci à Alain pour sa persévérance. Merci à Jean-Marc, le Majax de l'informatique, pour sa gentillesse et son soutien. Je remercie également Rémy pour son aide et ses remarques toujours pertinentes. Plus encore, je lui suis reconnaissant de l'opportunité qu'il m'a offerte de participer au congrès ICMCTF 2007 et la confiance qu'il a eue en moi.
Je m'aventure à l'extérieur du bâtiment pour tout d'abord remercier les joyeux alchimistes Pierre Josso et Séb' qui m'ont accueilli avec beaucoup de sympathie dans leur labo des miracles. Merci à Denis pour son aide, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordée. Merci également à Didier, Pierre Caron, Catherine Ramusat et Fabienne pour leur bonne humeur. Même si nous n'avons que rarement eu l'occasion de travailler ensemble, je tiens à remercier Philipe Nunez, toujours sympathique, toujours disponible. Je remercie de la même manière Michel Bejet dont l'aide a toujours été sans faille. Un remerciement tout particulier à Jean-Luc Bouvard, qui m'a aidé à soulever une partie du

voile de mystère qui entoure ZéBuLoN. Je remercie aussi toute son équipe pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, notamment Arjen Roos, Franck Gallerneau et Jean-Louis Chaboche. Merci aussi à Nicolas Terrien pour sa collaboration et à Jean-François Lepoutre et Alain Déom pour leur accueil et leur sympathie.
Pour finir, un inventaire à la Prévert : merci à Agnès, Marie-Hélène, Anne, Ariel, Claire, Sophie, Cécile, Thierry, Régis, Vincent, Michel, Pierre Beauchene, Jean-Louis, Marc, Gilles, Jacky, André, Francis, Patrick, Stéphane, Christophe, Jean-Luc et Didier.
Evidemment une pensée à tous les intermittents de la science, stagiaires, apprentis et thésards avec qui j'ai partagé de grands moments. Une pensée toute particulière pour mes deux intermittentes préférées Karine et Marie-Anne : sans elles ces trois années auraient été moins belles.

Je tiens à remercier toutes les personnes présentes le jour de la soutenance, amis et proches. Je leur ai dit, leur présence m'a touché. Merci à mes parents et à mes frangins qui, en plus de me soutenir ce jour-là, ont suivi de près les aléas de la préparation d'une thèse.

Un dernier mot pour Céline sans qui rien.

Table des matières

Introduction 1

Contexte et objectifs de l'étude 3

I. Le système barrière thermique 4

I.1. Enjeux 4

I.2. Présentation du système barrière thermique 5
I.2.1. La couche de céramique 5
I.2.2. La couche de liaison 6

I.3. Modes de dégradation 7
I.3.1. Dégradations intrinsèques 7
I.3.2. Dégradations extrinsèques 7

II. Motivations et objectifs de l'étude 9

Chapitre 1

Evolution microstructurale de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C 11

I. Oxydation des aluminiures de nickel : état de l'art 14

I.1. Les aluminiures de nickel 14
I.1.1. Diagramme de phases 14
I.1.2. Structures cristallographiques 15
I.1.3. Addition de platine 16
I.1.4. Dopage en zirconium 16

I.2. Mécanismes d'oxydation à haute température (T > 900°C) des aluminiures de nickel 17
I.2.1. Oxydation des aluminiures de nickel massifs 17
I.2.2. Particularités de l'oxydation des couches de liaison des systèmes barrière thermique 19

I.3. Ecaillage des couches d'alumine 20
I.3.1. Energie élastique stockée dans la couche d'alumine 20
I.3.2. Formation de cavités interfaciales 21
I.3.3. Effet du soufre 23
I.3.4. Diffusion des éléments du superalliage au sein de la couche d'alumine 24
I.3.5. Transformation de phase au sein de l'alumine 24
I.3.6. Transformation de phase au sein de la couche de liaison 25
I.3.7. Ondulation de l'interface métal/oxyde en oxydation cyclique 27

I.4. Effet de l'addition de platine aux revêtements en aluminiure de nickel 29
I.4.1. Diminution de la formation des cavités interfaciales 30
I.4.2. Réduction de l'effet néfaste du soufre 30
I.4.3. Ralentissement de la transformation de phase θ → α au sein de l'alumine 30
I.4.4. Effet sur la résistance au fluage de aluminiures de nickel 30

I.5. Effet des éléments réactifs 31
I.5.1. Ségrégation dynamique des éléments réactifs 31
I.5.2. Influence d'un dopage en éléments réactifs sur l'oxydation des aluminiures de nickel 32

II. Matériaux et moyens expérimentaux 36

II.1. Echantillons 36
II.1.1. Elaboration des échantillons 36
II.1.2. Caractérisation des couches de liaison 39

II.2. Moyens expérimentaux 43
II.2.1. Essais d'oxydation 43
II.2.2. Caractérisation microstructurale 43

II.2.3. Analyse de la couche d'alumine par piézospectroscopie : Mesure des contraintes résiduelles ; Identification des variétés allotropiques de l'alumine 46

III. Comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) 50

III.1. Durée de vie des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ 50

III.2. Cinétique d'oxydation des couches de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) 51

III.3. Transformation de phase θ → α de la couche d'alumine 51
III.3.1. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) 52
III.3.2. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (couches de liaison non sablées) 54
III.3.3. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (couches de liaison sablées) 54

III.4. Mécanisme de croissance des couches d'alumine 55
III.4.1. Morphologie des couches d'alumine 55
III.4.2. Formation et croissance d'aiguilles d'alumine α en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al 57
III.4.3. Formation de cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al 59
III.4.4. Description des mécanismes de croissance des couches d'alumine α 60

III.5. Synthèse sur le comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) 60

IV. Evolution microstructurale de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C 61

IV.1. Cavités interfaciales 61

IV.2. Transformations de phases dans la couche de liaison 61
IV.2.1. Transformation β → γ' 62
IV.2.2. Transformation martensitique 64

IV.3. Evolution de la rugosité de l'interface couche de liaison/alumine 65
IV.3.1. Quantification de la rugosité interfaciale 65
IV.3.2. Facteurs contribuant au développement de la rugosité interfaciale 66
IV.3.3. Endommagements dus à la rugosité interfaciale 69

IV.4. Identification des dégradations microstructurales limitant la durée de vie des systèmes barrière thermique 72

Conclusion 73

Chapitre 2

Conception d'un essai d'adhérence adapté au système barrière thermique *EB-PVD* 75

I. L'adhérence et sa mesure 77

I.1. L'adhérence 78

I.2. La mixité modale 78

I.3. Les essais d'adhérence 80

II. Choix et conception de l'essai d'adhérence 82

II.1. Présentation de l'essai d'adhérence 82
II.1.1. Motivations du choix de l'essai d'adhérence 82
II.1.2. Principe de l'essai d'adhérence 84

II.2. Conception du montage de flexion 4 points 85

II.3. Elaboration des éprouvettes 85
II.3.1. Orientation des éprouvettes 86
II.3.2. Collage d'une contreplaque 86
II.3.3. Introduction d'une pré-fissure 87

II.4. Protocole expérimental 90

II.5. Exploitation des résultats 90
II.5.1. Exploitation par calcul analytique 91
II.5.2. Exploitation par calcul numérique 91

II.5.3. Taux de restitution d'énergie critique G_c en fonction de la charge appliquée à la fissuration 96

Conclusion 100

Chapitre 3

Evolution de l'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C 101

I. Adhérence des systèmes barrière thermique 103

I.1. Mesure de l'adhérence des systèmes barrière thermique 103
I.1.1. Systèmes incluant une couche de céramique déposée par APS 103
I.1.2. Systèmes incluant une couche de céramique déposée par EB-PVD 104

I.2. Contraintes résiduelles au sein de la couche d'oxyde et de la couche de céramique 105

II. Approche énergétique et microstructurale de l'évolution de l'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C 106

II.1. Evolution de l'énergie d'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C 106

II.2. Identification des dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence 107
II.2.1. Faciès de rupture des éprouvettes testées 107
II.2.2. Dégradation de l'adhérence interfaciale 113

Conclusion 116

Chapitre 4

Approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique 117

I. Principe de l'approche énergétique de l'écaillage 119

I.1. Définition d'un critère d'écaillage 119

I.2. Evaluation de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 120
I.2.1. Expression de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 120
I.2.2. Propriétés élastiques de la couche d'alumine et de la couche de céramique 122
I.2.3. Contraintes résiduelles au sein de la couche de céramique 122

II. Application aux systèmes barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ 123

II.1. Energie de rupture interfaciale en mode II G_{IIc} 123

II.2. Energie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 125
II.2.1. Grandeurs nécessaires au calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 125
II.2.2. Calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 126

II.3. Validité du critère d'écaillage 129

II.4. Synthèse sur l'approche énergétique de l'écaillage 131

Conclusion 133

Conclusion générale et perspectives 135

Annexes 139

Communications 139

Références 157

Introduction

L'utilisation de barrières thermiques dans les moteurs aéronautiques répond au besoin d'amélioration constante de leurs performances en permettant une élévation de la température de combustion des gaz et/ou une augmentation de la durée de vie de certains composants des parties les plus chaudes, tels que les aubes de turbine. Les barrières thermiques sont des systèmes multicouches composés d'une couche de céramique isolante déposée à la surface du superalliage constitutif de l'aube de turbine préalablement recouvert d'une couche de liaison qui assure la protection contre l'oxydation. Une couche d'alumine se développe dès l'élaboration du système en surface de la couche de liaison et croît en service par réaction entre l'oxygène qui diffuse à travers la couche de céramique et l'aluminium contenu dans la couche de liaison.
La ruine des systèmes barrière thermique pour aube de turbine survient par écaillage de la couche de céramique. Cet écaillage résulte d'une fissuration qui s'amorce et se propage au niveau de la couche d'alumine interfaciale. Ce phénomène complexe repose sur des mécanismes qui ne sont pas encore complètement connus ni maîtrisés.

L'étude présentée dans ce mémoire se propose de contribuer à l'amélioration de la compréhension de ces mécanismes de dégradations qui affectent l'adhérence des systèmes barrière thermique en service. A cette fin, une approche originale a été développée, avec la conception et la mise en œuvre d'un essai permettant d'évaluer quantitativement l'adhérence de systèmes barrière thermique et de suivre son évolution en oxydation cyclique à haute température.
Les travaux réalisés dans cette étude s'attachent en particulier à comparer deux systèmes, l'un d'ores et déjà utilisé dans un turboréacteur militaire, incluant une couche de liaison en aluminiure de nickel allié au platine, β-(Ni,Pt)Al, et l'autre, en cours de développement, incluant une couche de liaison dopée en zirconium, β-NiAl(Zr). Il s'agit d'acquérir des connaissances solides, afin d'évaluer correctement cette nouvelle couche de liaison, qui présente un intérêt industriel indéniable, et de concourir à son utilisation, à terme, dans les systèmes barrière thermique pour aube de turbine.

Ce mémoire se découpe en quatre chapitres, le contexte de l'étude étant présenté dans une partie préliminaire, ainsi que ses motivations et ses objectifs.
Le comportement en oxydation cyclique à 1100°C des revêtements β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) appliqués sur un superalliage monocristallin à base de nickel est détaillé dans le premier chapitre. Une synthèse de l'état de l'art concernant l'oxydation des aluminiures de nickel précède la présentation de l'étude microstructurale qui a été réalisée sur les deux revêtements d'intérêt. A partir de différentes observations, analyses et caractérisations, les mécanismes d'oxydation de ces revêtements sont décrits, ainsi que leurs évolutions microstructurales.
La conception d'un essai d'adhérence adapté aux systèmes barrière thermique pour aube de turbine est exposée dans le deuxième chapitre. Quelques éléments sur la notion d'adhérence et sa mesure sont proposés en préambule. L'essai d'adhérence retenu est ensuite présenté, de sa conception proprement dite au principe de son exploitation en passant par la manière de le mettre en œuvre.
Le troisième chapitre expose les résultats des essais d'adhérence réalisés sur les deux systèmes barrière thermique étudiés. Ces résultats sont discutés en fonction des évolutions microstructurales décrites dans le premier chapitre et des faciès de rupture observés après les essais. Cette mise en

relation permet d'identifier les dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence pour chacun des systèmes.
Une approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique est présentée dans le quatrième chapitre. De cette approche découle la définition d'un critère d'écaillage qui donne une estimation de la durée de vie de ces systèmes. La validité et la pertinence de ce critère sont discutées dans le cas des deux systèmes étudiés.

Une liste des communications effectuées dans le cadre de cette étude est donnée à la fin de ce mémoire.

Contexte et objectifs de l'étude

Les systèmes barrière thermique sont utilisés en production depuis plus d'une quinzaine d'années pour protéger les aubes des turbines aéronautiques. Des expériences de laboratoire, des essais sur banc moteur, puis les retours d'expérience après vol, ont permis d'améliorer les performances de ces systèmes. Plusieurs équipes* étudient leurs mécanismes de dégradation, l'objectif étant à terme de développer des modèles de prévision de durée de vie basés sur une description physique des phénomènes impliqués. Si de nombreuses avancées ont été réalisées, il n'en reste pas moins qu'une marge de progression existe pour exploiter pleinement les potentialités de ces systèmes barrière thermique.

Ce chapitre introductif précise le contexte de l'étude proposée ici, en s'appuyant sur des articles de revue publiés ces dernières années [1,2,3,4,5], et en expose les motivations et les objectifs.

* Notamment de l'Université de Santa Barbara Californie, de l'Université de Harvard, de l'Imperial College, de l'Université de Cranfield, du Centre de recherche de Jülich, du DLR, de l'Ecole des Mines, de l'Onera.

I. Le système barrière thermique

L'utilisation de systèmes barrière thermique sur les aubes des turbines aéronautiques permet d'améliorer leurs performances, en leur faisant supporter une température plus élevée ou augmentant leur durée de vie. Soumis à un environnement très sévère, ces systèmes subissent non seulement des dégradations liées à leur oxydation à haute température (dégradations intrinsèques) mais aussi des dégradations dues à des impacts de particules et à des dépôts d'oxydes en leur surface (dégradations extrinsèques).

I.1. Enjeux

L'amélioration des performances des moteurs d'avion passe notamment par l'augmentation de la température de combustion des gaz. Afin que les aubes de turbine qui, étant soumises à des chargements thermomécaniques complexes, constituent les composants critiques, puissent supporter une élévation de la température des gaz, plusieurs voies ont été explorées (Figure 1).

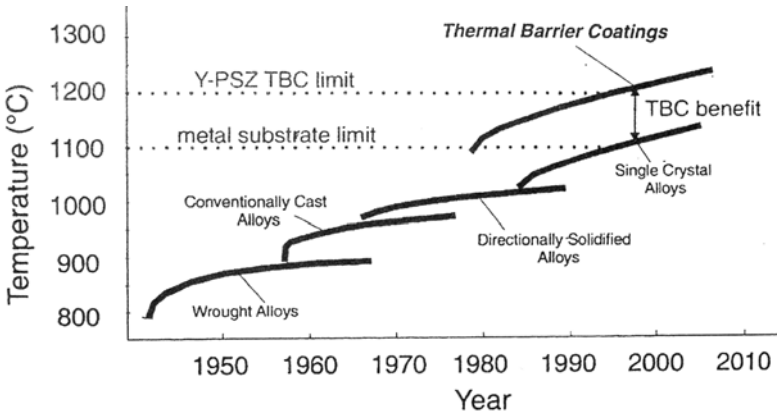


Figure 1 - Augmentation au fil des années de la température supportée par les aubes de turbine aéronautiques rendue possible par l'amélioration des alliages métalliques, le développement de nouvelles technologies de fabrication et l'utilisation de systèmes barrière thermique [5]

Il peut être envisagé de disposer de matériaux capables de résister mécaniquement à des températures de plus en plus élevées. Néanmoins, les superalliages à base de nickel, constituant actuellement les aubes de turbine, semblent avoir atteint leur limite après de nombreux progrès réalisés ces dernières décennies. Les premiers alliages équiaxes ont ainsi été remplacés par des alliages solidifiés directionnellement puis par des alliages monocristallins, le but étant d'améliorer leurs propriétés de fluage. Désormais, seule l'introduction de céramiques, sous forme de matériaux composites par exemple, pourrait permettre une élévation de la température des gaz en entrée de turbine. La mise au point de ces nouveaux matériaux est néanmoins une entreprise de grande envergure et leur utilisation ne peut être envisagée qu'à long terme.
Par ailleurs, la conception même des aubes de turbine a été perfectionnée. L'efficacité des circuits de refroidissement internes a ainsi été améliorée de façon à maintenir des températures acceptables en surface du métal. Il faut toutefois noter que la sophistication des circuits de refroidissement entraîne une augmentation des coûts de fabrication des aubes et que l'accroissement du flux d'air de refroidissement diminue le rendement global du moteur.

Dans ce contexte, la voie qui a été développée depuis les années 80 est l'application d'une barrière thermique en surface des aubes de turbine.

I.2. Présentation du système barrière thermique

Les barrières thermiques sont des systèmes multicouches composés d'une couche de céramique isolante déposée à la surface du superalliage constitutif de l'aube de turbine sur une couche de liaison intermédiaire qui assure la protection du superalliage contre l'oxydation. Entre la couche de liaison et la couche de céramique, se développe, dès l'élaboration du système, une couche d'alumine qui croît en service, par réaction entre l'oxygène qui diffuse à travers la couche de céramique et l'aluminium contenu dans la couche de liaison (Figure 2).

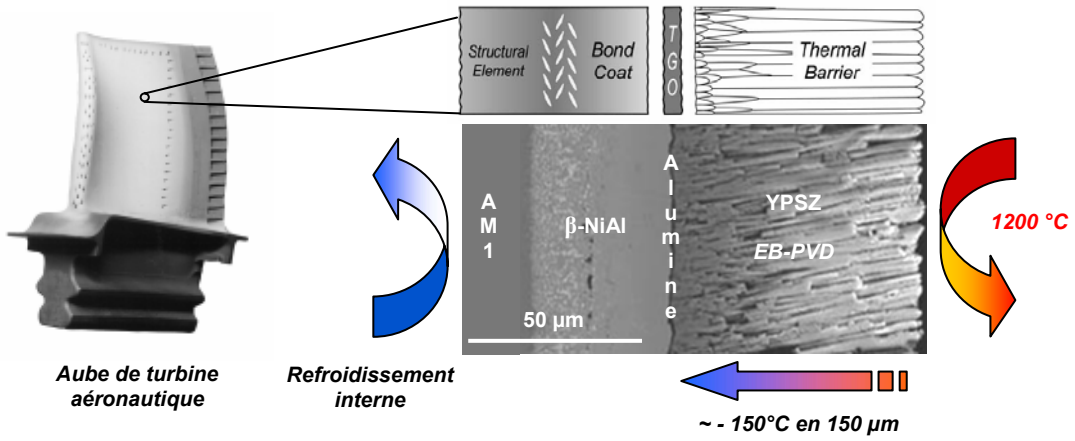


Figure 2 - Système barrière thermique

Si la température des gaz de combustion peut atteindre 1600°C, la température en surface de la couche de céramique atteint, elle, typiquement 1200°C. La couche de céramique permet un abaissement de la température d'environ 1 K/µm, soit un abaissement global de 100 à 150°C en fonction de son épaisseur. En condition de service, la température de la couche de liaison est comprise entre 1000 et 1100°C.

I.2.1. La couche de céramique

La couche céramique communément utilisée dans les systèmes barrière thermique est la zircone yttriée partiellement stabilisée (*YPSZ : Yttria Partially Stabilized Zirconia*, ZrO_2 - 6 à 8 %mass. Y_2O_3). Ce matériau a été sélectionné pour ses propriétés particulièrement intéressantes, à savoir :

- un coefficient de dilatation relativement élevé pour une céramique (de l'ordre de $10.10^{-6}.K^{-1}$),
- une faible conductivité thermique (de l'ordre de 2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sous forme dense au-dessus de 800°C),
- une ténacité élevée,
- une stabilité structurale satisfaisante dans le domaine des températures de fonctionnement,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'environnement oxydant des gaz de combustion,
- une compatibilité chimique certaine avec la couche d'alumine sous-jacente,

- une compatibilité avérée avec les procédés de dépôt par évaporation sous faisceau d'électrons (*EB-PVD : Electron Beam-Physical Vapour Deposition*) et par projection plasma (*APS : Air Plasma Spray*).

Dans les systèmes peu sollicités mécaniquement, la couche de céramique est déposée par projection plasma. Sa structure présente une porosité lamellaire qui abaisse sa conductivité thermique aux alentours de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Pour les systèmes plus sollicités, notamment les aubes mobiles de turbines aéronautiques qui tournent à grande vitesse, elle est déposée par évaporation (*EB-PVD*). Sa structure est alors colonnaire, ce qui lui confère une meilleure résistance mécanique au détriment des propriétés thermiques, sa conductivité thermique atteignant, dans ce cas, environ 1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

A haute température, l'architecture poreuse de la couche céramique évolue, par frittage, entraînant une élévation de sa conductivité thermique et une augmentation de sa rigidité.

I.2.2. La couche de liaison

En condition de service, de l'oxygène diffuse à travers la couche de céramique, d'une part en raison de sa structure poreuse, et d'autre part du fait que la zircone yttriée est un très bon conducteur de l'oxygène. Il est par conséquent essentiel que le métal sous-jacent puisse former une couche d'oxyde protectrice, donc stable, à croissance lente, dense et adhérente, pour éviter un écaillage rapide de la couche de céramique. Le superalliage ne permettant pas la formation d'un tel oxyde, une couche de liaison intermédiaire est introduite entre le superalliage et la couche de céramique. L'alumine s'avérant être un oxyde qui répond aux attentes citées, les couches de liaison utilisées sont des alliages aluminoformeurs, tels que les aluminiures de nickel β-NiAl contenant typiquement, à l'état brut d'élaboration, de 40 à 45 %at. d'aluminium (les aluminiures de nickel sont utilisés, entre autres, comme couche de liaison dans le système barrière thermique du moteur militaire M88, conçu par Snecma pour équiper l'avion Rafale[*]).
La couche de liaison, qui joue un rôle crucial dans la durabilité des systèmes barrière thermique, voit sa composition évoluer en condition de service, du fait de son oxydation et des phénomènes d'interdiffusion survenant avec le substrat. En particulier, sa teneur en aluminium diminue progressivement.

Il est connu depuis plusieurs années que l'addition de Pt à hauteur de 10% atomique à la couche de liaison à base de β-NiAl permet d'augmenter très significativement la durée de vie des barrières thermiques. Des travaux menés récemment à l'Onera ont permis la conception de nouvelles couches de liaison à base de β-NiAl dopé en Zr à hauteur de quelques centaines de ppm massiques [6]. De telles couches de liaison sont intéressantes d'un point de vue industriel d'une part pour l'augmentation de la durée de vie des barrières thermiques qu'elles sont susceptibles d'entraîner, et d'autre part parce qu'elles permettraient de réduire significativement les coûts de production. En premier lieu, les coûts de matière première seraient moindres et, de plus, le motoriste Snecma n'aurait aucune licence d'exploitation à payer pour l'utilisation du procédé d'élaboration de ces couches de liaison β-NiAl(Zr), breveté en commun avec l'Onera [7]. Par ailleurs, le procédé en lui-même serait simplifié, l'élaboration des couches de liaison β-NiAl(Zr) nécessitant moins d'étapes que celle des couches de liaison β-(Ni,Pt)Al. L'élaboration des couches β-NiAl(Zr) se faisant uniquement par voie thermochimique, les

[*] En l'occurrence, le dimensionnement des aubes ne tient pas compte de la présence de la protection thermique. Le système barrière thermique est destiné ici à augmenter la durée de vie des aubages.

problèmes liés à la géométrie complexe de certaines pièces et à la présence de trous de refroidissement, récurrents lors du dépôt électrolytique de Pt lors de l'élaboration des couches β-(Ni,Pt)Al, seraient ainsi évités. Un transfert de technologie portant sur la réalisation de telles couches de liaison est actuellement en cours de l'Onera vers Snecma.

I.3. Modes de dégradation

La ruine des systèmes barrière thermique survient par écaillage de la couche de céramique. Le métal mis à nu est alors dangereusement exposé aux gaz chauds. Aux mécanismes accompagnant les phénomènes d'oxydation à haute température (dégradations intrinsèques) s'ajoutent des dégradations liées aux impacts de particules et aux dépôts d'oxydes en surface des pièces (dégradations extrinsèques).

I.3.1. Dégradations intrinsèques

L'adhérence de la couche de céramique est affectée par les modifications microstructurales qui accompagnent l'oxydation de la couche de liaison en condition de service. L'écaillage de la protection thermique qui, *in fine,* conduit à la ruine du système (Figure 3), résulte d'une fissuration qui s'amorce et se propage au niveau de la couche d'alumine interfaciale.

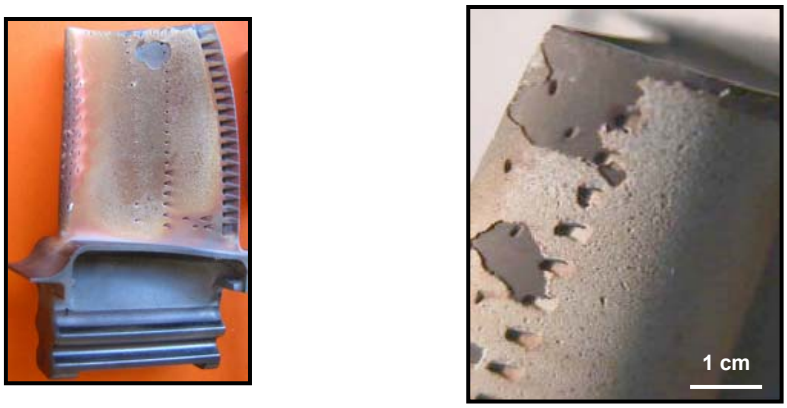


Figure 3 - Ecaillages de la couche de céramique de systèmes barrière thermique pour aube de turbine (photos Snecma)

Les différents phénomènes liés au vieillissement des couches de liaison des systèmes barrière thermique sont exposés et discutés en détail dans le premier chapitre de ce mémoire.

I.3.2. Dégradations extrinsèques

En fonctionnement, diverses particules peuvent entrer dans la turbine du moteur d'avion (sable, poussières, débris de piste d'envol, particules métalliques arrachées à certaines parties du moteur, *etc*.).
Outre des dommages locaux n'affectant généralement qu'une épaisseur limitée de la couche céramique, provoqués instantanément par l'impact de particules pouvant atteindre des dimensions millimétriques, des phénomènes d'érosion plus progressifs, liés à l'action de particules plus petites,

peuvent conduire à la disparition totale de la couche de céramique sur des zones étendues [8], notamment sur le bord d'attaque des aubes (Figure 4).

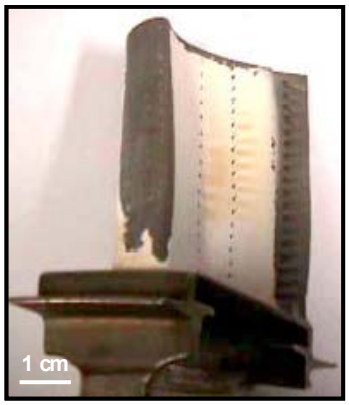


Figure 4 - Disparition de la couche de céramique par érosion (photo Snecma)

D'autre part, des dépôts peuvent se former en surface des aubes. Ces dépôts sont constitués d'oxydes contenant du Ca, du Mg, de l'Al et du Si, ce qui leur vaut l'appellation de CMAS. Il se trouve que la température de fusion de ces CMAS peut être proche de celle de la surface de la couche céramique en service. Leur viscosité à ces températures leur permet alors de s'infiltrer dans les espaces intercolonnaires de la couche de céramique, où ils se solidifient, lors du retour à basse température.

Ce phénomène, en entraînant une augmentation importante de la rigidité de la couche de céramique infiltrée, peut conduire à des fissurations en condition de service qui mènent à la perte d'une partie de la protection thermique [9] (Figure 5). Par ailleurs, une interaction chimique peut survenir entre les dépôts de CMAS et la zircone yttriée, susceptible de provoquer une dissolution de la couche de céramique.

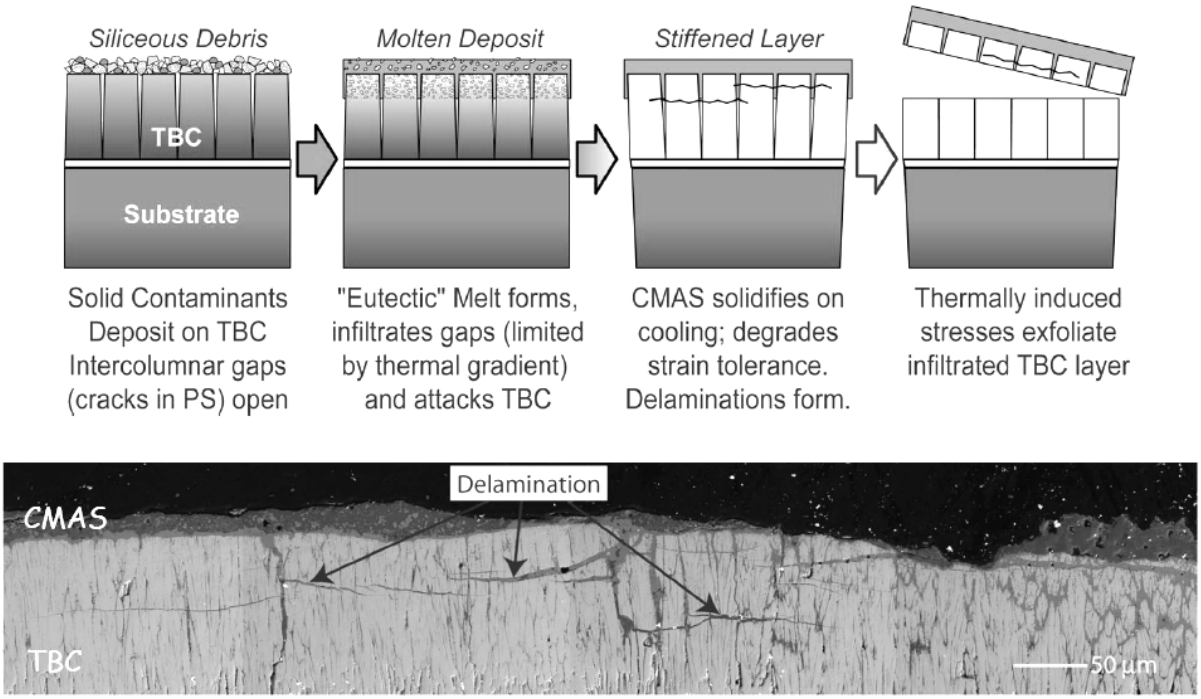


Figure 5 - Mécanisme de dégradation d'un système barrière thermique par interaction avec des dépôts de CMAS [9]

Il est important de noter que ces phénomènes liés aux dépôts de CMAS ont des effets d'autant plus marqués que la température est élevée. Ces problèmes, induits par l'environnement des moteurs, pourraient ainsi constituer un frein sérieux à l'augmentation des températures supportées par les systèmes barrière thermique.

II. Motivations et objectifs de l'étude

L'étude présentée dans ce mémoire se propose de contribuer à l'amélioration de la compréhension des mécanismes conduisant aux dégradations qui affectent l'adhérence des systèmes barrière thermique, lorsqu'ils sont soumis de manière cyclique à une oxydation à haute température. Les modes extrinsèques d'endommagement de ces systèmes, tels que l'érosion et les effets de dépôts de CMAS, ne sont pas pris en compte dans le cadre de cette étude.

La durabilité des systèmes barrière thermique est généralement caractérisée en nombre de cycles d'oxydation conduisant à leur écaillage. Les essais d'oxydation cyclique mis en œuvre pour déterminer leurs durées de vie sont des essais réalisés de manière standard à l'Onera, définis par des cycles comportant un palier de 1 h à 1100°C, suivi d'un refroidissement forcé qui abaisse la température à 200°C en quelques minutes, avec un critère d'arrêt correspondant au moment où 20% de la surface de l'échantillon est écaillée. Ces essais, réalisés sous air, dans des fours tubulaires horizontaux, sont relativement simples à mettre en œuvre. Néanmoins, en plus de leur durée, de plusieurs semaines à plusieurs mois, ils présentent l'inconvénient de donner des résultats très dispersés, des écaillages précoces ou retardés pouvant se manifester, y compris sur des échantillons issus d'un même lot, *a priori* semblables. Cette dispersion est inhérente à l'aspect aléatoire de l'amorce de la fissuration conduisant à l'écaillage de la couche de céramique. Il est ainsi nécessaire de disposer d'un grand nombre d'échantillons afin d'évaluer correctement la durée de vie effective du système testé.
Par ailleurs, ces essais d'oxydation cyclique ne fournissent aucune information sur l'évolution de l'adhérence des systèmes barrière thermique. Leur ténacité interfaciale s'amoindrit-elle progressivement, soudainement, ou par paliers ? Il reste difficile de le savoir, l'impact respectif des différentes dégradations microstructurales observées en oxydation cyclique n'étant pas parfaitement connu.
Pour tenter de répondre à ces interrogations, une approche originale est proposée dans le cadre de cette étude, avec le développement et la mise en œuvre d'un essai permettant d'évaluer quantitativement l'adhérence des systèmes barrière thermique. L'aspect macroscopique de cette caractérisation permet de considérer la globalité des effets de leurs dégradations microstructurales. Cette méthode de mesure de l'énergie d'adhérence, forçant l'écaillage des systèmes barrière thermique, rend de plus possible l'étude de l'évolution de leur adhérence en oxydation cyclique. Pour ce faire, des mesures sont effectuées sur des éprouvettes brutes d'élaboration et sur des éprouvettes ayant subi une oxydation cyclique plus ou moins longue, avant que ne survienne leur écaillage spontané. La mise en relation des résultats de ces essais d'adhérence avec les caractérisations microstructurales qui ont été réalisées sur des systèmes barrière thermique sains ou dont l'écaillage a été forcé met en évidence les dégradations qui conduisent à la perte de la protection thermique. Une amélioration de la compréhension des phénomènes entraînant la ruine des systèmes barrière thermique découle de cette analyse.

Dans cette étude, une comparaison est proposée entre deux systèmes barrière thermique pour aube de turbine dont la couche de céramique est déposée par *EB-PVD*. Un des systèmes inclut une couche de liaison en aluminiure de nickel allié au Pt, β-(Ni,Pt)Al, et est utilisé industriellement à ce jour, tandis que l'autre inclut une couche de liaison dopée en Zr, β-NiAl(Zr), et est en cours de développement. Il s'agit de contribuer, à terme, à l'utilisation de cette nouvelle couche de liaison qui présente un intérêt industriel indéniable.

La démarche suivie a consisté, dans un premier temps, à étudier le comportement en oxydation cyclique des couches de liaison incluses dans les deux systèmes barrière thermique d'intérêt afin d'appréhender les mécanismes d'oxydation mis en jeu. Les évolutions microstructurales contribuant à dégrader l'adhérence de chacun de ces systèmes ont alors été caractérisées (Chapitre 1). Ces dégradations sont susceptibles d'avoir chacune des répercussions différentes, certaines s'avérant sans doute plus pénalisantes que d'autres. Afin d'identifier les dégradations critiques en terme d'adhérence, et ainsi mieux comprendre les mécanismes menant à l'écaillage de ces systèmes barrière thermique, une détermination quantitative de leur adhérence initiale et de son évolution en oxydation cyclique est apparue nécessaire. Cette exigence de quantification justifie le développement d'un essai d'adhérence spécifique, adapté au système barrière thermique pour aube de turbine (Chapitre 2). Les résultats des essais qui ont pu alors être menés sur les deux systèmes barrière thermique d'intérêt ont montré que l'interface métal/céramique est fragilisée bien avant que la protection thermique ne s'écaille spontanément. Ces résultats ont été mis en parallèle avec leurs évolutions microstructurales, l'objectif étant de cerner les causes des endommagements qui entraînent la rupture de cette interface (Chapitre 3). Finalement, l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude a permis de développer une approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique. De cette approche découle la définition d'un critère d'écaillage de ces systèmes et une estimation de leur durée de vie est alors possible. La validité et la pertinence de ce critère ont été discutées dans le cas des deux systèmes étudiés (Chapitre 4).

Chapitre 1

Evolution microstructurale de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C

L'objectif des travaux présentés dans ce premier chapitre est la description détaillée du comportement en oxydation cyclique à 1100°C des revêtements β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) sur le superalliage AM1. Il s'agit de caractériser leur évolution microstructurale dans ces conditions oxydantes.
Une première partie propose une synthèse de l'état de l'art concernant l'oxydation de ce type de revêtement. Une seconde partie présente les moyens mis en œuvre afin d'atteindre l'objectif fixé. Une troisième partie décrit les mécanismes d'oxydation des deux revêtements étudiés. Leur évolution microstructurale en oxydation cyclique est finalement détaillée dans une quatrième partie.

Sommaire

I. Oxydation des aluminiures de nickel : état de l'art 14

I.1. Les aluminiures de nickel 14
I.1.1. Diagramme de phases 14
I.1.2. Structures cristallographiques 15
I.1.3. Addition de platine 16
I.1.4. Dopage en zirconium 16

I.2. Mécanismes d'oxydation à haute température (T > 900°C) des aluminiures de nickel 17
I.2.1. Oxydation des aluminiures de nickel massifs 17
I.2.2. Particularités de l'oxydation des couches de liaison des systèmes barrière thermique 19

I.3. Ecaillage des couches d'alumine 20
I.3.1. Energie élastique stockée dans la couche d'alumine 20
I.3.2. Formation de cavités interfaciales 21
I.3.2.1. Effet Kirkendall 21
I.3.2.2. Décollement de la couche d'oxyde en oxydation cyclique 22
I.3.3. Effet du soufre 23
I.3.4. Diffusion des éléments du superalliage au sein de la couche d'alumine 24
I.3.5. Transformation de phase au sein de l'alumine 24
I.3.6. Transformation de phase au sein de la couche de liaison 25
I.3.6.1. Transformation β → γ' 25
I.3.6.2. Transformation martensitique de β-NiAl 26
I.3.7. Ondulation de l'interface métal/oxyde en oxydation cyclique 27

I.4. Effet de l'addition de platine aux revêtements en aluminiure de nickel 29
I.4.1. Diminution de la formation des cavités interfaciales 30
I.4.2. Réduction de l'effet néfaste du soufre 30
I.4.3. Ralentissement de la transformation de phase θ → α au sein de l'alumine 30
I.4.4. Effet sur la résistance au fluage de aluminiures de nickel 30

I.5. Effet des éléments réactifs 31
I.5.1. Ségrégation dynamique des éléments réactifs 31
I.5.2. Influence d'un dopage en éléments réactifs sur l'oxydation des aluminiures de nickel 32
I.5.2.1. Ralentissement de la croissance de la couche d'oxyde 33
I.5.2.2. Limitation de l'effet néfaste du soufre 34
I.5.2.3. Inhibition de la formation des cavités interfaciales 34
I.5.2.4. Renforcement de la liaison métal/oxyde 35
I.5.2.5. Ralentissement de la transformation de phase θ → α au sein de l'alumine 35
I.5.2.6. Réduction de l'ondulation de l'interface métal/oxyde 35
I.5.2.7. Effet sur la résistance au fluage de l'alumine 35
I.5.2.8. Effet sur la résistance au fluage de aluminiures de nickel 36

II. Matériaux et moyens expérimentaux 36

II.1. Echantillons 36
II.1.1. Elaboration des échantillons 36
II.1.1.1. Substrat en superalliage AM1 37
II.1.1.2. Couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) 38
II.1.1.3. Couche de zircone yttriée 38
II.1.2. Caractérisation des couches de liaison 39
II.1.2.1. Morphologie 39
II.1.2.2. Composition chimique 40
II.1.2.2.1. Composition de la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al 40
II.1.2.2.2. Composition de la couche de liaison β-NiAl(Zr) 41

II.2. Moyens expérimentaux 43
II.2.1. Essais d'oxydation 43
II.2.2. Caractérisation microstructurale 43
II.2.2.1. Analyse élémentaire par spectrométrie de masse à décharge luminescente 44

II.2.2.2. Analyse par diffraction de rayons X 44
II.2.2.3. Observation et analyse par microscopie électronique à balayage 45
II.2.2.3.1. Préparation des échantillons 45
II.2.2.3.2. Microscope électronique à balayage 45
II.2.2.3.3. Analyse élémentaire par dispersion d'énergie (EDX) 45
II.2.2.3.4. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) 45
II.2.2.3.5. Analyse d'image 46
a. Proportion surfacique d'une phase 46
b. Epaisseur de la couche d'alumine 46
c. Rugosité de l'interface couche de liaison/alumine 46
II.2.3. Analyse de la couche d'alumine par piézospectroscopie : Mesure des contraintes résiduelles ; Identification des variétés allotropiques de l'alumine 46
II.2.3.1. L'effet piézospectroscopique 47
II.2.3.2. Mesure des contraintes résiduelles au sein de la couche d'alumine 48
II.2.3.3. Identification des variétés allotropiques de l'alumine 49
II.2.3.4. Dispositif expérimental 49

III. Comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) 50

III.1. Durée de vie des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ 50

III.2. Cinétique d'oxydation des couches de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) 51

III.3. Transformation de phase θ → α de la couche d'alumine 51
III.3.1. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) 52
III.3.2. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (couches de liaison non sablées) 54
III.3.3. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (couches de liaison sablées) 54

III.4. Mécanisme de croissance des couches d'alumine 55
III.4.1. Morphologie des couches d'alumine 55
III.4.2. Formation et croissance d'aiguilles d'alumine α en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al 57
III.4.3. Formation de cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al 59
III.4.4. Description des mécanismes de croissance des couches d'alumine α 60

III.5. Synthèse sur le comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) 60

IV. Evolution microstructurale de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C 61

IV.1. Cavités interfaciales 61

IV.2. Transformations de phases dans la couche de liaison 61
IV.2.1. Transformation β → γ' 62
IV.2.2. Transformation martensitique 64

IV.3. Evolution de la rugosité de l'interface couche de liaison/alumine 65
IV.3.1. Quantification de la rugosité interfaciale 65
IV.3.2. Facteurs contribuant au développement de la rugosité interfaciale 66
IV.3.2.1. Contraintes de compression au sein de la couche d'alumine 66
IV.3.2.2. Différence de dilatation thermique entre couche de liaison et superalliage 68
IV.3.2.3. Transformations de phase au sein de la couche de liaison 68
IV.3.2.4. Différence de comportement en fluage des couches de liaison 68
IV.3.3. Endommagements dus à la rugosité interfaciale 69
IV.3.3.1. Dégradation de l'interface couche d'alumine/couche de céramique 69
IV.3.3.2. Décohésions à l'interface couche de liaison/couche d'alumine 70

IV.4. Identification des dégradations microstructurales limitant la durée de vie des systèmes barrière thermique 72

Conclusion 73

I. Oxydation des aluminiures de nickel : état de l'art

Cette première partie constitue une revue de l'état de l'art concernant l'oxydation des aluminiures de nickel. En particulier, sont présentés les effets d'un ajout de platine et d'un dopage en élément réactif sur leurs mécanismes d'oxydation.
L'attention sera portée sur les différences existant entre l'oxydation des aluminiures de nickel massifs et l'oxydation de ces mêmes composés intermétalliques déposés sur des superalliages, étant destinés à jouer le rôle de couche de liaison dans les systèmes barrière thermique.

I.1. Les aluminiures de nickel

Au sein des systèmes barrière thermique, la couche de liaison, insérée entre la couche de céramique et le substrat, a essentiellement pour vocation de protéger le superalliage du substrat contre l'oxydation, particulièrement sévère en entrée de turbine des moteurs d'avion. Cette couche doit ainsi permettre la formation d'une couche d'oxyde protectrice efficace et fiable, c'est-à-dire, dense, stable et adhérente.
Les aluminiures de nickel forment à haute température une couche d'alumine répondant à ces critères. Ainsi, dès les années 70, des technologies de dépôts de ces alliages en surface des superalliages ont été développées. La voie thermochimique est à ce jour la plus utilisée. Elle permet d'obtenir de manière efficace et reproductible un dépôt de la phase β-NiAl d'égale épaisseur sur toute la surface de pièces ayant pourtant des formes complexes.
Les caractéristiques thermodynamiques et microstructurales des aluminiures de nickel sont présentées dans cette première section.

I.1.1. Diagramme de phases

Le diagramme d'équilibre binaire Ni-Al [10] montre que la phase β-NiAl est stable sur un large domaine de composition, compris entre 35 et 57 % atomiques (%at.) en aluminium à 1100°C et entre 41 et 55 %at. à température ambiante (Figure 1.1). Ce diagramme permet également d'identifier la phase γ'-Ni_3Al vers laquelle le dépôt va évoluer en condition de service, en s'appauvrissant en aluminium.

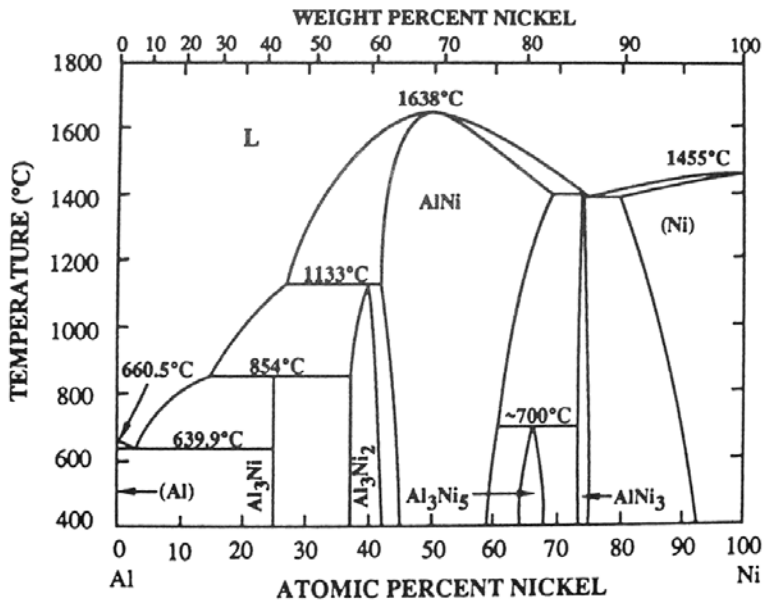


Figure 1.1 - Diagramme binaire Ni-Al [10]

I.1.2. Structures cristallographiques

Les phases β-NiAl et γ'-Ni_3Al sont des composés intermétalliques ordonnés qui cristallisent respectivement dans le système B2 (groupe d'espace Pm3m) (Figure 1.2.a) et le système $L1_2$ (groupe d'espace Pm3m) (Figure 1.2.b).

Pour des teneurs en aluminium inférieures à 37 %at. environ, une transformation martensitique réversible de la phase β-NiAl est susceptible de survenir au cours du refroidissement [11]. La martensite formée a une structure tétragonale à faces centrées du type $L1_0$ (groupe d'espace P4/mmm) (Figure 1.2.c).

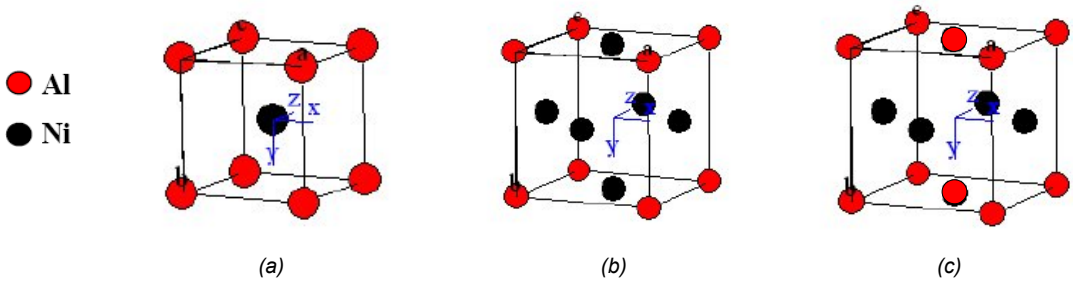


Figure 1.2 - Structures cristallographiques des phases
(a) NiAl - B2 (b) Ni_3Al - $L1_2$ (c) NiAl - $L1_0$

I.1.3. Addition de platine

Récemment, deux sections isothermes du diagramme de phase ternaire Ni-Al-Pt ont été proposées, l'une à 1100°C (Figure 1.3) [12], l'autre à 1150° [13]. Ces diagrammes montrent une solubilité élevée du platine dans β-NiAl et γ'-Ni_3Al, respectivement égale à 31 et 34 %at. à 1100°C.

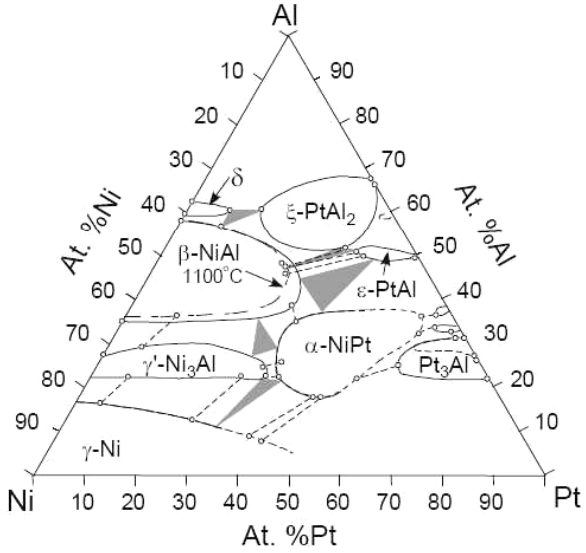


Figure 1.3 - Section isotherme du diagramme de phase ternaire Ni-Pt-Al à 1100°C [12]

La question des sites de substitution du platine dans la phase β-NiAl est encore débattue. S'il semblait établi jusqu'alors que les atomes de platine se substituaient préférentiellement aux atomes de nickel [14], une étude microstructurale menée en 2003 [15] a montré que les atomes de platine se distribuaient à la fois sur les sites du nickel et les sites de l'aluminium, et même préférentiellement sur ces derniers. Cependant, plus récemment, des calculs ayant obtenu une confirmation expérimentale sont venus renforcer l'hypothèse que les atomes de platine se substituaient aux atomes de nickel, à basse température aussi bien qu'à 1000°C [16].

I.1.4. Dopage en zirconium

Les sections isothermes du diagramme ternaire Ni-Al-Zr obtenues expérimentalement disponibles dans la littérature (Figure 1.4) montrent une faible solubilité du zirconium dans la phase β-NiAl au-dessus de 800°C, qu'il est possible d'évaluer à moins de 1 %at. à 1100°C [17]. Une étude microstructurale a par ailleurs fourni une valeur de la solubilité du zirconium dans la phase β-NiAl à température ambiante très faible, égale à 0,007 ± 0,002 %at. [18]. Très peu soluble, le zirconium ségrège fortement au niveau des joints de grains et des dislocations [18,19].

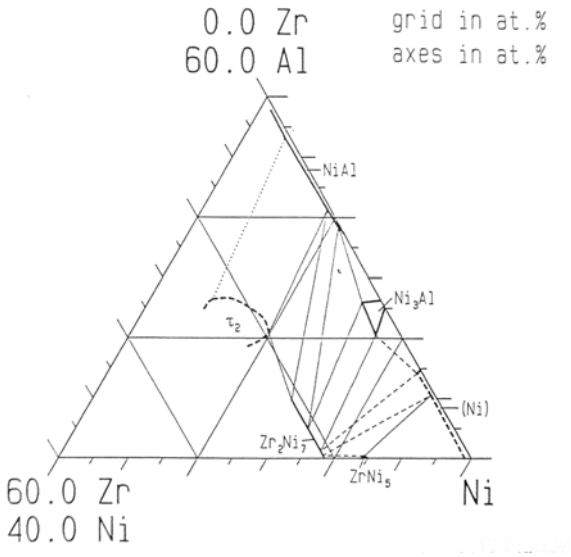


Figure 1.4 - Vue partielle d'une section isotherme du diagramme ternaire Ni-Al-Zr à 1100°C [17]

Les études menées sur les sites de substitution du zirconium dans la phase β-NiAl s'accordent sur une préférence pour les sites de l'aluminium [20,21].

Concernant la solubilité du zirconium dans la phase γ'-Ni_3Al, différentes mesures indiquent une valeur comprise entre 1 et 3 %at. à 1000°C et évaluée à 3,8 %at. à 1100°C [17,22].

I.2. Mécanismes d'oxydation à haute température (T > 900°C) des aluminiures de nickel

Les aluminiures de nickel sont connus pour être très résistants à l'oxydation à haute température (T > 900°C) grâce à la formation à leur surface d'une couche d'alumine passivante.

I.2.1. Oxydation des aluminiures de nickel massifs

L'oxydation de ces alliages est complexe, la formation irréversible de l'alumine stable α-Al_2O_3 à haute température (T > 900°C) étant précédée par la formation d'une ou plusieurs formes d'alumine métastable, γ-Al_2O_3, δ-Al_2O_3 et θ-Al_2O_3. Ces alumines métastables ont une croissance significativement plus rapide que l'alumine stable α. Un diagramme Temps-Température-Transformation présente la synthèse des résultats obtenus sur l'oxydation de β-NiAl (Figure 1.5) [23].

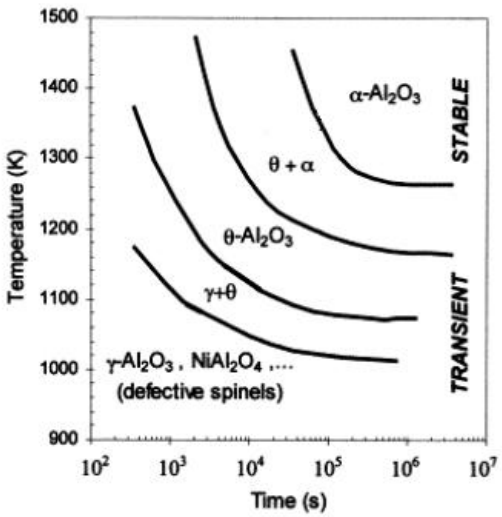


Figure 1.5 - Diagramme Temps-Température-Transformation de l'alumine se formant à haute température sur β-NiAl [23]

A 900°C notamment, température à laquelle sont exposées initialement les couches de liaison durant l'élaboration des systèmes barrière thermique, il se forme l'alumine θ. Sa morphologie typique en fines plaquettes (Figure 1.6) témoigne d'une croissance rapide, réalisée essentiellement par un mécanisme de diffusion cationique des ions d'aluminium (Al^{3+}) au travers de la couche d'alumine, préférentiellement aux joints de grains [24,25,26]. Le développement du nouvel oxyde se fait donc, dans ce cas, au niveau de l'interface alumine/gaz.

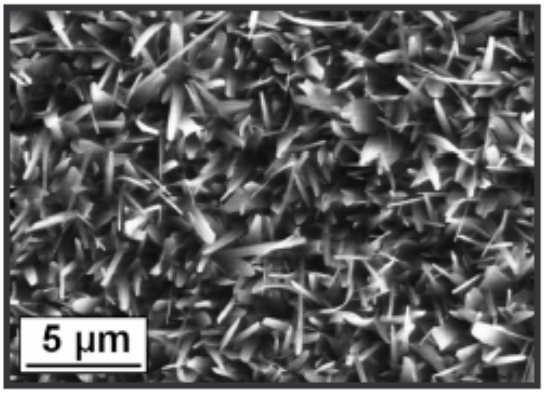


Figure 1.6 - Alumine θ formée en surface de β-NiAl après 100 h d'oxydation à 900°C [27]

Entre 1000 et 1100°C, températures auxquelles sont exposées les couches de liaison durant l'élaboration des systèmes barrière thermique et dans leurs conditions de service, la formation de l'alumine θ précède la formation de l'alumine stable α [28]. Cette alumine stable croît plus lentement comme l'attestent les valeurs des constantes paraboliques d'oxydation disponibles (Tableau 1.1) [26].

Tableau 1.1 - Valeurs des constantes paraboliques d'oxydation k_p à 1100°C pour les alumines θ et α [26].

Forme d'alumine	$k_p^{1100°C}$ (mg².cm^{-4}.s^{-1})
θ-Al_2O_3	7,2.10^{-6}
α-Al_2O_3	1,6.10^{-7}

Après de nombreux débats, un accord semble s'être établi sur une croissance de l'alumine α mixte, par diffusion cationique (Al^{3+}) et anionique (O^{2-}) [29,30]. Une revue des travaux utilisant la méthode des traceurs isotopiques de l'oxygène a été présentée dans ce sens [31]. Des études plus récentes ont apporté une nouvelle confirmation de la croissance mixte de l'alumine α [32,33] et une démonstration microstructurale a également été proposée [34]. De plus, la croissance d'aiguilles d'alumine α observée après plusieurs heures d'oxydation à 1200°C [35] atteste d'une croissance significative par diffusion cationique à travers la couche d'alumine (Figure 1.7). De manière générale, cette croissance mixte entraîne une morphologie de la couche d'alumine α caractérisée par des grains équiaxes (Figure 1.7) [35].

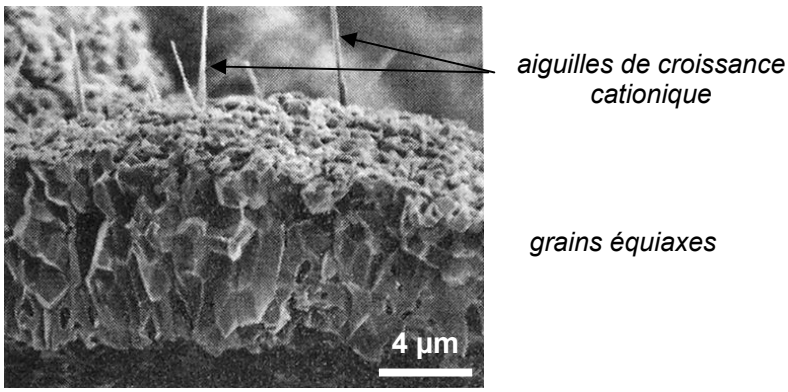


Figure 1.7 - Alumine α formée en surface de β-NiAl après 200 h à 1200°C [35]

I.2.2. Particularités de l'oxydation des couches de liaison des systèmes barrière thermique

Si la présence de la couche de zircone yttriée, transparente à l'oxygène, déposée en surface des couches de liaison des systèmes barrière thermique ne semble pas avoir d'effet notable sur leur comportement en oxydation, notamment sur leurs cinétiques d'oxydation [36], la préparation de surface réalisée industriellement, préalablement au dépôt de cette couche de céramique, modifie en revanche leurs mécanismes d'oxydation.

Associée à des conditions adéquates de température et d'atmosphère lors de l'élaboration de la couche de céramique, cette préparation de surface permet d'obtenir une couche d'alumine α en évitant la formation d'alumines métastables [37]. Ces alumines métastables sont en effet potentiellement néfastes du fait de leur croissance rapide et de leur transformation en alumine stable α en condition de service qui induit un changement de volume important. L'amélioration de la durée de vie des systèmes barrière thermique a d'ailleurs été corrélée avec une augmentation de la proportion

d'alumine α au sein de la couche d'oxyde interfaciale analysée après dépôt *EB-PVD* de la céramique [38].

Si la présence d'alumines métastables en surface des couches de liaison non sablées et leur absence en surface des couches de liaison sablées préalablement au dépôt de céramique ont été constatées [39,40], l'explication de ces observations reste sujette à questions. Une hypothèse avancée affirme que la formation de l'alumine α est accélérée par la rugosité conférée à la couche de liaison par son sablage, qui offre plus de sites de germination à l'oxyde [41]. Il a également été proposé que les impuretés incluses lors du sablage en surface des couches de liaison, telles que le Li, le Na, le K, le Mg, le Ca, le Sr et le Ti, pourraient favoriser la formation de l'alumine α [42].

A noter qu'une alternative au sablage des couches de liaison est proposée avec la réalisation d'un simple traitement de pré-oxydation avant le dépôt de la couche de céramique [43] qui favoriserait également la seule présence d'alumine α à l'issue de ce dépôt.

I.3. Ecaillage des couches d'alumine

L'écaillage des couches d'alumine formées en surface des aluminiures de nickel est un phénomène complexe sur lequel plusieurs facteurs peuvent influer, à divers degrés. Les principaux facteurs sont exposés dans cette section.

I.3.1. Energie élastique stockée dans la couche d'alumine

La force motrice de l'écaillage de la couche d'alumine est l'énergie stockée sous forme élastique en son sein au cours de l'oxydation. Cette énergie est, dans une première approche, directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'alumine (1.1) et augmente donc avec le temps [44].

$$W_{élast.} = \frac{(1-\nu^2_{Al_2O_3}).e_{Al_2O_3}.\sigma^2}{2.E_{Al_2O_3}} \qquad (1.1)$$

avec $E_{Al_2O_3}$ le module de Young de l'alumine, évalué entre 350 et 400 GPa [45], $\nu_{Al_2O_3}$ son coefficient de Poisson, $e_{Al_2O_3}$ son épaisseur et σ les contraintes de compression en son sein.

Les contraintes de compression qui se développent dans la couche d'alumine ont essentiellement deux origines. Apparaissent d'une part des contraintes de croissance, dues à la différence de volume entre l'oxyde formé à haute température et le métal consommé correspondant. Le rapport de Pilling et Bedworth (rapport entre le volume d'oxyde formé et le volume de métal consommé durant l'oxydation) qui quantifie ce phénomène atteint la valeur élevée de 1,65 pour l'alumine α se développant sur β-NiAl. Néanmoins, des mesures effectuées *in situ* à 1100°C [46] ont révélé que les contraintes de compression correspondant à la phase de croissance de l'oxyde s'élevaient à 75 MPa seulement du fait de l'équilibre qui s'établit entre compression et relaxation par fluage. En revanche, les contraintes dites thermiques, qui ont pour origine la différence de dilatation thermique entre l'alumine (~ $9.10^{-6}.K^{-1}$) et son substrat (~ $15.10^{-6}.K^{-1}$ pour β-NiAl), peuvent atteindre pour leur part des valeurs très

importantes, de l'ordre du GPa pour un refroidissement de 1100°C à la température ambiante [45]. L'énergie stockée au sein des couches d'alumine provient donc essentiellement des contraintes d'origine thermique. L'expression théorique des contraintes thermiques est la suivante (1.2) [45] :

$$\sigma_{thermique} = \frac{(\alpha_{Al_2O_3} - \alpha_{\beta-NiAl}).\Delta T.E_{Al_2O_3}}{1-\upsilon_{Al_2O_3}} \qquad (1.2)$$

avec $E_{Al_2O_3}$ le module de Young de la couche d'alumine, $\alpha_{Al_2O_3}$ et $\alpha_{\beta-NiAl}$ les coefficients de dilatation thermique de l'alumine et de β-NiAl respectivement et ΔT le changement de température.

Sur cette considération, des auteurs soutiennent l'existence d'une épaisseur critique de la couche d'alumine au delà de laquelle l'écaillage est inévitable [47,48,49]. Ils nuancent toutefois leur propos en soulignant que des écaillages surviennent parfois avant que cette épaisseur critique ne soit atteinte.

Dans le cas des systèmes barrière thermique, une énergie supplémentaire pour l'écaillage est stockée dans la couche de céramique [50,51].

I.3.2. Formation de cavités interfaciales

L'oxydation des aluminiures de nickel β-NiAl à des températures supérieures à 900°C s'accompagne de la formation de cavités interfaciales (Figure 1.8) [30,52,53,54,55,56,57,58].

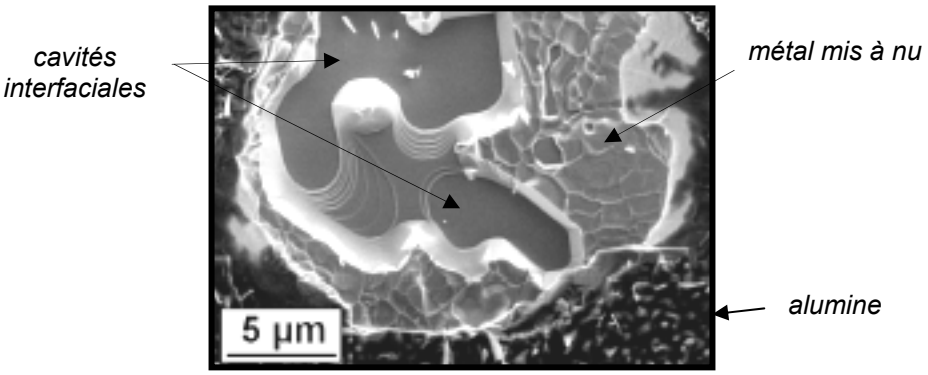


Figure 1.8 - Cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al après 15 h d'oxydation à 1100°C [27] (observation en surface d'une zone écaillée)

Ces cavités diminuent la surface de contact entre le métal et l'oxyde, détériorant d'autant l'adhérence de la couche d'oxyde. De plus, elles peuvent jouer le rôle de concentrateur de contraintes et permettre l'amorce d'une fissuration à l'interface métal/oxyde.

I.3.2.1. Effet Kirkendall

Si plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le développement de ces cavités, selon le consensus actuel, il serait dû, d'après un modèle décrit par Brumm et Grabke [53], aux phénomènes

de diffusion complexes accompagnant l'oxydation des aluminiures de nickel. Du fait de l'oxydation sélective de l'aluminium, le nickel diffuse en profondeur (en direction du superalliage dans le cas des couches de liaison) pour compenser son enrichissement en surface tandis que l'aluminium diffuse vers la surface pour compenser sa consommation. Le nickel diffusant plus de trois fois plus rapidement que l'aluminium au sein des aluminiures de nickel riches en nickel (ce qui est le cas des couches de liaison des systèmes barrière thermique), un effet Kirkendall survient, donnant naissance à un flux de lacunes. La coalescence des lacunes conduit ensuite à la formation des cavités interfaciales (Figure 1.9).

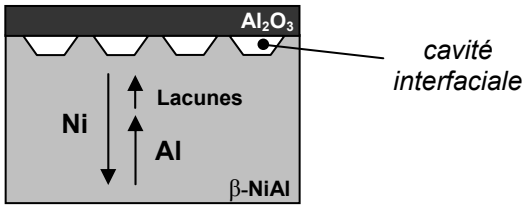


Figure 1.9 - Principe de la formation des cavités interfaciales par effet Kirkendall, d'après Brumm et Grabke [53]

D'après ce modèle, validé par de nombreuses observations, ce phénomène est plus intense lors de la formation des alumines métastables, telles que l'alumine θ, qui croissent par diffusion cationique que lors de la croissance de l'alumine α qui se réalise par diffusion cationique et anionique.
Il a également été observé que les cavités interfaciales sont d'autant plus nombreuses que l'aluminiure de nickel est riche en nickel. Au contraire, l'aluminium diffusant plus vite au sein des aluminiures de nickel riches en aluminium, la formation des cavités interfaciales est, dans ce cas, réduite de manière significative, même si elle n'est pas complètement annihilée.

Par ailleurs, il a été montré qu'après la formation des cavités interfaciales, le transport de l'aluminium vers la couche d'oxyde qui n'est plus en contact avec le métal pouvait être réalisé plus ou moins efficacement, selon la teneur en aluminium de l'aluminiure de nickel et selon la température, par évaporation en surface des cavités et par diffusion de surface [34,53,56,59,60]. Ces mécanismes conduisent à l'augmentation du volume des cavités, celles-ci s'élargissant et/ou se creusant progressivement.

I.3.2.2. Décollement de la couche d'oxyde en oxydation cyclique

Après un certain nombre de cycles d'oxydation à haute température, des cavités interfaciales sont susceptibles de se former par décollement de la couche d'oxyde selon le mécanisme décrit figure 1.10 [61].

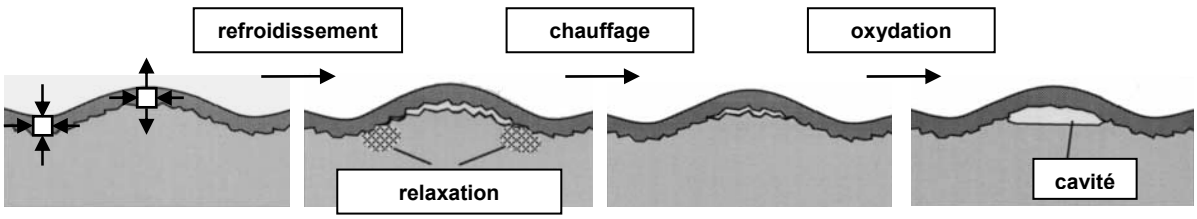


Figure 1.10 - Principe de formation de cavités interfaciales par décollement de la couche d'oxyde en oxydation cyclique [61]

En condition d'oxydation cyclique, il est connu que l'interface métal/oxyde développe une rugosité dont l'amplitude augmente avec le nombre de cycles, en particulier dans le cas des aluminiures de nickel déposés en couches de liaison (ce phénomène sera détaillé § I.3.7). Le développement de cette rugosité entraîne le développement de contraintes hors du plan de l'interface qui peuvent conduire à des décollements de la couche d'oxyde au cours du refroidissement. Une déformation plastique du métal est alors susceptible de se produire, notamment à la périphérie des zones décollées, de sorte que la couche d'oxyde n'est plus en contact avec le métal à haute température. Les mécanismes de transport de l'aluminium vers la couche d'oxyde décollée décrits précédemment conduisent alors à la formation de cavités interfaciales.

I.3.3. Effet du soufre

Il est reconnu, depuis les années 80, que le soufre détériore significativement l'adhérence des couches d'oxyde [62,63]. Les alliages exempts de soufre présentent un meilleur comportement en oxydation [64,65]. Pour éviter l'effet néfaste de cette impureté, des techniques de désulfuration ont été développées afin d'atteindre des teneurs en soufre inférieures à 1 ppm massique environ au sein des alliages et les procédés de mise en forme et d'usinage ont été adaptés pour conserver cette basse teneur [66,67].
La résistance à l'écaillage des systèmes barrière thermique est elle aussi intimement liée à la présence de soufre au sein du métal constituant l'aube. Ainsi, la désulfuration du superalliage permet d'améliorer nettement la durée de vie des systèmes [35,60]. Il faut noter que cette désulfuration du superalliage entraîne une nette amélioration en dépit du fait qu'une quantité non négligeable de soufre est introduite lors de l'élaboration des couches de liaison [68,69]. L'explication proposée suggère que ce soufre est piégé par les particules d'alumine incrustées lors de l'opération de sablage [70]. Seul le soufre contenu dans le superalliage diffuserait ensuite jusqu'à l'interface métal/oxyde. Cette explication reste néanmoins peu convaincante.

Si l'effet néfaste du soufre est indiscutable et attesté depuis de nombreuses années, la compréhension des phénomènes qui y sont liés reste un enjeu actuel [65,70,71]. Deux hypothèses ont longuement été débattues. Des équipes ont ainsi longtemps soutenu que le soufre ségrégeait aux interfaces métal/oxyde intactes [72,73,74,75]. Cette ségrégation a effectivement été observée à l'interface couche de liaison/alumine de systèmes barrière thermique [76]. Une ségrégation de ce type a pour effet de diminuer de manière très significative l'adhésion de la couche d'oxyde [77,78]. Cette idée a cependant été vivement contestée [79,80]. Selon les auteurs allant à son encontre, le soufre peut seulement ségréger au niveau d'une surface libre, c'est-à-dire uniquement à la surface des cavités interfaciales. Le soufre, en réduisant l'énergie de surface de ces cavités, favorise leur formation et accélère leur croissance. Une dégradation évidente de l'adhérence des couches d'oxyde s'ensuit.
Des travaux expérimentaux récents ont permis d'établir que le soufre ségrège à la fois aux interfaces métal/oxyde intactes et au niveau des cavités interfaciales [81].

Par ailleurs, il a récemment été établi qu'une forte affinité existe entre le chrome et le soufre [70]. Ainsi la précipitation de petites particules de chrome au sein des couches de liaison en β-NiAl permettrait de piéger une quantité non négligeable de soufre et donc de réduire la quantité disponible pour contaminer l'interface couche de liaison/alumine. Ces précipités de Cr apparaissent lors du

vieillissement de la couche de liaison du fait de sa solubilité plus faible dans la phase γ' qui se forme alors que dans la phase mère β. L'effet néfaste du soufre serait par conséquent moins prononcé dans le cas des systèmes barrière thermique que dans le cas des matériaux modèles que sont les aluminiures de nickel massifs.

I.3.4. Diffusion des éléments du superalliage au sein de la couche d'alumine

Une des différences notables existant entre les aluminiures de nickel massifs et les couches de liaison des systèmes barrière thermique est la présence d'un substrat en superalliage. Dans ce cas, au cours de l'oxydation, les éléments d'alliage du substrat diffusent à travers la couche de liaison et peuvent être incorporés sous forme d'oxydes au sein de la couche d'alumine. Or, ce phénomène peut se révéler néfaste. De telles inclusions d'oxydes peuvent en effet constituer des courts-circuits de diffusion accélérant la croissance de la couche d'alumine, constituer des sites de concentration de contraintes, d'amorce de fissures, et également générer des contraintes thermiques supplémentaires [35,82].

I.3.5. Transformation de phase au sein de l'alumine

Comme il a été mentionné précédemment, la formation de l'alumine stable α en surface de l'aluminiure de nickel β-NiAl à 1100°C est précédée par la formation de l'alumine métastable θ. Une transformation allotropique survient donc au sein de la couche d'alumine durant les premières heures d'oxydation à 1100°C [41,83].
Les deux formes d'alumine n'ayant pas la même densité ($d_{\theta-Al_2O_3} = 3{,}64$; $d_{\alpha-Al_2O_3} = 3{,}97$), la transformation θ → α s'accompagne d'une diminution de volume significative, de l'ordre de 10% [45]. Cette diminution de volume entraîne le développement de contraintes de traction élevées au sein de la couche d'alumine qui peuvent provoquer sa fissuration, nuisant par conséquent à son intégrité (Figure 1.11). Des mesures effectuées *in situ* ont révélé qu'une couche d'alumine peut en effet être soumise à des contraintes de traction comprises entre 400 et 500 MPa [46], supérieures à la résistance à la traction de l'alumine.

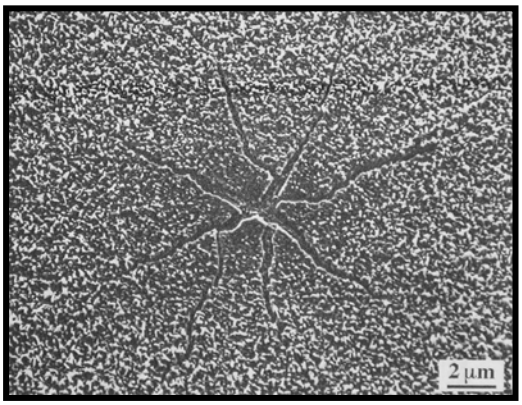


Figure 1.11 - Fissuration de la couche d'alumine formée en surface du système René N5/(Ni,Pt)Al après 15 min d'oxydation à 1120 °C suite à la transformation allotropique $\theta \rightarrow \alpha$ [41]

Les réseaux de fissures qui apparaissent dans la couche d'alumine lors de la transformation allotropique sont, de plus, le siège d'une oxydation privilégiée menant à la formation de surépaisseurs locales, de rides, en surface de la couche d'alumine (Figure 1.12).

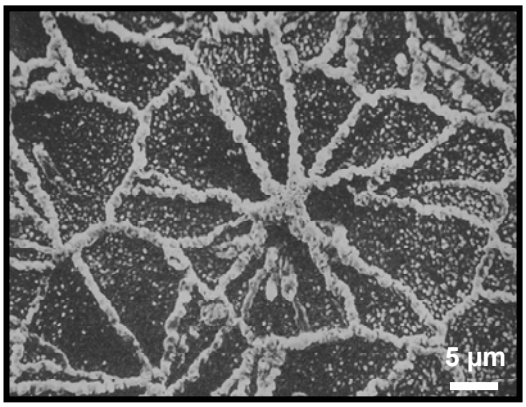


Figure 1.12 - Couche d'alumine en surface de (Ni,Pt)Al après 2 h à 1200°C [84]

I.3.6. Transformation de phase au sein de la couche de liaison

L'appauvrissement en aluminium qui se produit en surface des aluminiures de nickel en cours d'oxydation nuit évidemment à leur résistance à l'oxydation [85]. En effet, à long terme, l'aluminium peut ne plus être présent en quantité suffisante pour former une couche d'alumine protectrice en surface. De plus, une diminution de la teneur en aluminium a pour autre conséquence majeure d'entraîner des transformations de phase au sein de ces alliages : la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ et la transformation martensitique de la phase β. Ces transformations induisent des variations de volume importantes qui génèrent au sein des alliages des contraintes pouvant *in fine* provoquer l'écaillage de la couche d'alumine (ce point sera détaillé § I.3.7). De plus, la présence de la phase γ' et de la phase martensitique peut entraîner des instabilités du fait des différences de dilatation thermique et de propriétés mécaniques existant entre ces phases et la phase mère β. Ces instabilités peuvent également contribuer à la dégradation de l'adhérence de la couche d'oxyde [86].

Il est à noter que l'appauvrissement en aluminium lié en premier lieu à la formation de l'alumine est notablement accentué dans le cas des couches de liaison des systèmes barrière thermique par le fait que l'aluminium diffuse également en direction du substrat. Les transformations de phase surviennent ainsi après un temps d'oxydation plus court au sein des couches de liaison qu'au sein des aluminiures de nickel massifs.

I.3.6.1. Transformation $\beta \rightarrow \gamma'$

La transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ (Figure 1.13) a été largement étudiée [87,88,89]. D'après le diagramme binaire Ni-Al [10], elle survient à 1100°C lorsque la teneur en aluminium dans la phase β descend en deçà de 35 %at. La phase γ' formée présente une teneur en aluminium comprise entre 25 et 26 %at. Cette transformation de phase induit une diminution de volume évaluée à 4 %, ce qui correspond à une déformation d'environ 1,3 % [90].

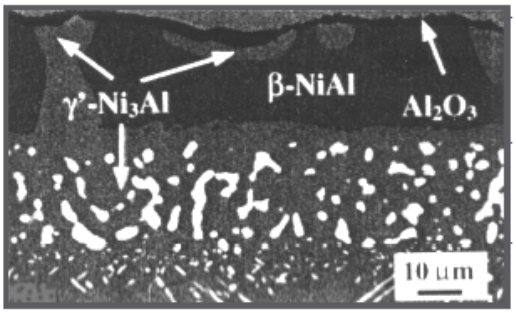
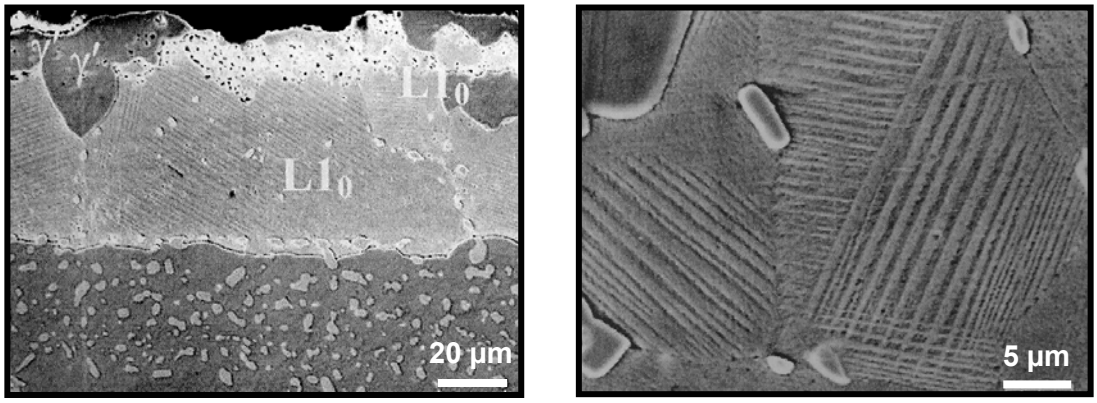


Figure 1.13 - Couche de liaison NiAl en surface du superalliage René N5 après 200 cycles de 1 h à 1150°C [91]

Par ailleurs, la transformation β → γ' ne dépend pas uniquement de la teneur en aluminium. Certains éléments d'alliage diffusant au sein de la couche de liaison peuvent jouer un rôle non négligeable en stabilisant l'une ou l'autre phase [92,93]. Leur effet sur la stabilité relative des phases β ou γ' est relié à leur tendance à se solubiliser préférentiellement dans l'une ou l'autre. Ainsi, une étude a montré que, dans le cas des aluminiures de nickel riches en nickel, le Cr et le Co stabilisent la phase β, tandis que le Ti, le Ta, le Mo et le W la déstabilisent [94].

I.3.6.2. Transformation martensitique de β-NiAl

Dans les aluminiures de nickel, pour des teneurs en aluminium inférieures à 37 %at. environ, une transformation martensitique réversible de la phase β-NiAl est susceptible de survenir au cours du refroidissement [11,90,95]. La phase martensitique a une structure lamellaire caractéristique (Figure 1.14).



(a) *(b)*

Figure 1.14 - Phase martensitique lamellaire (structure cristallographique $L1_0$) au sein d'une couche de liaison (Ni,Pt)Al en surface du superalliage CMSX-4 après 1500 h à 1100°C [96]
(a) Vue d'ensemble (b) Vue rapprochée

La vitesse de refroidissement minimale pour observer cette transformation a été évaluée à 25°C/min, valeur relativement faible [95]. La transformation martensitique induit un changement de volume évalué à 2 %, ce qui correspond à une déformation d'environ 0,7 % [90]. Contrairement à la

transformation β → γ', cette transformation est réversible. Elle joue donc un rôle important en oxydation cyclique. Il faut également signaler que l'ajout de platine, à une teneur comparable à celle introduite dans les couches de liaison (environ 10 %at.), entraîne une légère augmentation de cette variation de volume, évaluée alors à 2,25% [11].
Par ailleurs, il a été montré expérimentalement que les températures de transformations martensitiques sont grandement influencées par la concentration en aluminium de l'aluminiure de nickel et la présence d'éléments d'alliage [90]. Ainsi, si la concentration en aluminium varie de 39 à 32 %at., la température à laquelle survient la transformation B2 → $L1_0$ varie de -230 à 500°C. Quant aux éléments d'alliage, le Cr, le Co, le Mo, le Ti, le Ta, le W et le Zr stabilisent la phase β et entraînent une diminution des températures de transformation martensitique tandis que le Pt entraîne leur augmentation [90,97].

I.3.7. Ondulation de l'interface métal/oxyde en oxydation cyclique

Si ce phénomène est de moindre importance dans le cas des aluminiures de nickel massifs, l'augmentation progressive de la rugosité de l'interface métal/oxyde en oxydation cyclique est sans conteste le mode prépondérant de dégradation de l'adhérence des couches d'oxyde formées en surface des aluminiures de nickel déposés en couches de liaison (Figure 1.15.a) [98]. Ce phénomène ne se manifeste que faiblement en oxydation isotherme (Figure 1.15.b).

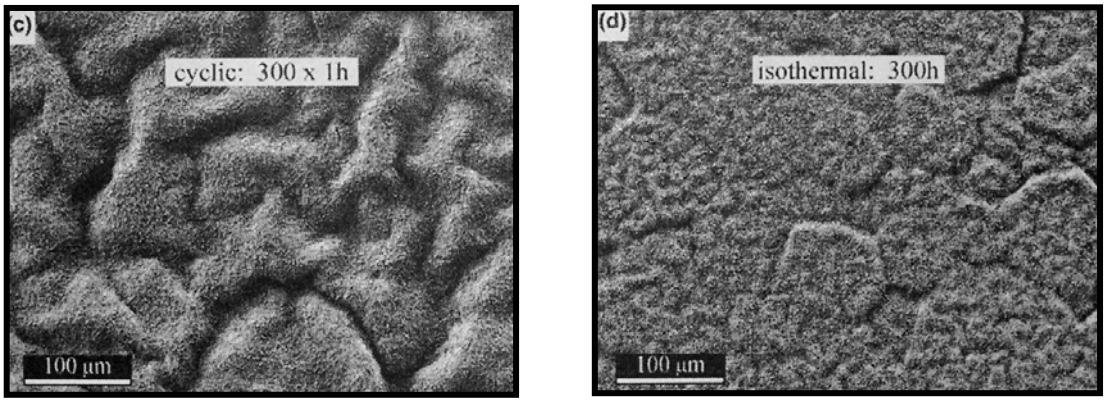


Figure 1.15 - Couche d'alumine formée en surface du système superalliage/(Ni,Pt)Al [99]
(a) après 300 cycles de 1 h à 1150°C (b) après 300 h à 1150°C

L'ondulation de l'interface métal/oxyde entraîne en effet l'apparition de contraintes de traction perpendiculairement à cette interface au niveau des régions convexes de la surface. Ces contraintes hors du plan de l'interface tendent à séparer la couche d'oxyde de son substrat et conduisent à des décollements locaux (Figure 1.16).

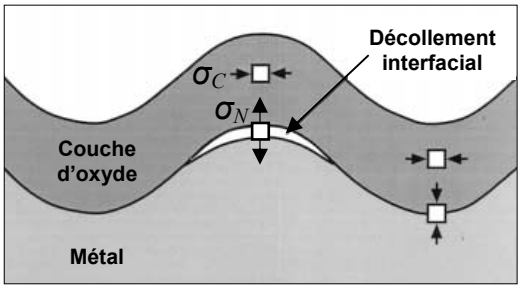


Figure 1.16 - Endommagement conséquent à l'augmentation progressive de la rugosité de l'interface métal/oxyde en oxydation cyclique [61]

Les contraintes normales σ_N peuvent être évaluées à partir de l'expression (1.3) [100] :

$$\sigma_N = -\left(\frac{e_{Al_2O_3}}{R}\right)\sigma_C \qquad (1.3)$$

avec $e_{Al_2O_3}$ l'épaisseur de la couche d'alumine, σ_C les contraintes de compression en son sein et R le rayon de la convexité de la surface.

Si elle entraîne des dégradations importantes de l'interface, il faut néanmoins souligner que cette ondulation progressive permet également de relaxer efficacement les contraintes de compression au sein de la couche d'alumine [101,102]. L'énergie disponible pour l'écaillage de la couche d'oxyde est ainsi diminuée grâce à cette ondulation. De plus, le développement d'une rugosité interfaciale fournit des obstacles efficaces à la propagation d'une fissure [35].

Un important travail expérimental de caractérisation de l'ondulation progressive de l'interface métal/oxyde a été entrepris ces dernières années afin de déterminer l'origine de ce phénomène [49,99,102,103,104], l'enjeu étant notamment de comprendre pourquoi il ne se manifeste pas ou que très faiblement en oxydation isotherme, de même qu'en oxydation cyclique dans le cas des aluminiures de nickel massifs.
Il est désormais convenu que la rugosité interfaciale est conditionnée par les contraintes appliquées au métal et par son comportement en fluage. Ces contraintes ont plusieurs origines. Il s'agit d'une part des contraintes appliquées en surface par la couche d'oxyde, très fortement comprimée, et d'autre part des contraintes dues à la différence de dilatation thermique existant entre la couche de liaison et son substrat [105] et aux transformations de phase survenant au sein du métal, à savoir la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ [104] et la transformation martensitique [95], réversible. Un modèle récemment développé [106], prenant en compte les différents facteurs influant sur l'évolution de la rugosité métal/oxyde, a permis de révéler la prépondérance de la différence de dilatation thermique entre la couche de liaison et son substrat et de la transformation martensitique sur le phénomène. Ce modèle explique ainsi pourquoi l'ondulation de l'interface métal/oxyde survient de manière significative seulement dans le cas des aluminiures de nickel en couches de liaison en oxydation cyclique. Comme il a été mentionné précédemment, les transformations de phase surviennent en effet après un temps d'oxydation plus court au sein des couches de liaison qu'au sein des aluminiures de nickel massifs.

Dans le cas des systèmes barrière thermique, la couche de céramique, qui présente une résistance au fluage nettement plus élevée que la couche de liaison, permet de restreindre significativement l'ondulation de l'interface métal/oxyde [102,106]. Néanmoins, des décohésions de la couche d'alumine sont toujours susceptibles de survenir au niveau des zones convexes de la surface du métal, du fait du développement des contraintes hors du plan de l'interface. De même, la couche de céramique, en raison de sa rigidité élevée, ne peut s'adapter à une déformation importante de la couche de liaison au niveau des zones concaves. Il s'ensuit une détérioration sévère de l'interface couche d'alumine/couche de céramique à ces endroits-là (Figure 1.17).

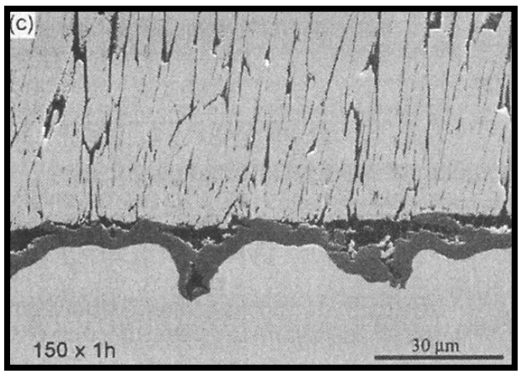


Figure 1.17 - Dégradation de l'interface couche d'alumine/couche de céramique d'un système barrière thermique incluant une couche de liaison (Ni,Pt)Al après 150 cycles de 1 h à 1150°C [102]

L'amplification de la rugosité interfaciale apparaît ainsi comme un des phénomènes majeurs conduisant à l'écaillage des systèmes barrière thermique.

I.4. Effet de l'addition de platine aux revêtements en aluminiure de nickel

Il est connu depuis plusieurs décennies que l'addition de platine aux aluminiures de nickel leur procure une meilleure résistance à l'oxydation à haute température [107]. Ainsi, au début des années 70, des alliages ont été brevetés puis commercialisés en tant que revêtement protecteur [108,109]. Des revêtements en aluminiures de nickel modifiés par le platine sont utilisés à ce jour en tant que couche de liaison dans les systèmes barrière thermique. Néanmoins, les modes d'action du platine ne sont pas encore complètement appréhendés et restent l'objet de débats dans la communauté scientifique.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer l'effet bénéfique de l'addition de platine. Il a ainsi été proposé que le platine pourrait limiter l'appauvrissement en aluminium des revêtements par diffusion vers le substrat [110] ; réduire les contraintes de croissance se développant au sein de l'alumine [111] ; favoriser un ancrage mécanique de la couche d'alumine [112] ; stabiliser la phase β-NiAl [91,113] ; ralentir la diffusion des éléments réfractaires néfastes du substrat vers la couche d'alumine [114,115]. Cependant, ces pistes ont été abandonnées, voire infirmées. Notamment, aucun effet du platine sur la stabilité thermodynamique de la phase β-NiAl n'a pu être confirmé [12,13]. De même, si une réduction significative du coefficient de dilatation thermique des aluminiures de nickel riches en aluminium alliés au platine a été observée au-dessus de 950°C, selon la même étude, l'addition de platine aux aluminiures de nickel riches en nickel, tels que les couches de liaison des systèmes barrière thermique, ne modifie pas sensiblement leur coefficient de dilatation thermique à ces températures [116].

I.4.1. Diminution de la formation des cavités interfaciales

Un effet avéré de l'introduction de platine au sein des aluminiures de nickel est l'importante réduction de la formation des cavités interfaciales [35,65,91,117,118,119]. Deux explications, toutes deux valides et certainement complémentaires, sont données.
Ce phénomène serait lié, d'une part, à une modification des coefficients de diffusion au sein des aluminiures de nickel. En effet, selon le consensus qui semble s'être établi ces dernières années, d'après une idée qui avait été avancée dans les années 70 [120], l'introduction de platine accélèrerait de manière significative la diffusion de l'aluminium dans ces alliages [113]. Ce point a été vérifié de manière certaine par une étude récente [121]. Cette accélération permettrait de limiter la formation par un effet Kirkendall des cavités interfaciales [35,84,119]. Cependant, il faut noter qu'une croissance plus rapide, et donc néfaste, de l'alumine α est directement reliée à l'accélération de la diffusion de l'aluminium en présence de platine [35,119,122,123].
Enfin, la limitation de la formation des cavités interfaciales en présence de platine pourrait être due à une réduction de la ségrégation du soufre à leur surface [117,118].

I.4.2. Réduction de l'effet néfaste du soufre

Il a été clairement établi que l'addition de platine permettait de réduire très significativement l'effet néfaste du soufre [91,124]. Ainsi, une étude menée récemment par Hou *et al.* [76] a montré une réduction de la ségrégation en soufre à l'interface alumine/couche de liaison en présence de platine. Néanmoins, l'explication de ce phénomène n'est pas aisée. En effet, d'après cette étude, le platine ne ségrège pas à l'interface alumine/couche de liaison et ne paraît pas non plus piéger le soufre en se liant avec lui pour former un sulfure, un tel sulfure n'ayant jamais été observé.

I.4.3. Ralentissement de la transformation de phase $\theta \rightarrow \alpha$ au sein de l'alumine

Il a été observé par ailleurs que l'addition de platine aux aluminiures de nickel ralentit la transformation de phase $\theta \rightarrow \alpha$ au sein de l'alumine [65,123]. Ce ralentissement permettrait une relaxation plus efficace des contraintes de tension qui se développent dans la couche d'alumine au cours de cette transformation allotropique. Ainsi des fissurations de la couche d'alumine seraient elles moins susceptibles de se produire.

I.4.4. Effet sur la résistance au fluage de aluminiures de nickel

Comme il a été mentionné précédemment, les propriétés mécaniques de la couche de liaison conditionnent de manière significative l'ondulation de l'interface couche de liaison/alumine, ondulation qui est une des causes essentielles de l'écaillage des couches d'alumine et des systèmes barrière thermique. Il s'agit donc essentiellement de déterminer l'effet du platine sur les propriétés de fluage des aluminiures de nickel. Malheureusement, cet effet n'est pas documenté dans la littérature. De plus, les propriétés de fluage des revêtements sont très difficilement accessibles. Ainsi, seules deux études ont pu fournir des valeurs pour les paramètres de fluage des couches de liaison en β-(Ni,Pt)Al, soit en étudiant le comportement en fluage du bimatériau superalliage/β-(Ni,Pt)Al pour en déduire celui de la couche de liaison [125], soit en réalisant des essais de fluage sur des éprouvettes

directement prélevées au sein de la couche de liaison d'un système barrière thermique [126]. Il faut noter que les valeurs obtenues diffèrent notablement et sont encore débattues. La méthode de microindentation instrumentée à chaud [127] pourrait également contribuer à une détermination fiable des paramètres matériaux de ces revêtements.

I.5. Effet des éléments réactifs

Il est connu depuis les années 40 [128] qu'une amélioration significative du comportement en oxydation à haute température des alliages aluminoformeurs peut être obtenue par un dopage en éléments dits réactifs*, tels que le Zr, le Hf ou l'Y. Depuis les années 80, les mécanismes par lesquels un tel dopage entraîne une amélioration de l'adhérence des couches d'oxyde ont été très discutés. Plusieurs articles de revue synthétisent les résultats obtenus [29,129,130]. Si d'importantes avancées ont été réalisées, les conclusions de ces résultats restent néanmoins toujours débattues à l'heure actuelle.

I.5.1. Ségrégation dynamique des éléments réactifs

Les éléments réactifs sont introduits au sein des alliages aluminoformeurs dans des teneurs trop faibles pour pouvoir *a priori* modifier des propriétés telles que les coefficients de diffusion ou les coefficients de dilatation thermique [116]. Ainsi, l'effet lié à ces éléments repose sur un mécanisme plus complexe, basé sur le principe de la ségrégation dynamique, qui a pu être décrit en détail à partir de la synthèse des résultats expérimentaux obtenus sur le sujet [129].
Les éléments réactifs présents dans le métal viennent dans un premier temps ségréger à l'interface métal/oxyde [33,35,131,132,133]. Ces ions diffusent ensuite à travers la couche d'oxyde par les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains [32,33,35,82,131,132,133,134], la force motrice de cette diffusion étant le gradient de potentiel d'oxygène existant dans la couche d'oxyde (Figure 1.18).

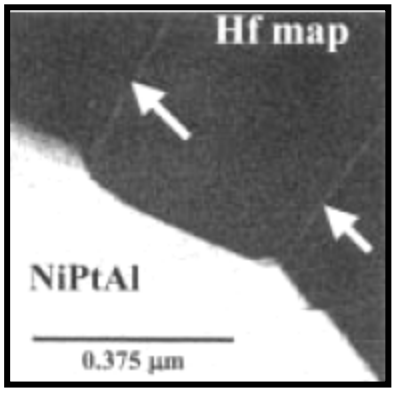


Figure 1.18 - Ségrégation de l'Hf aux joints de grains de l'alumine formée en surface du système René N5/(Ni,Pt)Al après 200 h d'oxydation à 1100°C [118]

* Ces éléments sont dits réactifs, *reactive elements,* en raison de leur forte affinité avec l'oxygène. Dans les années 40, ils étaient inclus dans la liste des éléments dits à longue durée de vie, *long-life elements*, en raison de leur capacité à augmenter la durée de vie à haute température des alliages dopés.

Après un certain temps d'oxydation, les joints de grains sont très enrichis en ions de l'élément réactif introduit, notamment au niveau de l'interface oxyde/gaz. Lorsqu'une certaine teneur est atteinte, il se forme des particules d'oxydes riches en élément réactif, particules qui grossissent alors au fur et à mesure que les ions diffusent [82,135] (Figure 1.19).

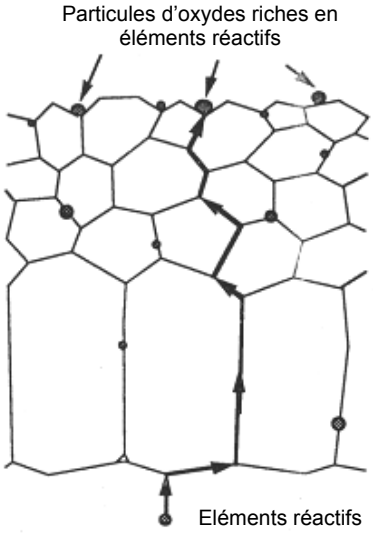


Figure 1.19 - Diffusion des éléments réactifs du métal dopé à travers la couche d'alumine [29]

Les effets bénéfiques d'un dopage en élément réactif s'expliquant essentiellement par cette diffusion des ions à travers la couche d'oxyde, il est clair que la teneur introduite doit être suffisante pour permettre un approvisionnement de l'interface métal/oxyde durant toute la durée de service prévue pour l'alliage. Ceci est d'autant plus délicat à assurer que les éléments réactifs présentent une faible solubilité dans les alliages aluminoformeurs, généralement inférieure au pourcent atomique [17,18,78].

De plus, les effets bénéfiques d'un dopage en élément réactif ne se manifestent pas dans les premiers stades d'oxydation ; ils n'interviennent que lorsque les ions ont pu ségréger à l'interface métal/oxyde.

Par ailleurs, il apparaît qu'à des températures trop élevées, typiquement au-dessus de 1200°C, les effets bénéfiques du dopage en élément réactif sont très vite perdus. En effet, à ces températures, les ions diffusent rapidement à travers la couche d'oxyde de sorte que des particules d'oxydes riches en éléments réactifs se forment très tôt. Ainsi le réservoir en élément réactif s'épuise au bout d'un temps d'oxydation relativement court.

I.5.2. Influence d'un dopage en éléments réactifs sur l'oxydation des aluminiures de nickel

Le dopage en éléments réactifs des alliages aluminoformeurs peut contribuer de plusieurs façons à l'amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde formée à leur surface. Ces effets bénéfiques sont exposés dans les paragraphes suivants en se basant sur le mécanisme décrit précédemment.

I.5.2.1. Ralentissement de la croissance de la couche d'oxyde

La croissance de la couche d'alumine α en surface des alliages non dopés se réalise par une croissance mixte, alliant diffusion cationique (Al^{3+}) et diffusion anionique (O^{2-}). L'effet majeur de la diffusion lente des ions d'élément réactif de taille importante, tels que Zr^{4+}, par les joints de grains de la couche d'oxyde est de réduire de manière très significative la vitesse de transport des cations Al^{3+} du métal vers l'interface oxyde/gaz ($R\ (Zr^{4+})$ = 0,84 Å ; $R\ (Hf^{4+})$ = 0,83 Å ; $R\ (Y^{3+})$ = 1,02 Å > $R\ (Al^{3+})$ = 0,54 Å). La composante cationique de la croissance de la couche d'oxyde est ainsi très diminuée, voire inhibée. Des travaux expérimentaux utilisant la méthode des traceurs isotopiques de l'oxygène en ont apporté la confirmation [32,33]. Une démonstration microstructurale a également été proposée [34]. Il s'ensuit une diminution importante de la constante parabolique d'oxydation des alliages dopés [32,35,132,136,137,138,139,140] (Figure 1.20).

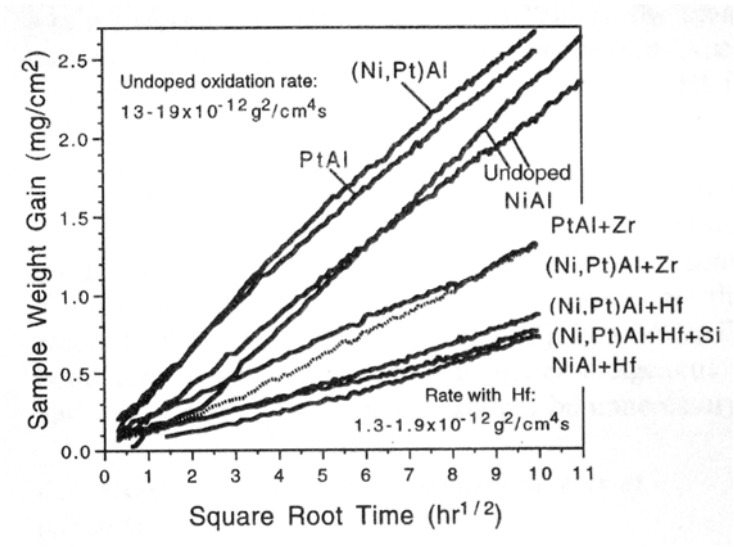


Figure 1.20 - Cinétique d'oxydation de différents alliages à 1200°C [35]

Au bout d'un certain temps d'oxydation, les particules d'oxydes riches en élément réactif qui se forment aux joints de grains de la couche d'alumine constituent des courts-circuits de diffusion et cet effet est perdu [82,135].

A cause de cette réduction de la croissance cationique, les couches d'alumine formées en surface des alliages dopés présentent des grains colonnaires (Figure 1.21.b) [33,35,36,137,141], à comparer aux grains équiaxes de celles formées en surface des alliages non dopés (Figure 1.21.a). De plus, en surface des alliages dopés, aucune aiguille d'alumine α, qui peut se développer par croissance cationique en surface des alliages non dopés, n'a été observée [35,132].

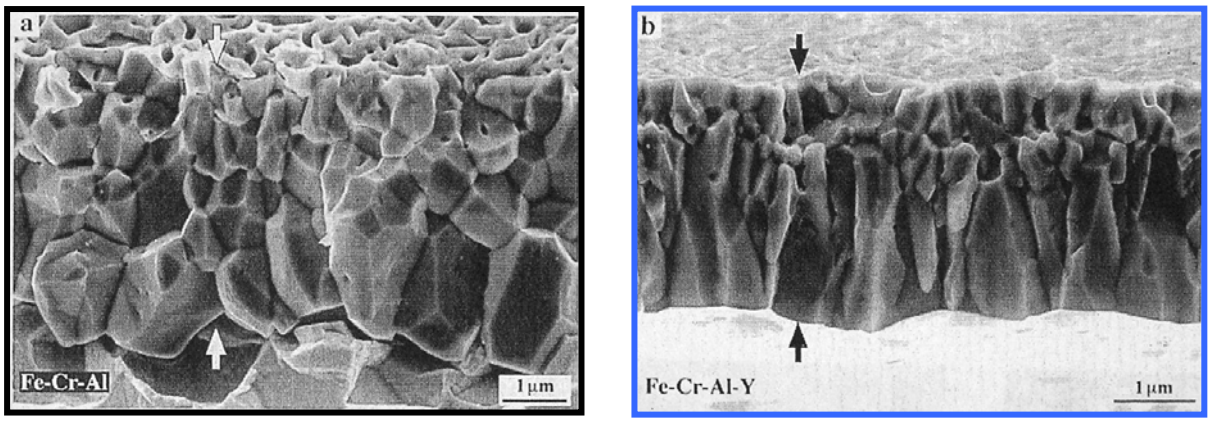


Figure 1.21 - Couche d'alumine en surface de deux alliages Fe-Cr-Al après 100 h d'oxydation à 1100°C [137]
(a) alliage non dopé ; (b) alliage dopé en Y

Dans le cas des systèmes barrière thermique, la couche d'alumine croît entre la couche de liaison et la couche de céramique. Le développement de cette couche d'alumine au niveau de l'interface avec la couche de céramique peut causer des décollements de celle-ci. La diminution de la proportion de croissance cationique de l'oxyde permettrait donc de limiter la dégradation par ce biais de l'adhérence des systèmes barrière thermique [34].

Par ailleurs, si l'aluminium est moins rapidement consommé par oxydation dans les alliages dopés en éléments réactifs, il peut être supposé que les transformations de phase survenant au sein du métal par appauvrissement en aluminium auront lieu après un temps d'oxydation plus long que dans le cas des aluminiures de nickel non dopés.

I.5.2.2. Limitation de l'effet néfaste du soufre

Depuis les années 80, il est connu qu'un dopage en éléments réactifs des alliages aluminoformeurs permet de limiter l'effet néfaste du soufre sur l'adhérence de la couche d'oxyde formée à leur surface [142]. Il a en effet été observé une ségrégation du soufre très limitée, voire absente, à l'interface métal/oxyde des alliages dopés [35,143]. Constatant que si l'élément réactif est introduit en quantité suffisante, l'effet néfaste du soufre peut être complètement neutralisé, de nombreux travaux ont été entrepris afin de comprendre ce phénomène [139,144]. Deux hypothèses restent débattues à l'heure actuelle.
Selon certains auteurs, l'élément réactif piègerait le soufre au sein du métal en formant un sulfure stable, l'empêchant ainsi de venir ségréger à l'interface métal/oxyde [145,146]. Selon d'autres auteurs, il est plus probable que ce soit la ségrégation préférentielle de l'élément réactif à l'interface métal/oxyde qui empêche celle du soufre [29,129].

I.5.2.3. Inhibition de la formation des cavités interfaciales

Le dopage en élément réactif des alliages aluminoformeurs inhibe la formation des cavités interfaciales qui se forment lors de l'oxydation à haute température de ces mêmes alliages non dopés [30,33,35,137,139,140]. L'absence de cavités améliore significativement l'adhérence des couches d'oxydes formées en surface des alliages dopés.

D'après le consensus actuel, la réduction importante de la composante cationique de la croissance de la couche d'alumine permet de limiter l'effet Kirkendall décrit précédemment, ce qui explique l'inhibition de la formation des cavités interfaciales [6,33,147].

I.5.2.4. Renforcement de la liaison métal/oxyde

Il a souvent été suggéré que la ségrégation en élément réactif observée à l'interface métal/oxyde renforce cette liaison [143]. Un modèle a été développé afin d'évaluer l'effet d'une telle ségrégation sur le travail d'adhésion entre l'alliage β-NiAl et l'alumine α [78]. Les calculs réalisés ont montré que, comme attendu, les éléments réactifs, et notamment le Zr, améliorent l'adhésion de l'interface métal/oxyde. D'autres calculs sont venus confirmer récemment ces résultats dans le cas d'une ségrégation en Hf [77]. Néanmoins, cet effet bénéfique n'est pas aussi significatif que la chute importante de l'adhésion constatée en présence d'une ségrégation en soufre. Ainsi, le principal effet bénéfique de la ségrégation en élément réactif à l'interface métal/oxyde serait d'empêcher celle du soufre, le renforcement de la liaison en elle-même, lié à la ségrégation en élément réactif, n'ayant qu'une influence mineure.

I.5.2.5. Ralentissement de la transformation de phase θ → α au sein de l'alumine

La diffusion d'ions d'élément réactif au sein de la couche d'alumine durant les premiers stades d'oxydation permettrait de ralentir de manière significative la transformation allotropique de l'alumine de la phase θ en phase α [24,135,148]. Bien que cet effet soit peu documenté, une comparaison entre l'évolution des constantes d'oxydation paraboliques à 1100°C d'un alliage β-NiAl et d'un alliage identique dopé au Zr en a apporté récemment une confirmation fiable [27].

I.5.2.6. Réduction de l'ondulation de l'interface métal/oxyde

Il est généralement constaté que l'ondulation de l'interface des alliages dopés en élément réactif est réduite de manière significative par rapport aux alliages non dopés [137]. Cependant, aucune hypothèse sérieuse n'a été formulée pour expliquer ce phénomène. Il est probable que l'influence d'un tel dopage sur les propriétés mécaniques du métal et celles de la couche d'alumine joue un rôle dans le maintien d'une interface métal/oxyde plane en oxydation cyclique.

I.5.2.7. Effet sur la résistance au fluage de l'alumine

Plusieurs études ont montré qu'un dopage de l'alumine au Zr, Nd, La ou à l'Y améliore sa résistance au fluage à haute température (T > 1200°C) de deux à trois ordres de grandeur [149,150]. Cette amélioration s'expliquerait, d'après ces récents travaux expérimentaux, par la ségrégation d'ions de taille importante ralentissant significativement la diffusion aux joints de grains des ions Al^{3+} ($R\ (Zr^{4+})$ = 0,84 Å ; $R\ (Nd^{3+})$ = 1,08 Å ; $R\ (La^{3+})$ = 1,16 Å ; $R\ (Y^{3+})$ = 1,02 Å > $R\ (Al^{3+})$ = 0,54 Å). Ce phénomène est mis en parallèle avec l'effet d'un dopage en éléments réactifs sur les mécanismes d'oxydation des alliages aluminoformeurs [151]. De plus, la structure colonnaire des grains de l'alumine qui croît en surface des alliages dopés en élément réactif participerait également à

l'amélioration de sa résistance au fluage [129].

I.5.2.8. Effet sur la résistance au fluage des aluminiures de nickel

L'effet d'un dopage en élément réactif sur la résistance au fluage des aluminiures de nickel a peu été étudié. Néanmoins, les quelques résultats expérimentaux disponibles montrent qu'une amélioration sensible de leur résistance au fluage peut être obtenue par un tel dopage, notamment avec le Zr [152]. Cette amélioration serait due à une ségrégation du Zr au niveau des dislocations qui ralentirait leur mouvement au sein de l'alliage [152,153].

II. Matériaux et moyens expérimentaux

Cette partie décrit les échantillons utilisés pour l'étude de l'évolution microstructurale en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) en revêtements du superalliage AM1. Les moyens expérimentaux mis en œuvre y sont également présentés.

II.1. Echantillons

Deux types d'échantillons ont été dédiés aux essais d'oxydation cyclique, un premier ensemble représentatif des deux systèmes barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ et un second ensemble représentatif des mêmes systèmes dépourvus de la couche de zircone. Ce dernier ensemble a permis en particulier d'étudier les cinétiques d'oxydation des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr). En effet, si la présence de la couche de zircone ne semble pas modifier le comportement en oxydation de la couche de liaison sous-jacente [36], la soudure d'une tige de fixation réalisée sur les échantillons revêtus d'une couche de zircone (indispensable pour maintenir les échantillons lors du dépôt *EB-PVD*) représente une zone peu résistante en oxydation, susceptible de perturber significativement les cinétiques d'oxydation de ces échantillons. D'autre part, ces échantillons dépourvus de la couche de zircone ont permis d'observer en surface l'évolution de la couche d'alumine.

II.1.1. Elaboration des échantillons

La géométrie des 16 échantillons des deux systèmes barrière thermique et celle des 16 échantillons dépourvus de la couche de zircone sont présentées figure 1.22. Des chanfreins ont été réalisés sur le pourtour de leurs faces afin d'éviter des problèmes d'écaillage précoce de la couche d'oxyde, liés à des effets d'arête.

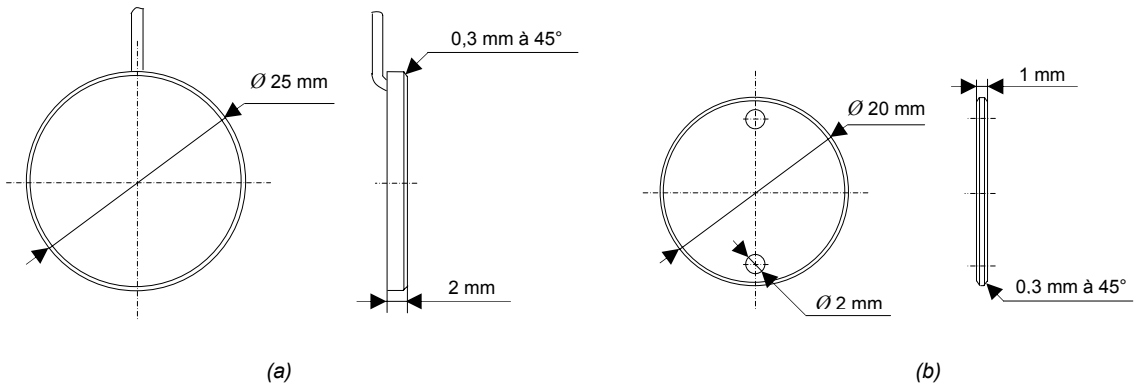


Figure 1.22 - Géométrie des échantillons dédiés aux essais d'oxydation cyclique
(a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ
(b) AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr)

II.1.1.1. Substrat en superalliage AM1

Les pions sont en superalliage monocristallin AM1 dont la composition nominale est donnée dans le tableau 1.2. Ces disques ont été prélevés dans deux barreaux monocristallins d'AM1 différents.

Tableau 1.2 - Composition du superalliage AM1 (%mass.)

Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
Base	7,8	6,5	2	5,7	5,2	1,1	7,9

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons ayant subi une attaque chimique (composition en pourcentages volumiques : 60% HCl, 15% HNO_3, 15% CH_3COOH, 10% H_2O, solution diluée 2 fois) ont révélé la microstructure des monocristaux bruts de réception, le traitement d'homogénéisation, la trempe et le revenu ayant été réalisés par Snecma (Figure 1.23). Ce contrôle a permis de s'assurer de leur homogénéité, de l'absence de mélange eutectique et de la morphologie cuboïde des précipités γ' dans la matrice γ.

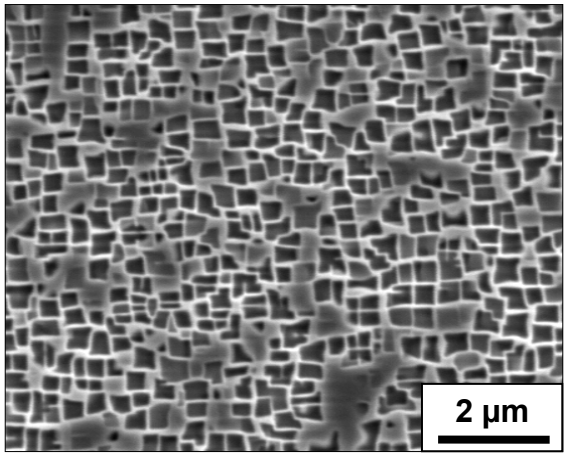


Figure 1.23 - Précipités γ' dans la matrice γ d'un monocristal d'AM1

De plus, des cartographies *EBSD*[*] (Annexe 1) réalisées sur une section de chacun de ces monocristaux ont permis de s'assurer qu'aucun grain parasite n'était apparu lors de la solidification, notamment à leur extrémité supérieure, zone où ce phénomène est, *a priori*, le plus susceptible de se produire. Ces analyses ont également confirmé l'axe de croissance des monocristaux comme étant un axe <001> à quelques degrés près.

Par ailleurs, des analyses chimiques par *GDMS*[†] (technique détaillée § II.2.2.1.) réalisées sur des échantillons prélevés au cœur de ces monocristaux ont permis de vérifier que leur teneur en soufre était en deçà de la limite de tolérance de la société Snecma (teneur comprise entre 0,3 et 0,5 ppm massiques pour le monocristal destiné aux échantillons des systèmes barrière thermique ; 0,2 ppm massiques pour celui destiné aux échantillons dépourvus de la couche de zircone).

II.1.1.2. Couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr)

Les couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr), déposées en surface du superalliage AM1, ont été élaborées à l'Onera selon des procédés thermochimiques détaillés en annexe 2.

L'élaboration de la couche de β-(Ni,Pt)Al comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, une couche de platine de 5 à 7 µm est déposée par voie électrolytique. Un traitement de diffusion de 1 h à 1100°C sous vide suit. Puis l'aluminium est apporté par voie thermochimique, sous forme d'halogénure produit par la réaction entre un activateur halogéné et un cément donneur à base d'aluminium et de chrome, dans un four porté à 1100°C pendant 4 h sous argon. Cette étape est connue sous le nom d'« aluminisation ». Un traitement de diffusion de 1 h à 1100°C conclut l'élaboration.

Le procédé d'élaboration de la couche de β-NiAl(Zr), breveté par l'Onera et la société Snecma [154], comporte moins d'étapes. En effet, le zirconium est apporté par voie thermochimique durant l'aluminisation réalisée dans ce cas à 1100°C pendant 5 h sous H_2. Dans ce cas, l'activateur halogéné $ZrOCl_2$-$8H_2O$ sert à transporter l'aluminium du cément et le zirconium qu'il renferme. Un traitement thermique, identique au traitement de diffusion appliqué aux échantillons revêtus de β-(Ni,Pt)Al, a également été effectué sur ceux revêtus de β-NiAl(Zr), ceci afin que les deux types de couches de liaison aient connu la même histoire thermique avant de subir les essais d'oxydation.

Des analyses par diffraction de rayons X (DRX) ont permis de vérifier que les couches de liaison élaborées étaient monophasées comme attendu compte tenu de l'expérience acquise à l'Onera (annexe 3).

II.1.1.3. Couche de zircone yttriée

La couche de zircone yttriée (7 %mass. Y_2O_3 - ZrO_2), d'une épaisseur d'environ 135 µm, des échantillons des systèmes barrière thermique a été déposée par *EB-PVD*, par la société Ceramic

[*] *EBSD : Electron Back-Scattered Diffraction*
[†] *GDMS : Glow Discharge Mass Spectrometry*

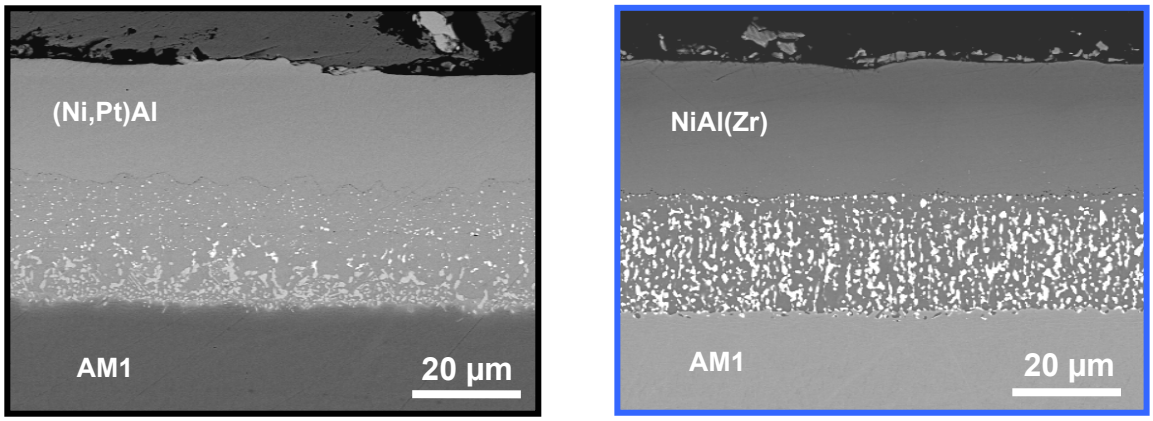
Coating Center*. Typiquement, les échantillons sont préchauffés à 900°C environ et le dépôt de la couche de zircone est effectué entre 1000 et 1100°C.

II.1.2. Caractérisation des couches de liaison

Les couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr), élaborées à l'Onera, ont été caractérisées brutes d'élaboration.

II.1.2.1. Morphologie

La partie externe monophasée des deux couches de liaison élaborées présente la même épaisseur, d'environ 25 µm (Figure 1.24).

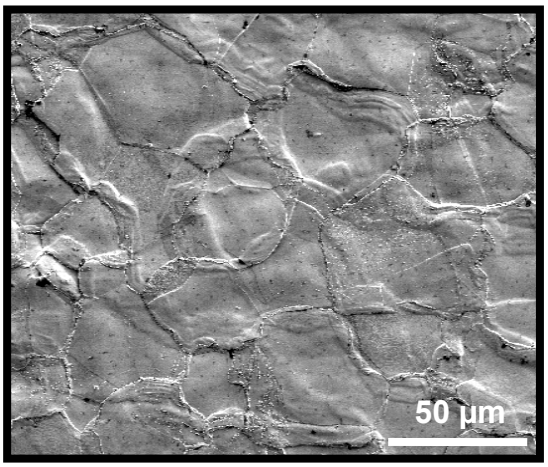


(a) *(b)*

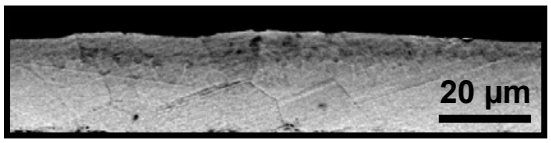
Figure 1.24 - Microstructure de la couche de liaison brute d'élaboration
(a) AM1/(Ni,Pt)Al (b) AM1/NiAl(Zr)

La morphologie de leurs grains a été observée en surface et a pu être révélée en coupe par une attaque chimique d'une dizaine de secondes au réactif de Keller (composition en pourcentages volumiques : 95% H_2O, 2,5% HNO_3, 1,5% HCl, 1% HF). La taille de grain est comprise entre 20 et 50 µm environ (Figures 1.25 et 1.26).

* Joint venture Snecma/MTU

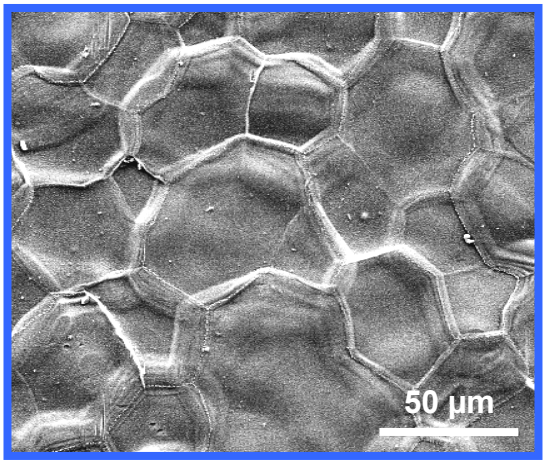


(a)

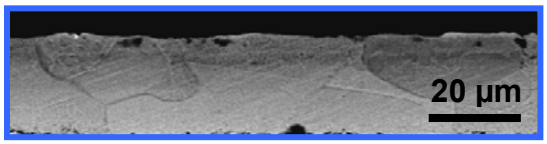


(b)

Figure 1.25 - Grains de la couche de liaison (Ni,Pt)Al
(a) Vue de dessus (b) Vue en coupe



(a)



(b)

Figure 1.26 - Grains de la couche de liaison NiAl(Zr)
(a) Vue de dessus (b) Vue en coupe

II.1.2.2. Composition chimique

La composition des deux couches de liaison brutes d'élaboration a été déterminée par analyse *EDX*[*] quantitative réalisée avec témoins. En particulier, la teneur en aluminium au sein des deux couches de liaison est apparue équivalente, s'élevant à environ 38 %at.

Une attention particulière a été portée à la quantité de soufre introduite lors de l'élaboration des couches de liaison (cf. § I.3.3), qui s'est révélée très similaire dans les deux types de couches élaborées. La teneur moyenne en soufre dans la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al, obtenue par analyse *GDMS*, est égale à 1,2 ppm massiques, soit 2,7 ppm atomiques. Elle vaut 1,5 ppm massiques, soit 2,4 ppm atomiques, dans la couche de liaison β-NiAl(Zr).

II.1.2.2.1. Composition de la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al

La composition de la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al est donnée dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 - Composition de la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al brute d'élaboration (% at.)

	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta
(Ni,Pt)Al	45,4	37,9	8,4	3,7	3,3	0,7	0,6

[*] *EDX* : *Energy dispersive X-ray spectrometry*

II.1.2.2.2. Composition de la couche de liaison β-NiAl(Zr)

La composition de la couche de liaison β-NiAl(Zr) est donnée dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4 - Composition de la couche de liaison β-NiAl(Zr) brute d'élaboration (% at.)

	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta
NiAl(Zr)	54,3	37,6	-	3,5	3,5	0,6	0,5

Le profil de concentration en Zr (donnée en ppm m. : parties par million massiques) dans la couche de liaison β-NiAl(Zr) brute d'aluminisation a été obtenu par analyse *GDMS* (Figure 1.27). Le W, présent en forte teneur dans la zone d'interdiffusion sous la forme de précipités, et supposé diffuser lentement, sert de marqueur de l'interface couche de liaison/zone d'interdiffusion durant les premières heures de traitement à haute température.
Un pic de Zr est observé en profondeur, celui-ci se déposant essentiellement en début d'aluminisation.

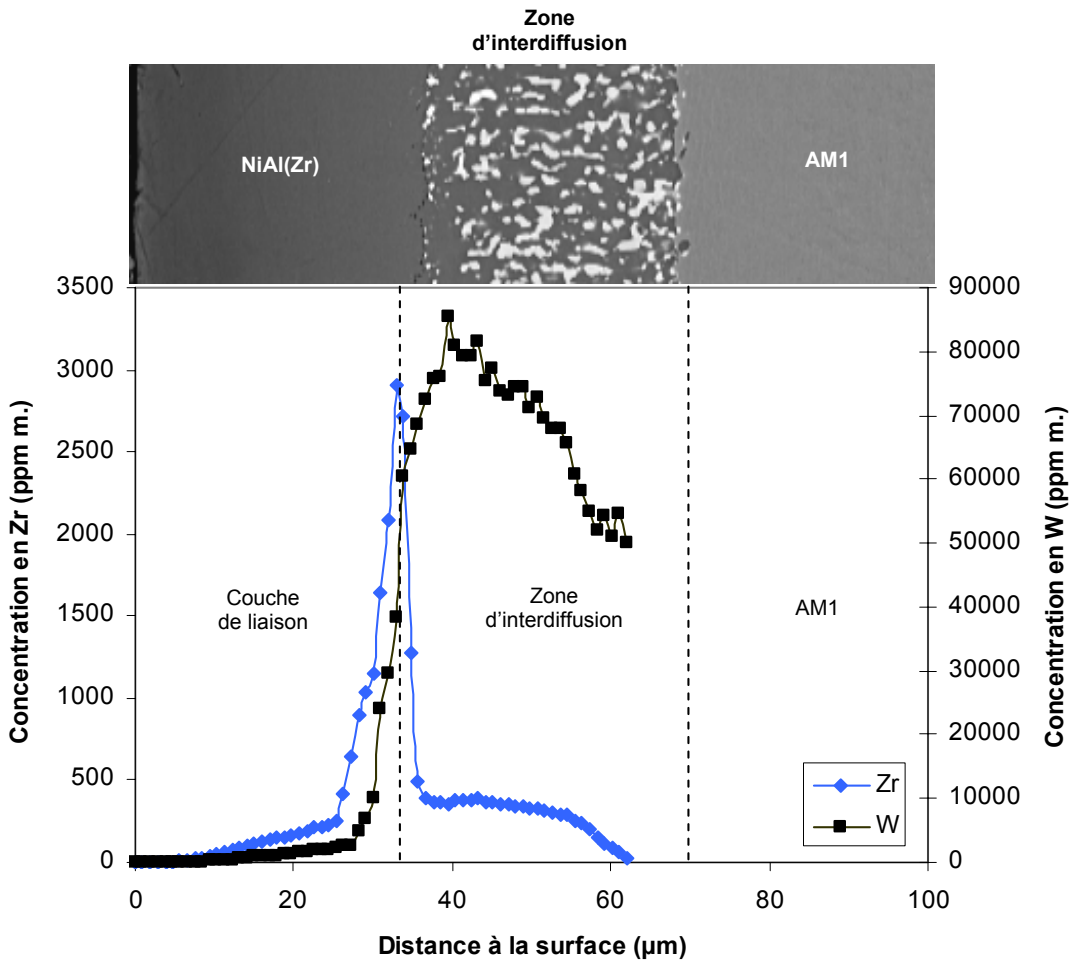


Figure 1.27 - Profil de concentration en Zr et W dans la couche de liaison β-NiAl(Zr) brute d'aluminisation

Cette analyse réalisée sur un échantillon témoin du premier lot et une autre réalisée sur un échantillon témoin du dernier lot d'échantillons revêtus de NiAl(Zr) ont montré l'influence du vieillissement du

cément sur la quantité de Zr effectivement introduite dans les dépôts. La teneur équivalente moyenne en Zr, calculée sur toute l'épaisseur de la couche additionnelle β-NiAl(Zr), est comprise entre 0,02 %at. dans le cas d'un cément neuf et 0,01 %at. dans le cas d'un cément vieilli.

L'échantillon témoin du premier lot de disques revêtus de NiAl(Zr), qui avait été analysé après l'aluminisation, a de nouveau été analysé par *GDMS*, après qu'il ait subi le post-traitement de 1 h à 1100°C sous vide. L'évolution du profil de concentration en Zr confirme la mobilité du Zr dans ces couches de liaison β-NiAl(Zr) (Figure 1.28). Des analyses *XPS*[*] menées dans une étude précédente avaient en effet révélé la forme métallique mobile du Zr dans ce type de revêtement [27].

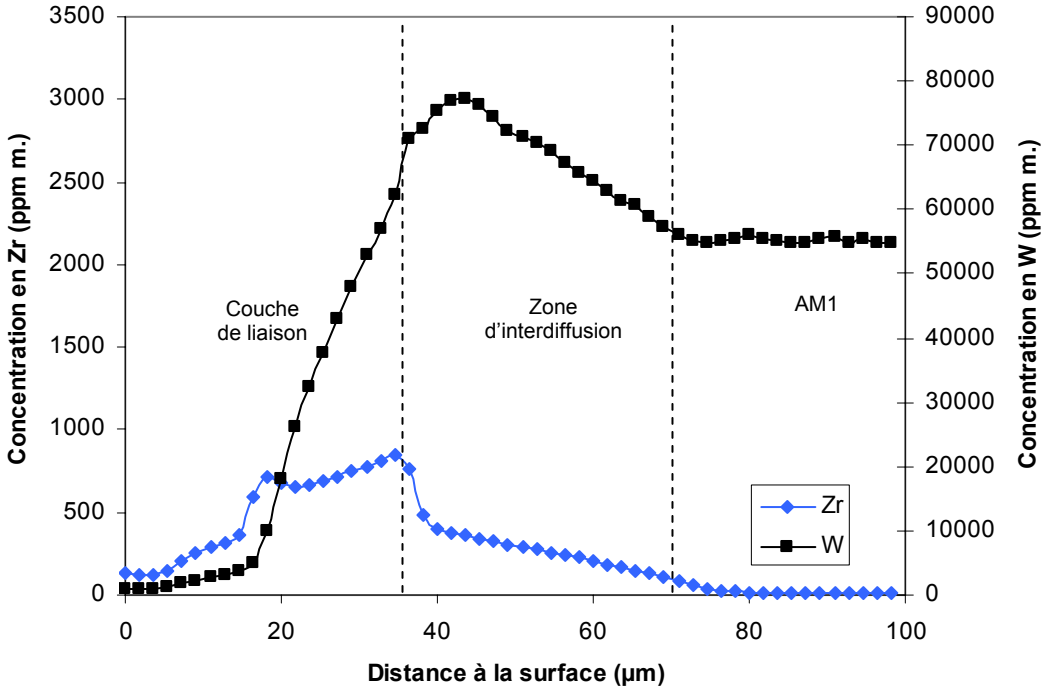


Figure 1.28 - Profil de concentration en Zr et W dans la couche de liaison β-NiAl(Zr) après 1 h à 1100°C sous vide

Par ailleurs, des observations MEB couplées à des analyses *EDX* de la couche de liaison β-NiAl(Zr), effectuées après ce traitement thermique, ont montré, dans l'aluminiure de nickel, à proximité de la zone d'interdiffusion, des précipités aux joints de grains riches en éléments tels que le Ta, le Ti et le Cr (Figure 1.29).

[*] *XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

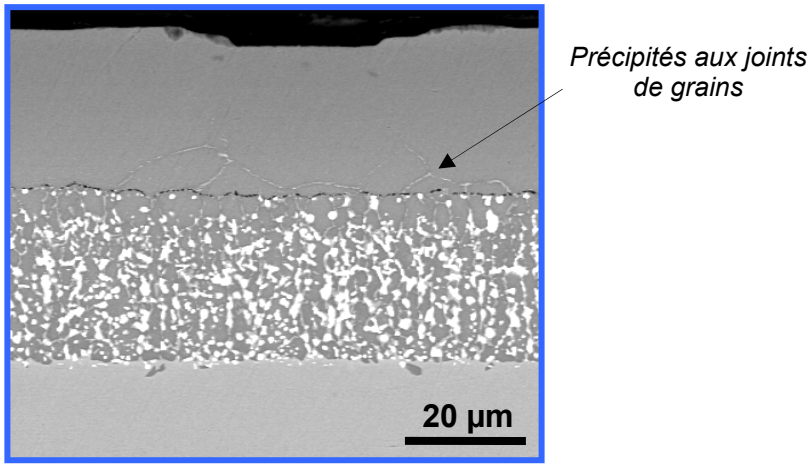


Figure 1.29 - Précipités au sein de la couche de liaison β-NiAl(Zr) après 1 h à 1100°C sous vide

Bien que la très faible teneur en Zr dans la couche de liaison ne permette pas sa détection par analyse *EDX*, il peut être supposé que le Zr diffuse également aux joints de grains [18,19].

II.2. Moyens expérimentaux

Cette section présente les moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude.

II.2.1. Essais d'oxydation

Les essais d'oxydation cyclique à 1100°C sous air ont été réalisés dans des fours tubulaires, à l'Onera. Ces fours permettent de faire subir des cycles d'oxydation à plusieurs échantillons simultanément. Une tige en alumine, contenant elle-même le thermocouple de mesure, permet de suspendre les porte-échantillons. Il s'agit d'une nacelle métallique à laquelle les échantillons sont attachés par un fil de nickel-chrome ou d'une barquette en alumine dans laquelle les échantillons sont déposés. Les cycles d'oxydation, réalisés à l'aide d'un automate qui fait entrer et sortir périodiquement les échantillons du four, comprennent une montée en température de 8 minutes, un maintien de 60 minutes à haute température et un refroidissement forcé de 5 minutes (description du cycle en annexe 4). Ce refroidissement est assuré par des ventilateurs placés en sortie des fours.

Les balances utilisées pour peser les échantillons sont précises au centième de milligramme.

II.2.2. Caractérisation microstructurale

La microstructure des échantillons bruts d'élaboration et oxydés a été caractérisée grâce à différentes techniques d'observation et d'analyse.

II.2.2.1. Analyse élémentaire par spectrométrie de masse à décharge luminescente

La spectrométrie de masse à décharge luminescente (*GDMS : Glow Discharge Mass Spectrometry*) est une technique permettant la mesure de la teneur des éléments présents jusqu'à l'état de trace dans tout type de matériaux inorganiques.

Le principe de cette technique consiste en l'atomisation d'un échantillon solide par pulvérisation dans un plasma (Figure 1.30). Pour ce faire, l'échantillon, porté à un potentiel négatif de l'ordre du kV, est bombardé par des ions argon (Ar^+) dans une cellule d'analyse. Les atomes ainsi pulvérisés sont alors ionisés dans le plasma par échange de charge. Une partie des cations obtenus est ensuite extraite de la cellule d'analyse et dirigée vers le spectromètre de masse pour séparation des différents ions, analyse des spectres et quantification. L'incertitude sur la mesure est de ± 20% quel que soit l'élément et sa concentration.

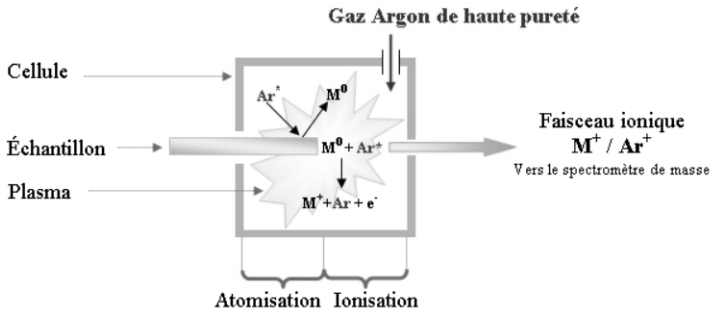


Figure 1.30 – Principe de l'analyse chimique par spectrométrie de masse à décharge luminescente (Shiva Technologies)

Un intérêt de cette technique est de permettre la réalisation d'analyses à cœur ou de profils de concentrations en profondeur à partir de la surface de l'échantillon. Dans le cas de l'analyse en profil, la décharge luminescente est formée entre le corps d'une cellule d'analyse particulière et la surface de l'échantillon, qui est alors pulvérisé couche après couche.

Dans le cadre de cette étude, les analyses par spectrométrie de masse à décharge luminescente ont été confiées à la société Shiva Technologies.

II.2.2.2. Analyse par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X a permis d'identifier les phases présentes au sein des aluminiures de nickel déposés en couche de liaison des systèmes barrière thermique.

Ces analyses ont été faites au sein du laboratoire de radiocristallographie de l'Onera, sur un diffractomètre type PW 1710 Philips en montage Bragg-Brentano θ-2θ. Le rayonnement X est produit par un générateur de rayons X Philips Analytical PW 3830 à anticathode de cuivre excitée à 30 mA et 40 kV. Le monochromateur arrière sélectionne les raies $K\alpha1$ et $K\alpha2$ du cuivre (λ = 0,154056 nm et λ = 0,154439 nm respectivement) et supprime le rayonnement de fluorescence.

Les diagrammes obtenus ont été comparés aux fiches de la base de données JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

II.2.2.3. Observation et analyse par microscopie électronique à balayage

Les observations en coupe par microscopie électronique à balayage ainsi que les analyses couplées à cette technique, l'analyse *EDX* et l'analyse *EBSD*, nécessitent un polissage des échantillons.

II.2.2.3.1. Préparation des échantillons

Avant les observations et les analyses, le polissage mécanique des échantillons maintenus en pince métallique a été réalisé manuellement en utilisant une succession de papiers SiC, allant du grade 320 (diamètre des grains : 45 µm) au grade 4000 (4 µm), puis de feutres imprégnés de pâte diamantée, d'une granulométrie variant de 3 à 0,25 µm. Les échantillons ont ensuite été nettoyés aux ultrasons dans un bain d'alcool éthylique puis séchés sous flux d'air chaud.

Afin de pouvoir les observer et les analyser en coupe, les échantillons oxydés ont été enrobés de nickel avant découpage et polissage (procédé d'enrobage décrit en annexe 5). Cet enrobage permet d'éviter tout décollement des couches d'oxyde. De plus, il rend possibles des observations par microscopie électronique dans de meilleures conditions en permettant un écoulement à la masse des charges apportées par le faisceau d'électrons.

II.2.2.3.2. Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé pour effectuer les observations est le DSM 982 GEMINI équipé d'un canon à émission de champ (connu sous le nom de *FEG : Field Emission Gun*).

Les observations ont été réalisées en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires fournissent une image de la topographie de la surface observée (échantillon brut d'aluminisation, ou recouvert d'une couche d'oxyde, surfaces de rupture, etc.). Les électrons rétrodiffusés donnent une image chimique d'une surface polie, le contraste avec ce mode de détection dépendant essentiellement du numéro atomique des éléments présents.

II.2.2.3.3. Analyse élémentaire par dispersion d'énergie (*EDX*)

L'analyse *EDX* (*Energy dispersive X-ray spectrometry*), couplée à la microscopie électronique à balayage, permet l'identification des éléments présents dans la zone sondée, de l'ordre du μm^3.
Une analyse élémentaire quantitative est possible en comparant, dans les mêmes conditions d'acquisition et de traitement, les spectres obtenus sur les échantillons à ceux obtenus sur des témoins purs des éléments concernés. (La précision de cette analyse est de l'ordre de 5 %.)

II.2.2.3.4. Analyse par diffraction des électrons rétrodiffusés (*EBSD*)

L'analyse *EBSD* (*Electron Back-Scattered Diffraction*) permet d'obtenir des informations sur la nature cristallographique d'un matériau, et notamment de déterminer l'orientation des grains émergeant en

surface. Ainsi, il est possible par cette technique de réaliser des cartographies d'orientations cristallographiques.

II.2.2.3.5. Analyse d'image

Des analyses d'images obtenues par MEB ont été réalisées à l'aide du logiciel Aphélion™. Trois paramètres microstructuraux ont été déterminés ainsi. Les images acquises sur coupe polie, en mode d'électrons rétrodiffusés, couvrent des champs larges de 3 mm environ au niveau de l'interface céramique/métal et montrent toute l'épaisseur des couches de liaison des systèmes étudiés.

a. Proportion surfacique d'une phase

L'opération de seuillage d'une image numérique, acquise en niveaux de gris, permet de sélectionner une entité correspondant par exemple à une phase donnée. Les pixels éclairés dans l'image binaire résultante sont exclusivement ceux dont le niveau de gris est compris dans un intervalle prédéfini par l'opérateur. Il a ainsi été possible d'évaluer la proportion surfacique des différentes phases présentes au sein des couches de liaison étudiées.

b. Epaisseur de la couche d'alumine

Le seuillage permet, entre autres, de sélectionner une entité telle que la couche d'alumine. L'épaisseur de cette couche formée en surface des couches de liaison étudiées a pu être estimée en faisant le rapport de sa surface sur sa longueur moyenne. L'épaisseur de cette couche n'étant pas uniforme, seule l'analyse d'image sur un profil de plusieurs millimètres de long permet d'en avoir une estimation fiable.

c. Rugosité de l'interface couche de liaison/alumine

La sélection par seuillage de la couche de liaison dans une image en coupe d'un système barrière thermique, alliée à des techniques de détection de contours, permet d'extraire le profil de l'interface couche de liaison/alumine. Le logiciel Brouette, développé à l'Onera par J.-M. Dorvaux, a été utilisé pour calculer différents paramètres de rugosité de cette interface. Il a été montré qu'une longueur d'interface de 2 mm au moins était nécessaire pour évaluer correctement ces paramètres [155].

II.2.3. Analyse de la couche d'alumine par piézospectroscopie : Mesure des contraintes résiduelles ; Identification des variétés allotropiques de l'alumine

Dans le cadre du développement d'une méthode de contrôle non destructif des systèmes barrière thermique, la technique de piézospectroscopie a récemment été imaginée [156,157,158] et brevetée [159]. Cette technique optique permet d'évaluer les contraintes résiduelles au sein de la couche d'alumine α des systèmes barrière thermique, par mesure directe à travers la couche de zircone. Cette méthode a été validée par plusieurs équipes de recherche après confrontation de leurs résultats

[160]. Par ailleurs, il est également possible par cette technique d'identifier les variétés allotropiques d'alumine présentes dans la couche d'oxyde interfaciale.

II.2.3.1. L'effet piézospectroscopique

L'effet piézospectroscopique fait référence aux modifications du spectre de fluorescence d'un matériau, ou d'une impureté contenue dans ce matériau, sous l'effet des contraintes, internes ou externes, qui lui sont appliquées. Ces contraintes se manifestent par un déplacement des positions atomiques. Les photons absorbés ou émis des orbitales atomiques du matériau contraint ont alors des positions spectrales différentes de celles enregistrées sur le même matériau, non contraint.
L'alumine α dopée en chrome, le rubis, présente un spectre optique parfaitement identifiable par une série de raies caractéristiques. Il existe notamment dans ce spectre un doublet de fluorescence des ions Cr^{3+}, dont les raies, notées R_1 et R_2, se décalent vers le rouge sous l'effet de contraintes de compression (Figure 1.31). Cet effet est connu depuis les années 60 et est notamment utilisé depuis les années 70 pour la mesure de la pression régnant dans les cellules à enclumes de diamant [156].

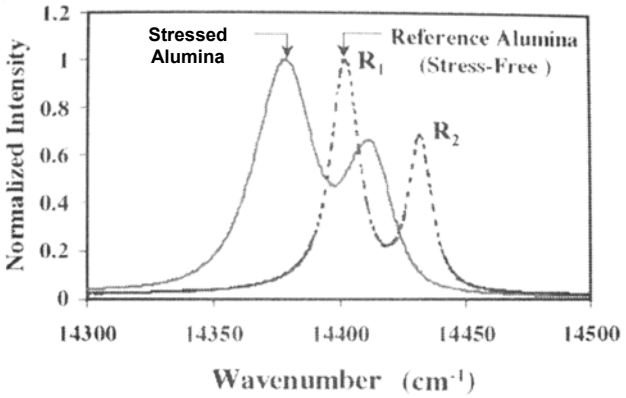


Figure 1.31 - Décalage du spectre de luminescence de l'alumine sous l'effet de contraintes de compression [101]

La fluorescence des raies R_1 et R_2 est produite par un mécanisme indirect (Figure 1.32). Un niveau de haute énergie, la bande bleue ou verte, est excité par une source optique, généralement par un laser Argon (longueur d'onde 514,5 nm, nombre d'onde 19 645 cm^{-1}). Ces niveaux se désexcitent alors de manière non radiative, par transition collisionnelle, vers un état métastable aux niveaux R_1 et R_2, situés aux longueurs d'onde 694,3 nm et 692,8 nm respectivement (nombres d'onde 14 403,44 cm^{-1} et 14 433,44 cm^{-1} respectivement). La désexcitation par fluorescence qui permet le retour à l'état fondamental se situe ainsi dans le rouge.

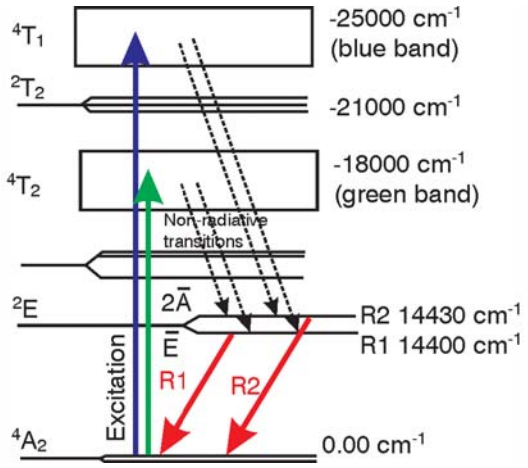


Figure 1.32 - Niveau d'énergie dans le domaine visible du chrome dans l'alumine [161]
L'excitation est effectuée par laser dans le bleu ou vert.
La fluorescence des raies R_1 et R_2 se situe dans le rouge.

La couche d'alumine d'un système barrière thermique contient toujours des ions Cr^{3+}. En effet, le superalliage étant allié au Cr à hauteur de plusieurs %at., celui-ci diffuse lors de l'aluminisation et s'incorpore à la couche d'alumine, en solution solide. Ces ions Cr^{3+} inclus dans la couche d'alumine interfaciale peuvent être excités à travers la couche de zircone, celle-ci étant transparente dans le domaine visible, avec une bande de transmission située entre 320 nm et 7 µm. Toutefois, la porosité et l'épaisseur du dépôt de zircone entraînent une atténuation du signal et une diminution de la résolution latérale, qui est alors limitée à environ 200 µm [158].

II.2.3.2. Mesure des contraintes résiduelles au sein de la couche d'alumine

Comme il a été mentionné précédemment, le doublet de fluorescence des ions Cr^{3+} se décale vers le rouge sous l'effet des contraintes de compression au sein de la couche d'alumine. Ce décalage spectral, en milieu polycristallin, est donné par l'équation (1.4) [157].

$$\Delta\upsilon = \frac{1}{3}\Pi_{ii}\sigma_{jj} = \frac{1}{3}tr(\underline{\Pi})tr(\underline{\sigma}) \qquad (1.4)$$

où $\Delta\upsilon$ est le décalage d'une raie de fluorescence, R1 ou R2, par rapport à un état de référence non contraint, $\underline{\Pi}$ le tenseur des coefficients piézospectroscopiques et $\underline{\sigma}$ le tenseur des contraintes au sein de l'alumine.

En supposant la couche d'alumine plane et en compression biaxiale, le décalage spectral est alors donné par l'équation (1.5).

$$\Delta\upsilon = \frac{2}{3}tr(\underline{\Pi}).\sigma_b \qquad (1.5)$$

où σ_b est la contrainte de compression plane biaxiale ($\sigma_b = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$; $\sigma_{zz} = 0$).

Cependant, il a été récemment montré que cette relation n'est pas valable pour le décalage de la raie R_1 du doublet de fluorescence [162,163]. Son décalage spectral en fonction de l'état de contrainte de l'alumine ne serait pas rigoureusement linéaire.

Pour cette raison, c'est le décalage spectral de la raie R_2 du doublet de fluorescence qui est utilisé pour déterminer les contraintes de compression au sein de la couche d'alumine. La trace du tenseur des coefficients piézospectroscopiques correspondants est égale à 7,61 cm^{-1}/GPa [156].

II.2.3.3. Identification des variétés allotropiques de l'alumine

Les alumines métastables γ et θ peuvent également être détectées par piézospectroscopie (Figure 1.33). Les pics de fluorescence caractéristiques de l'alumine θ, T_1 et T_2, sont de plus facilement distinguables de ceux de l'alumine α, le pic T_2 étant situé à la longueur d'onde 684,3 nm (nombre d'onde 14 613 cm^{-1}) [157,164]. Le pic, noté M sur la figure 1.33, situé à la longueur d'onde 699,3 nm (nombre d'onde 14 300 cm^{-1}) est, quant à lui, caractéristique de l'alumine γ [41,54,165].

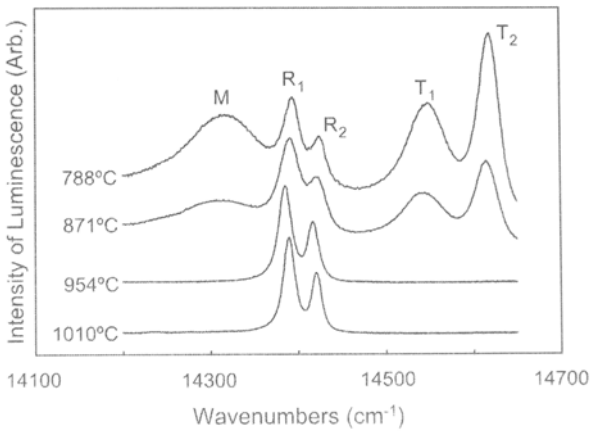


Figure 1.33 - Spectres de luminescence obtenus par piézospectroscopie sur des couches d'alumine formées en surface du superalliage CMSX-4 après une oxydation isotherme de 1000 h à différentes températures [166]
Identification des alumines α (pics R_1 et R_2), θ (pics T_1 et T_2) et γ (pic M)

II.2.3.4. Dispositif expérimental

Les analyses des couches d'alumine des systèmes barrière thermique étudiés ont été réalisées à l'Onera, en collaboration avec l'unité MECS du département DMSE, sur un banc en cours de développement (Figure 1.34) [161,167].

Le banc est composé d'un laser Argon (longueur d'onde 514 nm) modulé en intensité par un modulateur acousto-optique. Le faisceau d'excitation est focalisé par l'intermédiaire d'une lentille au sein d'une fibre multi-torons qui permet à la fois d'acheminer le faisceau laser jusqu'à l'échantillon et de collecter le signal de fluorescence. La fluorescence émise par les ions chromes est ensuite récupérée par la fibre et dirigée vers un photomultiplicateur. Le signal est récupéré sur un oscilloscope numérique qui pilote l'acquisition du signal, ainsi que dans un spectromètre de manière à déterminer la position des raies R_1 et R_2 pour en déduire les contraintes résiduelles.

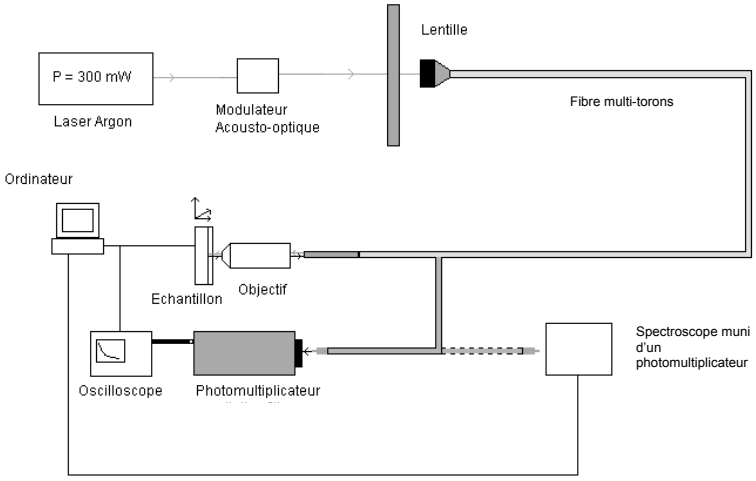


Figure 1.34 - Dispositif expérimental d'analyse par piézospectroscopie de l'Onera

Des mesures effectuées sur une écaille de barrière thermique à laquelle est restée accrochée la couche d'alumine servent d'état de référence supposé non contraint.

III. Comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr)

Cette troisième partie présente l'étude expérimentale du comportement en oxydation cyclique des couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr). Cette étude s'attache à l'effet du dopage en Zr de l'aluminiure de nickel, la couche de liaison dopée ayant été récemment développée [6].

III.1. Durée de vie des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

La durée de vie des systèmes barrière thermique est exprimée en nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C conduisant à l'écaillage des systèmes, sur une surface représentant 20 % de la surface totale de l'échantillon. Cet écaillage n'est généralement pas reproductible. Il peut ainsi se produire à des stades d'oxydation plus ou moins avancés, de sorte que la durée de vie des systèmes barrière thermique est relativement dispersée et doit, par conséquent, être évaluée à partir d'un nombre d'échantillons suffisant pour permettre une estimation fiable.

La durée de vie des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ élaborés dans le cadre de cette étude a été évaluée à 250 cycles à partir de la détection d'écaillages sur 8 échantillons de chaque système. Des écaillages précoces se sont manifestés aux alentours de 200 cycles, alors que certains échantillons ne se sont écaillés qu'après avoir subi 300 cycles d'oxydation.
Cette durée de vie, commune aux deux systèmes étudiés, confirme l'aspect prometteur déjà évoqué de la couche de liaison β-NiAl(Zr) en tant qu'alternative à la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al.

III.2. Cinétique d'oxydation des couches de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr)

Les cinétiques d'oxydation à 1100°C des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) dépourvus de couche de zircone et dont la couche de liaison n'a pas été sablée ont été déterminées en oxydation cyclique. La figure 1.35 donne les variations de masse surfaciques des échantillons en fonction du nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C. Un échantillon du système AM1/NiAl, également élaboré à l'Onera, a été testé dans les mêmes conditions.

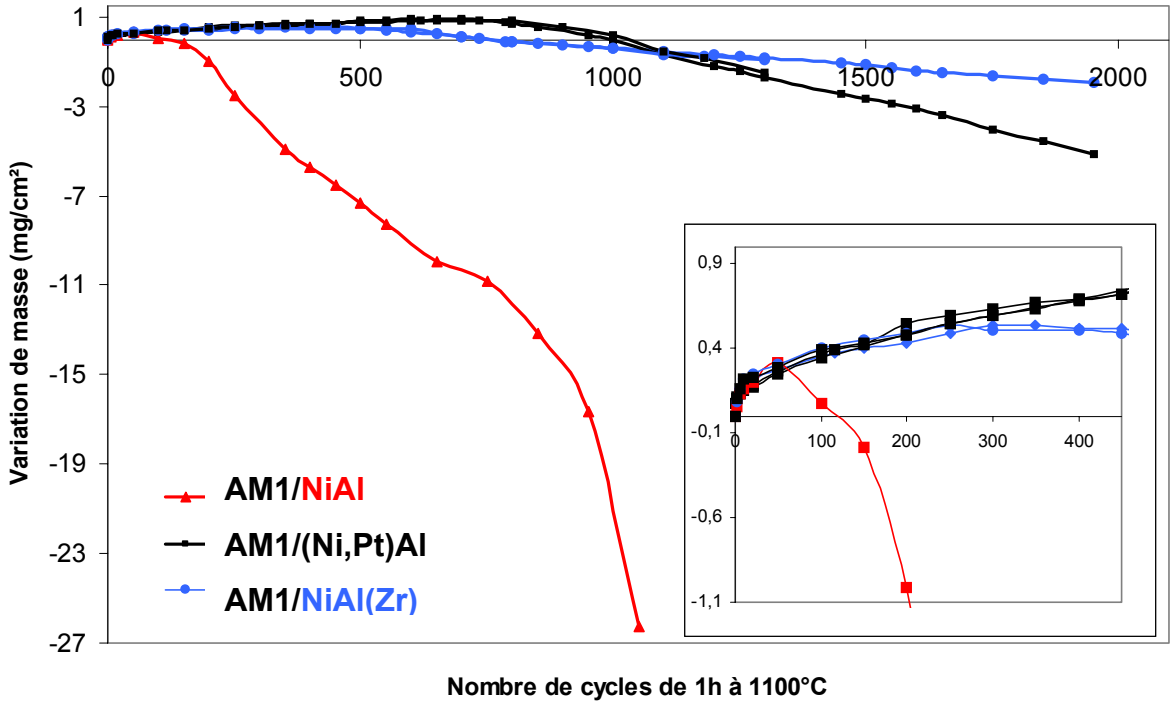


Figure 1.35 – Variations de masse des systèmes AM1/NiAl, AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) en fonction du nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

Les comportements en oxydation des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) se sont révélés excellents en comparaison de celui du système AM1/NiAl dont la couche d'alumine s'écaille dès les 50 premiers cycles d'oxydation. D'après les contrôles réalisés régulièrement en surface par MEB, les premiers écaillages des couches d'alumine des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr) surviennent aux alentours de 600 et 500 cycles respectivement.

Par ailleurs, il est observé, à partir de 250 cycles d'oxydation, un ralentissement de la prise de masse du système AM1/NiAl(Zr) par rapport au système AM1/(Ni,Pt)Al. Aucun écaillage de la couche d'alumine n'ayant été décelé avant 500 cycles d'oxydation, il peut être avancé que la croissance de la couche d'alumine formée en surface du système AM1/NiAl(Zr) se fait moins rapidement qu'en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al. Un premier effet du dopage en Zr est ainsi clairement mis en évidence.

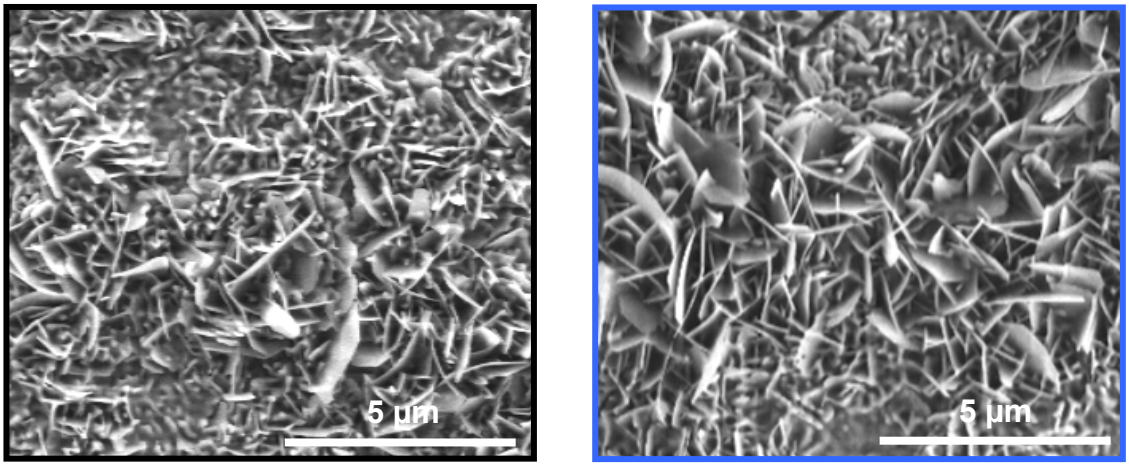
III.3. Transformation de phase $\theta \rightarrow \alpha$ de la couche d'alumine

La transformation de phase $\theta \rightarrow \alpha$ de la couche d'alumine survient lors des premiers stades d'oxydation des aluminiures de nickel. Cette transformation allotropique induit un changement de volume important qui peut conduire à des fissurations de la couche d'alumine.

Néanmoins, dans le cas des systèmes barrière thermique, le sablage de la couche de liaison préalable au dépôt de la céramique est connu pour favoriser la formation rapide d'alumine α, voire pour complètement inhiber la formation d'alumine θ. *A priori*, la transformation de phase θ → α ne se produit donc pas au sein de la couche d'oxyde interfaciale des systèmes barrière thermique après leur élaboration.

III.3.1. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr)

Les observations réalisées lors des premiers stades d'oxydation révèlent la morphologie en plaquettes caractéristique de l'alumine métastable θ, en surface des échantillons des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr), non préalablement sablés (Figure 1.36).

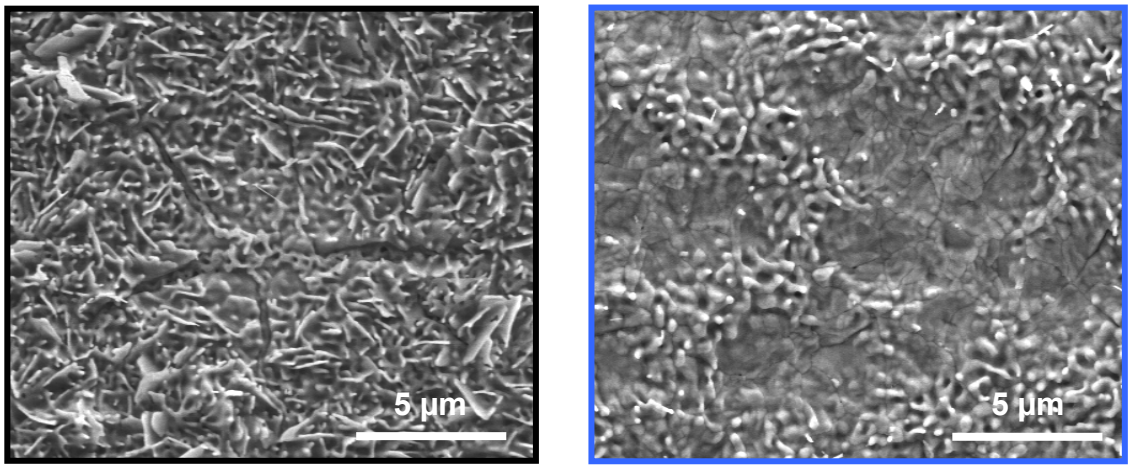


(a) (b)

Figure 1.36 - Alumine θ formée en surface des aluminiures de nickel après 5 cycles de 1 h à 1100°C (a) AM1/(Ni,Pt)Al (b) AM1/NiAl(Zr)

Rapidement survient ensuite la transformation allotropique de l'alumine, de la phase métastable θ à la phase stable α. Cette transformation débute durant la première dizaine de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C et se poursuit durant les 50 premiers cycles. Des observations réalisées après 50 cycles ont permis de vérifier que plus aucune plaquette caractéristique de l'alumine θ n'est alors détectable en surface des deux types de revêtements en aluminiure de nickel.

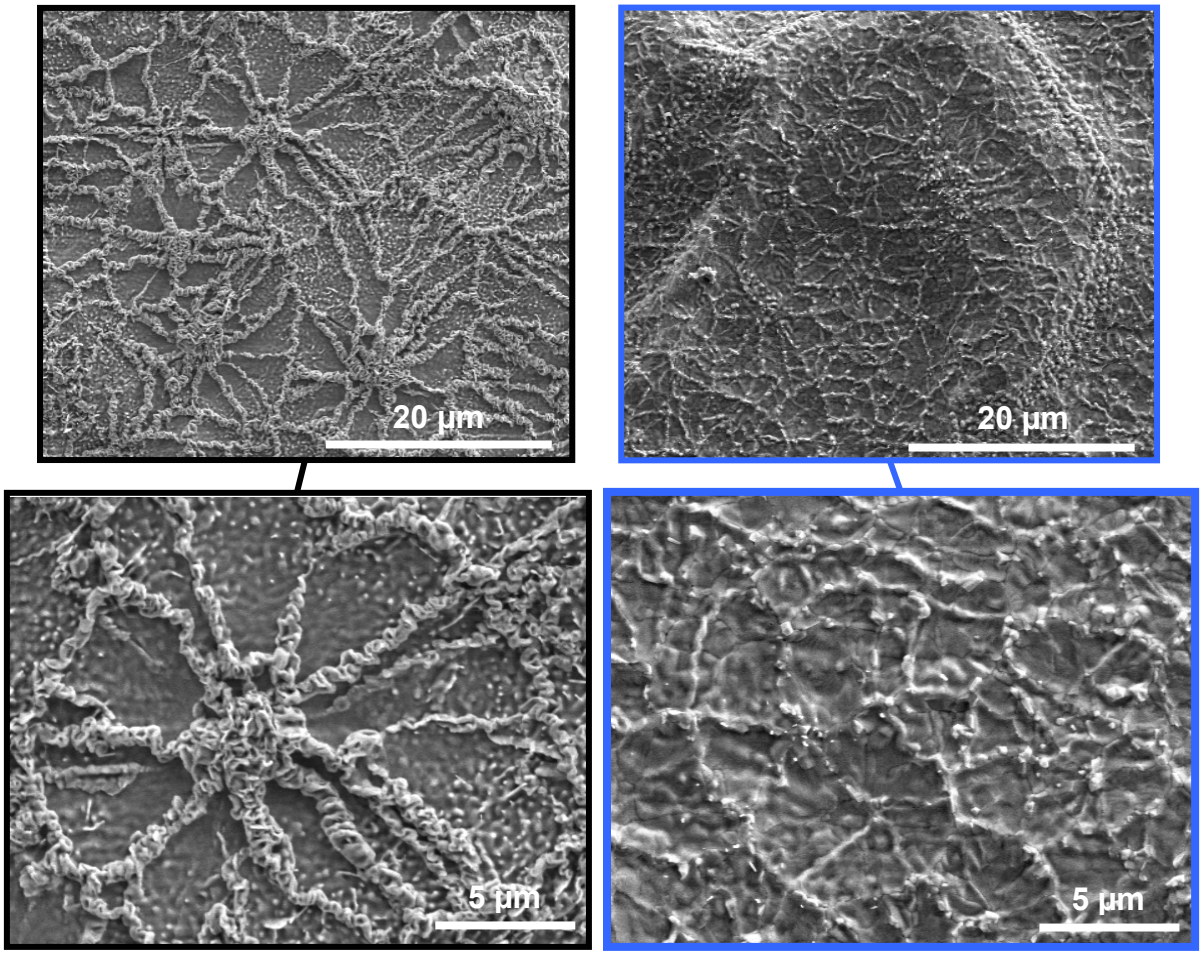
Toutefois, la transformation θ → α ne se produit pas à la même vitesse en surface des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al et AM1/NiAl(Zr). Le ralentissement de cette transformation induit par le dopage de l'aluminiure de nickel en Zr semble plus marqué que celui attribué à une addition de Pt. En effet, des fissurations de la couche d'alumine, dues à la diminution de volume importante entraînée par la transformation allotropique, ont seulement été observées en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al (Figure 1.37.a). Aucune fissure n'a été remarquée en surface du système AM1/NiAl(Zr) (Figure 1.37.b), ce qui indique que la transformation θ → α se produirait dans ce cas plus lentement, permettant aux contraintes développées de se relaxer sans entraîner la fissuration de la couche d'alumine.



(a) (b)

Figure 1.37 - Couche d'alumine en surface des aluminiures de nickel après 10 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C (a) AM1/(Ni,Pt)Al et (b) AM1/NiAl(Zr)

Les fissures dans la couche d'alumine repérées en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al constituent des sites d'oxydation privilégiés, entraînant le développement d'un réseau de bourrelets (Figure 1.38.a). L'absence de telles fissures dans le cas du système AM1/NiAl(Zr) conduit à une microstructure moins hétérogène en surface (Figure 1.38.b).

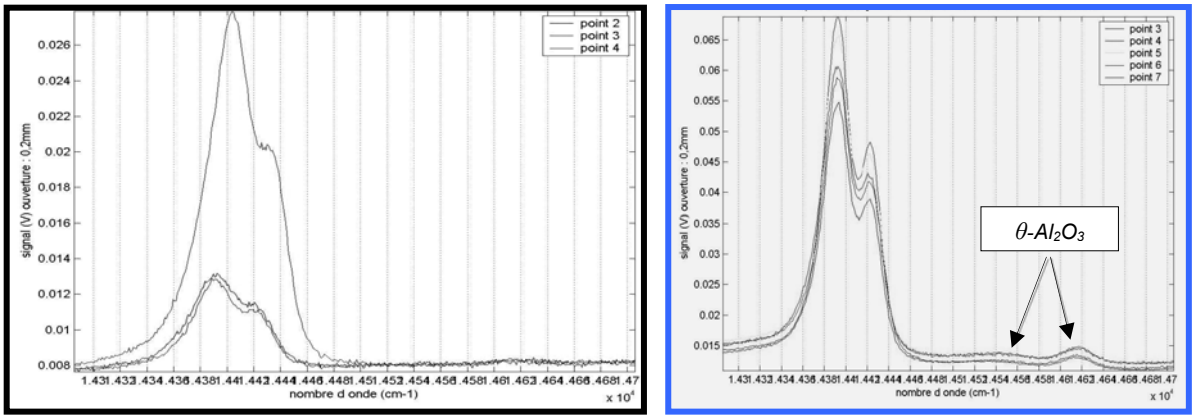


(a) (b)

Figure 1.38 - Couche d'alumine après 20 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C (a) AM1/(Ni,Pt)Al (b) AM1/NiAl(Zr)

III.3.2. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (couches de liaison non sablées)

Des analyses effectuées par piézospectroscopie vont également dans le sens d'un ralentissement plus marqué de la transformation $\theta \rightarrow \alpha$ dans le système incluant la couche de liaison dopée au Zr. Ces analyses ont été réalisées sur des échantillons des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ dont la couche de liaison n'a volontairement pas été sablée avant le dépôt de céramique, de sorte que la formation de l'alumine α ne soit pas privilégiée. Les spectres acquis ont révélé qu'à l'issue du dépôt *EB-PVD* de zircone l'alumine θ est bien présente dans la couche d'oxyde interfaciale des deux systèmes, mais dans des proportions différentes (Figure 1.39).



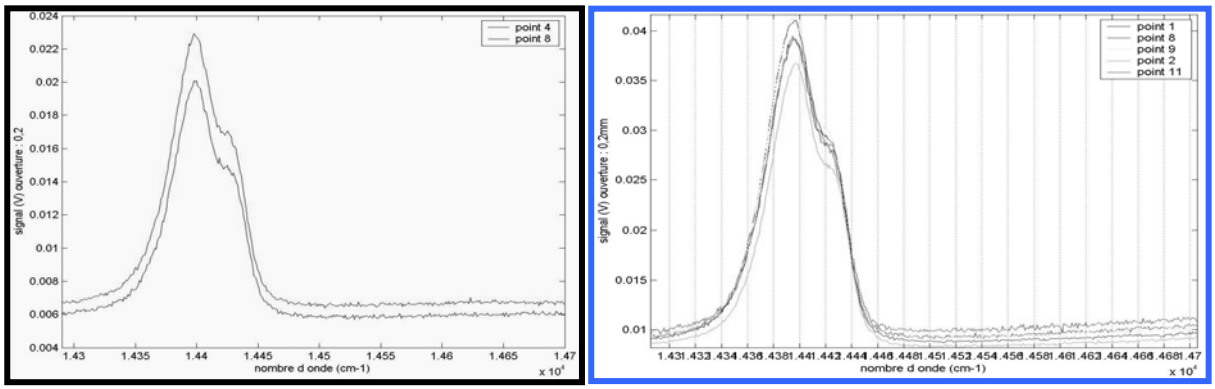
(a) (b)

Figure 1.39 - Spectres de fluorescence des couches d'oxyde interfaciales des systèmes bruts d'élaboration dont la couche de liaison n'a pas été sablée avant le dépôt de céramique
(a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

Si l'alumine θ est clairement identifiée au sein de la couche d'oxyde interfaciale du système incluant NiAl(Zr), elle n'est présente que dans une très faible proportion dans celle du système incluant (Ni,Pt)Al. Le ralentissement de la transformation θ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$, supposé être accentué en surface de l'aluminiure dopé en Zr, par rapport à l'aluminiure allié au Pt, est ainsi avéré.

III.3.3. Systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (couches de liaison sablées)

Industriellement, les couches de liaison des systèmes barrière thermique sont sablées avant le dépôt de la couche de céramique pour favoriser la formation rapide d'alumine α, voire pour complètement éviter la formation d'alumine θ. Des analyses effectuées par piézospectroscopie sur des échantillons des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, bruts d'élaboration, ont effectivement confirmé l'absence d'alumine métastable au sein des couches d'oxyde interfaciales (Figure 1.40).



(a) (b)

Figure 1.40 - Spectres de fluorescence des couches d'oxyde interfaciales des systèmes bruts d'élaboration (a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

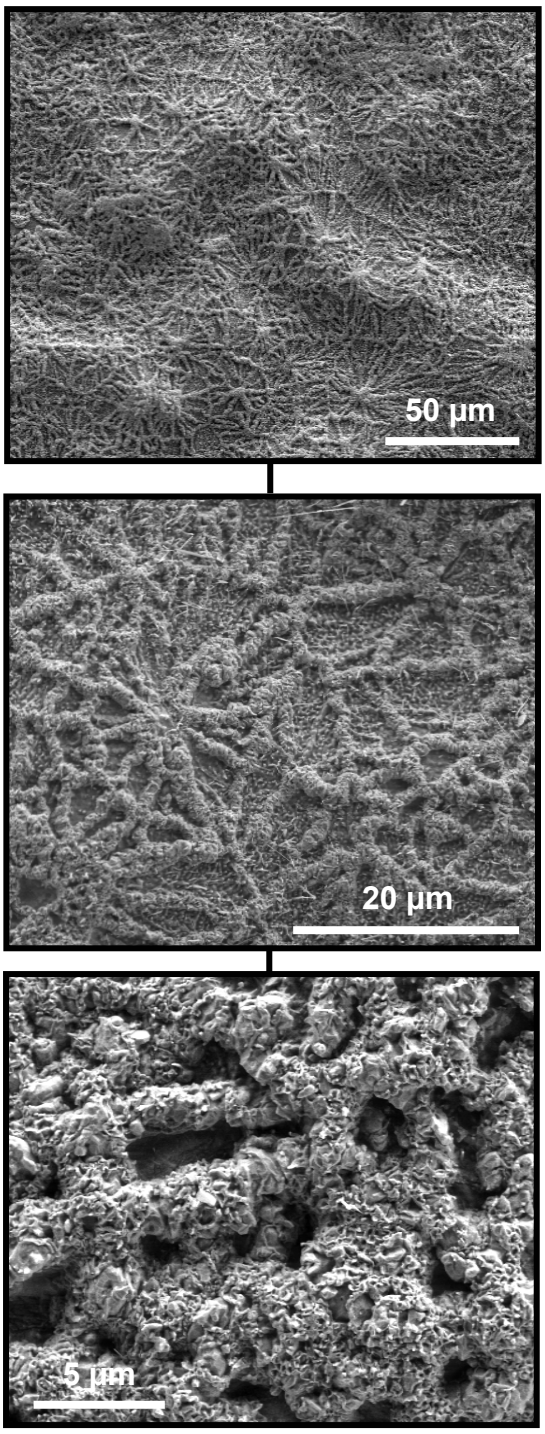
Ainsi, ultérieurement, durant les essais d'oxydation, la transformation de phase $\theta \rightarrow \alpha$ ne peut pas survenir au sein de la couche d'oxyde interfaciale des systèmes barrière thermique dont la couche de liaison a été sablée avant le dépôt de zircone.

III.4. Mécanisme de croissance des couches d'alumine

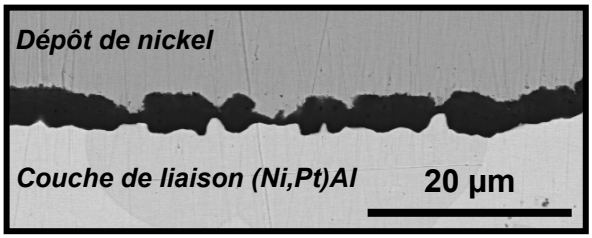
La simple observation des couches d'alumine en surface des aluminiures de nickel et une compréhension des phénomènes accompagnant leur formation permettent d'appréhender leurs mécanismes de croissance. Il s'agit essentiellement de confirmer plusieurs hypothèses, à propos notamment de l'effet d'un dopage en Zr.

III.4.1. Morphologie des couches d'alumine

Après 200 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C, l'observation de la couche d'alumine formée en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al révèle une morphologie très perturbée, constituée d'un réseau de bourrelets qui se superpose à un relief ondulé (Figure 1.41).
La couche d'alumine formée en surface du système AM1/NiAl(Zr) est, quant à elle, relativement moins altérée (Figure 1.42). La microstructure initiale du métal sous-jacent est encore identifiable, la limite des grains originaux de l'aluminiure de nickel étant encore clairement visible, ce qui n'est pas le cas en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al. Ceci suggère que la croissance de la couche d'alumine s'est réalisée essentiellement par diffusion anionique, à l'interface métal/oxyde. Ainsi, sur le revêtement NiAl(Zr), l'oxyde ne s'est que peu développé à l'interface oxyde/gaz, contrairement à celui qui croît sur le revêtement (Ni,Pt)Al.

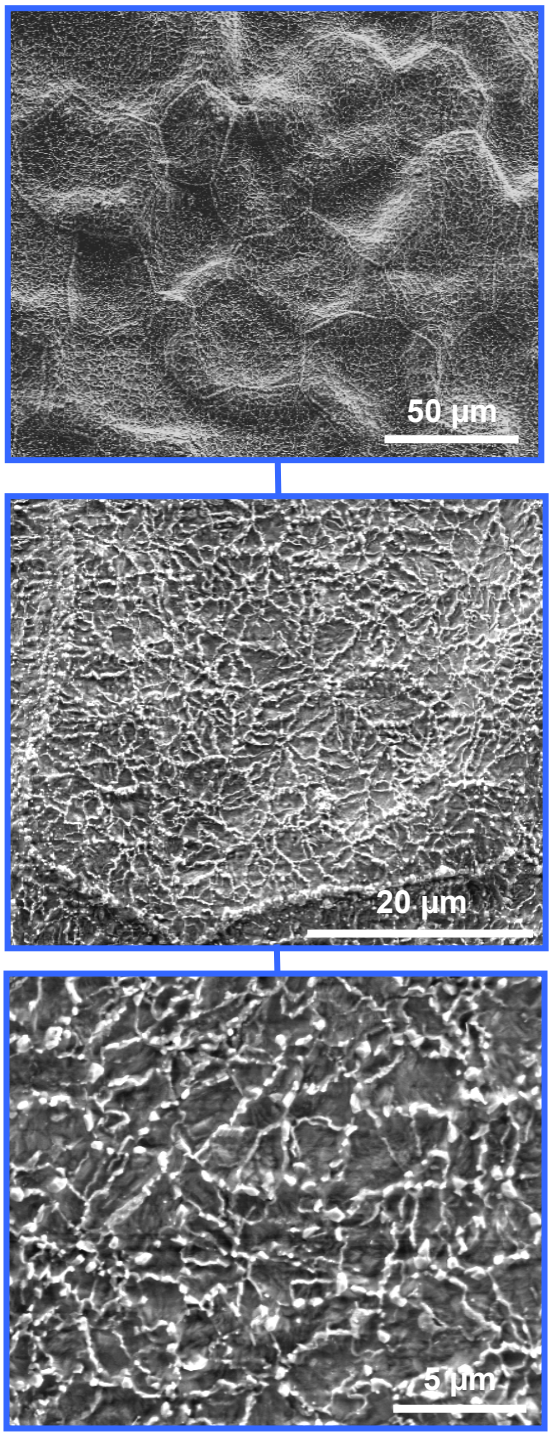


(a)

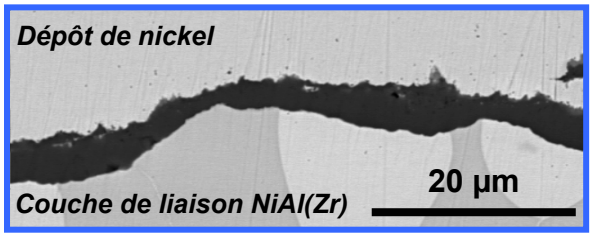


(b)

Figure 1.41 - Couche d'alumine formée en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al après 200 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C
(a) Vue de dessus (b) Vue en coupe



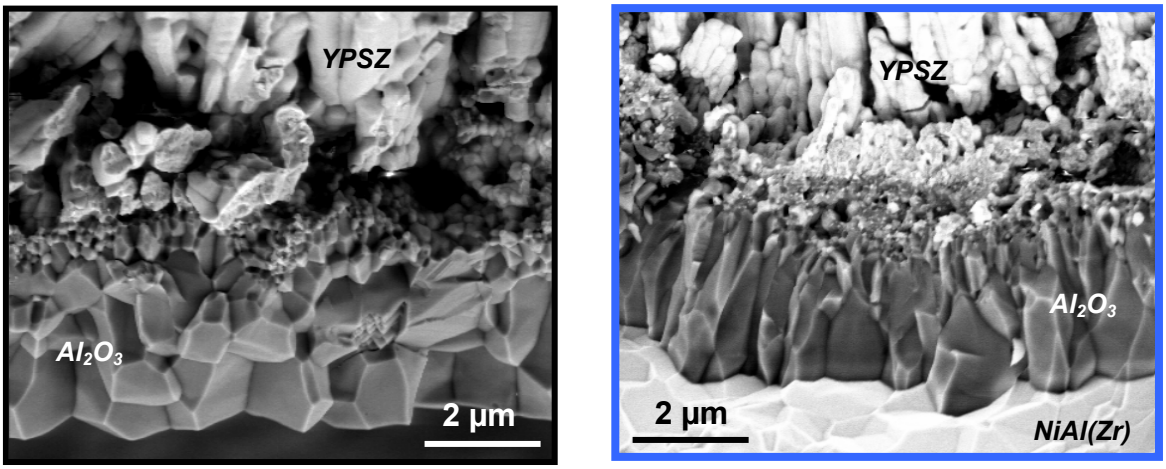
(a)



(b)

Figure 1.42 - Couche d'alumine formée en surface du système AM1/NiAl(Zr) après 200 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C
(a) Vue de dessus (b) Vue en coupe

La morphologie des grains d'alumine formés sur les deux types d'aluminiures a été révélée par l'observation en coupe d'écailles de barrières thermiques sous lesquelles sont restées attachées des couches d'alumine épaisses de quelques µm après 200 cycles d'oxydation (Figure 1.43). Ces observations permettent d'étayer les mécanismes décrits précédemment.



(a) (b)

Figure 1.43 - Couche d'alumine après 200 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C
(a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

La couche d'alumine formée en surface de l'aluminiure de nickel allié au Pt présente des grains équiaxes, ce qui indique une croissance qui a pour siège à la fois l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/gaz (Figure 1.43.a), tandis que celle formée en surface de l'aluminiure dopé au Zr présente des grains colonnaires qui témoignent effectivement d'une croissance ayant lieu essentiellement à l'interface métal/oxyde (Figure 1.43.b).

III.4.2. Formation et croissance d'aiguilles d'alumine α en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al

Des aiguilles d'alumine α ont été observées en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al après plusieurs centaines de cycles d'oxydation à 1100°C (Figure 1.44), mais aucune n'a été détectée en surface du système AM1/NiAl(Zr) (Figure 1.45).

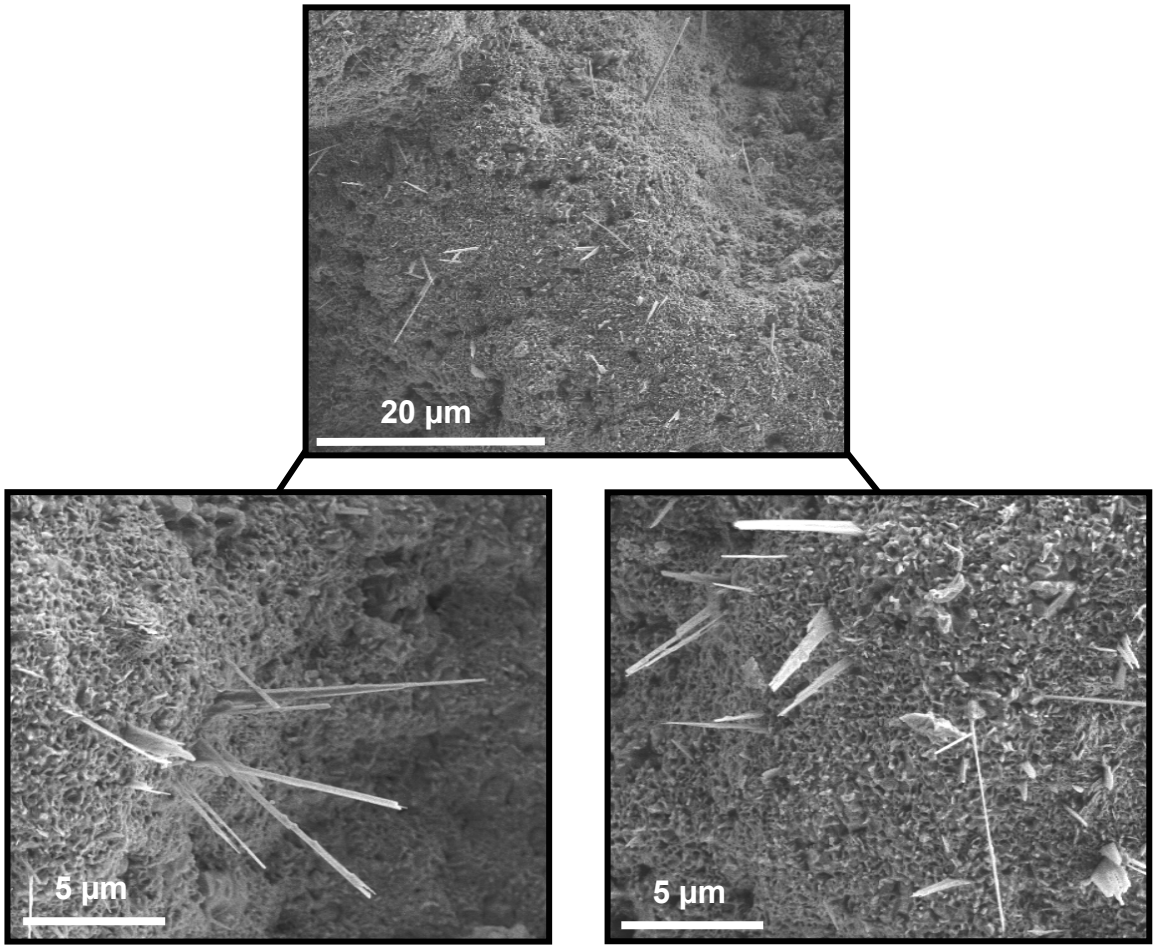


Figure 1.44 - Couche d'alumine en surface du système AM1/(Ni,Pt)Al après 700 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

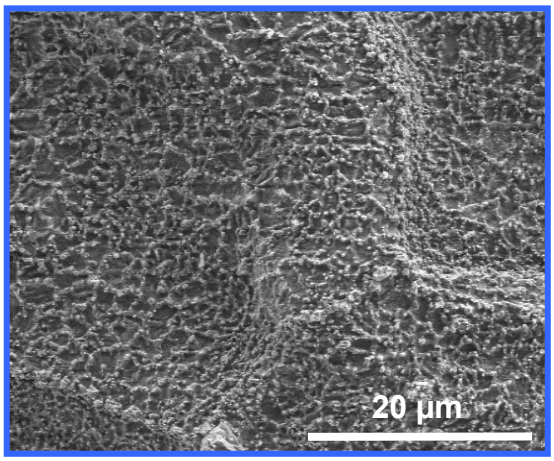


Figure 1.45 - Couche d'alumine en surface du système AM1/NiAl(Zr) après 700 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

La formation de ces aiguilles et leur développement au cours de l'oxydation témoignent d'une croissance intense de l'alumine par diffusion des cations Al^{3+} jusqu'à l'interface oxyde/gaz. Cette croissance par diffusion cationique serait inhibée en présence de Zr.

III.4.3. Formation de cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al

L'observation en surface des aluminiures de nickel mis à nu par l'écaillage des couches d'alumine après plusieurs centaines de cycles d'oxydation a montré la formation de cavités interfaciales à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al (Figure 1.46). Le faciès de ces cavités interfaciales suggère qu'une vaporisation du métal s'est produite. Cette évaporation a permis d'alimenter en aluminium la couche d'alumine qui a ainsi pu continuer à croître, même au-dessus des cavités (Figure 1.47).
Aucune cavité interfaciale n'a été observée dans le cas du système AM1/NiAl(Zr).

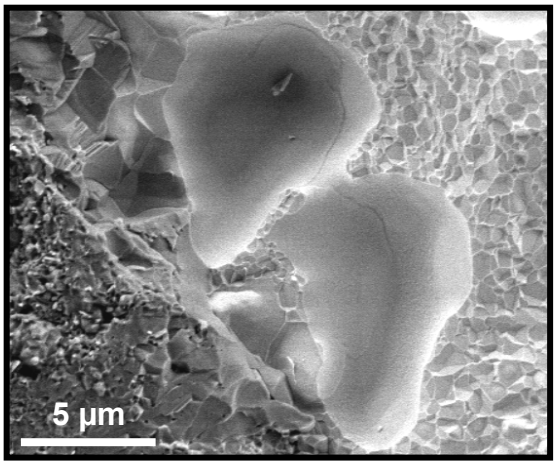


Figure 1.46 - Cavités interfaciales dans le système AM1/(Ni,Pt)Al après 800 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

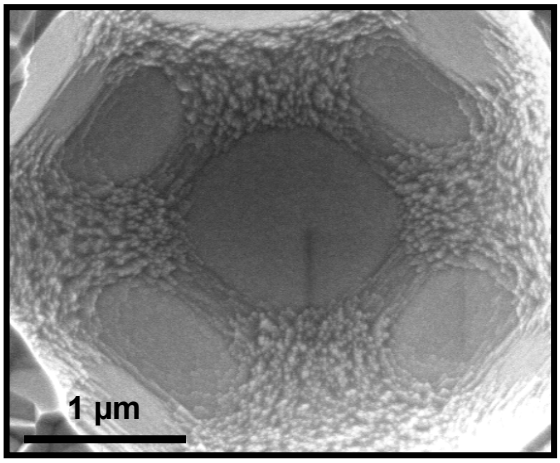


Figure 1.47 - Faciès d'une cavité interfaciale dans le système AM1/(Ni,Pt)Al après 800 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

De même, des écaillages locaux des systèmes barrière thermique survenus précocement, après seulement 50 cycles d'oxydation, ont également révélé la formation de cavités à l'interface alumine/couche de liaison uniquement dans le cas du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (Figure 1.48).

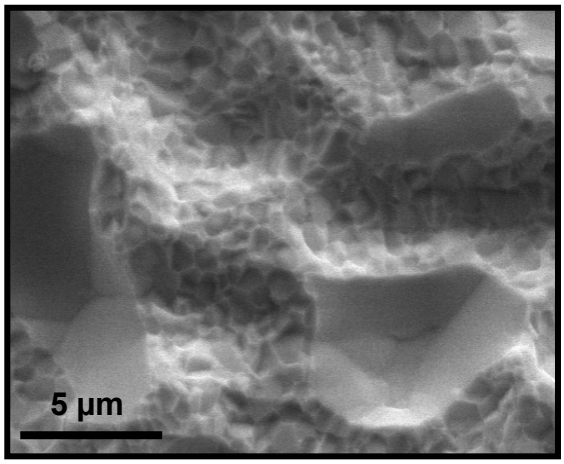


Figure 1.48 - Cavités interfaciales dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 50 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

La formation des cavités interfaciales peut être attribuée à deux mécanismes. Elles résultent soit d'une condensation de lacunes due à un effet Kirkendall, soit du développement d'une rugosité de l'aluminiure suffisante pour entraîner des décollements à l'interface métal/oxyde. Il semble peu probable qu'après seulement 50 cycles d'oxydation la différence de rugosité interfaciale qui existe entre les deux systèmes (R_a = 1,9 µm pour β-(Ni,Pt)Al contre 1,6 µm pour β-NiAl(Zr) - cf. § IV.3), soit

suffisante pour expliquer la formation de ces cavités exclusivement dans un des deux cas. Par conséquent, la formation de ces cavités serait essentiellement due à un effet Kirkendall, qui est d'autant plus intense que la contribution cationique à la croissance de l'alumine est importante, alors que lorsque celle-ci est réduite, voire inhibée, la formation des cavités interfaciales est évitée. La différence constatée entre les deux systèmes témoignerait donc ici de cet effet.

III.4.4. Description des mécanismes de croissance des couches d'alumine α

L'observation des couches d'alumine en surface des aluminiures de nickel, ainsi que la description des phénomènes accompagnant leur formation, permettent d'appréhender leurs mécanismes de croissance. Des différences notables, supposant des différences dans les mécanismes de croissance, ont été observées (Figure 1.49).

La surface de la couche d'alumine formée sur l'aluminiure allié au Pt ainsi que la morphologie équiaxe de ses grains révèlent une croissance qui se réalise par un mécanisme mixte, alliant diffusion des cations Al^{3+} du métal vers l'interface oxyde/gaz et des anions O^{2-} du gaz vers l'interface métal/oxyde. La formation et la croissance d'aiguilles d'alumine α montrent également qu'une partie significative de la croissance de cet oxyde se réalise par diffusion cationique. Ceci semble confirmé par l'observation de cavités interfaciales.

La surface peu altérée de la couche d'alumine formée sur l'aluminiure dopé au Zr, ainsi que la morphologie colonnaire de ses grains, suggèrent une croissance essentiellement par diffusion anionique, à l'interface métal/oxyde. L'absence d'aiguilles d'alumine α et l'absence de cavités interfaciales montrent effectivement une réduction, voire une inhibition de la diffusion cationique dans le mécanisme de croissance de la couche d'alumine.

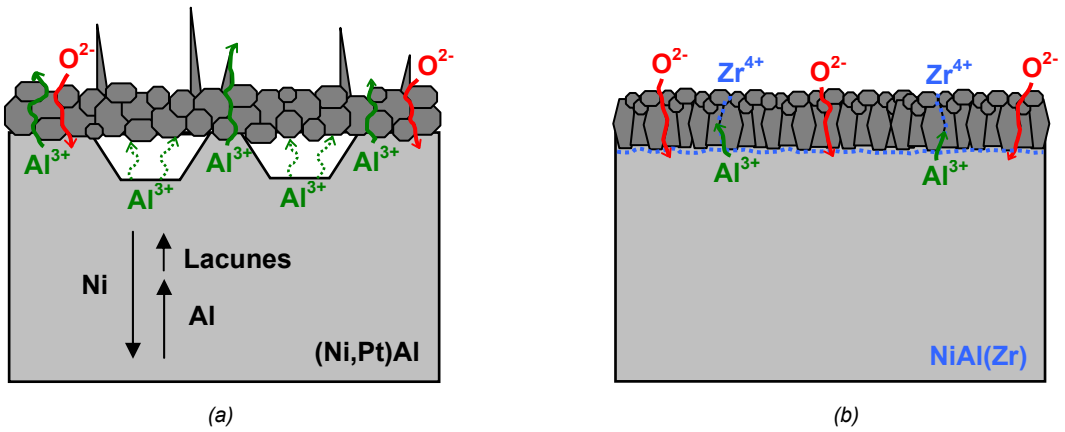


Figure 1.49 - Mécanisme de croissance de la couche d'alumine α à 1100°C
(a) (Ni,Pt)Al (b) NiAl(Zr)

III.5. Synthèse sur le comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr)

Les deux systèmes barrière thermique incluant les couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) présentent des durées de vie similaires en oxydation cyclique à 1100°C. Cependant, l'étude du comportement de ces deux aluminiures de nickel a révélé une différence dans leur mécanisme d'oxydation.

La confirmation de l'effet attendu du dopage en Zr revêt une importance particulière, puisque cet élément réactif est introduit pour la première fois comme dopant dans la couche de liaison d'un système barrière thermique, selon un procédé industrialisable. Ainsi, le ralentissement de la cinétique de croissance de l'alumine, celui de la transformation allotropique θ-$Al_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ et la réduction significative de la croissance par diffusion cationique de l'alumine, concourent à confirmer l'effet bénéfique du Zr.
Les mécanismes d'oxydation différents constatés sur les deux couches de liaison laissent supposer que les évolutions microstructurales du métal sous-jacent sont différentes. Ces évolutions, pouvant conduire à une dégradation plus ou moins rapide de l'adhérence des systèmes barrière thermique, ont ainsi été étudiées en détail et sont exposées dans la partie suivante.

IV. Evolution microstructurale de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) en oxydation cyclique à 1100°C

Cette quatrième partie fait suite à l'étude expérimentale du comportement en oxydation cyclique des couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr). Il s'agit de déterminer les évolutions microstructurales accompagnant l'oxydation de ces aluminiures déposés en revêtement sur le superalliage qui peuvent impliquer des dégradations en terme d'adhérence qui conduiraient, *in fine*, à l'écaillage des systèmes barrière thermique.

IV.1. Cavités interfaciales

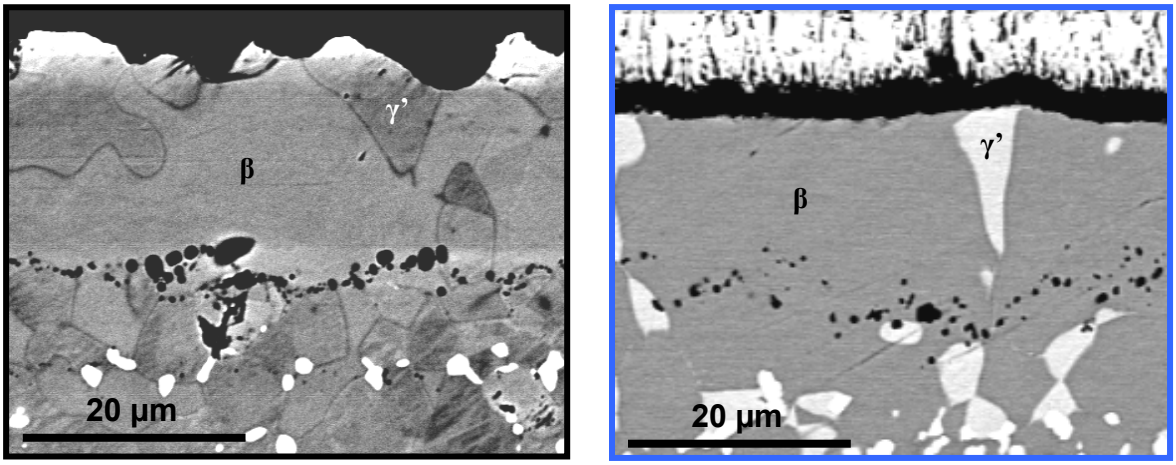
La formation de cavités interfaciales diminue la surface de contact entre la couche de liaison et la couche d'alumine, détériorant d'autant l'adhérence des systèmes barrière thermique. De plus, elles peuvent jouer le rôle de concentrateur de contraintes et permettre l'amorce d'une fissuration à l'interface couche de liaison/couche d'alumine.
Ces cavités n'ont été observées que dans le cas du système incluant l'aluminiure allié au Pt (cf. § III.4.3). Seul ce système est donc touché par ce type de dégradation de l'adhérence.

IV.2. Transformations de phases dans la couche de liaison

L'appauvrissement en aluminium des aluminiures de nickel en oxydation entraîne des transformations de phase au sein de ces alliages : la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ et la transformation martensitique de la phase β. Comme il a été expliqué précédemment, ces transformations de phase contribuent à l'endommagement de l'interface couche de liaison/couche de céramique.

IV.2.1. Transformation β → γ'

Au sein des deux couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr), la transformation β → γ' débute entre 10 et 20 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C. La figure 1.50 présente la morphologie des couches de liaison biphasées après 50 cycles d'oxydation à 1100°C*.

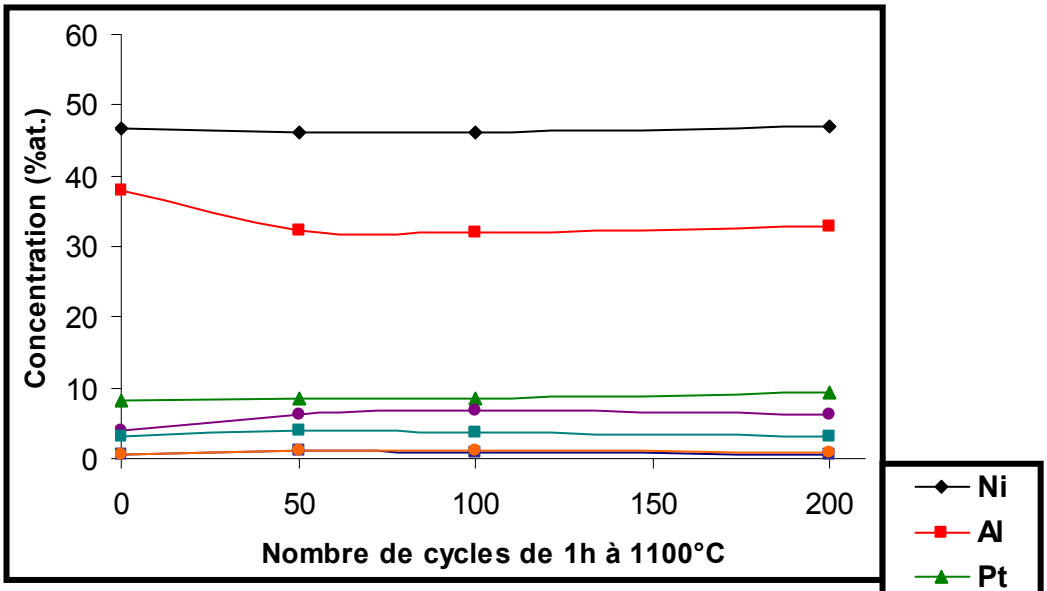


(a) (b)

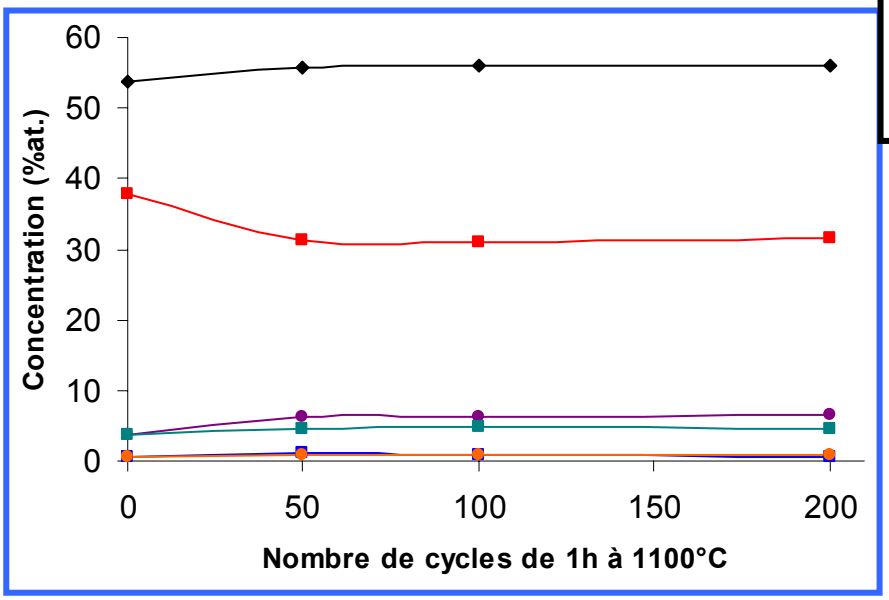
Figure 1.50 - Couche de liaison biphasée après 50 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C
(a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

Un appauvrissement significatif de la phase β en Al survient ainsi très rapidement. L'évolution de la composition de cette phase a été déterminée par analyse *EDX* quantitative réalisée avec témoins (Figure 1.51). La composition de la phase β se stabilise rapidement pour atteindre la composition donnée dans le tableau 1.5. La composition de la phase γ' est donnée dans le tableau 1.6.
La tendance des éléments d'alliage à se solubiliser préférentiellement dans la phase β ou la phase γ' se vérifie ici. Le Cr se solubilise ainsi préférentiellement dans la phase β et le Ti et le Ta préférentiellement dans la phase γ'. En revanche, aucun enrichissement en Co d'une phase plutôt qu'une autre n'a été observé. De même, le Pt ne présente pas une tendance marquée à se solubiliser préférentiellement dans une des deux phases, confirmant des résultats récents [12,13].

* Les phases β et γ' présentent des coefficients de rétrodiffusion très voisins au sein de l'aluminiure de nickel allié au Pt. Ainsi, le contraste entre ces deux phases est très ténu.



(a)



(b)

Figure 1.51 - Evolution de la composition de la phase β des couches de liaison déterminée par analyse EDX réalisée avec témoins
(a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

Tableau 1.5 - Composition de la phase β (%at.) stabilisée après 50 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C au sein des couches de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)l/YPSZ déterminée par analyse EDX avec témoins

	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta
(Ni,Pt)Al	46,5	33,8	8,7	5,8	3,5	0,9	0,8
NiAl(Zr)	55,4	32,9	-	5,7	4,4	0,8	0,8

Tableau 1.6 - Composition de la phase γ' (%at.) stabilisée après 50 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C au sein des couches de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)l/YPSZ déterminée par analyse EDX avec témoins

	Ni	Al	Pt	Cr	Co	Ti	Ta
(Ni,Pt)Al	57,9	20,2	7,2	4,7	4,5	1,6	3,9
NiAl(Zr)	67,1	18,0	-	4,0	5,2	1,5	4,2

La teneur en aluminium au sein de la phase β se stabilise à environ 33 %at. L'appauvrissement en aluminium des couches de liaison se manifeste ensuite par l'augmentation de la proportion de phase γ' (Figure 1.52).

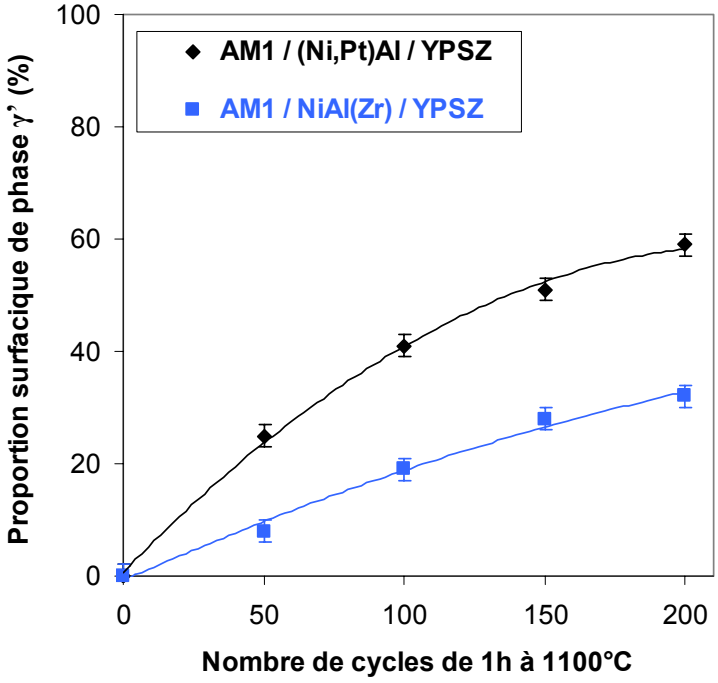


Figure 1.52 - Evolution de la proportion surfacique de la phase γ' au sein des couches de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)l/YPSZ en fonction du nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

La proportion de phase γ' augmente plus rapidement au sein de l'aluminiure allié au Pt qu'au sein de l'aluminiure dopé au Zr. Deux phénomènes sont à l'origine de cette différence : l'appauvrissement plus précoce en aluminium de (Ni,Pt)Al est lié d'une part à une cinétique d'oxydation plus rapide et d'autre part, à l'accélération de la diffusion de l'aluminium au sein des aluminiures alliés au Pt qui favorise un départ de l'aluminium de la couche de liaison vers le superalliage.

IV.2.2. Transformation martensitique

La phase martensitique n'a été, quant à elle, observée qu'au sein de l'aluminiure de nickel allié au Pt (Figure 1.53). Sa structure lamellaire caractéristique a été révélée par une attaque chimique d'une dizaine de secondes (composition de la solution d'attaque utilisée en pourcentages volumiques : 80% HCl ; 20% HNO_3 [11]).

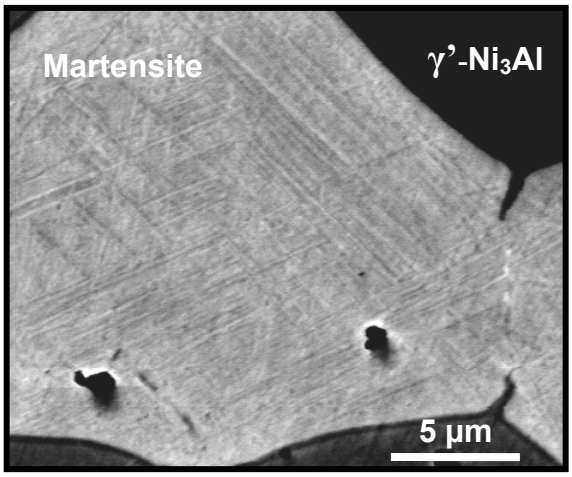


Figure 1.53 - Phase martensitique lamellaire au sein de la couche de liaison (Ni,Pt)Al après 200 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

L'absence de martensite au sein de certains aluminiures de nickel déposés en couche de liaison s'explique par l'influence des éléments d'alliage sur les températures de transformation martensitique. Ainsi, il est connu que le Cr, le Co, le Mo, le Ti, le Ta, le W et le Zr entraînent une diminution notable de ces températures. Cette diminution rend la transformation martensitique impossible dans les conditions d'essai.
La transformation martensitique mise en évidence au sein de l'aluminiure allié au Pt confirme l'augmentation de ces températures de transformations martensitiques que cet élément entraîne. L'ajout de Pt aux aluminiures de nickel permet ainsi à la transformation martensitique d'avoir lieu dans les conditions d'essai.

IV.3. Evolution de la rugosité de l'interface couche de liaison/alumine

Comme il a été souligné précédemment, l'augmentation progressive de la rugosité de la couche de liaison en oxydation cyclique est un des phénomènes majeurs conduisant à l'écaillage des systèmes barrière thermique (cf. § I.3.7). Elle a été quantifiée dans le cas des deux systèmes étudiés. Cette quantification a révélé entre eux une différence significative de comportement. Les facteurs pouvant contribuer au développement de la rugosité interfaciale ont ainsi été étudiés afin d'identifier les causes probables de cette différence de comportement. Finalement, des observations ont permis d'établir quelles dégradations liées au développement de la rugosité interfaciale sont effectivement survenues au sein des deux systèmes barrière thermique étudiés.

IV.3.1. Quantification de la rugosité interfaciale

La rugosité de l'interface couche de liaison/couche d'alumine des systèmes étudiés a été évaluée à partir du paramètre R_a de rugosité moyenne arithmétique. L'évolution de cette rugosité en oxydation cyclique à 1100°C est présentée figure 1.54. La mesure de la rugosité de l'interface entre la couche de liaison et la couche d'alumine des systèmes dépourvus de couche de céramique permet de montrer l'influence de cette dernière. L'ondulation de l'interface est en effet légèrement restreinte en

présence de cette couche qui présente une résistance au fluage plus élevée que celle de la couche de liaison.

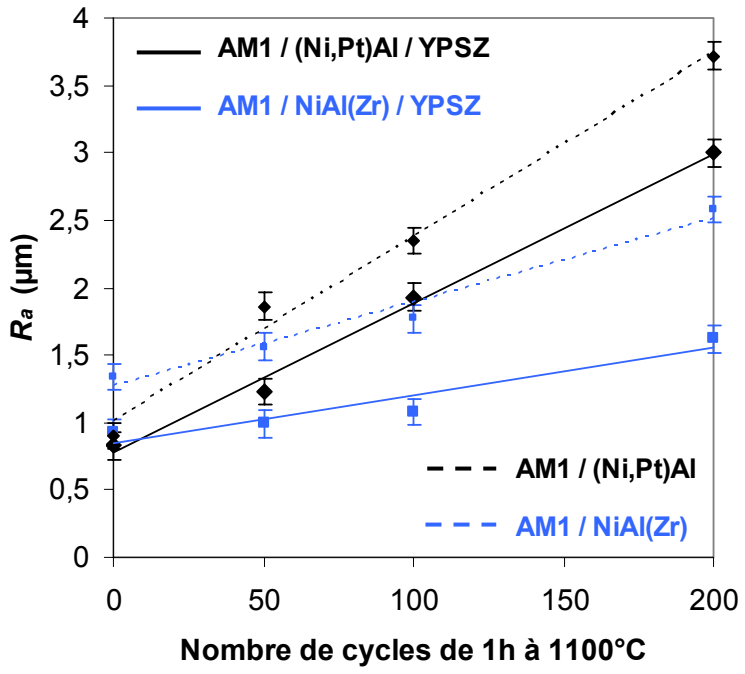


Figure 1.54 - Evolution de la rugosité de la couche de liaison des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ ; AM1/NiAl(Zr)I/YPSZ et AM1/(Ni,Pt)Al ; AM1/NiAl(Zr) en fonction du nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

La rugosité initiale des deux systèmes barrière thermique, dont les couches de liaison ont subi la même opération de sablage, est similaire, avec un R_a voisin de 0,9 µm. Une différence très nette entre les deux systèmes est observée en oxydation cyclique. La rugosité de l'aluminiure allié au Pt augmente de manière significative en oxydation cyclique, de 0,8 à 3 µm, tandis que celle de l'aluminiure dopé au Zr ne croît que légèrement, de 0,9 à 1,6 µm.

IV.3.2. Facteurs contribuant au développement de la rugosité interfaciale

L'augmentation progressive de la rugosité de l'interface métal/oxyde est un phénomène complexe. Elle a pour origine les contraintes appliquées au métal et est donc conditionnée par son comportement en fluage. Ces contraintes sont d'une part celles appliquées en surface par la couche d'oxyde soumise à des contraintes de compression élevées et d'autre part celles dues à la différence de dilatation thermique existant entre la couche de liaison et le superalliage et aux transformations de phase survenant au sein du métal, à savoir la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ et la transformation martensitique [106].

IV.3.2.1. Contraintes de compression au sein de la couche d'alumine

Les contraintes de compression au sein de la couche d'alumine interfaciale des deux systèmes barrière thermique ont été mesurées par piézospectroscopie. Leur évolution en oxydation cyclique est présentée figure 1.55.

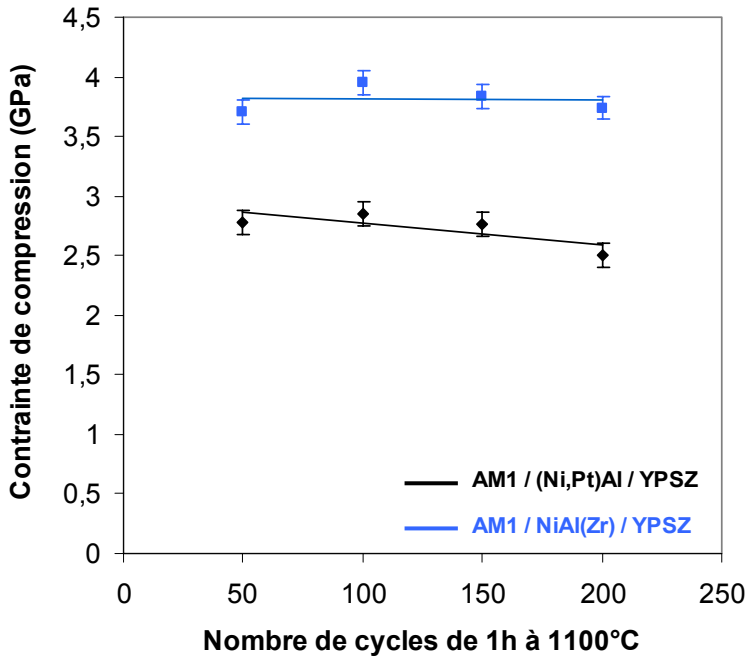


Figure 1.55 - Evolution des contraintes de compression au sein de la couche d'alumine interfaciale des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)l/YPSZ en fonction du nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

L'intérêt de la mesure directe de ces contraintes par rapport à leur calcul théorique, intérêt qui a déjà été clairement établi, est ici manifeste [98]. Elles apparaissent en effet nettement différentes dans les deux systèmes étudiés, alors que le calcul aurait donné un résultat identique, situé entre 2,8 et 3,2 GPa (cf. § I.3.1).

Les contraintes de compression au sein de la couche d'alumine interfaciale sont plus élevées dans le cas du système incluant l'aluminiure dopé au Zr, s'élevant à 3,8 GPa environ, contre 2,5 à 2,8 GPa seulement pour le système incluant l'aluminiure allié au Pt. Cette différence notable a également été mise en évidence sur des couches d'alumine formées en surface d'alliages massifs dopés ou non en élément réactif [165].
Les valeurs particulièrement élevées atteintes par les contraintes de compression dans l'alumine développée sur NiAl(Zr) seraient dues à l'augmentation de sa résistance au fluage liée à la ségrégation dans ses joints de grains du Zr [150]. La structure colonnaire de ses grains participerait également à l'amélioration de sa résistance au fluage [129].
Une diminution sensible des contraintes au sein de l'alumine développée sur (Ni,Pt)Al est observée en oxydation cyclique. L'augmentation importante de la rugosité de l'interface couche de liaison/couche d'alumine permet probablement une relaxation des contraintes [49,102]. Au contraire, la couche d'alumine formée en surface de l'aluminiure dopé au Zr maintient son niveau de contraintes élevé en oxydation cyclique.

Le plus haut niveau des contraintes de compression au sein de la couche d'alumine ne correspond pas au système présentant la rugosité interfaciale la plus importante. Ces contraintes ne peuvent donc pas expliquer la différence dans le développement de cette rugosité observée entre les deux systèmes. Les contraintes au sein de la couche d'alumine ne sont donc pas le facteur déterminant et ce sont par conséquent les contraintes générées au sein même du métal qui doivent jouer un rôle non négligeable.

IV.3.2.2. Différence de dilatation thermique entre couche de liaison et superalliage

La différence de dilatation thermique entre la couche de liaison et le superalliage entraîne l'apparition de contraintes dites thermiques au sein de la couche de liaison. Toutefois, l'ajout de Pt et le dopage en Zr n'ont que très peu d'effet sur les coefficients de dilatation thermique [116]. Ainsi, la différence de rugosité qui apparaît en oxydation cyclique entre les deux aluminiures ne peut pas s'expliquer à partir d'une différence de dilatation thermique.

IV.3.2.3. Transformations de phase au sein de la couche de liaison

Les transformations de phase survenant au sein des aluminiures de nickel sont connues pour contribuer de manière significative à l'évolution de la rugosité de l'interface couche d'alumine/couche de liaison [95]. Un vieillissement plus ou moins rapide de la phase β-NiAl, dans l'un ou l'autre aluminiure, pourrait donc expliquer la différence observée dans l'évolution de la rugosité de l'interface métal/oxyde.

Effectivement, au sein de l'aluminiure allié au Pt la phase γ' atteint des proportions plus importantes qu'au sein de l'aluminiure dopé au Zr, ce qui pourrait être corrélé avec l'augmentation plus marquée de la rugosité interfaciale. Néanmoins, d'après des observations complémentaires, la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ n'a qu'une influence modérée sur l'augmentation des ondulations de l'interface. En effet, des mesures de la rugosité interfaciale réalisées sur les deux systèmes barrière thermique, après 200 h d'oxydation isotherme ont révélé que le R_a s'accroît alors très faiblement (passant de 0,8 à 1,6 µm dans le cas du système incluant l'aluminiure allié au Pt et de 0,9 à 0,95 µm dans le cas du système incluant l'aluminiure dopé au Zr) bien que le taux de transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ soit comparable avec celui déterminé en oxydation cyclique.

En revanche, il apparaît que la transformation martensitique, réversible, pourrait fortement contribuer au développement de la rugosité interfaciale constatée en oxydation cyclique, en survenant aussi bien lors des montées en température que lors des phases de refroidissement. La différence observée dans l'augmentation de cette rugosité entre les deux systèmes étudiés s'expliquerait ainsi par le fait que cette transformation n'intervient pas dans le système incluant l'aluminiure dopé au Zr. Une modélisation du développement de la rugosité interfaciale dans les systèmes barrière thermique a d'ailleurs conclu à l'importance majeure de la transformation martensitique sur ce phénomène [106].

IV.3.2.4. Différence de comportement en fluage des couches de liaison

Finalement, en plus des effets dus à la transformation martensitique, qui opère dans un des systèmes et pas dans l'autre, la différence de comportement en fluage pourrait également expliquer la différence observée dans l'augmentation de la rugosité interfaciale. En effet, un dopage en Zr des aluminiures de nickel est supposé améliorer nettement leur résistance au fluage. Mais seule une étude du comportement en fluage de ces couches de liaison pourrait étayer cette hypothèse.

IV.3.3. Endommagements dus à la rugosité interfaciale

L'amplification de la rugosité interfaciale peut conduire à deux types d'endommagement de l'adhérence des systèmes barrière thermique, soit par des décohésions de la couche de zircone, soit par des décollements de la couche d'alumine.

IV.3.3.1. Dégradation de l'interface couche d'alumine/couche de céramique

Du fait de sa rigidité élevée, la couche de céramique ne peut pas accompagner une déformation importante de la couche de liaison, et des décohésions peuvent survenir en oxydation cyclique, en particulier au niveau des zones concaves qui se développent.
En raison d'une rugosité interfaciale qui augmente très rapidement en oxydation cyclique dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ, ce type de dégradation y a été observé (Figure 1.56).

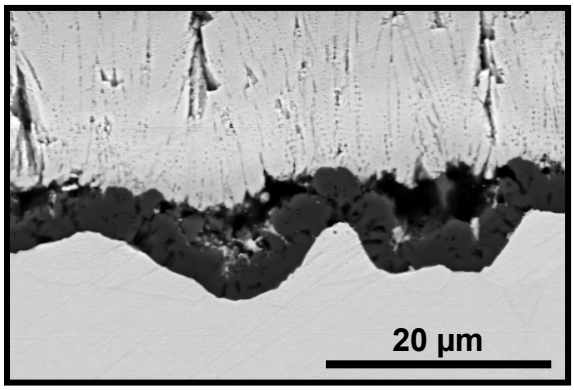


Figure 1.56 - Décohésions de la couche de céramique liée à l'augmentation de la rugosité de la couche de liaison du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 100 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

En revanche, de telles décohésions n'ont été que rarement observées dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, la couche de liaison dopée au Zr restant relativement plane en oxydation cyclique. Après 200 cycles d'oxydation, quelques décohésions ont néanmoins été repérées (Figure 1.57).

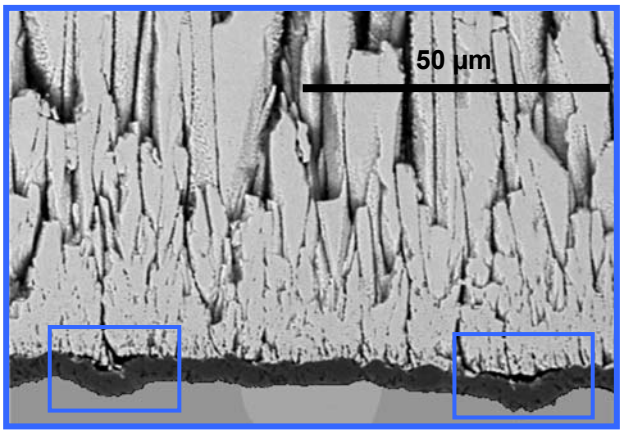


Figure 1.57 - Décohésions de la couche de céramique liée à l'augmentation de la rugosité de la couche de liaison du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ après 200 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

Finalement, la dégradation de l'interface couche d'alumine/couche de céramique est apparue nettement plus prononcée dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ.

IV.3.3.2. Décohésions à l'interface couche de liaison/couche d'alumine

L'apparition de contraintes normales à l'interface, au niveau des zones convexes de la surface du métal, tend à provoquer des décollements de la couche d'alumine. L'expression (1.3) a été utilisée, afin d'évaluer les écarts de contraintes σ_N dans les deux systèmes étudiés, en considérant un rayon de courbure micrométrique. L'évolution de l'épaisseur de la couche d'alumine des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C, introduite dans ce calcul, a été déterminée par traitement d'image (Figure 1.58).

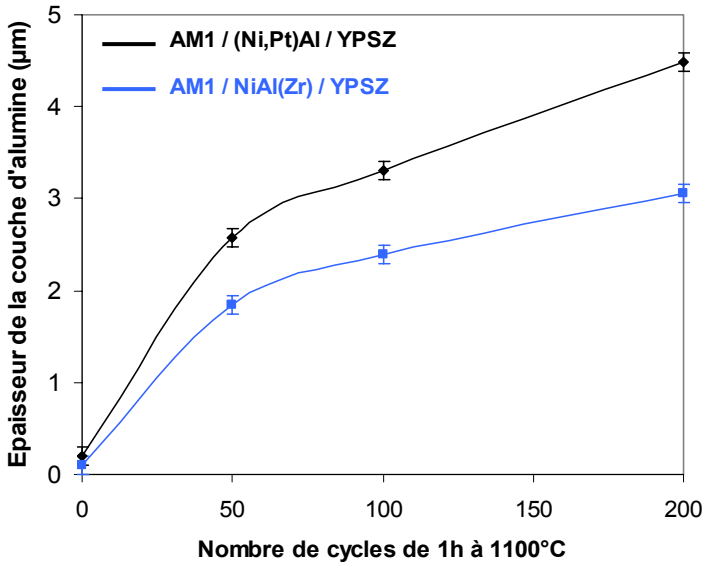


Figure 1.58 - Evolution de l'épaisseur moyenne de la couche d'alumine des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C

L'écart entre les deux systèmes des contraintes normales à l'interface, déduites de ce calcul, est présenté figure 1.59.

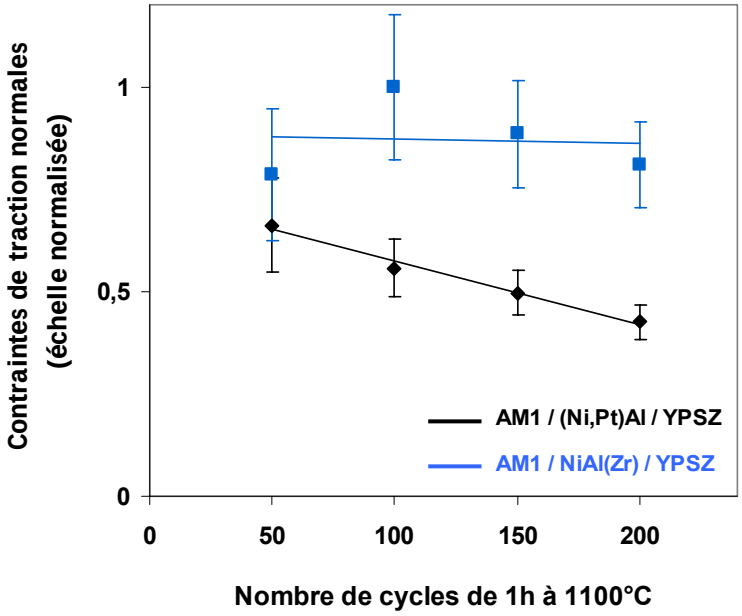


Figure 1.59 - Evolution des contraintes normales à l'interface couche de liaison/couche d'alumine des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en fonction du nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

Les contraintes normales auxquelles est soumise la couche d'alumine, qui sont liées à l'existence d'une certaine rugosité interfaciale, sont, à topographie identique, sensiblement plus élevées dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Des décollements de la couche d'alumine sont donc plus susceptibles de se manifester dans ce système.

Des observations ont révélé que ce type d'endommagement interfacial survient effectivement dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ (Figure 1.60). Les décollements de la couche d'alumine, probablement initiés au niveau des zones convexes de la surface du métal, peuvent s'étendre sur plusieurs dizaines de micromètres.

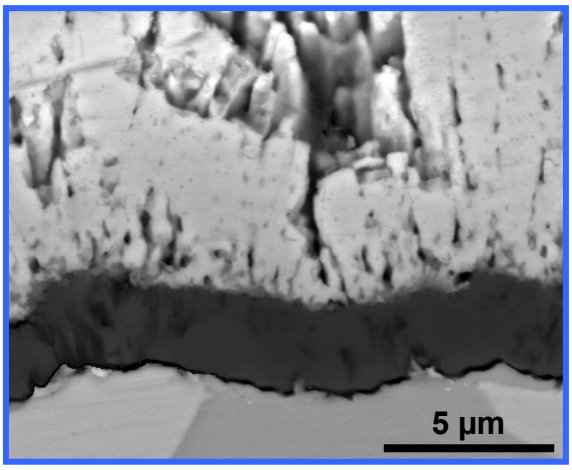


Figure 1.60 - Décollement de la couche d'alumine lié à l'augmentation de la rugosité de la couche de liaison du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ après 50 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C

Aucune décohésion de ce type à l'interface couche de liaison/couche d'alumine n'a, en revanche, été détectée dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ.

IV.4. Identification des dégradations microstructurales limitant la durée de vie des systèmes barrière thermique

L'étude des changements microstructuraux qui accompagnent l'oxydation des couches de liaison des systèmes barrière thermique a permis l'identification de dégradations pouvant conduire *in fine* à leur écaillage. Il s'avère que ces dégradations sont différentes dans les deux systèmes étudiés.

Ainsi, les cavités interfaciales ont seulement été détectées en surface de l'aluminiure allié au Pt. Elles seraient responsables en grande partie de la perte d'adhérence du système barrière thermique incluant cet aluminiure.
De plus, il a été constaté que des transformations de phase accompagnent l'oxydation des deux types de couche de liaison. La transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ survient dans des proportions plus importantes au sein de l'aluminiure allié au Pt et la transformation martensitique, quant à elle, ne survient qu'au sein de cet aluminiure. Ces transformations de phase peuvent occasionner des endommagements de l'interface, leur contribution étant essentiellement liée à l'augmentation de la rugosité des couches de liaison qu'elles entraînent.
La rugosité interfaciale évolue ainsi plus rapidement dans le cas du système incluant l'aluminiure allié au Pt que dans le cas du système incluant l'aluminiure dopé au Zr, dans lequel l'interface reste relativement plane. Le développement de cette rugosité génère des dégradations importantes de l'adhérence des systèmes barrière thermique. Deux types d'endommagement peuvent se manifester : des décohésions de la couche de céramique au niveau des zones concaves de la surface du métal et des décollements de la couche d'alumine au niveau de ses zones convexes. Si le premier type de dégradation survient de manière nettement plus prononcée dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ, le deuxième type de dégradation a seulement été observé dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Néanmoins, il ne faut pas oublier qu'une rugosité interfaciale importante fournit également des obstacles qui permettent de retarder efficacement la propagation d'une fissure et, *in fine*, l'écaillage des systèmes barrière thermique. L'influence du développement de la rugosité interfaciale apparaît donc complexe à déterminer.

Conclusion

L'étude du comportement en oxydation cyclique à 1100°C de β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr), en revêtement du superalliage AM1, a révélé des différences importantes dans les mécanismes de croissance de la couche d'alumine qui se forme à leur surface. L'étude des évolutions microstructurales accompagnant l'oxydation de ces deux couches de liaison incluses au sein des systèmes barrière thermique a mis en évidence le fait que l'adhérence de ces systèmes se dégrade à cause de phénomènes différents. Néanmoins, malgré des mécanismes d'oxydation et des dégradations microstructurales distincts, les durées de vie des deux systèmes barrière thermique sont tout à fait similaires. *A priori*, leurs évolutions microstructurales différentes ont des répercussions différentes en terme d'adhérence, certaines dégradations pouvant être plus critiques que d'autres. Afin d'identifier ces dégradations critiques, et ainsi mieux comprendre les mécanismes menant à l'écaillage de ces systèmes barrière thermique, une détermination quantitative de l'adhérence de la barrière et de son évolution au cours de l'oxydation cyclique est nécessaire.

Ainsi se justifie le développement d'un essai d'adhérence spécifique, adapté au système barrière thermique pour aube de turbine. Cet essai doit permettre de quantifier l'adhérence de ces systèmes multicouches à l'état brut d'élaboration et d'évaluer leur perte d'adhérence en cours d'oxydation cyclique, en testant des éprouvettes représentatives des deux systèmes étudiés oxydés à différents stades, avant écaillage.

Chapitre 2

Conception d'un essai d'adhérence adapté au système barrière thermique *EB-PVD*

Ce second chapitre expose la conception d'un essai d'adhérence adapté au système barrière thermique *EB-PVD*. Cette entreprise constitue un enjeu, à cause de la nature même des matériaux multicouches à caractériser. En effet, afin d'accéder à une information sur l'adhérence des systèmes étudiés, l'essai mis en œuvre devra faire céder l'interface couche de liaison/couche de céramique pour décoller cette dernière sans la casser, ce qui reste délicat à contrôler, cette fine couche de céramique étant colonnaire et intrinsèquement fragile.
Quelques éléments sur la notion d'adhérence et sa mesure sont donnés dans une première partie. Puis, une seconde partie présente le principe de l'essai d'adhérence retenu, sa conception et le principe de son exploitation. Les motivations du choix de l'essai retenu y sont également exposées.

Sommaire

I. L'adhérence et sa mesure 77

I.1. L'adhérence 77

I.2. La mixité modale 78

I.3. Les essais d'adhérence 80

II. Choix et conception de l'essai d'adhérence 82

II.1. Présentation de l'essai d'adhérence 82
II.1.1. Motivations du choix de l'essai d'adhérence 82
II.1.2. Principe de l'essai d'adhérence 84

II.2. Conception du montage de flexion 4 points 85

II.3. Elaboration des éprouvettes 85
II.3.1. Orientation des éprouvettes 86
II.3.2. Collage d'une contreplaque 86
II.3.3. Introduction d'une pré-fissure 87

II.4. Protocole expérimental 90

II.5. Exploitation des résultats 90
II.5.1. Exploitation par calcul analytique 91
II.5.2. Exploitation par calcul numérique 91
II.5.2.1. Principe du calcul de G selon la méthode de Parks 92
II.5.2.2. Modélisation de l'essai d'adhérence 92
II.5.2.3. Maillage de l'éprouvette 93
II.5.2.4. Réglage du paramètre de perturbation Δa 94
II.5.2.5. Evolution du taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure 95
II.5.2.6. Comparaison des résultats analytiques et numériques 95
II.5.3. Taux de restitution d'énergie critique G_c en fonction de la charge appliquée à la fissuration 96
II.5.3.1. Valeurs des propriétés élastiques des matériaux constitutifs de l'éprouvette 96
II.5.3.2. Modélisation du système réel 97
II.5.3.3. Sensibilité de G_c à l'erreur de mesure expérimentale de la force 99

Conclusion 100

I. L'adhérence et sa mesure

La technologie actuelle requiert de plus en plus fréquemment l'utilisation de systèmes multimatériaux. Qu'il s'agisse de composites, d'assemblages brasés ou collés, de revêtements, de multicouches structuraux ou fonctionnels, la condition *sine qua non* de leur utilisation reste le maintien de leur intégrité qui passe par une résistance suffisante des interfaces à la rupture par décohésion. La résistance mécanique des interfaces est donc un sujet d'intérêt indéniable. Néanmoins, l'étude de l'adhérence interfaciale reste un problème critique, tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue appliqué. Ainsi, les difficultés rencontrées lors de la caractérisation de l'adhérence d'un système multimatériaux font toujours l'objet de discussions [168].
Cette partie propose en premier lieu un éclairage sur la notion d'adhérence. Il est ensuite rappelé que l'adhérence d'une interface dépend de son mode de sollicitation. Finalement, les principales méthodes existantes pour mesurer l'adhérence sont passées en revue.

I.1. L'adhérence [169]

Intuitivement, l'acception qui est accordée à l'adhérence d'une interface est sa résistance mécanique à la décohésion, autrement dit son énergie de rupture interfaciale.
D'un point de vue thermodynamique, cette résistance à la décohésion est le gain d'énergie de liaison chimique par unité de surface résultant de la constitution, de manière réversible, des liaisons chimiques A - B entre les deux matériaux A et B adjacents, en remplacement des deux surfaces libres pré-existantes (2.1).

$$W_{adhésion} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \qquad (2.1)$$

avec γ_A et γ_B les énergies de surface des matériaux A et B respectivement et γ_{AB} l'énergie de l'interface A/B.

Cette énergie d'adhésion $W_{adhésion}$, dite de Dupré, est de l'ordre du Joule par unité de surface. Elle dépend notamment de la nature chimique des matériaux A et B, de la structure du joint interfacial et de la présence éventuelle de contaminants.

Idéalement, l'énergie de rupture interfaciale devrait être égale à l'énergie d'adhésion de l'interface. Mais en pratique, la propagation d'une fissure interfaciale est toujours accompagnée par un certain nombre de processus dissipatifs irréversibles. De l'énergie peut notamment être dissipée par déformation plastique en tête de fissure, par émission de microfissures secondaires ou par friction due à la rugosité de l'interface. C'est pourquoi l'énergie d'adhérence d'une interface mesurée lors de la propagation d'une fissure interfaciale s'avère toujours au moins d'un ordre de grandeur supérieure à son énergie d'adhésion.
L'énergie d'adhérence d'une interface correspond ainsi au taux de restitution d'énergie par unité de surface mesuré lorsque l'énergie disponible pour faire propager une fissure interfaciale devient égale à une valeur critique, notée G_c, dont l'expression est donnée par (2.2).

$$G_c = W_{adhésion} + W_{dissipée} \qquad (2.2)$$

avec $W_{adhésion}$ l'énergie d'adhésion de l'interface et $W_{dissipée}$ la somme des énergies dissipées lors de la propagation de la fissure interfaciale.

En résumé, l'adhésion représente les phénomènes microscopiques réversibles liant deux matériaux et l'adhérence en est une mesure, destructive et irréversible, à l'échelle macroscopique*. Elle est caractérisée par un taux de restitution d'énergie critique, associé à la propagation stable d'une fissure interfaciale. Cette distinction de terminologie semble désormais recueillir un consensus dans la communauté scientifique francophone concernée.

I.2. La mixité modale

Dans le cadre de la mécanique de la rupture, selon l'orientation de la sollicitation par rapport à celle de l'ouverture de la fissure, trois modes sont définis, notés I, II et III (Figure 2.1).

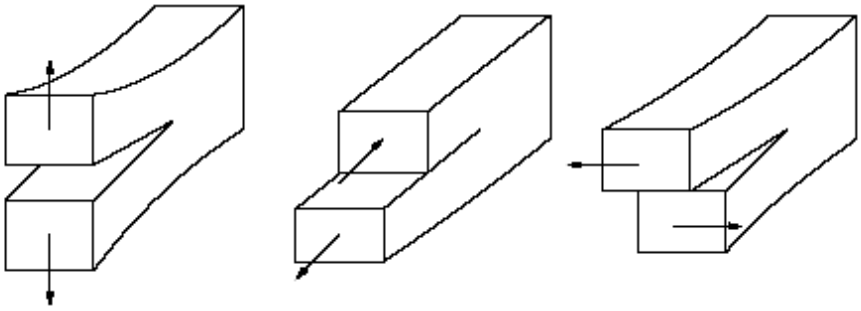


Figure 2.1 - Les trois modes fondamentaux de fissuration

Le mode I correspond à une ouverture normale. Ce mode est le plus critique, étant le moins consommateur en énergie. C'est vers ce mode qu'une fissure soumise à un chargement complexe a naturellement tendance à dévier. En mode II, les surfaces délimitant la fissure se déplacent dans un même plan contenant le front de fissure, dans une direction perpendiculaire à ce front, en sens opposés. En mode III, les surfaces délimitant la fissure se déplacent aussi dans un même plan contenant le front de fissure, toujours en sens opposés, mais selon une direction parallèle au front de fissure.
Tout déplacement des lèvres d'une fissure est une combinaison de ces trois modes fondamentaux. Dans le cadre de cette étude, il est simplement considéré le cas d'une fissuration plane qui peut être décrite par une combinaison des deux premiers modes fondamentaux.

L'énergie d'adhérence d'une interface correspond à la somme de son énergie d'adhésion $W_{adhésion}$ et des énergies dissipées lors de la propagation de la fissure interfaciale $W_{dissipée}$. Or, la quantité d'énergie dissipée dépend du mode de sollicitation de l'interface. La proportion de sollicitation en mode I et en mode II qui s'applique à la fissure est quantifiée par l'angle de mixité modale Ψ^* défini

* Si la langue française permet la distinction entre adhésion et adhérence, les Anglo-Saxons emploient uniquement le terme *adhesion*. La différence entre adhésion et adhérence est parfois faite en utilisant respectivement les expressions *thermodynamic adhesion* et *mechanical adhesion* ou *practical adhesion*, soulignant ainsi le fait que l'adhérence est une mesure de l'adhésion.

par (2.3). Il représente le rapport de contrainte tangentielle sur contrainte normale que subit une interface à une distance r de la pointe de fissure. L'angle $\Psi^* = 0°$ correspond à une sollicitation exclusivement en mode I et l'angle $\Psi^* = 90°$ à une sollicitation exclusivement en mode II.

$$\Psi^* = \arctan\left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{yy}}\right)_r \qquad (2.3)$$

Les différentes expériences réalisées depuis le début des années 90 sur divers systèmes ont toutes montré sans exception que l'énergie d'adhérence augmentait avec la mixité modale [170]. La quantité d'énergie dissipée lors de la propagation de la fissure est plus importante en mode II pur qu'en mode I. L'allure générale de l'évolution de l'énergie d'adhérence en fonction de la mixité modale est présentée figure 2.2 [171].

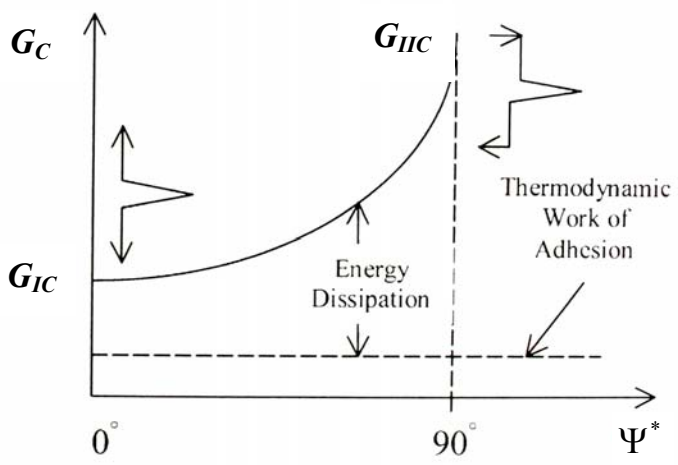


Figure 2.2 - Energie d'adhérence en fonction de la mixité modale [171]

Des lois phénoménologiques ont été proposées afin de décrire l'évolution de l'énergie d'adhérence G_c en fonction de la mixité modale Ψ^* (2.4, 2.5) [172] :

$$G_c = G_{Ic}(1 + \tan^2\left(\Psi^*(1-\lambda)\right) \qquad (2.4)$$

$$G_c = G_{Ic}(1 + (1-\lambda)\tan^2 \Psi^*) \qquad (2.5)$$

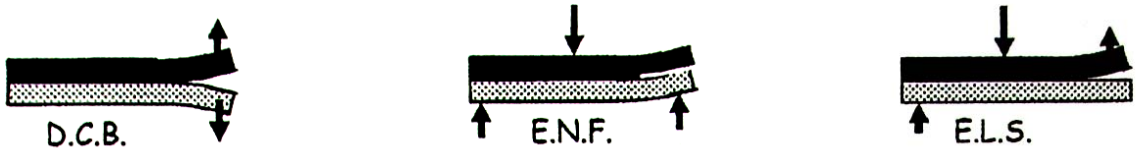
λ étant un paramètre d'ajustement. (Plus ce paramètre est petit, plus la mixité modale a de l'influence sur la valeur de l'énergie d'adhérence).

Plusieurs interprétations physiques de l'augmentation de l'énergie dissipée lors de la propagation d'une fissure avec la mixité modale ont été proposées. De l'énergie peut ainsi être dissipée par friction lorsque la sollicitation de l'interface se rapproche des conditions de cisaillement, notamment dans le cas d'une interface rugueuse [173,174]. De même, il a été montré que la quantité d'énergie dissipée par la plasticité en pointe de fissure augmente avec la mixité modale [175].

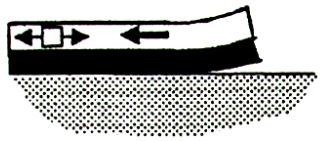
I.3. Les essais d'adhérence

Le taux de restitution d'énergie critique G_c lors de la propagation stable d'une fissure interfaciale apparaît comme la caractéristique la plus pertinente de l'adhérence interfaciale. La fiabilité de sa mesure est donc un enjeu important pour l'ensemble du champ d'application des systèmes multimatériaux.
Dans le cadre d'une caractérisation absolue de l'adhérence interfaciale, les essais utilisés doivent répondre à un ensemble de critères de qualification [168]. Il s'agit de mesurer une énergie critique de propagation de fissure interfaciale, indépendamment des conditions d'amorçage de la fissure. L'éprouvette testée doit donc comporter une amorce de fissure pré-existante. Les pré-fissures sont généralement obtenues, soit par des moyens mécaniques, soit par une contamination localisée de l'interface lors de l'élaboration du système multicouche. De plus, l'essai retenu doit pouvoir se prêter à une modélisation permettant la détermination de valeurs numériques du taux de restitution d'énergie et de la mixité modale. Par ailleurs, l'éprouvette testée doit être conçue de manière à ce que, si le système étudié renferme une couche fragile, la fissure interfaciale n'ait pas tendance à bifurquer dans cette couche en mode I, mode vers lequel toute fissure a naturellement tendance à dévier. La réponse de l'essai d'adhérence à l'ensemble de ces critères permet finalement d'assurer la validité des résultats obtenus en terme d'énergie d'adhérence.

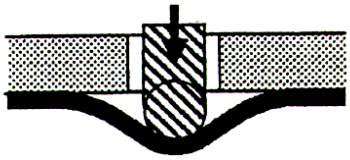
Sans être exhaustive, une liste des essais d'adhérence les plus utilisés pour la caractérisation absolue de l'adhérence interfaciale peut être proposée (Figure 2.3) [168] :
- (a) *Double Cantilever Beam* (*DCB*)
- (b) *End-Notched Flexure* (*ENF*)
- (c) *End Loaded Split* (*ELS*)
- (d) Décollement par revêtement en tension (*Edge Lift-off*)
- (e) Décollement par poinçon (*Point-Blister Test*)
- (f) Flexion 4 points en mode normal
- (g) Flexion 4 points en mode mixte
- (h) Pelage en T
- (i) Clivage en coin (*Edge Test*)
- (j) Pelage sur rouleau
- (k) Gonflement-décollement (*Pressurized Blister Test*)
- (l) Cisaillement d'interface (*Pullout/Pushout Test*)
- (m) Flexion 4 points asymétrique
- (n) Essai brésilien
- (o) Essai Arcan
- (p) Indentation normale
- (q) Indentation interfaciale
- (r) Décollement biaxial [175,176]



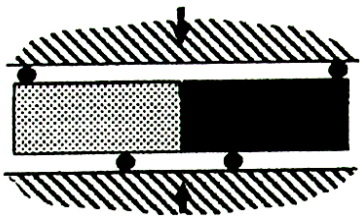
(a) *(b)* *(c)*



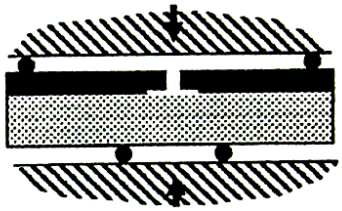
(d)



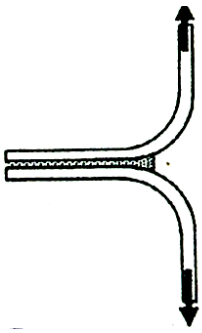
(e)



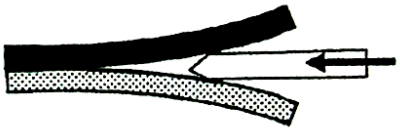
(f)



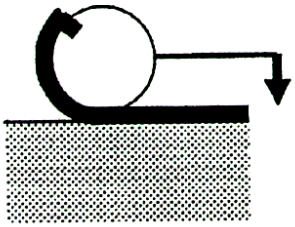
(g)



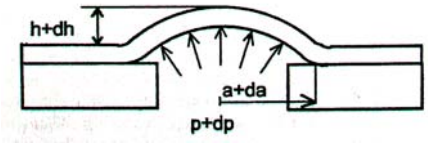
(h)



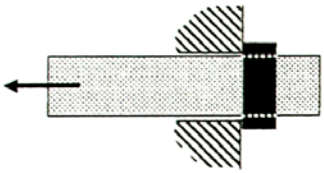
(i)



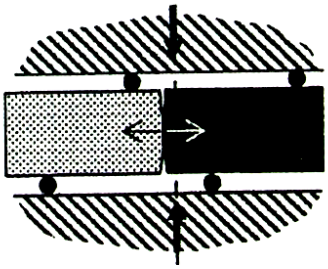
(j)



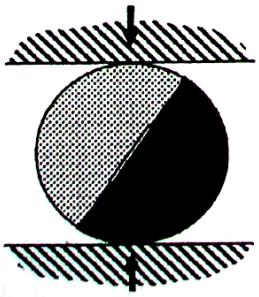
(k)



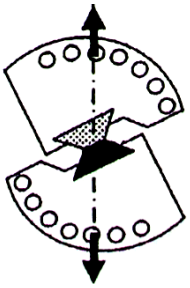
(l)



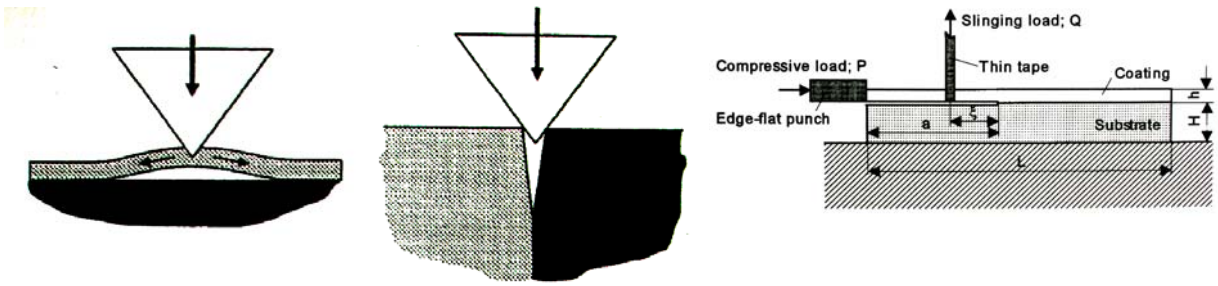
(m)



(n)



(o)



(p) (q) (r)

Figure 2.3 - Essais d'adhérence [168,176]

L'essai de flexion 4 points asymétrique, l'essai brésilien, l'essai Arcan et l'essai de décollement biaxial permettent de faire varier la mixité modale de manière continue.

II. Choix et conception de l'essai d'adhérence

Parmi les nombreux dispositifs expérimentaux présentés précédemment, l'essai de flexion 4 points en mode mixte permettant la propagation d'une fissure dans un matériau multicouche a été retenu. Dans cette partie sont présentés les raisons de ce choix, l'essai en lui-même, le montage conçu et fabriqué dans le cadre de cette étude ainsi que la préparation des éprouvettes nécessaire à la réalisation des essais d'adhérence. Finalement, le principe de l'exploitation des résultats expérimentaux en terme d'énergie d'adhérence est exposé en détail.

II.1. Présentation de l'essai d'adhérence

Les motivations du choix de l'essai d'adhérence retenu ainsi que son principe sont présentés dans cette section.

II.1.1. Motivations du choix de l'essai d'adhérence

L'essai d'adhérence retenu s'apparente à un essai de flexion 4 points permettant la propagation d'une fissure symétrique à l'interface fragile d'un système multicouche, à partir d'une entaille réalisée perpendiculairement à cette interface (Figure 2.4) [177,178]. Cet essai est adapté à la mesure de l'adhérence interfaciale de systèmes comportant un substrat ductile (2) et une couche fragile (1), tels que les systèmes barrière thermique. De plus, la forme des éprouvettes nécessaires à cet essai est relativement simple, ce qui facilite leur élaboration.

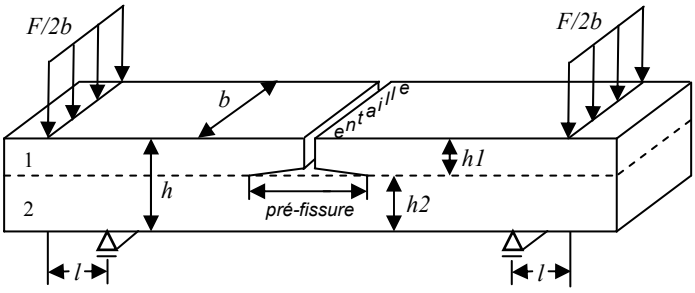


Figure 2.4 - Essai d'adhérence

Le choix de cet essai a également été motivé par le fait que la mixité modale de la sollicitation en pointe de fissure au cours de l'essai est appropriée à la disposition des couches du système étudié. En effet, celui-ci inclut une couche de céramique fragile, dans laquelle la fissure interfaciale ne doit pas avoir tendance à bifurquer au cours de l'essai en mode I, mode vers lequel une fissure a naturellement tendance à dévier. Or, dans la configuration de l'essai d'adhérence retenu, la fissure a tendance à bifurquer vers le substrat et non vers la couche à délaminer (Figure 2.5).

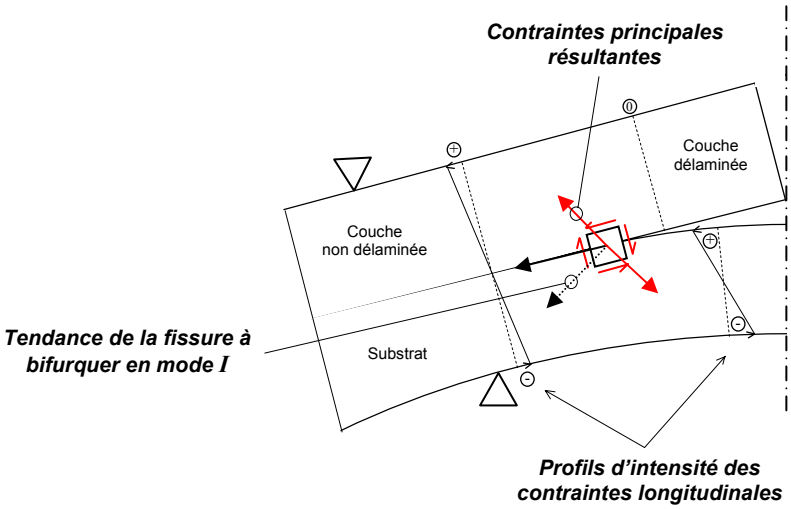


Figure 2.5 - Analyse qualitative de l'état de contraintes en pointe de fissure montrant la tendance de la fissure à bifurquer lors de l'essai de flexion 4 points

Le choix de cet essai a été validé par la réalisation d'essais préliminaires qui ont notamment permis de vérifier que la couche de céramique colonnaire conserve son intégrité. La fissure se propage effectivement à l'interface couche de liaison/couche de céramique et ne bifurque pas entre les colonnes de la couche de céramique (Figure 2.6).

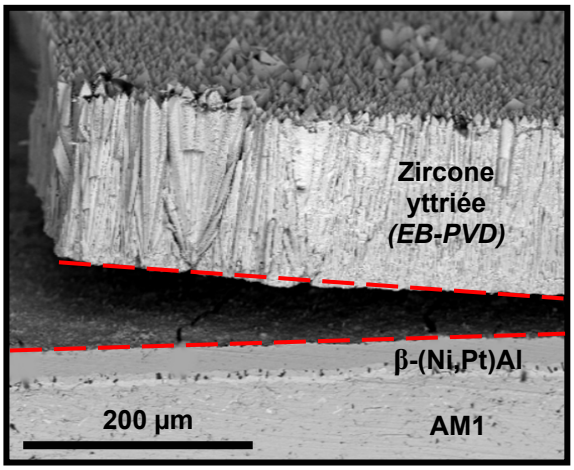


Figure 2.6 - Propagation de la fissure à l'interface couche de liaison/couche de céramique lors de l'essai d'adhérence (essai préliminaire)

La simplicité relative de cet essai lui a valu, depuis son développement [177,178], d'avoir été utilisé par plusieurs équipes pour la détermination de l'énergie d'adhérence de divers systèmes [179,180,181], et notamment de systèmes barrière thermique. Des résultats ont ainsi été obtenus sur des systèmes barrière thermique incluant une couche de zircone déposée par *APS* (*Air Plasma Sprayed*) [182,183,184]. En revanche, cet essai n'a été que peu utilisé sur des systèmes incluant une couche de zircone déposée par *EB-PVD* [185].
D'autres essais d'adhérence ont également été employés sur des systèmes barrière thermique, notamment l'essai de pelage en cisaillement [186,187,188], l'essai d'indentation normale [189,190] et l'essai de décollement biaxial [176].

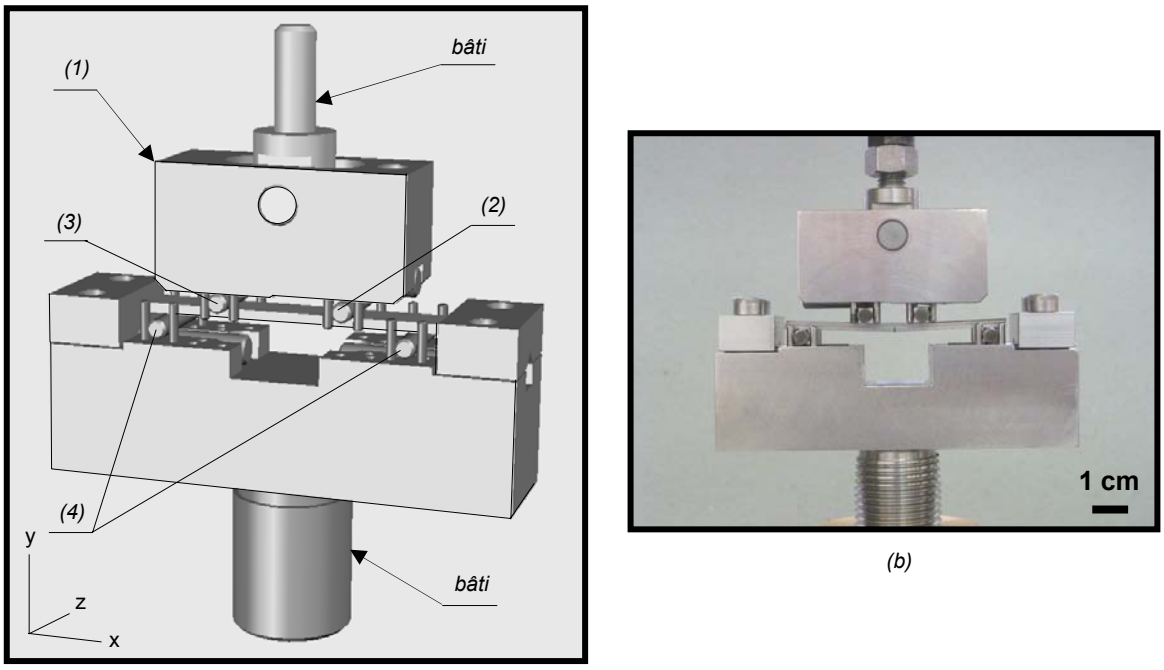
II.1.2. Principe de l'essai d'adhérence

L'essai de flexion 4 points retenu provoque la propagation d'une fissure symétrique à l'interface fragile d'un système multicouche à partir d'une entaille perpendiculaire à cette interface. Entre les appuis intérieurs du montage de flexion, la propagation de la fissure est stable et se réalise à force constante [177]. L'énergie d'adhérence du système testé s'obtient à partir du plateau de force enregistré, sans que la mesure de la longueur de la fissure ne soit nécessaire. Le taux de restitution d'énergie (auquel est identifiée l'énergie d'adhérence lorsqu'il est suffisant pour que la fissure se propage) est en effet indépendant de la longueur de la fissure entre les appuis intérieurs du montage. Expérimentalement, il s'agit donc de déterminer la charge nécessaire à la propagation stable de la fissure interfaciale.
Pour cela, il est nécessaire de réaliser une pré-fissure à l'interface d'intérêt de l'éprouvette représentative du système étudié, et, afin de permettre à la fissure de se propager, de pratiquer une entaille perpendiculaire à l'interface. La pré-fissure permet à la fissure de s'amorcer facilement et la propagation stable de la fissure entre les appuis intérieurs du montage peut alors être observée dans de bonnes conditions.

La mixité modale de cet essai d'adhérence se situe dans le cadre de cette étude à 40° environ [177], compte tenu des matériaux constitutifs du substrat des éprouvettes et de la contreplaque collée à leur surface (cf. § II.3.2.).

II.2. Conception du montage de flexion 4 points

Pour cette étude, un dispositif de flexion 4 points a été spécifiquement conçu et fabriqué (Figure 2.7). Ce montage permet une application rigoureusement symétrique de la charge sur l'éprouvette lors de l'essai. En effet, le mors supérieur (1) est en liaison pivot d'axe z avec le bâti de la machine, un des appuis supérieurs (2) en liaison pivot d'axe x avec le mors supérieur, tandis que l'autre constitue l'appui de référence (3), et les appuis inférieurs (4) en liaison pivot d'axe x avec le bâti de la machine.



(a) (b)

Figure 2.7 - Montage de flexion 4 points conçu (a) et fabriqué (b) dans le cadre de cette étude

Ce montage de flexion offre la possibilité de disposer les appuis dans différentes configurations : 15-30 ; 15-40 ; 15-50 ; 25-40 ; 25-50 ; 35-50 (distances entre appuis intérieurs et entre appuis extérieurs en millimètres). La configuration 25-50 a été adoptée pour les essais de cette étude.

Par ailleurs, ce montage laisse une bonne visibilité, permettant d'observer correctement la fissuration de l'éprouvette au cours de l'essai.

II.3. Elaboration des éprouvettes

Les éprouvettes de l'essai d'adhérence sont représentatives des systèmes barrière thermique étudiés, incluant ainsi un substrat en superalliage AM1 (de 1 mm d'épaisseur), une couche de liaison en β-(Ni,Pt)Al ou en β-NiAl(Zr) de 25 µm et une couche de zircone yttriée (7 %mass. Y_2O_3 - ZrO_2) de 135 µm. Les éprouvettes font 60 mm de long sur 8 mm de large et 1 mm d'épaisseur.

II.3.1. Orientation des éprouvettes

Le substrat des éprouvettes est un monocristal dont les propriétés élastiques sont fortement anisotropes [191]. Les éprouvettes ont été prélevées dans des barreaux monocristallins dont l'axe de croissance correspond à la direction cristallographique <001>. Des diagrammes de Laue ont permis de déterminer l'orientation de ces barreaux monocristallins par rapport à un repère géométrique prédéterminé, incluant l'axe du barreau et un diamètre tracé arbitrairement sur une section droite. Ce repérage autorise des découpes faisant correspondre des axes cristallins particuliers, en l'occurrence les axes <001>, aux trois dimensions des éprouvettes : longueur, largeur et épaisseur (Figure 2.8).

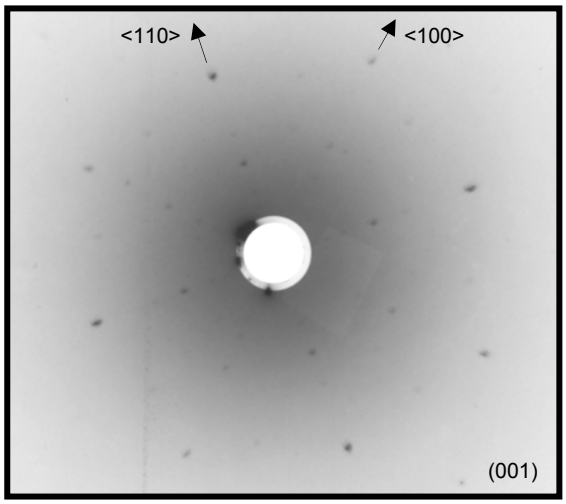


Figure 2.8 – Diagramme de Laue d'un barreau d'AM1 permettant l'orientation des éprouvettes destinées aux essais d'adhérence

Le module de Young du substrat, dans le sens de la longueur des éprouvettes, à considérer pour exploiter les essais d'adhérence, est connu : il s'agit de $E_{<001>}$.

II.3.2. Collage d'une contreplaque

L'adaptation de l'essai d'adhérence retenu au système barrière thermique nécessite le collage d'une contreplaque en surface des éprouvettes (Figure 2.9) [182].

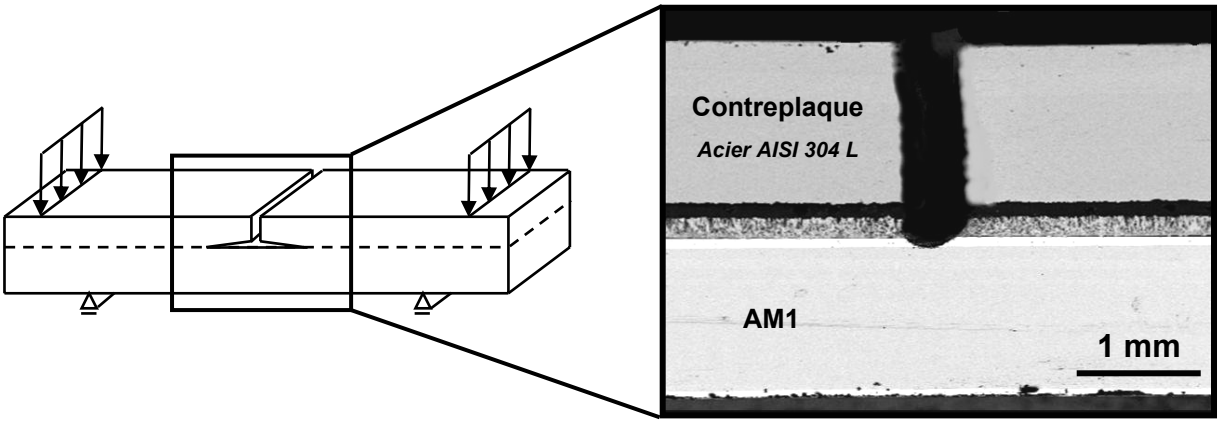


Figure 2.9 - Collage d'une contreplaque en surface des éprouvettes de l'essai d'adhérence entaillées à la scie à fil

Afin de pouvoir détecter la fissuration à une interface d'un système multicouche au cours de l'essai d'adhérence sur l'enregistrement de la force appliquée en fonction de la flèche de l'éprouvette, la couche délaminée doit en effet présenter une rigidité non négligeable par rapport à la rigidité de l'éprouvette prise dans son ensemble. Or, la couche de céramique du système étudié ne répond pas à ce critère. C'est la contreplaque (en acier AISI 304L) qui lui confère une rigidité suffisante pour permettre de relever un plateau de force.
Par ailleurs, la contreplaque permet d'augmenter significativement l'énergie élastique stockée dans la couche supérieure de l'éprouvette pendant l'application de la charge. Cette énergie étant le moteur de la propagation de la fissure, la présence de la contreplaque permet d'obtenir la fissuration pour une charge moindre. Cette fissuration peut alors être observée dans des conditions optimales, sans déformation excessive du substrat, sans fissuration transversale de la couche de liaison (fragile à température ambiante) et sans endommagement de la couche de zircone, ce qui facilite *in fine* l'exploitation des résultats en terme d'énergie d'adhérence. Seule l'énergie élastique stockée dans l'éprouvette est effectivement prise en compte. L'épaisseur de la contreplaque a été fixée de sorte que $h1 \approx h2$, condition dans laquelle l'éprouvette est la moins susceptible de subir une déformation plastique en cours d'essai [177].

Le collage réalisé doit présenter une résistance suffisante pour que la contreplaque reste adhérente à la couche de zircone tout au long de l'essai. La contreplaque, préalablement sablée, nettoyée et dégraissée, a été collée à la couche de céramique avec la colle Araldite® 2011 et l'ensemble a été porté à 100°C pendant 30 min afin d'obtenir une réticulation optimale du collage. Une fois la contreplaque collée, une entaille a été pratiquée à l'aide d'une scie à fil (Ø 100 µm) jusqu'au niveau de l'interface couche de liaison/zircone.

II.3.3. Introduction d'une pré-fissure

Il a déjà été mentionné que seule l'observation d'une fissuration interfaciale stable peut donner des informations concernant l'énergie d'adhérence du système testé. Une telle fissuration, à force constante, peut être obtenue lorsque la fissure se situe entre les appuis intérieurs du montage de flexion 4 points. Or, une amorce de fissure est prérequise pour observer cette fissuration stable [180,192]. En effet, sans pré-fissure, une charge importante est nécessaire afin d'amorcer la fissuration et l'éprouvette peut alors se retrouver surchargée. Dans ce cas, après l'amorçage, une propagation catastrophique de la fissure interfaciale survient, aucun plateau de force n'est enregistré et aucune caractéristique de l'adhérence du système testé n'est accessible (Figure 2.10.a). En revanche, une amorce à la fissuration permet effectivement l'observation d'une propagation stable de la fissure interfaciale, à force constante F_p (Figure 2.10.b). Expérimentalement, un enregistrement vidéo de l'essai permet de vérifier que le plateau de force observé correspond bien à la propagation stable de la fissure entre les appuis intérieurs du montage de flexion 4 points.

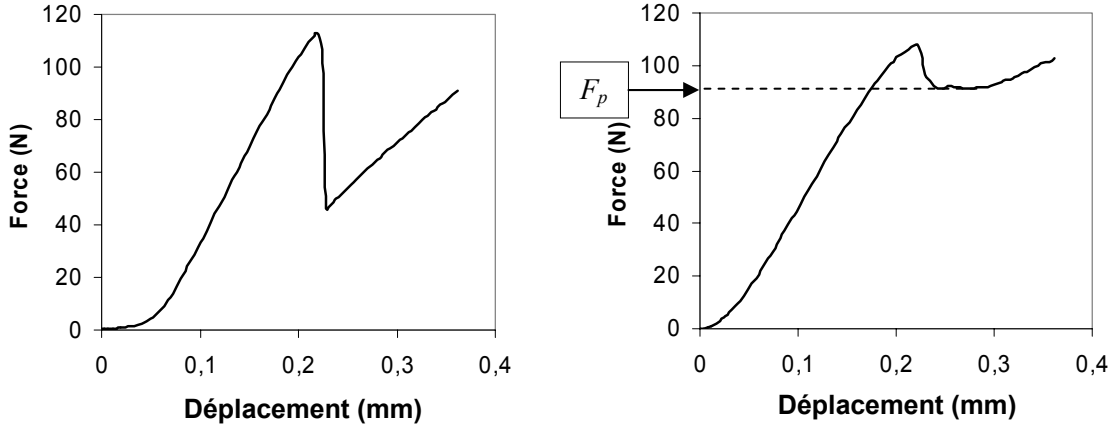


Figure 2.10 - Diagrammes Force-Déplacement enregistrés au cours d'essais d'adhérence
(a) éprouvette non pré-fissurée (b) éprouvette pré-fissurée

Une amorce de fissure interfaciale a été réalisée en introduisant un défaut au moment de l'élaboration des éprouvettes représentatives des systèmes barrière thermique. Une bande adhésive de 1 mm de large a été disposée en leur milieu, sur toute leur largeur, avant l'opération de sablage qui précède le dépôt *EB-PVD* de zircone. La morphologie de l'alumine interfaciale développée au niveau de ce défaut s'est révélée très distincte de la morphologie de l'alumine développée au niveau de l'interface sablée, montrant ainsi une très nette différence de comportement en oxydation entre ces deux zones. En effet, une couche mince, dense et continue d'alumine s'est développée lors du dépôt *EB-PVD* de zircone au niveau de la zone sablée (cf. Chapitre 1 § I.2.2), tandis que la zone non sablée a subi une oxydation plus complexe (Figure 2.11). En particulier, des cavités sont observées à l'interface couche de liaison/couche d'alumine au niveau du défaut de sablage et des inclusions semblent incorporées au sein de la partie externe de la couche d'oxyde.

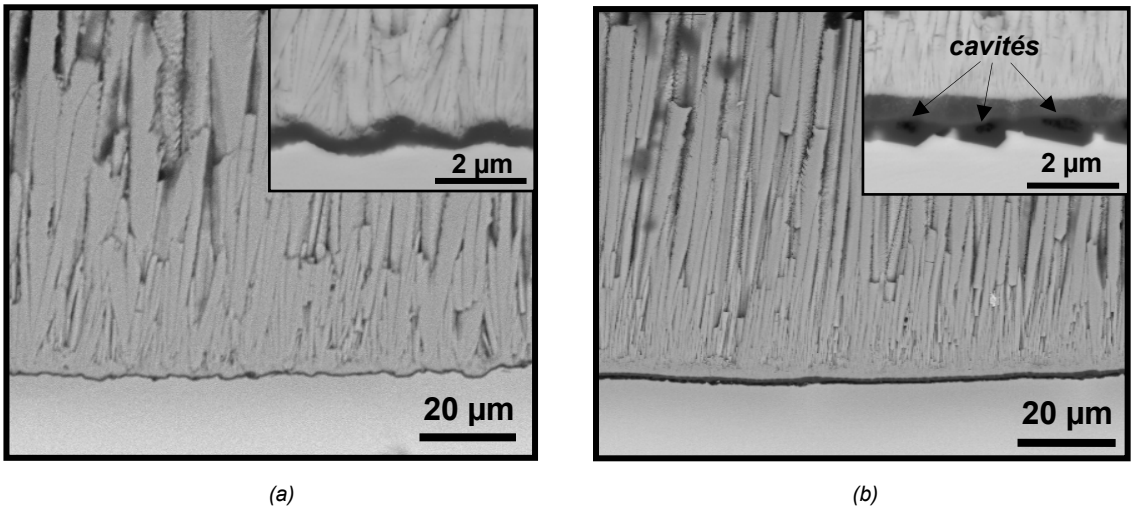


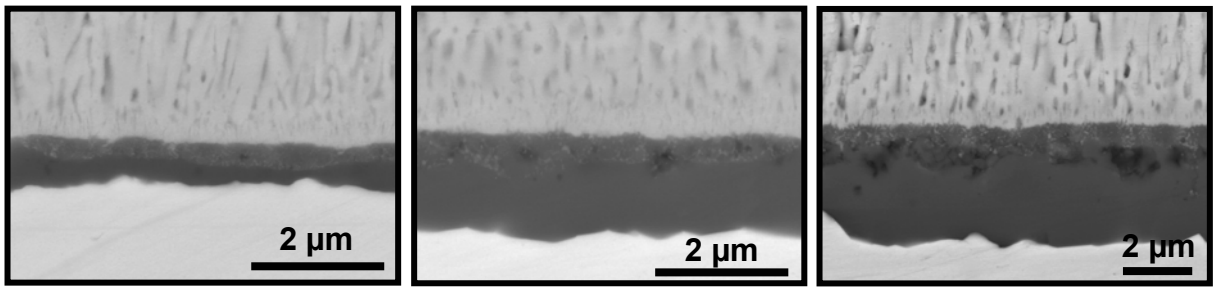
Figure 2.11 - Morphologie de la couche d'oxyde interfaciale du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ
(a) Couche de liaison sablée avant le dépôt EB-PVD
(b) Couche de liaison non sablée avant le dépôt EB-PVD

Cette morphologie typique de la couche d'oxyde interfaciale se formant dans les systèmes barrière thermique dont les couches de liaison n'ont pas été sablées a été largement étudiée ces dernières

années [39,40,193,194]. Il s'avère que, dans ce cas, des alumines métastables γ ou θ se forment pendant le préchauffage du système et qu'elles continuent à croître lors du dépôt *EB-PVD*. La partie externe de la couche d'oxyde alors observée, appelée zone d'oxyde mixte (*mixed oxide zone*), se forme par précipitation de particules de zircone yttriée entre les plaquettes d'alumine métastable au début du dépôt *EB-PVD*. La présence des cavités s'expliquerait par la formation des alumines métastables dont la croissance par diffusion cationique favorise l'effet Kirkendall (cf. Chapitre 1 § I.3.2.1) [68,195].

Finalement, cette zone non sablée avant le dépôt *EB-PVD*, qui engendre une interface plus fragile *a priori*, constitue une amorce efficace à la fissuration.

Par ailleurs, afin de pouvoir étudier l'évolution de l'adhérence des systèmes barrière thermique en oxydation cyclique, l'amorce de fissure présente sur les éprouvettes brutes d'élaboration doit conserver son efficacité sur les éprouvettes oxydées. L'observation à différents stades d'oxydation cyclique de la couche d'oxyde interfaciale développée au niveau de la zone n'ayant pas été sablée avant le dépôt *EB-PVD* a montré que sa morphologie particulière était conservée (Figure 2.12). L'interface semble toujours rester plus fragile dans la zone non sablée, constituant ainsi *a priori* une amorce efficace à la fissuration, quel que soit le nombre de cycles d'oxydation que l'éprouvette ait subi.



(a) *(b)* *(c)*

Figure 2.12 - Evolution en oxydation cyclique (cycle de 1 h à 1100°C) de la morphologie la couche d'oxyde interfaciale du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison est non sablée avant le dépôt EB-PVD (a) 1 cycle (b) 50 cycles (c) 200 cycles

Des essais d'adhérence, réalisés sur des éprouvettes pré-fissurées ou non, ont démontré l'efficacité de la pré-fissure introduite au moment de l'élaboration des systèmes barrière thermique (Figure 2.10), aussi bien sur des éprouvettes brutes d'élaboration que sur des éprouvettes oxydées.

Une description détaillée du comportement en oxydation du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison n'a pas été sablée avant le dépôt *EB-PVD* est proposée en annexe 6. Elle révèle, entre autres, que l'interface de rupture est alors différente de celle du système dont la couche de liaison a été préalablement sablée.

II.4. Protocole expérimental

La mise en œuvre de l'essai d'adhérence se caractérise par sa simplicité. Il s'agit d'effectuer un essai de flexion 4 points et d'enregistrer la charge appliquée en fonction du déplacement des appuis (essai contrôlé en déplacement à 300 µm/min). La mise en place d'un dispositif d'enregistrement vidéo donne la possibilité d'observer la propagation de la fissure interfaciale. La synchronisation de l'enregistrement vidéo avec la mesure de la charge appliquée permet de vérifier que le plateau de force enregistré correspond effectivement à une propagation stable entre les appuis intérieurs du montage (Figure 2.13). Cette stabilité se caractérise par le fait que la propagation se réalise relativement lentement et de manière contrôlée, de sorte qu'elle puisse être arrêtée à tout instant.

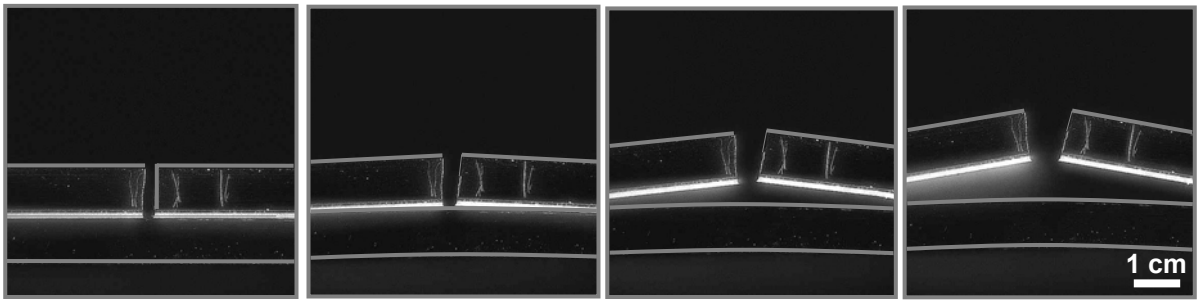


Figure 2.13 - Propagation de la fissure interfaciale entre les appuis intérieurs du montage au cours de l'essai d'adhérence

Par ailleurs, au cours de l'essai d'adhérence, aucune déformation plastique du substrat n'est survenue et les éprouvettes ont repris leur forme plane initiale après leur fissuration interfaciale.

II.5. Exploitation des résultats

L'énergie d'adhérence des systèmes testés est calculée à partir de la charge, déterminée expérimentalement, nécessaire à la propagation stable de la fissure interfaciale lors de l'essai. L'exploitation des résultats expérimentaux peut être réalisée par calcul analytique ou par calcul numérique utilisant la méthode des éléments finis.

Pour cela, l'essai est modélisé en 2D, sous l'hypothèse des déformations planes. Une exploitation fiable des données expérimentales requiert donc que la fissuration de l'éprouvette se déroule dans des conditions identiques sur toute sa largeur, les effets de bord devant être négligeables. Autrement dit, il s'agit de vérifier que lors de l'essai d'adhérence le front de fissure est aussi rectiligne que possible. Sur des éprouvettes ayant subi des essais d'adhérence interrompus, le front de fissure a été observé, après imprégnation à l'encre de Chine puis décollement de la contreplaque forcé manuellement. Le front de fissure tel qu'il était au moment de l'interruption de l'essai d'adhérence, ainsi mis en évidence (Figure 2.14), est apparu suffisamment rectiligne pour qu'une modélisation de la fissuration en condition de déformation plane puisse raisonnablement être adoptée.

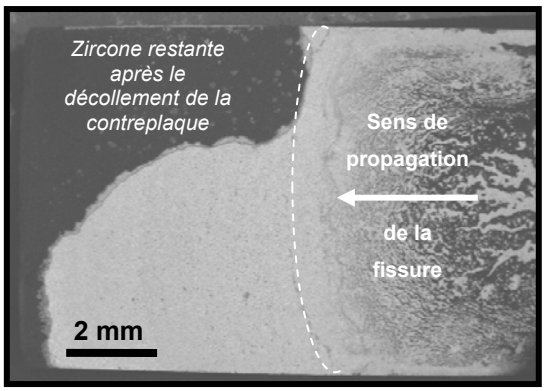


Figure 2.14 - Front de fissure révélé par une imprégnation à l'encre de Chine d'une éprouvette AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après un essai interrompu (vue de dessus)

II.5.1. Exploitation par calcul analytique

Un calcul analytique a été proposé donnant la valeur du taux de restitution d'énergie G lorsque la fissure se propage entre les appuis intérieurs du montage de flexion au cours de l'essai d'adhérence (2.6) [177]. Ce calcul analytique considère une éprouvette simplement constituée de deux matériaux différents. Il est par ailleurs supposé que l'énergie élastique stockée dans la couche délaminée est négligeable.

$$G = \frac{3F_P{}^2 l^2 (1-\upsilon_2^2)}{2E_2 h^3 b^2}\left(\frac{1}{\left(\frac{h_2}{h}\right)^3} - \frac{\eta}{\left(\frac{h_1}{h}\right)^3 + \eta\left(\frac{h_2}{h}\right)^3 + \frac{3\eta h_1 h_2}{h^2\left(\frac{h_1}{h} + \frac{\eta h_2}{h}\right)}}\right) \qquad (2.6)$$

avec les notations de la figure 2.4 et $\eta = \frac{E_2(1-\upsilon_1^2)}{E_1(1-\upsilon_2^2)}$.

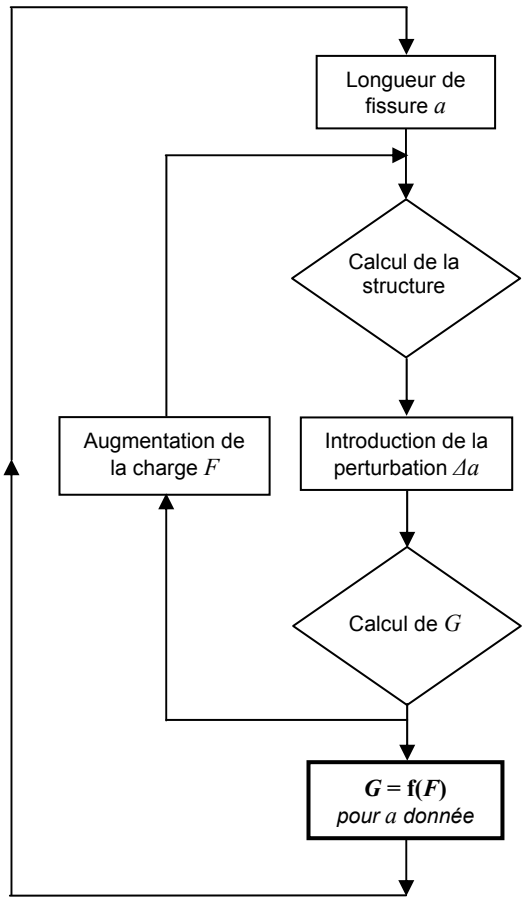
Afin de déterminer de manière rigoureuse la valeur du taux de restitution d'énergie dans les éprouvettes multicouches testées dans le cadre de cette étude, un calcul numérique utilisant la méthode des éléments finis a été développé. Par ailleurs, ce calcul a permis de vérifier l'indépendance du taux de restitution d'énergie par rapport à la longueur de la fissure entre les appuis intérieurs du montage de flexion.

II.5.2. Exploitation par calcul numérique

Le calcul numérique utilisant la méthode des éléments finis qui donne accès au taux de restitution d'énergie a été développé sous le logiciel ZéBuLoN.

II.5.2.1. Principe du calcul de G selon la méthode de Parks

Le principal problème rencontré lors de la simulation par éléments finis de la fissuration de structures reste le maillage au voisinage de la pointe de fissure, ceci dans les deux types d'approche généralement développés [170].
Les analyses locales cherchent à déterminer les variables de fissuration directement à partir d'une extrapolation des champs de contraintes ou de déplacements au voisinage de la pointe de fissure. Ces méthodes nécessitent une grande précision et donc des maillages très fins en toile d'araignée en pointe de fissure. L'utilisation d'éléments spéciaux de type « Barsoum », dont les nœuds situés au milieu de leurs côtés sont décalés de façon à reproduire la singularité de la solution recherchée, est recommandée.
Les approches énergétiques, basées quant à elles sur le calcul du taux de restitution d'énergie, n'exigent pas de maillage particulier au voisinage de la pointe de la fissure, ni l'utilisation d'éléments spéciaux, et apparaissent plus fiables. La finesse du maillage nécessaire dépend, elle, de la méthode choisie.



La méthode utilisée pour cette étude entre dans le cadre des approches énergétiques de la fissuration. Il s'agit de la méthode dite de perturbation (Figure 2.15), développée par Parks [196] (méthode détaillée en annexe 7). Elle consiste à faire dans un premier temps le calcul complet de l'équilibre de la structure, pour une longueur de fissure donnée, puis à déplacer d'une distance très faible Δa, appelée perturbation, le nœud constituant la pointe de la fissure, en ne perturbant que les éléments contenant ce nœud. Il est préconisé de raffiner le maillage au voisinage de la pointe de fissure jusqu'à une taille comprise entre le dixième et le millième de la longueur de la fissure. Le calcul réalisé pour une ouverture de fissure donnée, en incrémentant l'application de la charge, donne la valeur du taux de restitution d'énergie en fonction de la charge appliquée qui est, elle, mesurée lors de l'essai.

Figure 2.15 - Principe de l'analyse par éléments finis permettant la détermination du taux de restitution d'énergie G utilisant la méthode de Parks

II.5.2.2. Modélisation de l'essai d'adhérence

Tenant compte de l'allure du front de fissure des éprouvettes testées, relativement rectiligne, le calcul numérique a été réalisé en simulant l'essai d'adhérence en 2D, en conditions de déformations planes. Les matériaux constituant l'éprouvette ont été considérés élastiques et isotropes. La symétrie de l'éprouvette a été considérée et la moitié seulement de celle-ci a été définie, en fixant le déplacement

U_x = 0 dans son plan de symétrie. La charge a été appliquée au nœud coïncidant avec l'appui supérieur, avec une valeur égale à $F/2b$, F étant la force enregistrée au cours de l'essai et b la largeur de l'éprouvette, égale à 8 mm. L'appui inférieur a été modélisé en fixant U_y = 0 au nœud représentatif de cet appui (Figure 2.16).

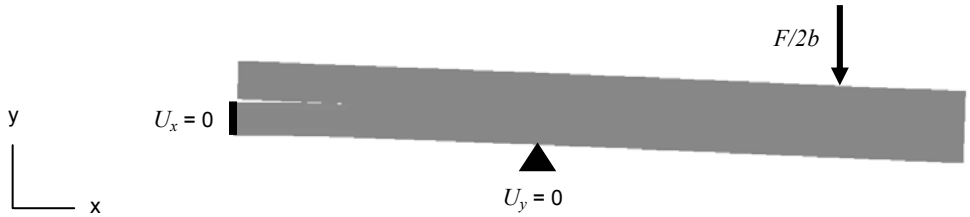


Figure 2.16 - Modélisation de l'essai d'adhérence

II.5.2.3. Maillage de l'éprouvette

Le maillage utilisé est constitué d'éléments triangles quadratiques réduits (éléments *C2d6r* sous ZéBuLoN), comportant 6 nœuds et 3 points d'intégration de Gauss.
A cause de son aspect local, la méthode de perturbation utilisée pour ce calcul nécessite un maillage fin au voisinage de la pointe de fissure. L'influence de la taille des éléments du maillage a été étudiée dans le cas d'une éprouvette homogène, cas pour lequel le taux de restitution d'énergie peut être calculé analytiquement (Figure 2.17). (Pour ce calcul, la longueur a de la fissure a été fixée à 5 mm et la perturbation Δa à 10^{-5} mm. Leur influence est discutée dans les deux paragraphes suivants. La valeur de Δa et la taille des éléments du maillage en pointe de fissure sont notamment liées.)

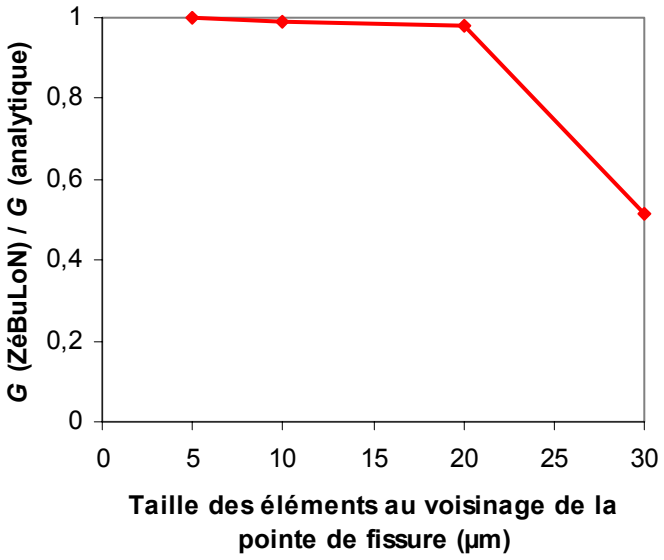


Figure 2.17 - Influence de la finesse du maillage en pointe de fissure sur le calcul du taux de restitution d'énergie

La figure 2.17 montre l'évolution du rapport entre la valeur calculée numériquement, qui varie en fonction de la précision du maillage, et la valeur analytique. Des éléments de 5 µm de côté au niveau de la pointe de fissure suffisant pour que la solution numérique coïncide avec la solution analytique, cette dimension a été finalement été retenue (Figure 2.18).

.

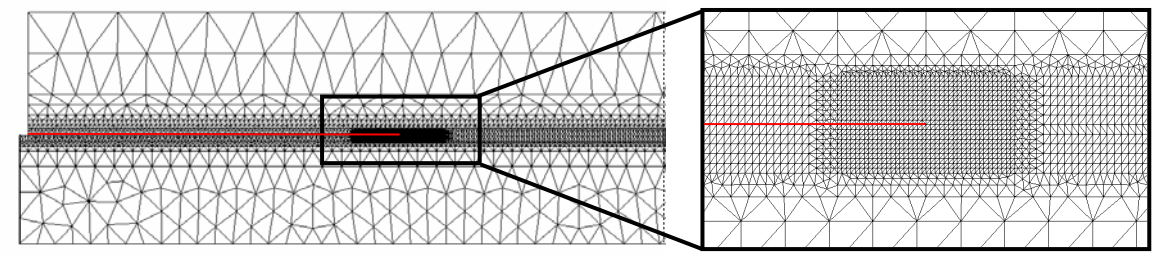


Figure 2.18 - Maillage de l'éprouvette simulée
(les éléments ont une taille de 5 µm au niveau de la pointe de fissure)

II.5.2.4. Réglage du paramètre de perturbation Δa

Afin d'obtenir une valeur fiable du taux de restitution d'énergie par la méthode de perturbation, il est préconisé de choisir une valeur de perturbation Δa suffisamment faible par rapport à la dimension des éléments en pointe de la fissure. Une étude de la sensibilité du taux de restitution d'énergie calculé numériquement à la valeur de la perturbation Δa a donc été entreprise. La figure 2.19 montre l'évolution du rapport entre la valeur calculée numériquement, qui varie en fonction de la perturbation, et la valeur analytique.

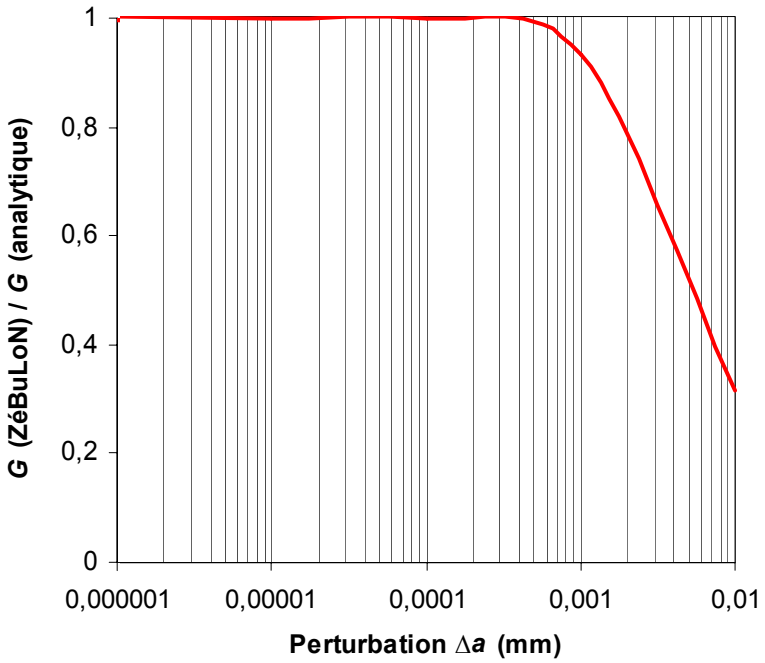


Figure 2.19 - Sensibilité du taux de restitution d'énergie calculé à la valeur de la perturbation Δa

Pour une perturbation supérieure à 10^{-4} mm (soit 2/100 de la dimension de l'élément en pointe de la fissure, égale à 5 µm), ce rapport s'effondre, ce qui montre que la solution obtenue numériquement n'est plus correcte. Finalement, pour rester dans le domaine de validité du calcul numérique, la valeur de la perturbation a été fixée pour la suite de l'étude à 10^{-5} mm (soit 2/1000 de la dimension de l'élément en pointe de fissure).

II.5.2.5. Evolution du taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure

Il a déjà été précisé que le taux de restitution d'énergie est supposé indépendant de la longueur de la fissure entre les appuis intérieurs du montage de flexion. Les calculs réalisés sous ZéBuLoN, dont les résultats sont présentés figure 2.20, ont permis de vérifier cette indépendance. Une chute brusque du taux de restitution d'énergie n'est observée que lorsque la fissure se propage au delà de l'appui intérieur.

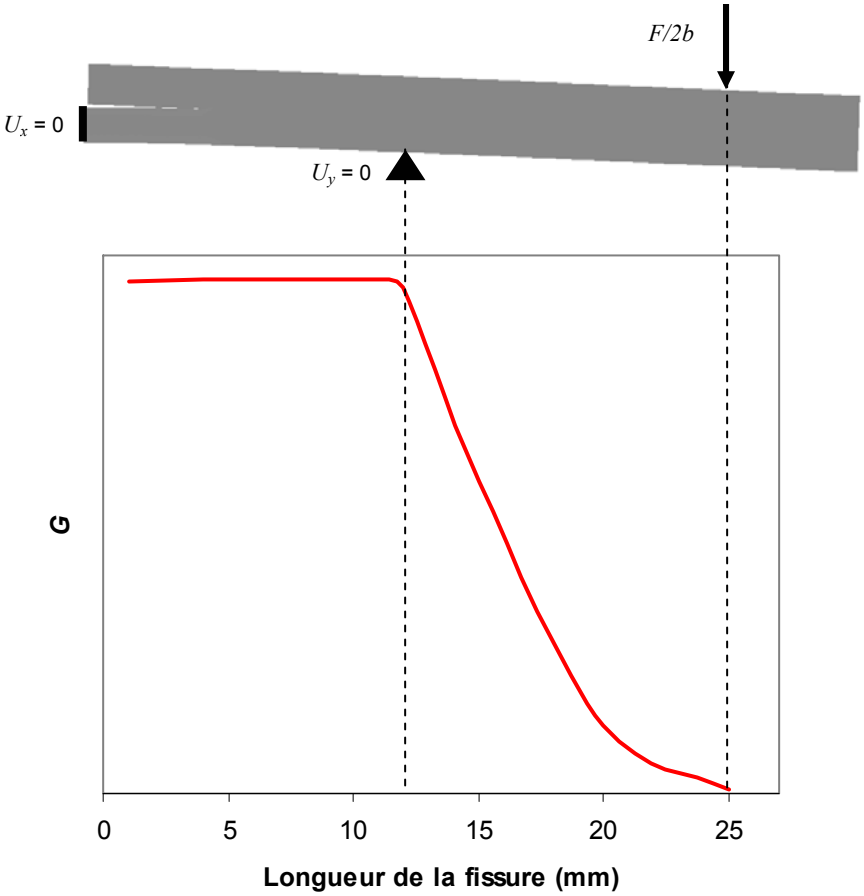


Figure 2.20 - Evolution du taux de restitution d'énergie en fonction de la longueur de fissure

Les simulations de l'essai d'adhérence ont donc été réalisées pour une seule longueur de fissure, fixée à 5 mm, de sorte que la valeur du taux de restitution d'énergie calculée corresponde bien à une propagation de fissure entre les appuis intérieurs du montage.

II.5.2.6. Comparaison des résultats analytiques et numériques

L'écart obtenu entre la valeur analytique et la valeur numérique du taux de restitution d'énergie dans le cas d'une éprouvette homogène, égal à 0,1 %, a permis de valider le calcul.

II.5.3. Taux de restitution d'énergie critique G_c en fonction de la charge appliquée à la fissuration

L'approche numérique a permis d'adopter une modélisation plus proche de l'éprouvette réelle que l'approche analytique qui ne considère qu'un bimatériau. L'éprouvette modélisée sous ZéBuLoN inclut ainsi un substrat en AM1 de 1 mm d'épaisseur, une couche de liaison de 25 µm, une couche de zircone yttriée de 135 µm, une couche de colle de 50 µm et une contreplaque de 1 mm. Seule la couche d'alumine a été négligée.
Ce calcul numérique a fourni le taux de restitution d'énergie critique G_c, caractéristique de l'adhérence des systèmes réellement testés, en fonction de la charge mesurée à la fissuration de l'éprouvette entre les appuis intérieurs du montage.
De plus, deux études de sensibilité de G_c ont été entreprises ; l'une, à l'erreur de mesure de la force appliquée, et l'autre, à l'incertitude sur les propriétés élastiques des matériaux constitutifs de l'éprouvette.

II.5.3.1. Valeurs des propriétés élastiques des matériaux constitutifs de l'éprouvette

Les propriétés élastiques des matériaux constitutifs de l'éprouvette considérées pour le calcul numérique du taux de restitution d'énergie sont listées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 - Propriétés élastiques des matériaux constitutifs de l'éprouvette

	E (en GPa)	ν
AM1 <001> [191]	129,5	0,408
Couche de liaison	120	0,3
YPSZ *EB-PVD* *(sens transverse aux colonnes)*	30	0,1
Araldite® 2011	3	0,4
Acier AISI 304L	195	0,3

Le module de Young attribué à la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al dans la plupart des modélisations du système barrière thermique [197,198,199,200,201], fixé aux alentours de 200 GPa, est très discutable. En effet, si le module de Young de l'aluminiure de nickel NiAl stœchiométrique se situe à 190 GPa environ [202,203], il évolue avec la composition de l'aluminiure. Ainsi, pour une teneur en Al de 40 %at., typique des couches de liaison, le module de Young de NiAl chute à environ 120 GPa [204]. De plus, des calculs récents ont montré que l'introduction de Pt en solution solide dans l'aluminiure entraîne également une diminution de son module de Young [205]. Pour un aluminiure contenant 40 %at. d'Al et 10 %at. de Pt, le module de Young peut alors être évalué, d'après ces calculs, à 100 GPa environ. Par ailleurs, des essais réalisés sur des éprouvettes issues de la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al d'un système barrière thermique ont conduit à un module de Young de 117 GPa [126].

Pour les calculs de G_c, le module de Young des deux couches de liaison des systèmes barrière thermique étudiés a donc été fixé à 120 GPa. Il faut noter ici que l'effet du vieillissement de la couche de liaison sur la valeur de son module de Young, qui n'a, semble-t-il, jamais été quantifié, n'est pas considéré dans le cadre de notre modélisation.

Le module de Young de la zircone yttriée massive a été évalué à 210 GPa [206], mais le module d'élasticité* de la zircone yttriée déposée par *EB-PVD*, poreuse et colonnaire, est évidemment plus faible, supposé isotrope transverse (l'axe d'isotropie correspondant à l'axe de croissance des colonnes) et probablement différent en traction et en compression. Le module de Young dans le plan perpendiculaire aux colonnes est généralement noté $E^{=}_{YPSZ}$. Les mesures disponibles de cette grandeur sont peu nombreuses et fournissent des résultats relativement dispersés (tableau 2.2).

Tableau 2.2 - Module de Young de la zircone yttriée déposée par EB-PVD dans le plan perpendiculaire aux colonnes déterminé expérimentalement

	$E^{=}_{YPSZ}$ (en GPa)	$E^{=}_{YPSZ}$ *après frittage* (en GPa)	
Essais de traction-compression [207]	30		
Mesure par ultrasons [208]	10 à 77		
Essais d'indentation [209]	55	100	*(100 h à 1100°C)*
Essais d'indentation [51]	30	55	(*120 h à 1150°C)*
Mesure de courbure d'écaille [190]		13 47	*(100 h à 1100°C)* *(200 h à 1100°C)*

Pour les calculs, $E^{=}_{YPSZ}$ a été fixé à 30 GPa, aussi bien pour les états bruts que pour les états frittés.

II.5.3.2. Modélisation du système réel

Le taux de restitution d'énergie critique G_c en fonction de la force appliquée à la fissuration de l'éprouvette entre les appuis intérieurs du montage est obtenu sous la forme d'un abaque (Figure 2.21). Celui-ci permet la lecture directe de l'énergie d'adhérence du système testé à partir du plateau de force enregistré lors de l'essai.

* Par la suite, le module d'élasticité de la zircone yttriée déposée par *EB-PVD* est appelé module de Young par abus de langage, cette expression étant réservée, en toute rigueur, à un matériau homogène et isotrope.

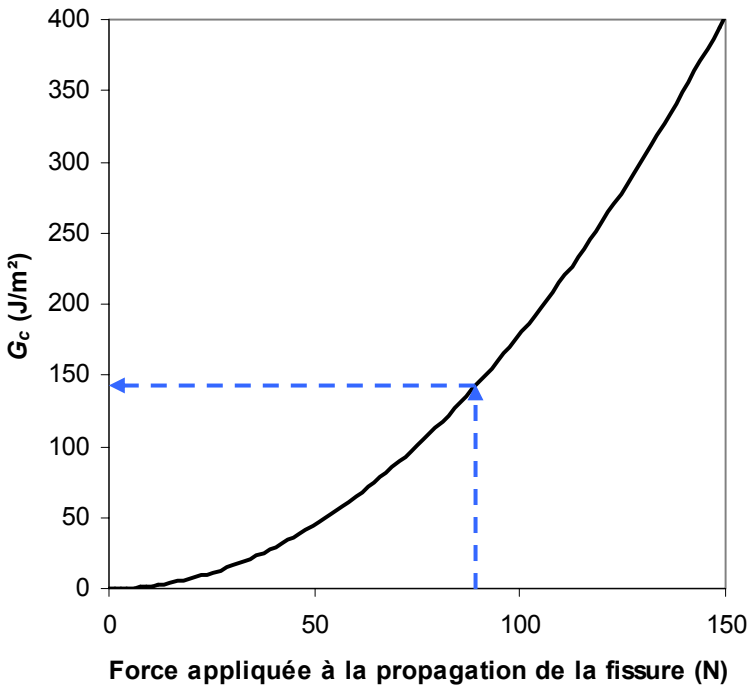


Figure 2.21 - Taux de restitution d'énergie critique G_c en fonction de la force appliquée à la fissuration de l'éprouvette entre les appuis intérieurs du montage

La comparaison entre le taux de restitution d'énergie calculé en modélisant l'éprouvette complète et celui calculé en la considérant simplement comme un bimatériau (substrat/contreplaque) a révélé un écart de 0,1 % seulement. Ceci montre que ce sont les deux couches les plus rigides de l'éprouvette qui gouvernent de manière très prépondérante le taux de restitution d'énergie.

Le module de Young d'un matériau est généralement connu à 10 % près. Dans le cas des systèmes barrière thermique, une indétermination plus importante encore existe sur certains modules, tels que celui de la couche de liaison ou celui de la couche de zircone yttriée, comme cela a été dit.
Une étude de sensibilité du taux de restitution d'énergie calculé aux modules de Young des matériaux constitutifs de l'éprouvette a donc été réalisée. Les valeurs extrêmes de ces modules considérées dans le cadre de cette étude sont listées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 - Valeurs extrêmes des modules de Young des matériaux constitutifs de l'éprouvette

	E_{min} (en GPa)	E_{max} (en GPa)
AM1 <001>	123	**136**
Couche de liaison	100	**200**
YPSZ *EB-PVD* *(sens transverse aux colonnes)*	**20**	80
Araldite® 2011	**1**	5
Acier AISI 304L	**185**	205

En considérant les deux cas extrêmes, supposant que les valeurs effectives des modules de Young des matériaux constitutifs de l'éprouvette sont soit celles mentionnées en gras, soit les autres, l'erreur commise sur l'énergie d'adhérence du système testé atteint + 7 % et - 4 % (par rapport à un calcul réalisé avec les valeurs listées dans le tableau 2.1).

II.5.3.3. Sensibilité de G_c à l'erreur de mesure expérimentale de la force

En considérant que le plateau de force, enregistré à la fissuration de l'éprouvette entre les appuis intérieurs du montage, est mesuré expérimentalement à 1 N près, une étude de l'erreur relative commise sur la valeur de l'énergie d'adhérence qui en est déduite, a été réalisée (Figure 2.22). Cette erreur dépend de la valeur de la force appliquée en raison du caractère non linéaire du taux de restitution d'énergie en fonction de cette force (Figure 2.21).

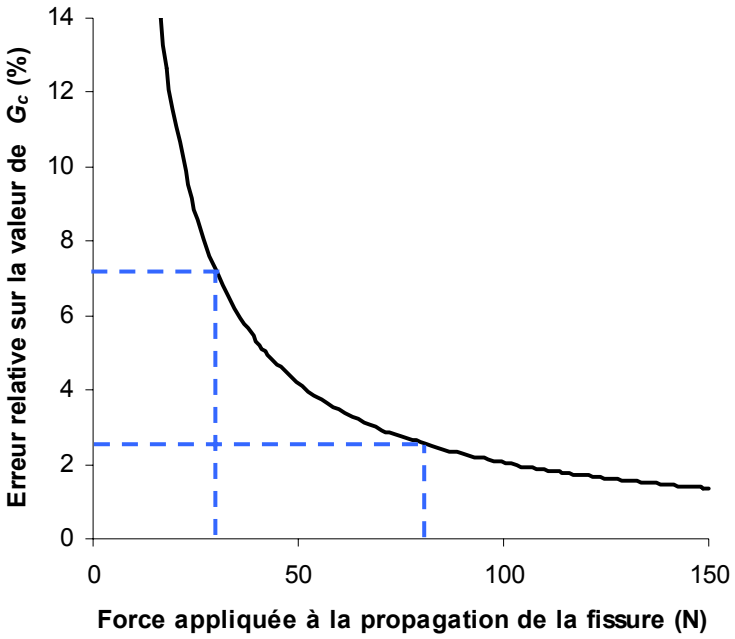


Figure 2.22 - Erreur commise sur la valeur de G_c relative à la mesure de la force appliquée à la propagation de la fissure interfaciale lors de l'essai d'adhérence

Dans le cadre de cette étude, le plateau de force mesuré lors de l'ensemble des essais d'adhérence s'est toujours situé entre 30 et 80 N environ. L'erreur commise sur l'énergie d'adhérence des systèmes testés est donc comprise entre 2 et 7 %.

Finalement, l'énergie d'adhérence est déterminée avec une incertitude qui peut atteindre, au maximum, +15 % ou - 11 %, en cumulant, d'une part, une erreur de ± 7 % sur la mesure de la force appliquée lors de l'essai et, d'autre part, une erreur de + 7 % ou - 4 % sur les propriétés élastiques de l'éprouvette.

Conclusion

L'essai retenu, qui s'apparente à un essai de flexion 4 points relativement simple à mettre en œuvre, permet d'obtenir l'énergie d'adhérence des systèmes barrière thermique étudiés. L'exploitation des résultats expérimentaux en terme d'énergie d'adhérence est réalisée par calcul numérique utilisant la méthode des éléments finis.

L'évolution de l'adhérence des systèmes barrière thermique en oxydation peut donc désormais être suivie, en mettant en œuvre l'essai d'adhérence sur des éprouvettes représentatives des systèmes bruts d'élaboration et oxydés à différents stades. Il est maintenant envisageable, en s'appuyant sur les résultats présentés dans le chapitre 1, d'établir un lien entre l'évolution microstructurale des systèmes barrière thermique et leur perte d'adhérence en oxydation cyclique quantifiée grâce à l'essai spécifique mis en œuvre. Cette étude comparative doit finalement permettre l'identification des dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence.

Chapitre 3

Evolution de l'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C

Ce chapitre présente la mise en œuvre de l'essai d'adhérence sur des éprouvettes représentatives des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, bruts d'élaboration et oxydés à différents stades, avant écaillage. L'évolution de l'adhérence de ces systèmes en oxydation cyclique à 1100°C est ainsi déterminée d'un point de vue énergétique. Les résultats sont discutés en fonction des modifications microstructurales exposées dans le premier chapitre et des faciès de rupture observés après les essais. Cette mise en relation permet l'identification des dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence pour chacun des systèmes.
Une partie préliminaire donne un aperçu des résultats obtenus par plusieurs équipes ayant mis en œuvre divers essais d'adhérence sur des systèmes barrière thermique, dont l'essai retenu dans le cadre de cette étude.

Sommaire

I. Adhérence des systèmes barrière thermique 103

I.1. Mesure de l'adhérence des systèmes barrière thermique 103
I.1.1. Systèmes incluant une couche de céramique déposée par APS 103
I.1.2. Systèmes incluant une couche de céramique déposée par EB-PVD 104

I.2. Contraintes résiduelles au sein de la couche d'oxyde et de la couche de céramique 105

II. Approche énergétique et microstructurale de l'évolution de l'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C 106

II.1. Evolution de l'énergie d'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C 106

II.2. Identification des dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence 107
II.2.1. Faciès de rupture des éprouvettes testées 107
II.2.1.1. AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ oxydé 109
II.2.1.2. AM1/NiAl(Zr)/YPSZ oxydé 111
II.2.2. Dégradation de l'adhérence interfaciale 113
II.2.2.1. AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ 113
II.2.2.2. AM1/NiAl(Zr)/YPSZ 114

Conclusion 116

I. Adhérence des systèmes barrière thermique

L'énergie d'adhérence d'une interface peut être comprise entre quelques J/m² et plusieurs centaines de J/m² [210], même dans le cas d'interfaces non cohérentes et non épitaxiques [211]. Néanmoins, l'énergie d'adhérence initialement élevée d'une interface peut rapidement chuter de manière significative, à cause notamment de la ségrégation d'un contaminant ou de l'accumulation d'endommagements interfaciaux [212]. Il est nécessaire de rappeler que l'énergie d'adhérence dépend du mode de sollicitation appliquée et donc du type d'essai utilisé pour la caractériser.
Une première idée de l'adhérence des systèmes barrière thermique et de son évolution en oxydation a été fournie par quelques équipes. Il faut néanmoins préciser que des différences notables existent dans l'exploitation de leurs résultats, du fait notamment de la prise en compte ou non de la contribution des contraintes résiduelles présentes au sein de ces systèmes dans la propagation de la fissure interfaciale lors de l'essai. De plus, parmi les équipes qui prennent en compte ces contraintes résiduelles, rares sont celles qui les mesurent effectivement. Ces contraintes sont généralement évaluées par un calcul théorique. Malgré ces réserves, ces premières mesures de l'énergie d'adhérence des systèmes barrière thermique permettent d'évaluer son ordre de grandeur.

I.1. Mesure de l'adhérence des systèmes barrière thermique

Des mesures de l'adhérence des systèmes barrière thermique ont été entreprises relativement récemment, et les résultats restent encore peu nombreux. Différents essais d'adhérence ont été utilisés, parmi lesquels l'essai de flexion 4 points en mode mixte.
Les deux paragraphes suivants distinguent les travaux portant sur les systèmes barrière thermique dont la couche de céramique est déposée par *APS* et ceux dont la couche de céramique est déposée par *EB-PVD*, tels que les deux systèmes testés dans le cadre de cette étude.

I.1.1. Systèmes incluant une couche de céramique déposée par *APS*

L'essai de décollement biaxial a été utilisé afin de caractériser l'adhérence du système IN738LC*/NiCoCrAlY/YPSZ [176]. Cet essai permet des mesures sous différents modes de sollicitation. L'énergie d'adhérence G_c du système brut d'élaboration varie ainsi de 50 à 100 J/m², en passant d'une sollicitation en mode mixte (Ψ^* = 50°) à une sollicitation en mode II pur (Ψ^* = 90°). Les contraintes résiduelles au sein du système n'ont pas été prises en considération dans l'exploitation des résultats.

L'essai de flexion 4 points en mode mixte (Ψ^* = 40°) a été mis en œuvre sur des systèmes barrière thermique incluant une couche de céramique déposée par *APS*. Pour ces essais, une contreplaque a été collée en surface des éprouvettes représentatives des systèmes étudiés. Les résultats sont exploités sans tenir compte des contraintes résiduelles au sein du système.
Des mesures effectuées grâce à cet essai sur le système bimatériau Acier/ZrO_2 brut ont donné G_c égal à environ 60 J/m² [182], tandis qu'une autre équipe a évalué l'énergie d'adhérence du système Acier/NiCoCrAlY/YPSZ, brut d'élaboration également, à environ 180 J/m² [184].

* IN738LC : superalliage à base de nickel.

I.1.2. Systèmes incluant une couche de céramique déposée par *EB-PVD*

L'essai de cisaillement d'interface par traction (*pullout test*), en mode II pur (Ψ^* = 90°), a été utilisé pour déterminer l'énergie d'adhérence du système MA738LC*/NiCoCrAlY/YPSZ brut d'élaboration. Des valeurs de G_c comprises entre 70 et 123 J/m² ont été obtenues suivant la préparation de surface de la couche de liaison et l'épaisseur de la couche de céramique [186,187]. Ces résultats ne tiennent pas compte d'une éventuelle contribution des contraintes résiduelles à la propagation de la fissure interfaciale.

L'essai de cisaillement d'interface par compression (*pushout test*), en mode II pur (Ψ^* = 90°), a permis d'évaluer l'évolution de l'adhérence du système IN738LC†/NiCoCrAlY/YPSZ en oxydation isotherme à 1150°C (Figure 3.1) [188]. Dans ce cas, les contraintes résiduelles au sein, et de la couche d'oxyde, et de la couche de céramique, ont été considérées dans l'exploitation des mesures.

L'essai d'indentation normale (Ψ^* = 90°) a permis d'évaluer l'évolution de l'adhérence du système N5‡/PtAl/YSZ en oxydation isotherme à 1200°C [189] (Figure 3.1), sans que soient par ailleurs prises en compte les contraintes résiduelles au sein de la couche d'oxyde et de la couche de céramique.

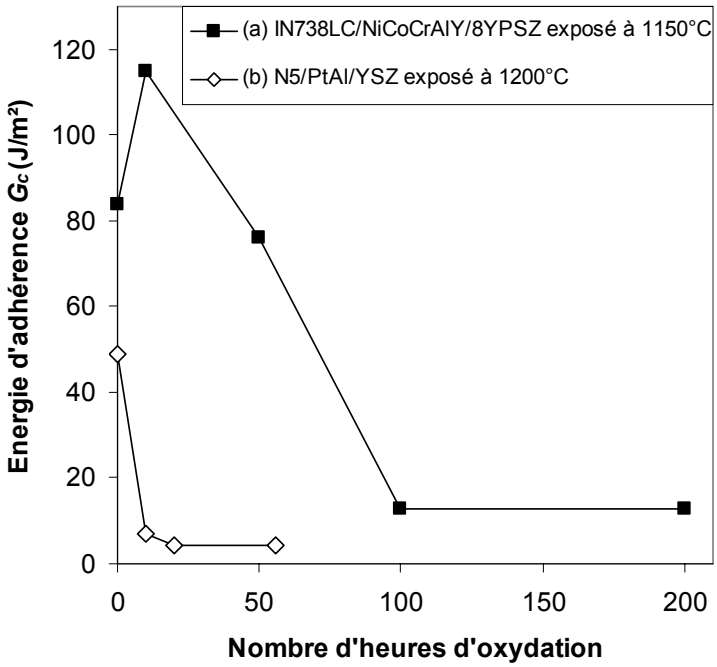


Figure 3.1 - Evolution de l'énergie d'adhérence de deux systèmes barrière thermique en oxydation isotherme pour Ψ^* = 90°
(a) Système IN738LC/NiCoCrAlY/YPSZ exposé à 1150°C [188]
(b) Système N5/PtAl/YSZ exposé à 1200°C [189]

Un essai d'indentation normale (Ψ^* = 90°) a également été utilisé pour caractériser l'adhérence du système PWA1484§/NiCoCrAlY/YPSZ. Il a été estimé que l'énergie d'adhérence G_c du système brut d'élaboration dépasse les 100 J/m² et qu'elle est comprise entre 56 et 80 J/m² après 100 h d'oxydation

* MA738LC : superalliage à base de nickel.
† IN738LC : superalliage à base de nickel.
‡ N5 : superalliage à base de nickel.
§ PWA1484 : superalliage à base de nickel.

à 1100°C [190,213]. La contribution des contraintes résiduelles au sein de la couche d'oxyde et de la couche de céramique est une nouvelle fois ignorée.

L'essai de flexion 4 points en mode mixte (Ψ^*= 40°) a été mis en œuvre sur le système Nimonic*/NiCoCrAlY/YSZ afin de suivre l'évolution de son adhérence en oxydation isotherme. Pour ces essais, une contreplaque a été collée en surface des éprouvettes représentatives du système étudié. Les contraintes résiduelles au sein du système n'ont pas été prises en considération dans l'exploitation des résultats.
Les mesures effectuées sur le système brut d'élaboration ont seulement permis de conclure à une énergie d'adhérence initiale supérieure à 81 J/m². Les mesures réalisées sur le système oxydé ont donné une valeur de G_c égale à 63 J/m² après 100 h à 1000°C et égale à 37 J/m² après 10 h seulement à 1100°C [185].

I.2. Contraintes résiduelles au sein de la couche d'oxyde et de la couche de céramique

L'énergie d'adhérence mesurée lors d'un essai d'adhérence est la somme de l'énergie fournie lors de l'essai et de l'énergie disponible initialement dans la couche dont l'écaillage va être forcé [211]. Cette énergie disponible intrinsèquement a pour origine l'existence de contraintes résiduelles au sein du système multicouche testé, résultant soit du procédé d'élaboration, soit de différences de dilatation thermique entre les différentes couches du système, qui interviennent en particulier lors de cycles thermiques subis par celui-ci.
Lors de l'exploitation des résultats d'un essai d'adhérence, cette énergie initialement disponible dans le système testé est le plus souvent négligée, comme cela a été mentionné précédemment.

Dans le cas de l'essai de flexion 4 points en mode mixte réalisé sur des éprouvettes incluant une contreplaque collée en surface d'un film mince déposé sur un substrat épais, il est généralement considéré que les contraintes résiduelles au sein de ce film ne contribuent pas à la propagation de la fissure interfaciale [178,179,180,214]. Même après décollement, le film, maintenu par la contreplaque, ne peut se déformer ni en s'allongeant, ni en s'incurvant, pour relaxer ses contraintes internes. Celles-ci ne peuvent donc pas contribuer au décollement. Dans le cas des systèmes barrière thermique, cette hypothèse paraît parfaitement justifiée compte tenu du rapport d'épaisseur entre la contreplaque et les couches décollées, de l'ordre de 10 (~ 1 mm / 150 µm).
Ainsi, dans l'exploitation des résultats expérimentaux de cet essai, l'énergie disponible dans le film mince, c'est-à-dire dans la couche d'alumine et dans la couche de céramique dans le cas des systèmes barrière thermique, n'est pas prise en compte [182,184,185].

* Nimonic : superalliage à base de nickel.

II. Approche énergétique et microstructurale de l'évolution de l'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C

L'essai d'adhérence présenté dans le chapitre précédent a été mis en œuvre sur des éprouvettes représentatives des deux systèmes barrière thermique étudiés, AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Afin d'évaluer leur perte d'adhérence en cours d'oxydation cyclique, des éprouvettes brutes d'élaboration et des éprouvettes oxydées à différents stades, avant écaillage, ont été testées.
L'évolution de l'adhérence de ces systèmes barrière thermique est interprétée au vu des dégradations microstructurales décrites dans le premier chapitre et avec l'appui d'observations complémentaires effectuées sur les faciès de rupture des éprouvettes testées. Les dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence de chacun des systèmes sont finalement distinguées.

II.1. Evolution de l'énergie d'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation cyclique à 1100°C

Pour chaque état, des mesures d'adhérence ont été effectuées sur 3, 4 ou 5 éprouvettes de chacun des deux systèmes, AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. La figure 3.2 montre l'évolution des énergies d'adhérence G_c (Ψ^* = 40°) en oxydation cyclique à 1100°C et la dispersion des résultats pour chaque état caractérisé. Les énergies obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par d'autres équipes sur des systèmes comparables (cf. I).

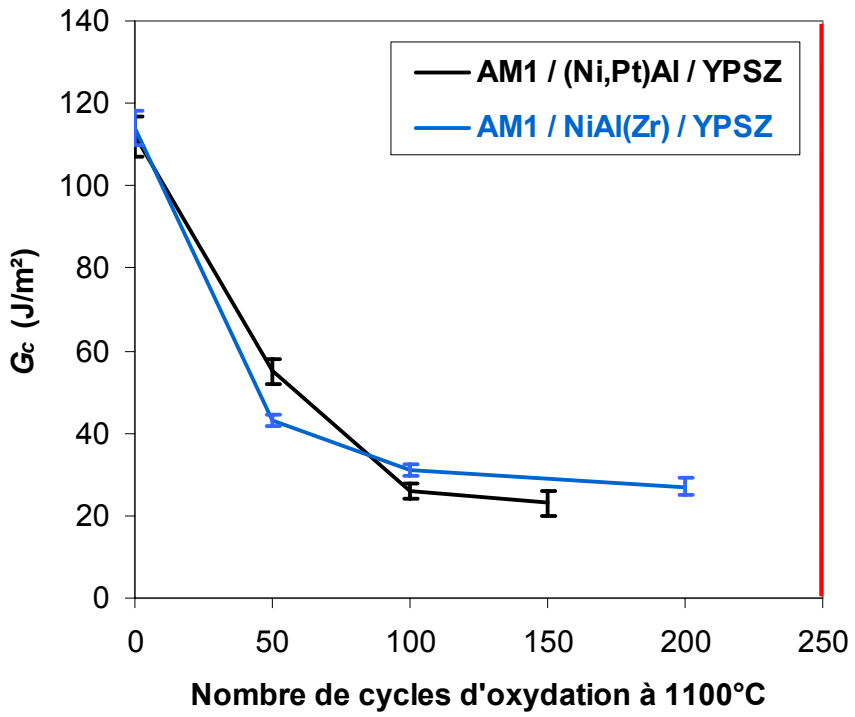


Figure 3.2 - Evolution de l'adhérence des deux systèmes barrière thermique G_c (Ψ^* = 40°) en oxydation cyclique à 1100°C

L'énergie d'adhérence des deux systèmes évolue de manière très similaire. Cette évolution se caractérise par une chute significative durant les 50 premiers cycles d'oxydation, à partir d'une valeur

élevée, située aux alentours de 110 J/m². Elle se stabilise ensuite à 25 J/m² environ, avant l'écaillage des systèmes.

Ces résultats révèlent que l'adhérence se dégrade essentiellement au début de la vie des systèmes barrière thermique testés, ce qui *a priori* n'était pas évident. Dans le cadre d'une modélisation de l'écaillage des systèmes barrière thermique, une équipe avait d'ailleurs postulé une perte d'adhérence progressive, en supposant notamment un maintien de la résistance interfaciale initiale durant les premiers cycles d'oxydation [215]. Seules deux études récentes [188,189], dont les résultats sont présentés dans la première partie de ce chapitre, ont révélé un endommagement important de l'interface des systèmes barrière thermique au début de leur vie, suivi d'une stabilisation de cet endommagement.

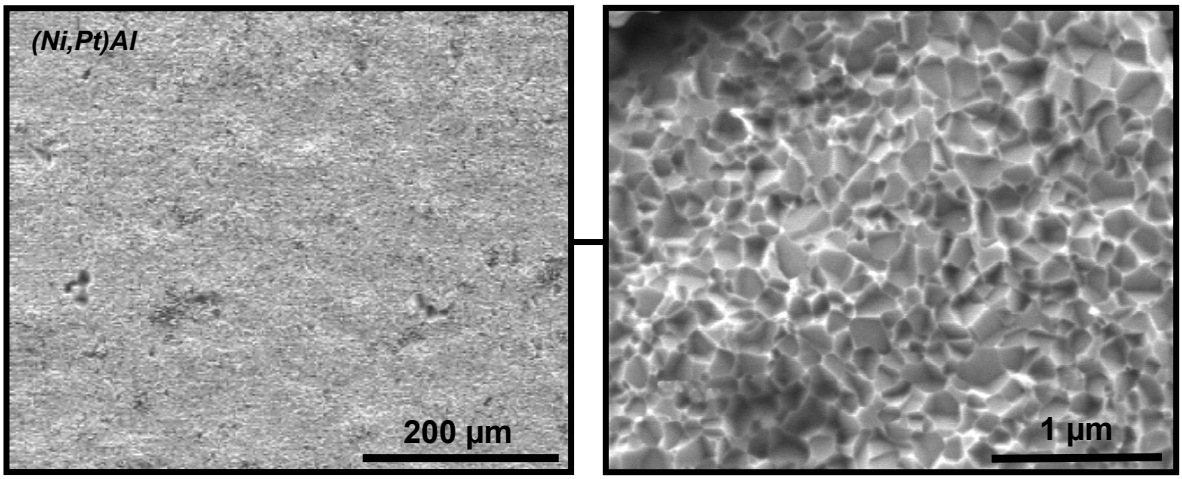
Cette évolution très similaire de l'adhérence des deux systèmes barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, à l'instar de leur durée de vie analogue, permet d'envisager la couche de liaison β-NiAl(Zr) récemment développée comme une alternative intéressante à la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al, puisque moins coûteuse et tout aussi performante en service.

II.2. Identification des dégradations microstructurales critiques en terme d'adhérence

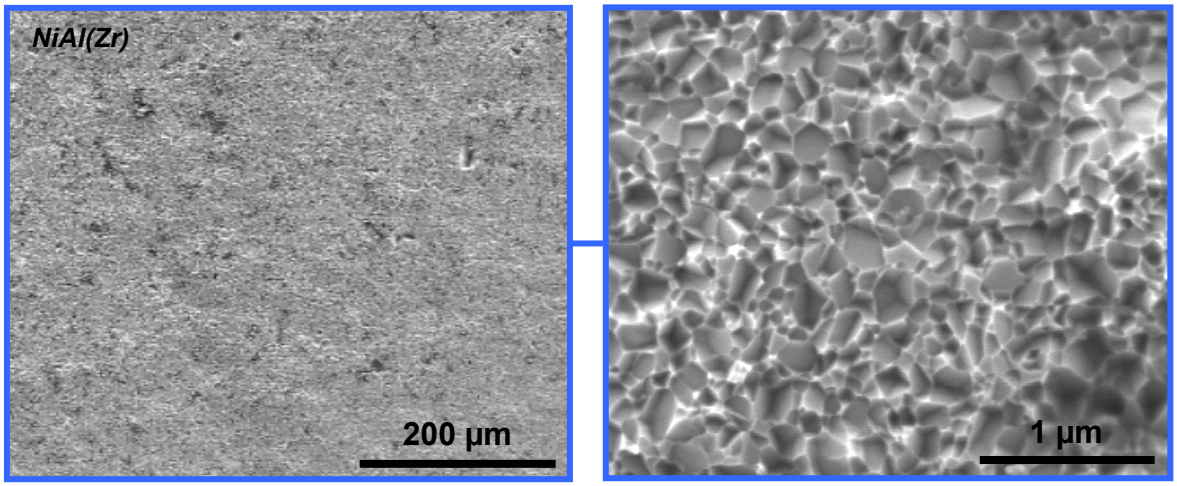
L'évolution de l'énergie d'adhérence des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ a été mise en relation avec leurs évolutions microstructurales. Les observations et analyses exposées dans le premier chapitre et les caractéristiques des faciès de rupture des éprouvettes testées permettent d'expliquer la perte d'adhérence des deux systèmes barrière thermique.

II.2.1. Faciès de rupture des éprouvettes testées

L'observation *post-mortem* des faciès de rupture des éprouvettes ayant subi l'essai d'adhérence révèle l'interface fragile des systèmes testés.
Dans les deux systèmes bruts d'élaboration, la fissuration des éprouvettes s'est produite de manière semblable, à l'interface couche de liaison/couche d'alumine (Figure 3.3).



(a)



(b)

Figure 3.3 - Faciès de rupture (côté métal) des éprouvettes représentatives des systèmes barrière thermique bruts d'élaboration (a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

Les empreintes observées en surface des couches de liaison mises à nu témoignent de la formation de l'alumine α, confirmant les identifications réalisées par piézospectroscopie (cf. Chapitre 1 § III.3.3). La taille des grains d'alumine est, dans les deux cas, de l'ordre de la centaine de nanomètres.

La fissure a dévié de l'interface couche de liaison/couche d'alumine en de rares endroits seulement. Très ponctuellement, dans les zones apparaissant plus sombres sur les images MEB (Figure 3.3), la fissure a en effet traversé la couche d'alumine jusqu'à atteindre les pieds des colonnes de zircone (Figure 3.4).

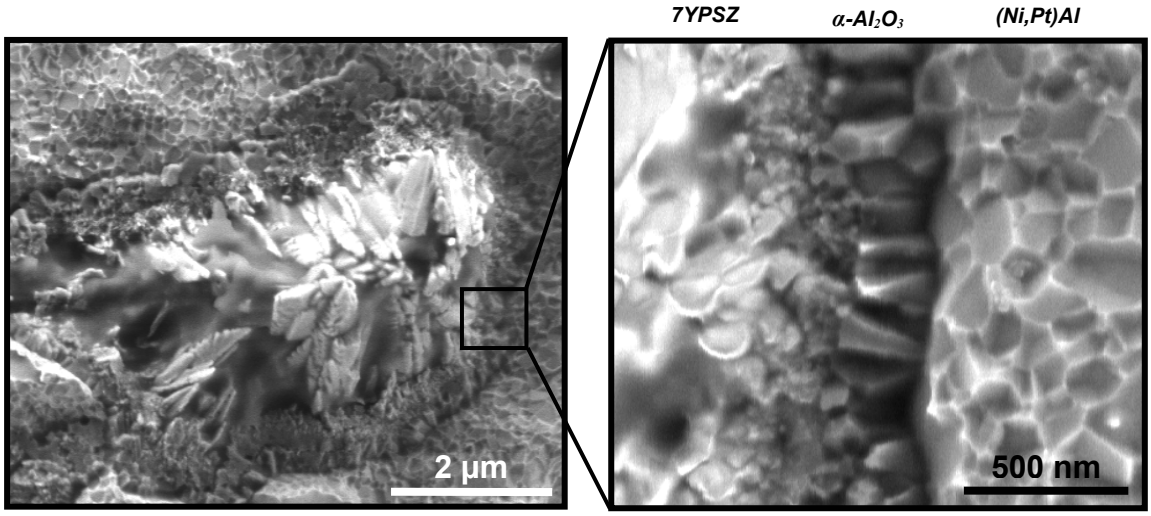
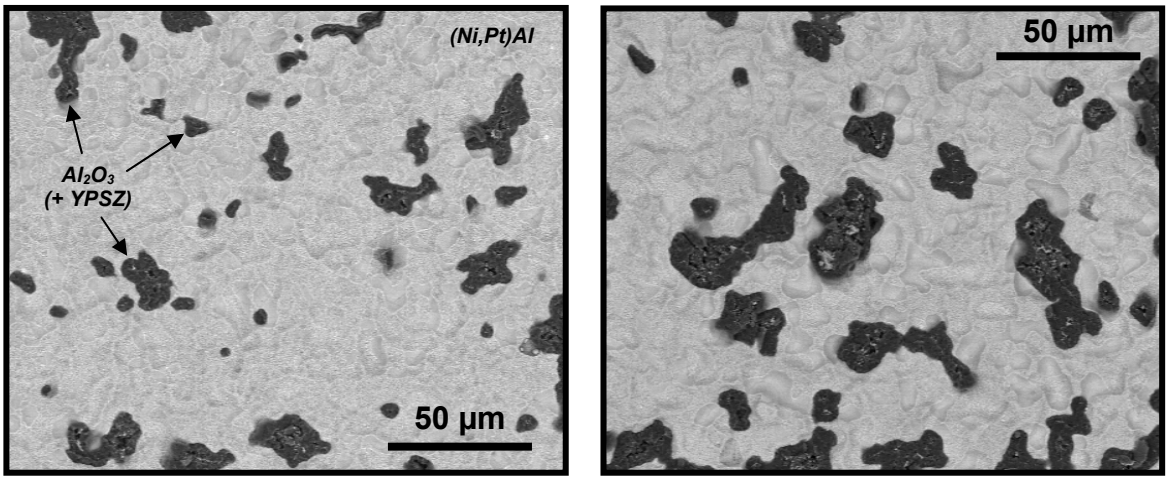


Figure 3.4 - Détail du faciès de rupture d'une éprouvette représentative du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration : alumine et pieds de colonnes de zircone restés accrochés à la couche de liaison

Si l'interface de décohésion est la même pour les deux systèmes bruts d'élaboration, des différences notables sont en revanche apparues après oxydation.

II.2.1.1. AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ oxydé

Les faciès de rupture des éprouvettes représentatives du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ oxydé montrent que la fissuration s'est, dans ce cas également, essentiellement propagée à l'interface couche de liaison/couche d'alumine. Néanmoins, la couche d'alumine est restée adhérente au métal sur des zones relativement étendues, ce qui indique que la fissure a aussi souvent bifurqué à travers la couche d'oxyde jusqu'à atteindre l'interface couche d'alumine/couche de zircone (Figure 3.5).



(a) (b)

Figure 3.5 - Faciès de rupture (côté métal) des éprouvettes représentatives du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après oxydation cyclique à 1100°C
(a) 50 cycles (b) 100 cycles

Cela s'est produit au niveau des zones concaves de la surface du métal, la fissure empruntant alors le plus court chemin (Figure 3.6).

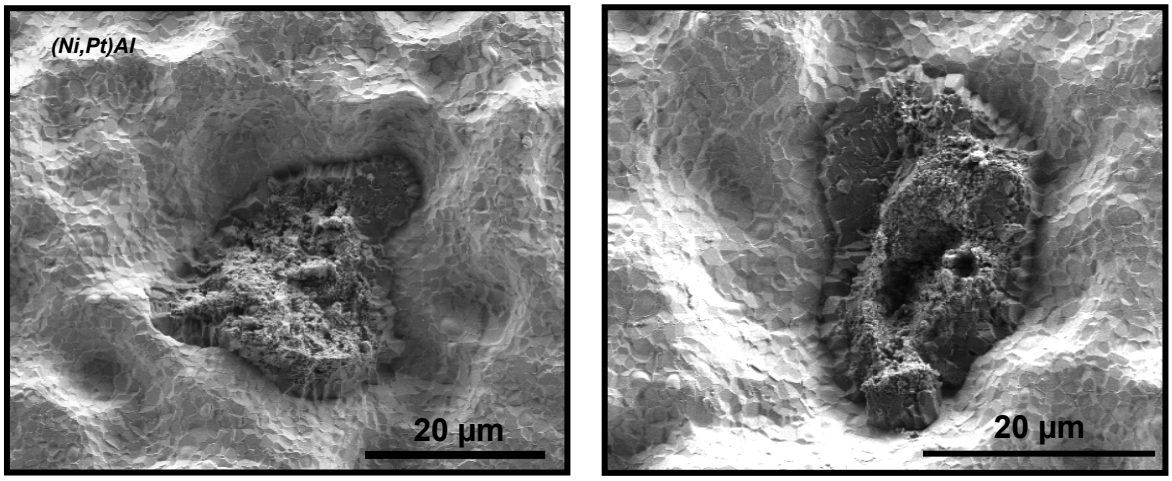


Figure 3.6 - Détails du faciès de rupture des éprouvettes représentatives du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 150 cycles d'oxydation à 1100°C

Les écailles de barrière thermique montrent effectivement que la couche d'alumine est restée en partie seulement accrochée à la couche de zircone (Figure 3.7).

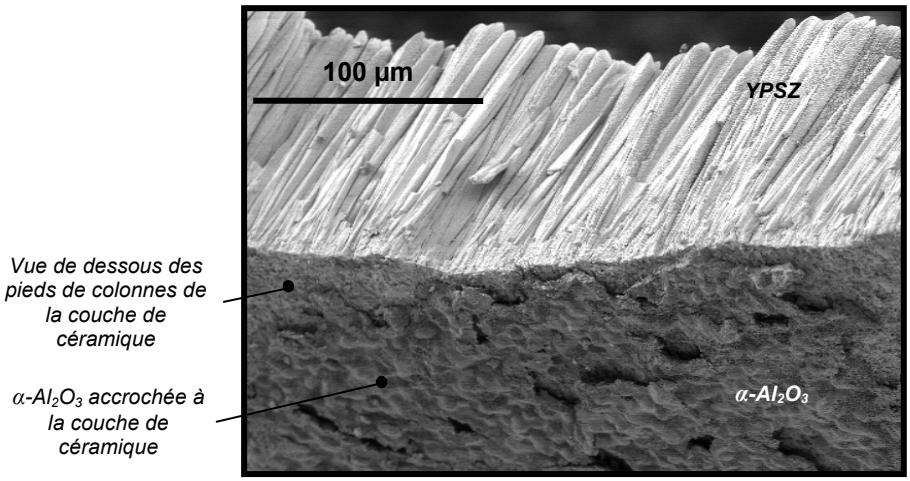
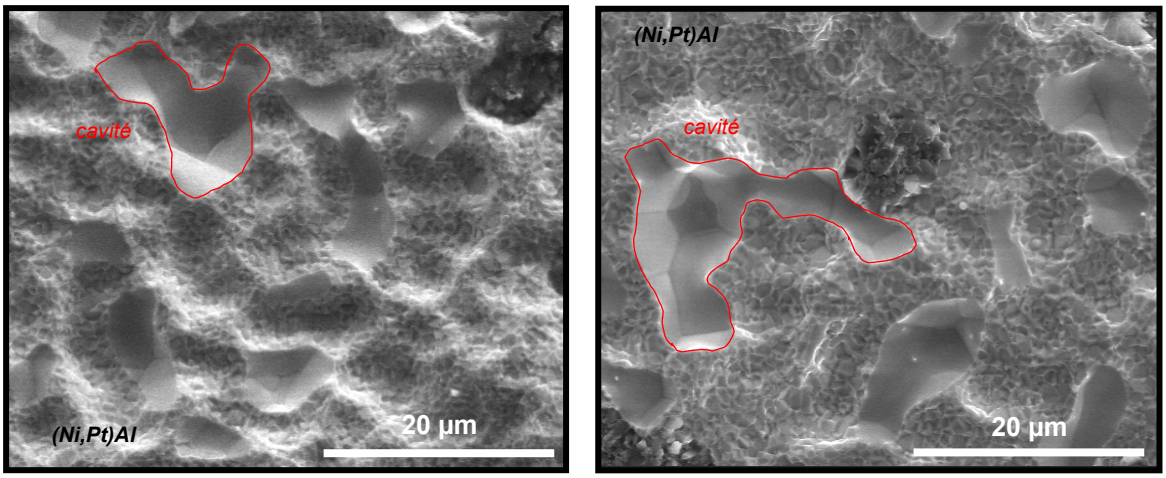


Figure 3.7 - Vue en contre-plongée d'une écaille du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 150 cycles d' oxydation à 1100°C

L'observation de ces faciès de rupture a, de plus, révélé la formation de cavités interfaciales, dès les 50 premiers cycles d'oxydation, ces cavités couvrant une fraction surfacique d'autant plus importante que l'oxydation progresse (Figure 3.8).



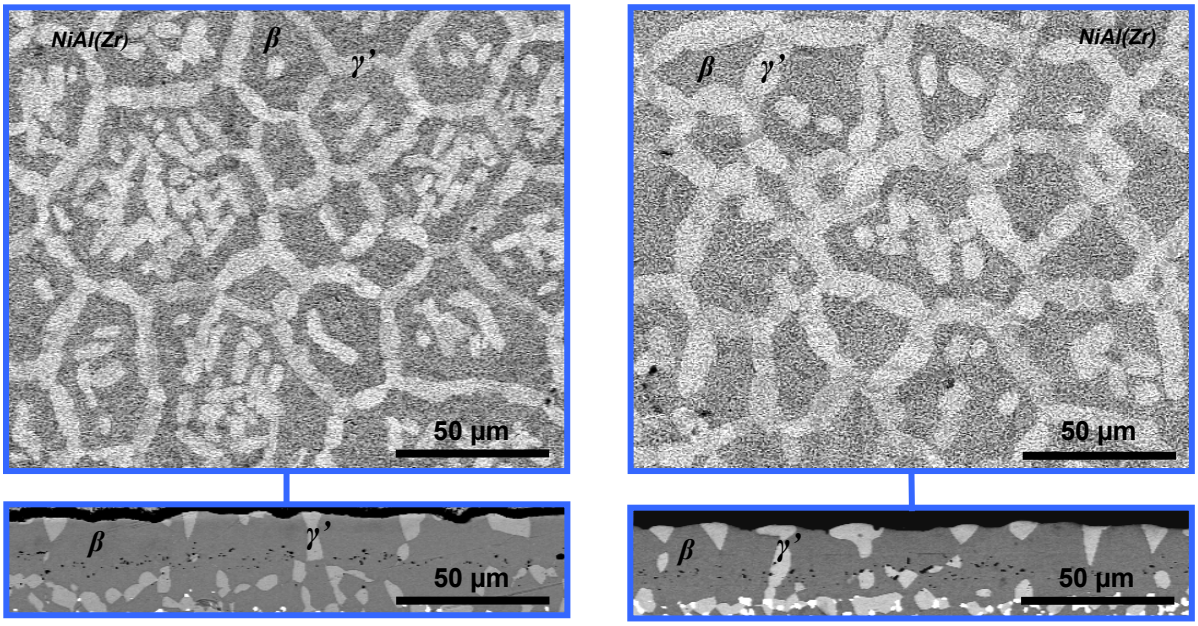
(a) (b)

Figure 3.8 - Détails des faciès de rupture des éprouvettes représentatives du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après oxydation cyclique à 1100°C (a) 50 cycles (b) 100 cycles

L'écaillage forcé lors de l'essai d'adhérence a ainsi permis de confirmer les observations réalisées à la suite d'écaillages spontanés (cf. Chapitre 1 § III.4.3).

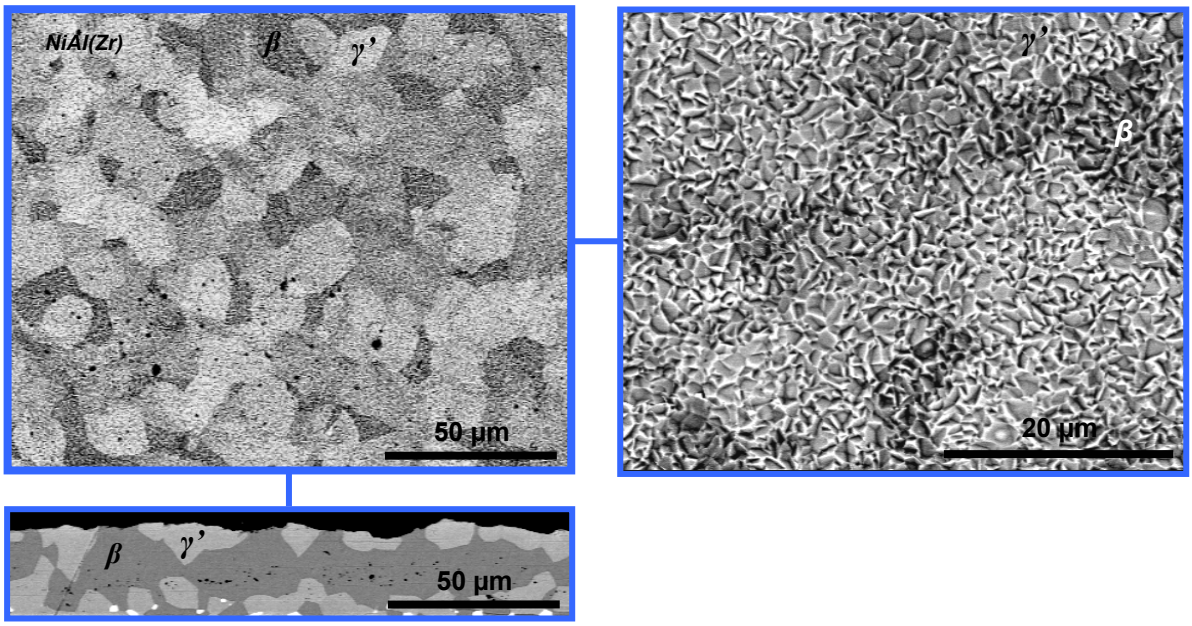
II.2.1.2. AM1/NiAl(Zr)/YPSZ oxydé

Les faciès de rupture* des éprouvettes représentatives du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ oxydé sont identiques aux faciès observés sur les éprouvettes à l'état brut d'élaboration. Dans ce système, la fissuration se propage exclusivement à l'interface couche de liaison/couche d'alumine, quel que soit le stade d'oxydation (Figure 3.9).



(a) 50 cycles *(b) 100 cycles*

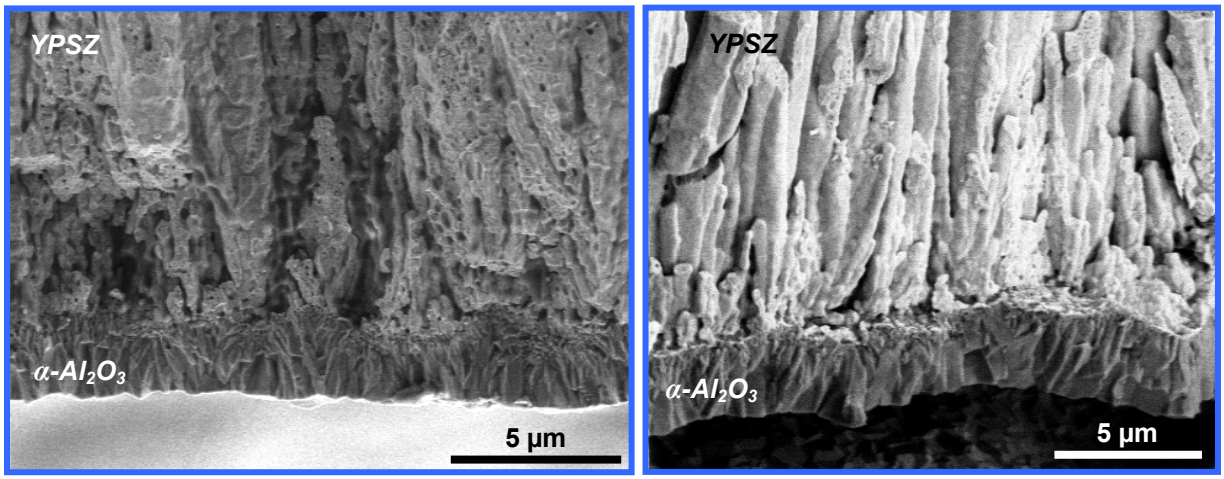
* Les motifs observés en surface de la couche de liaison mise à nu mettent en évidence l'ampleur de la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ en son sein, de la même manière que les observations réalisées en coupe. Dans cet aluminiure dopé au zirconium, les deux phases β et γ' présentent des coefficients de rétrodiffusion suffisamment distincts pour qu'elles apparaissent de manière très contrastée. Comme il a déjà été précisé (cf. Chapitre 1 § IV.2.1), le contraste entre ces phases au sein de l'aluminiure allié au Pt est, au contraire, très ténu. Pour les révéler en surface de cette couche de liaison, les images auraient dû être si contrastées que leur qualité en eût été détériorée.



(c) 200 cycles

Figure 3.9 - Faciès de rupture (côté métal) des éprouvettes représentatives du système AM1/NiAl(Zr) /YPSZ après oxydation cyclique à 1100°C et coupe de la couche de liaison associée
(a) 50 cycles (b) 100 cycles (c) 200 cycles (+ détail du faciès de rupture)

L'observation des écailles de barrière thermique confirme que, dans ce système, la couche d'alumine reste effectivement toujours accrochée à la couche de zircone, la fissuration ayant lieu à l'interface couche de liaison/couche d'alumine (Figure 3.10).



(a) (b)

Figure 3.10 - Ecailles du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ après oxydation cyclique à 1100°C
(a) 50 cycles (b) 200 cycles

L'observation des faciès de rupture a finalement permis de confirmer qu'il ne se forme pas de cavité interfaciale dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, ni pendant les premiers stades d'oxydation, ni après des temps longs (cf. Chapitre 1 § III.4.3).

II.2.2. Dégradation de l'adhérence interfaciale

Les différences notoires d'évolution microstructurale entre les deux systèmes barrière thermique étudiés, conduisent naturellement à des mécanismes de dégradation de l'interface couche de liaison/couche de céramique distincts.

II.2.2.1. AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ

La dégradation de l'adhérence du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ découle de deux phénomènes majeurs : la formation de cavités interfaciales et l'amplification progressive de l'ondulation de la surface de la couche de liaison en oxydation cyclique. D'une part, les cavités réduisent la surface de contact entre la couche de liaison et la couche d'alumine. D'autre part, le développement d'une rugosité importante de la couche de liaison entraîne, au niveau des zones concaves de la surface, un endommagement particulièrement sévère de l'interface couche d'alumine/couche de zircone, celle-ci ne pouvant pas, en effet, se déformer suffisamment pour suivre une telle évolution topographique (cf. Chapitre 1 § IV.3.3).

Ces deux types de dégradations interfaciales expliquent le faciès de rupture observé sur le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ oxydé, après écaillage forcé de la barrière thermique. Le métal est mis à nu, la liaison entre la couche d'alumine et l'aluminiure se révélant être la plus faible, dévoilant les cavités interfaciales et des restes de la couche d'alumine, logés dans les parties concaves de la surface métallique.

La chute significative de l'adhérence du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ, enregistrée après les 50 premiers cycles d'oxydation, s'interprète par les effets conjoints de ces deux dégradations microstructurales, qui ont aussi été bien observées en coupe, sur des échantillons non écaillés du système oxydé durant 50 cycles (Figures 3.11 et 3.12).

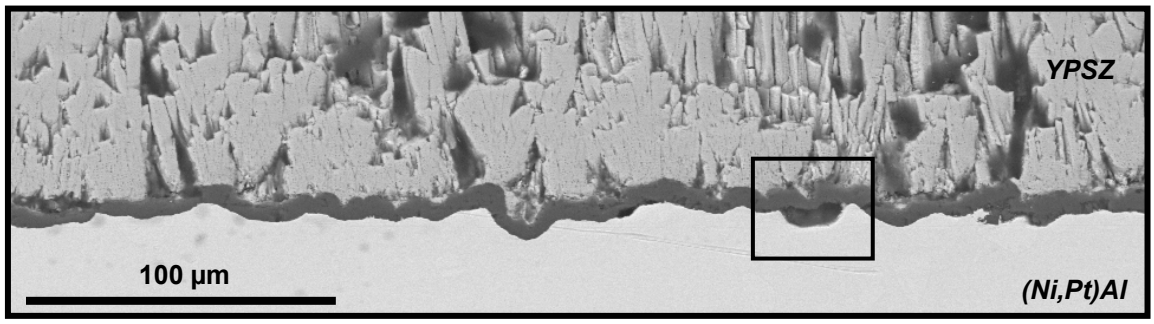


Figure 3.11 - Endommagement de l'interface couche de liaison/couche d'alumine dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 50 cycles d'oxydation à 1100°C
(Présence de cavités sous la couche d'alumine)

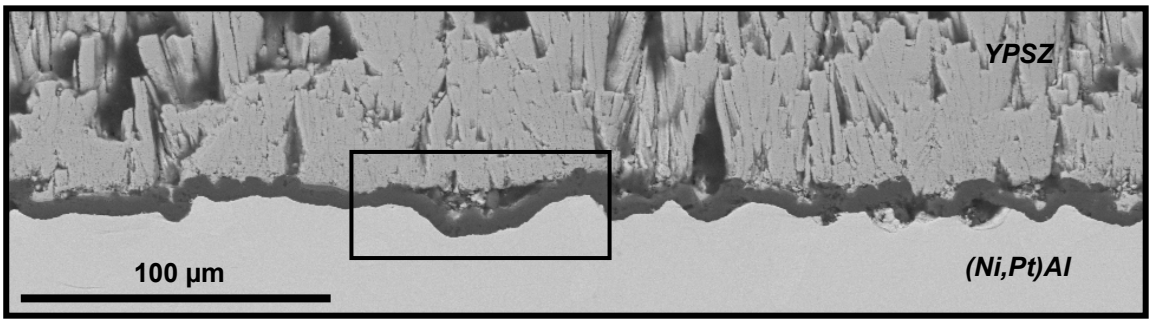


Figure 3.12 - Endommagement de l'interface couche d'alumine/couche de zircone dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 50 cycles d'oxydation à 1100°C
(Décohésion de la couche de céramique)

La stabilisation de l'adhérence qui suit les 50 premiers cycles d'oxydation peut s'expliquer d'une part par le fait que les cavités, une fois l'essentiel de celles-ci formées, évoluent relativement peu, et, d'autre part, par le rôle compensatoire que l'amplification de la rugosité interfaciale peut jouer. En effet, si des ondulations plus grandes amorcent sans doute davantage de décohésions, elles peuvent aussi fournir des obstacles efficaces à la propagation d'une fissure interfaciale.

II.2.2.2. AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

L'évolution du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ en oxydation est caractérisée par le développement d'une couche d'oxyde demeurant relativement plane, et maintenant en son sein des contraintes de compression élevées (cf. Chapitre 1 § IV.3.1 et IV.3.2.1).
D'une part, aucune cavité interfaciale n'a été décelée. D'autre part, les quelques décohésions de la couche de céramique observées suite à l'amplification de la rugosité interfaciale, modérée dans ce cas (cf. Chapitre 1 § IV.3.3.1), ne se sont pas révélées critiques, puisque la couche d'alumine est restée accrochée à la couche de zircone écaillée.
Des contraintes normales élevées se sont en effet développées (cf. Chapitre 1 § IV.3.3.2) entraînant des décollements de la couche d'alumine, probablement amorcés aux sommets des ondulations du métal, là où les contraintes normales sont les plus élevées en traction, et pouvant s'étendre sur plusieurs dizaines de micromètres, de 20 à 50 µm typiquement. De telles décohésions de la couche d'alumine se sont manifestées durant les 50 premiers cycles d'oxydation (Figure 3.13).

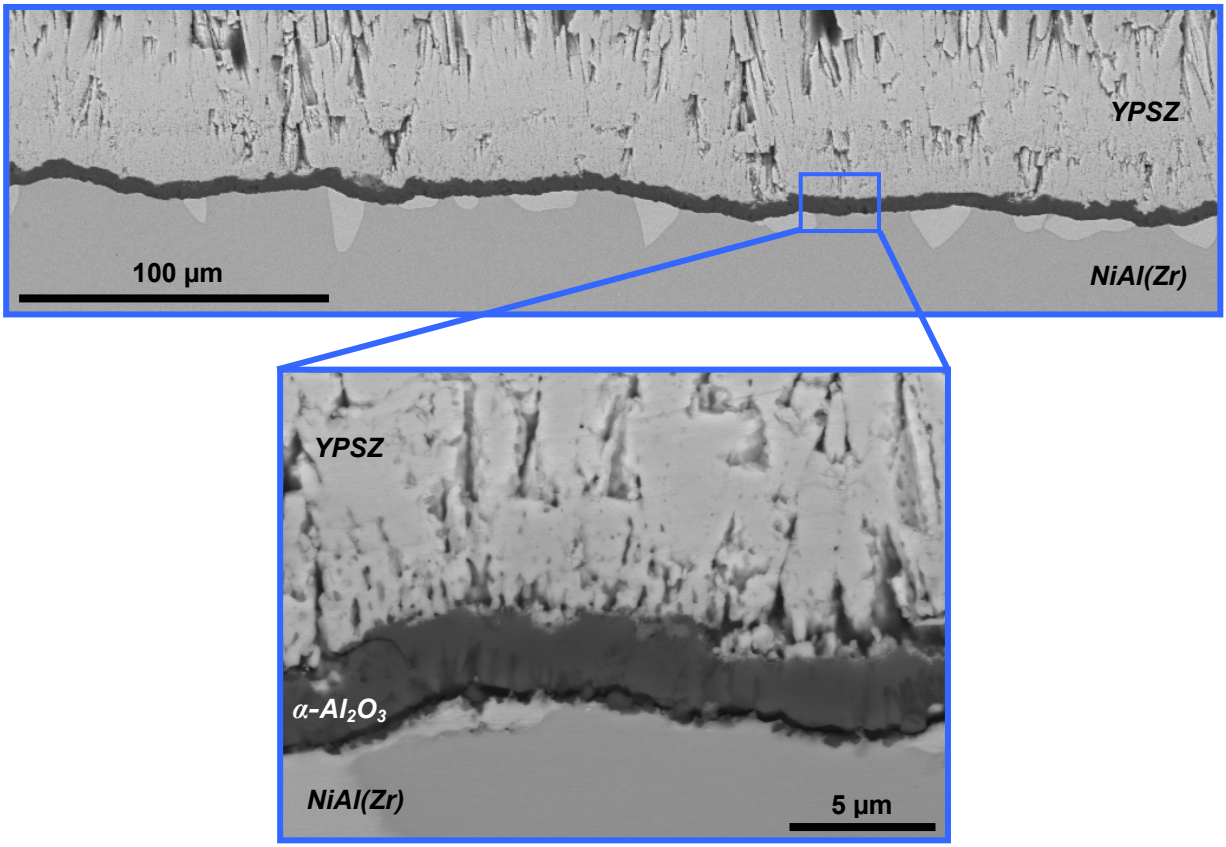


Figure 3.13 - Endommagement de l'interface couche de liaison/couche d'alumine dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ après 50 cycles d'oxydation à 1100°C (Décollement de la couche d'alumine)

Finalement, la chute significative de l'adhérence du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ lors des 50 premiers cycles d'oxydation s'explique par un endommagement affectant l'interface couche de liaison/couche d'alumine, mais qui n'entraîne pas immédiatement la ruine du système. Par la suite, l'adhérence du système reste relativement constante, peu de nouvelles dégradations de l'interface apparaissent du fait de la baisse significative des contraintes normales (cf. Chapitre 1 § IV.3.3.2), tandis que celles déjà existantes évoluent probablement peu.

Conclusion

L'essai développé dans le cadre de cette étude a été mis en œuvre afin d'évaluer l'évolution en oxydation cyclique à 1100°C de l'énergie d'adhérence des deux systèmes barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Celle-ci atteint les 110 J/m² environ pour les deux systèmes bruts d'élaboration et se stabilise approximativement à 25 J/m² après 50 cycles d'oxydation. La similitude des évolutions enregistrées a mis en évidence l'aspect prometteur de la couche de liaison β-NiAl(Zr) récemment développée qui constituerait une alternative intéressante à la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al.
Par ailleurs, les résultats de ces essais montrent clairement que la perte d'adhérence a essentiellement lieu au début de la vie des deux systèmes barrière thermique étudiés. Néanmoins, les endommagements microstructuraux qui sont à l'origine de la dégradation de leur adhérence se sont révélés différents. L'adhérence du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ est ainsi rapidement détériorée par la formation de cavités interfaciales et par l'augmentation significative de la rugosité de la couche de liaison. Celle-ci a conduit à des décohésions importantes de la couche de céramique. En revanche, il ne se forme aucune cavité interfaciale dans le système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ et les quelques décohésions de la couche de céramique observées ne sont pas critiques. Ce sont des décollements de la couche d'alumine, survenant durant les 50 premiers cycles d'oxydation et pouvant s'étendre sur plusieurs dizaines de micromètres, qui amoindrissent dans ce cas la résistance de l'interface céramique/métal. La combinaison de la rugosité interfaciale, pourtant modérée ici, et des contraintes de compression au sein de la couche d'alumine, relativement élevées, est responsable de ces décollements.

Enfin, il est envisageable d'utiliser les valeurs d'énergie de rupture interfaciale déterminées grâce à l'essai d'adhérence dans le cadre d'une approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique. Le chapitre suivant expose le principe d'une telle approche et montre comment elle peut servir à définir un critère d'écaillage de ces systèmes.

Chapitre 4

Approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique

Une approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique développée récemment est présentée dans ce chapitre. Cette approche repose sur la comparaison entre l'évolution de leur énergie de rupture interfaciale et celle de l'énergie stockée en leur sein qui est libérée lors de l'écaillage. Un critère d'écaillage peut ainsi être établi. Il donne une estimation de la durée de vie des systèmes barrière thermique.

Une première partie expose le principe de l'approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique et définit le critère d'écaillage qui en découle. L'application de ce critère aux deux systèmes étudiés est détaillée dans une seconde partie. L'évolution de leur énergie de rupture interfaciale est directement déduite des résultats des essais d'adhérence et celle de l'énergie stockée en leur sein qui est libérée lors de l'écaillage est évaluée à partir des mesures des contraintes résiduelles au sein de leur couche d'alumine et d'une estimation de celles qui se développent dans la couche de céramique. La validité et la pertinence du critère d'écaillage sont finalement discutées.

Sommaire

I. Principe de l'approche énergétique de l'écaillage 119

I.1. Définition d'un critère d'écaillage 119

I.2. Evaluation de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 120

I.2.1. Expression de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 120

I.2.2. Propriétés élastiques de la couche d'alumine et de la couche de céramique 122

I.2.3. Contraintes résiduelles au sein de la couche de céramique 122

II. Application aux systèmes barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ 123

II.1. Energie de rupture interfaciale en mode II G_{IIc} 123

II.2. Energie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 125

II.2.1. Grandeurs nécessaires au calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 125

II.2.2. Calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ 126

II.2.2.1. Energie disponible pour l'écaillage du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ 127

II.2.2.2. Energie disponible pour l'écaillage du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ 128

II.3. Validité du critère d'écaillage 129

II.4. Synthèse sur l'approche énergétique de l'écaillage 131

Conclusion 133

I. Principe de l'approche énergétique de l'écaillage

La durée de vie d'un système barrière thermique est déterminée par la compétition qui s'établit entre son énergie de rupture interfaciale G_c qui se dégrade en condition de service, et l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ qui, quant à elle, augmente [45,211,215]. Une approche énergétique de l'écaillage de ces systèmes peut donc être mise en place en comparant l'évolution de l'énergie de rupture interfaciale du système considéré et celle de l'énergie élastique stockée qui est libérée. Cette approche permet de définir un critère d'écaillage, offrant ainsi un modèle de prévision de la durée de vie des systèmes barrière thermique.
Par ailleurs, l'approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique présente l'avantage de poser simplement la problématique de l'augmentation de leur durée de vie. Elle indique en effet que celle-ci passe soit par l'amélioration de leur énergie de rupture interfaciale, soit par la réduction de l'énergie élastique stockée. Il importe alors d'identifier les différents facteurs ayant une influence sur l'évolution de ces deux seuls paramètres énergétiques et de quantifier leur effet.

Si plusieurs approches énergétiques de ce type ont été abordées [44,51,199,211,212,216,217], aucune ne propose à ce jour un modèle cohérent dans son ensemble. En effet, les énergies de rupture interfaciale et les énergies disponibles pour l'écaillage calculées, qui sont comparées dans ces approches, s'appuient sur des résultats obtenus sur des systèmes barrière thermique différents par diverses équipes. En revanche, l'approche présentée ici est fondée autant que possible sur les résultats obtenus sur les deux seuls systèmes barrière thermique inscrits dans le cadre de cette étude.

I.1. Définition d'un critère d'écaillage

La compétition qui s'établit dans un système barrière thermique entre son énergie de rupture interfaciale G_c, qui diminue en condition de service, et l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ qui, quant à elle, augmente, conditionne sa durée de vie. Lorsque l'énergie disponible atteint la valeur de l'énergie de rupture interfaciale, l'écaillage se produit spontanément, ou peut tout du moins survenir avec un bilan énergétique favorable. Cet écaillage étant supposé se réaliser en mode II pur [3,186,187,199,216,217,218], l'énergie d'adhérence qu'il faut considérer dans le cadre de cette approche énergétique est celle correspondant à ce type de sollicitation, G_{IIc}. Un critère d'écaillage peut ainsi être défini par (4.1) :

$$W_{dispo.} = G_{IIc} \qquad (4.1)$$

Par ailleurs, cette approche suppose que l'énergie disponible est entièrement libérée lors de l'écaillage. Aucun mécanisme n'étant capable de réaliser ce transfert intégralement, ce critère d'écaillage fournit une estimation de la durée de vie minimale des systèmes barrière thermique [199,211]. Si une partie seulement de l'énergie disponible est effectivement utilisée, l'écaillage est alors différé.

Comme mentionné en introduction, aucun des travaux précédemment cités n'est appuyé sur des mesures d'énergie de rupture interfaciale et des calculs d'énergie disponible pour l'écaillage réalisés sur les mêmes systèmes barrière thermique. Néanmoins, même si elles manquent indéniablement de

cohérence, le critère d'écaillage défini à partir de ces approches a donné des estimations fiables de la durée de vie des systèmes barrière thermique Superalliage base nickel/NiCoCrAlY/YPSZ (*EB-PVD*) [199], Superalliage base nickel (René N5)/(Ni,Pt)Al/YPSZ (*EB-PVD*) [212] et Superalliage base nickel/(Ni,Pt)Al/YPSZ (*EB-PVD*) [51].

I.2. Evaluation de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$

L'énergie qui est libérée lors de l'écaillage d'un système barrière thermique est préalablement stockée dans la couche d'alumine et la couche de céramique. Son expression fait intervenir, entre autres, les propriétés élastiques de ces deux couches et les contraintes résiduelles qui se développent en leur sein, grandeurs dont les valeurs restent délicates à déterminer.

I.2.1. Expression de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$

L'expression de l'énergie disponible pour l'écaillage des systèmes barrière thermique peut être déterminée en réalisant un simple bilan énergétique, par unité de surface, avant et après écaillage.

Avant écaillage, l'énergie est stockée sous forme élastique dans la couche d'alumine et dans la couche de zircone (4.2) :

$$W_{TOTALE} = W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} \qquad (4.2)$$

L'écaillage est supposé se réaliser exclusivement à l'interface couche de liaison/couche d'alumine. Dans ce cas, l'énergie élastique dans la couche d'alumine et dans la couche de zircone peut être libérée. Néanmoins, l'écaille acquiert une courbure κ par redistribution des déformations en son sein. Une énergie W_κ est ainsi stockée dans l'écaille incurvée. Par ailleurs, au cours de l'écaillage, l'énergie G_{IIc} a été restituée. Le bilan énergétique après écaillage par unité de surface se formule donc ainsi (4.3) :

$$W_{TOTALE} = G_{IIc} + W_\kappa \qquad (4.3)$$

Par conservation de l'énergie au sein du système {substrat+écaille}, l'expression suivante est obtenue (4.4) :

$$W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} = G_{IIc} + W_\kappa \qquad (4.4)$$

Soit (4.5) :

$$W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} - W_\kappa = G_{IIc} \qquad (4.5)$$

L'expression de l'énergie disponible pour l'écaillage des systèmes barrière thermique $W_{dispo.}$ en est déduite (4.6) [51,199] :

$$W_{dispo.} = W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} - W_{\kappa} \qquad (4.6)$$

où $$W_{élast.}^{i} = \frac{\sigma_i^2 e_i (1-\upsilon_i^2)}{2E_i} \qquad (4.7)$$

et $$W_{\kappa} = \sum_{i=Al_2O_3,YPSZ} \frac{1}{E_i}\left[\frac{P^2}{e_i} + \frac{12M_i^2}{e_i^3}\right] \qquad (4.8)$$

avec σ_i la contrainte résiduelle, supposée équi-biaxiale dans la couche considérée, e_i son épaisseur, E_i son module de Young (supposé isotrope pour la couche d'alumine et isotrope transverse pour la couche de céramique, le module de Young considéré ici étant celui dans le plan perpendiculaire aux colonnes, noté $E_{YPSZ}^{=}$) et υ_i son coefficient de Poisson (égal à 0,2 pour l'alumine et la zircone yttriée [51,199]).

La force P et le moment M qui s'exercent sur l'écaille détachée sont donnés par (4.9) et (4.10) :

$$P = \frac{E_{YPSZ}^{=} e_{YPSZ}^2}{6}\kappa \qquad (4.9)$$

$$M_i = \frac{E_i e_i^3}{12}\kappa \qquad (4.10)$$

où κ est la courbure acquise par l'écaille (4.11) :

$$\kappa = \frac{3(\varepsilon_{Al_2O_3} - \varepsilon_{YPSZ})}{2e_{YPSZ}\left[1 + \frac{E_{YPSZ}^{=} e_{YPSZ}}{4E_{Al_2O_3} e_{Al_2O_3}}\right]} \qquad (4.11)$$

avec ε_i la déformation subie par la couche considérée, soumise à des contraintes biaxiales (4.12) [45] :

$$\varepsilon_i = \frac{\sigma_i (1-\upsilon_i)}{E_i} \qquad (4.12)$$

Dans l'évaluation de cette énergie disponible $W_{dispo.}$, certaines équipes négligent la contribution de la couche de céramique $W_{élast.}^{YPSZ}$ [44], tandis que d'autres négligent le terme correspondant à la courbure acquise par l'écaille W_{κ} [199]. Ces simplifications étant contestables, une attention particulière a été portée sur ces grandeurs lors du calcul réalisé dans le cadre de cette étude.

I.2.2. Propriétés élastiques de la couche d'alumine et de la couche de céramique

Comme il a été souligné dans le chapitre 2, l'évaluation des propriétés élastiques des différents constituants des systèmes barrière thermique reste délicate.
Ceci est particulièrement vrai pour le module de Young de la couche de céramique dans le plan perpendiculaire aux colonnes, noté $E^{=}_{YPSZ}$. Sa valeur qui augmente en condition de service à cause des phénomènes de frittage de la couche de céramique, n'est pas connue de manière précise (cf. Chapitre 2 § II.5.3.1). Les modèles énergétiques précédemment cités considèrent soit un module de Young constant, fixé à 20 GPa [199,212], soit un module qui évolue entre 20 et 80 GPa environ [51,211,216].

La valeur du module de Young de la couche d'alumine est, quant à elle, connue avec plus de précision mais elle reste approximative, étant généralement estimée entre 350 et 400 GPa [45,199,211].

I.2.3. Contraintes résiduelles au sein de la couche de céramique

Les contraintes résiduelles au sein de la couche d'alumine et de la couche de zircone interviennent dans le calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage (4.6). Or, une mesure de ces contraintes résiduelles au sein des systèmes barrière thermique étudiés, évidemment préférable à un calcul théorique, n'est pas toujours possible.

Il a été en particulier souligné que les contraintes résiduelles effectives au sein de la couche d'alumine peuvent être nettement différentes de celles calculées théoriquement (cf. Chapitre 1 § I.3.1 et § IV.3.2.1). Les approches énergétiques basées sur des calculs théoriques de ces contraintes [51,199,211,212] sont donc très discutables.

En ce qui concerne la mesure des contraintes résiduelles qui se développent en condition de service au sein d'une couche de zircone yttriée déposée par *EB-PVD*, très peu d'études y ont été consacrées. Ces contraintes ont néanmoins pu être mesurées par piézospectroscopie en incluant des particules d'alumine α au sein de la couche de céramique [51,219]. Les résultats obtenus ont révélé un gradient de l'interface couche de liaison/couche de céramique à la surface libre (d'une ampleur d'environ 200 MPa). D'après ces travaux, en accord avec ceux d'une autre équipe [216], une bonne évaluation de la contrainte résiduelle moyenne au sein de la couche de céramique, de l'ordre de plusieurs centaines de MPa, est donnée par (4.13) :

$$\sigma_{YPSZ} = \frac{1}{e_{YPSZ}} \int_0^{e_{YPSZ}} \sigma_{YPSZ} de \approx 0{,}5 \frac{E^{=}_{YPSZ}(\alpha_{YPSZ} - \alpha_{\sup eralliage})\Delta T}{1 - \upsilon_{YPSZ}} \qquad (4.13)$$

avec α_{YPSZ} = 11.10^{-6}.K^{-1} [197,199,200] et $\alpha_{\sup eralliage}$ = 16.10^{-6}.K^{-1} [197,220].

II. Application aux systèmes barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

L'approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique a été développée dans le cadre de cette étude, en mettant à profit les mesures d'énergie d'adhérence réalisées sur les deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Les mesures de contraintes résiduelles au sein de leur couche d'alumine effectuées par piézospectroscopie ont également été utilisées, ceci afin de calculer l'énergie disponible dans ces systèmes pour leur écaillage. Le modèle proposé tend ainsi à être cohérent dans son ensemble. Il s'agit, *in fine*, d'apprécier la pertinence du critère d'écaillage défini précédemment dans le cas particulier de ces deux systèmes barrière thermique.

II.1. Energie de rupture interfaciale en mode II G_{IIc}

Les essais d'adhérence ont fourni les énergies de rupture interfaciale des deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, ainsi que leur évolution en oxydation cyclique à 1100°C, pour une sollicitation correspondant à une mixité modale de 40°.
Leur énergie de rupture interfaciale en mode II pur peut être estimée à partir de cette valeur G_c (Ψ^* = 40°) en utilisant les lois phénoménologiques liant l'énergie de rupture d'une interface à la mixité modale de la sollicitation à laquelle elle est soumise (Figure 4.1) (cf. Chapitre 2 § I.2) (2.4, 2.5) :

$$G_c = G_{Ic}(1 + (1-\lambda)\tan^2 \Psi^*) \qquad (2.4)$$

$$G_c = G_{Ic}(1 + \tan^2\left(\Psi^*(1-\lambda)\right) \qquad (2.5)$$

λ étant un paramètre sans dimension*, compris entre 0 et 1, estimé en l'occurrence entre 0,30 et 0,33 pour les systèmes barrière thermique [221,222].

* Rappel : Plus ce paramètre λ est petit, plus la mixité modale a de l'influence sur la valeur de l'énergie d'adhérence. Une valeur faible de λ peut notamment être reliée à une interface rugueuse (cf. Chapitre 2 § I.2).

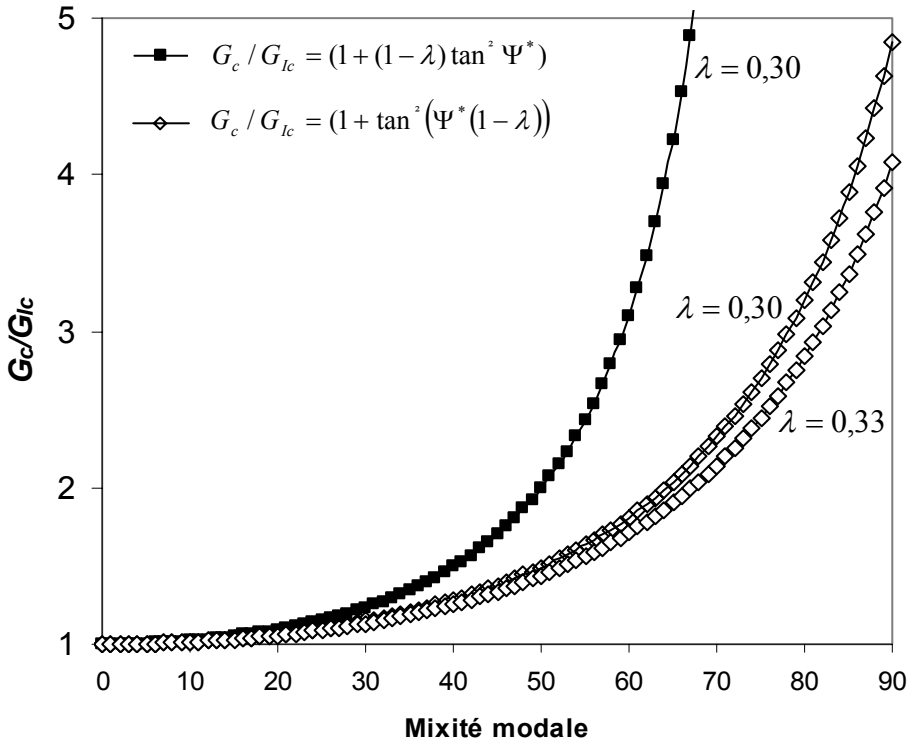


Figure 4.1 - Evolution de l'énergie de rupture interfaciale en fonction de la mixité modale de la sollicitation appliquée

Ces lois phénoménologiques montrent que l'énergie de rupture d'une interface est d'autant plus faible que la sollicitation à laquelle elle est soumise tend vers le mode I, correspondant à une ouverture normale de la fissure interfaciale. Cette énergie de rupture interfaciale augmente lorsque la sollicitation se rapproche du mode II, du fait de l'accroissement de la quantité d'énergie dissipée lors de la propagation de la fissure interfaciale, notamment par friction.

D'après la loi (2.4), l'énergie de rupture interfaciale en mode II tend vers l'infini, ce qui suppose que l'interface considérée présente une résistance infinie au cisaillement. Cette expression ne semblant pas réaliste, c'est la loi (2.5) qui est généralement employée. De celle-ci sont déduites les relations suivantes, dans le cas des systèmes barrière thermique, entre l'énergie d'adhérence déterminée en mode mixte, $G_c(\Psi^* = 40°)$, et celle en mode II pur G_{IIc}, pour deux valeurs de λ (4.14, 4.15) :

$$G_{IIc} = 3{,}78.G_c(\Psi^* = 40°) \qquad \text{si } \lambda = 0{,}30 \qquad (4.14)$$

$$G_{IIc} = 3{,}25.G_c(\Psi^* = 40°) \qquad \text{si } \lambda = 0{,}33 \qquad (4.15)$$

L'indétermination du paramètre λ entraîne naturellement une incertitude sur la valeur des énergies de rupture interfaciale des systèmes barrière thermique, qui atteint environ 20 % en mode II. Cette incertitude pourrait être levée en réalisant des essais d'adhérence forçant l'écaillage de ces systèmes sous une sollicitation caractérisée par une mixité modale différente. Disposer de mesures de leur énergie de rupture interfaciale sous plusieurs types de sollicitations permettrait en effet un ajustement plus fiable du paramètre λ.

II.2. Energie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$

L'évolution en oxydation cyclique à 1100°C de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ a été calculée pour les deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ.

II.2.1. Grandeurs nécessaires au calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$

Le calcul de $W_{dispo.}$ au sein des deux systèmes barrière thermique étudiés requiert la connaissance de l'évolution de l'épaisseur des couches d'alumine (l'épaisseur de la couche de céramique est elle constante, égale à 135 µm), de l'évolution des contraintes résiduelles dans la couche d'alumine et dans la couche de céramique, de la valeur de leurs modules de Young (qui, dans le cas de la couche de zircone, évolue en fonction du frittage).
Les épaisseurs des couches d'alumine ont été déterminées par traitement d'image (cf. Chapitre 1 § IV.3.3.2). Les contraintes résiduelles dans la couche d'alumine ont été mesurées par piézospectroscopie (cf. Chapitre 1 § IV.3.2.1). Les contraintes résiduelles dans la couche de céramique ont été, quant à elles, évaluées à partir de l'expression (4.13).
La valeur du module de Young a été, pour la couche d'alumine, supposée constante, comprise entre 350 et 400 GPa, et, pour la couche de céramique, considérée comme variable de 20 à 50 GPa ou de 20 à 80 GPa, atteignant de manière parabolique la limite supérieure après 100 cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C [51]. De l'indétermination de ces valeurs découle une incertitude sur le calcul de l'énergie disponible $W_{dispo.}$ au sein des systèmes étudiés.

Par ailleurs, si l'expression (4.6) peut être utilisée pour le calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, $W_{dispo.}^{AM1/NiAl(Zr)/YPSZ}$, dans lequel l'écaillage a lieu exclusivement à l'interface couche de liaison/couche d'alumine, il n'en va pas de même pour le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (cf. Chapitre 3 § II.2.1.2). L'écaillage de ce système résulte en effet d'une rupture mixte, touchant en partie l'interface couche de liaison/couche d'alumine et en partie l'interface couche d'alumine/couche de céramique. La fraction surfacique correspondant à la décohésion de l'interface couche d'alumine/couche de céramique, notée Λ*, peut alors être introduite dans l'expression (4.6) pour évaluer l'énergie effectivement disponible dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ, $W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$.

Après écaillage, en supposant que l'énergie stockée dans la couche d'alumine qui est restée accrochée à la couche de liaison n'a pas pu être libérée, le bilan énergétique s'exprime ainsi (4.16) :

$$W_{TOTALE} = G_{IIc} + \Lambda W_{élast.}^{Al_2O_3} + (1-\Lambda)W_{\kappa} \qquad (4.16)$$

Par conservation de l'énergie, l'expression suivante est obtenue (4.17) :

$$W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} = G_{IIc} + \Lambda W_{élast.}^{Al_2O_3} + (1-\Lambda)W_{\kappa} \qquad (4.17)$$

* Paramètre défini par Kim *et al.* (*fracture path parameter*) [188].

Soit (4.18) :

$$G_{IIc} = (1-\Lambda)W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} - (1-\Lambda)W_{\kappa} \qquad (4.18)$$

L'énergie effectivement disponible pour l'écaillage du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ, $W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$, est donc égale à (4.19) :

$$W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ} = (1-\Lambda)W_{élast.}^{Al_2O_3} + W_{élast.}^{YPSZ} - (1-\Lambda)W_{\kappa} \qquad (4.19)$$

L'évolution de la fraction surfacique Λ d'alumine qui est restée accrochée à la couche de liaison lors de l'écaillage du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ a été déterminée par traitement d'image, à partir des observations des faciès de rupture réalisées (surface analysée : 0,2 mm² environ) (cf. Chapitre 3 § II.2.1.1) (Figure 4.2).

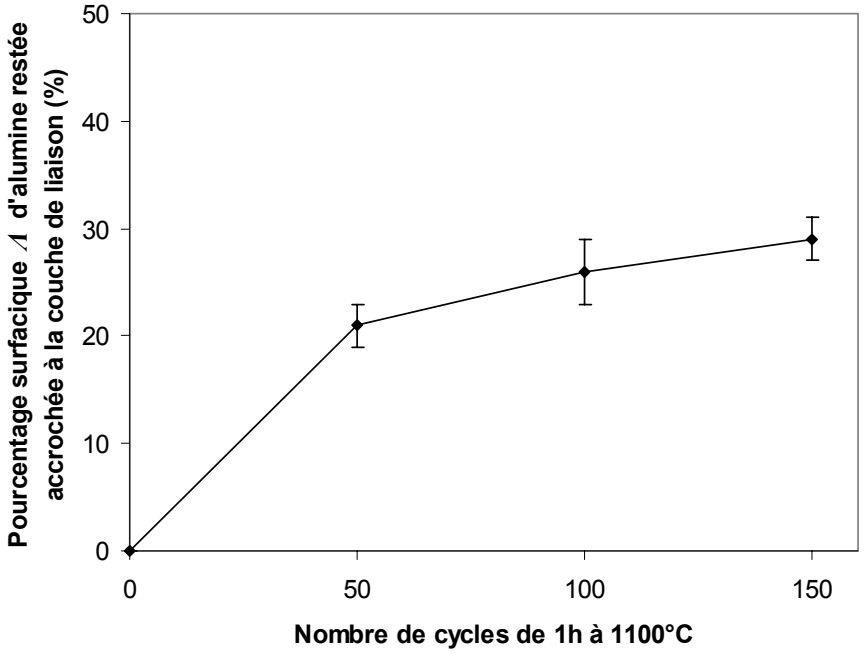


Figure 4.2 - Evolution en oxydation cyclique à 1100°C du pourcentage surfacique d'alumine restée accrochée à la couche de liaison après écaillage forcé du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ

II.2.2. Calcul de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$

Dans le calcul de l'évolution en oxydation cyclique à 1100°C de l'énergie disponible pour l'écaillage $W_{dispo.}$ dans les deux systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ, il apparaît que l'indétermination de certains paramètres n'a qu'une influence mineure sur les résultats obtenus. En particulier, l'incertitude portant sur le module de Young de la couche d'alumine entraîne un écart inférieur à 0,7 % sur $W_{dispo.}$. Cette valeur a été jugée négligeable et le module de Young de la couche d'alumine a été fixé à 400 GPa pour la suite des calculs. En revanche, de l'indétermination du module de Young de la couche de céramique découle une incertitude significative sur la valeur de $W_{dispo.}$.

II.2.2.1. Energie disponible pour l'écaillage du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ

L'évolution de $W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$ (4.19) en oxydation cyclique à 1100°C est présentée dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 - Evolution de $W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$ (J/m²) en oxydation cyclique à 1100°C dans deux hypothèses de variation du module de Young de la couche de céramique

(a) $E_{YPSZ}^{=}$ variant de 20 à 50 GPa

Nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C	$W_{élast.}^{Al_2O_3}$	$W_{élast.}^{YPSZ}$	W_{κ}	$W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$
0	1	15	0	**16**
50	24	28	5	**42**
100	32	37	7	**55**
150	36	37	6	**57**

(b) $E_{YPSZ}^{=}$ variant de 20 à 80 GPa

Nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C	$W_{élast.}^{Al_2O_3}$	$W_{élast.}^{YPSZ}$	W_{κ}	$W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$
0	1	15	0	**16**
50	24	44	6	**58**
100	32	59	8	**76**
150	36	59	8	**78**

Comme annoncé plus haut, une incertitude significative sur $W_{dispo.}^{AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ}$ découlant de l'indétermination du module de Young de la couche de céramique est constatée.

II.2.2.2. Energie disponible pour l'écaillage du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

L'évolution de $W_{dispo.}^{AM1/NiAl(Zr)/YPSZ}$ (4.6) en oxydation cyclique à 1100°C est présentée dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 - Evolution de $W_{dispo.}^{AM1/NiAl(Zr)/YPSZ}$ (J/m²) en oxydation cyclique à 1100°C dans deux hypothèses de variation du module de Young de la couche de céramique

(a) $E_{YPSZ}^{=}$ variant de 20 à 50 GPa

Nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C	$W_{élast.}^{Al_2O_3}$	$W_{élast.}^{YPSZ}$	W_{κ}	$W_{dispo.}^{AM1/NiAl(Zr)/YPSZ}$
0	0	15	0	**15**
50	35	28	13	**50**
100	45	37	17	**65**
200	51	37	16	**72**

(b) $E_{YPSZ}^{=}$ variant de 20 à 80 GPa

Nombre de cycles d'oxydation de 1 h à 1100°C	$W_{élast.}^{Al_2O_3}$	$W_{élast.}^{YPSZ}$	W_{κ}	$W_{dispo.}^{AM1/NiAl(Zr)/YPSZ}$
0	0	15	0	**15**
50	35	44	15	**64**
100	45	59	19	**85**
200	51	59	19	**91**

L'énergie disponible pour l'écaillage du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ apparaît donc globalement supérieure à celle disponible dans le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ. Malgré une croissance plus lente de la couche d'alumine en surface de l'aluminiure dopé au Zr qu'en surface de l'aluminiure allié au Pt, les contraintes de compression relativement plus élevées au sein de la couche d'alumine du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ conduisent au stockage d'une énergie élastique $W_{élast.}^{Al_2O_3}$ nettement plus importante.

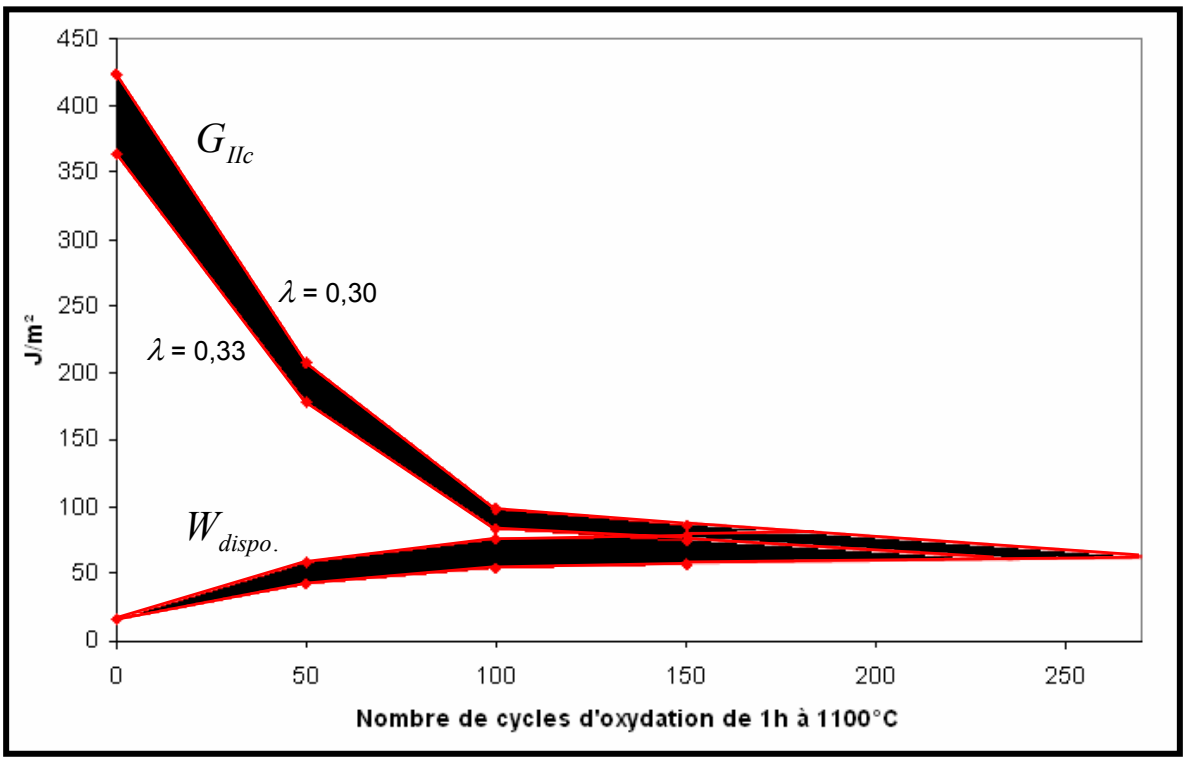
Par ailleurs, au regard de ces résultats, les simplifications de l'équation (4.6) réalisées par certaines équipes [44,199] peuvent être contestées. En effet, la contribution des termes $W_{élast.}^{YPSZ}$ et W_{κ} est très significative et ne peut pas être négligée.

II.3. Validité du critère d'écaillage

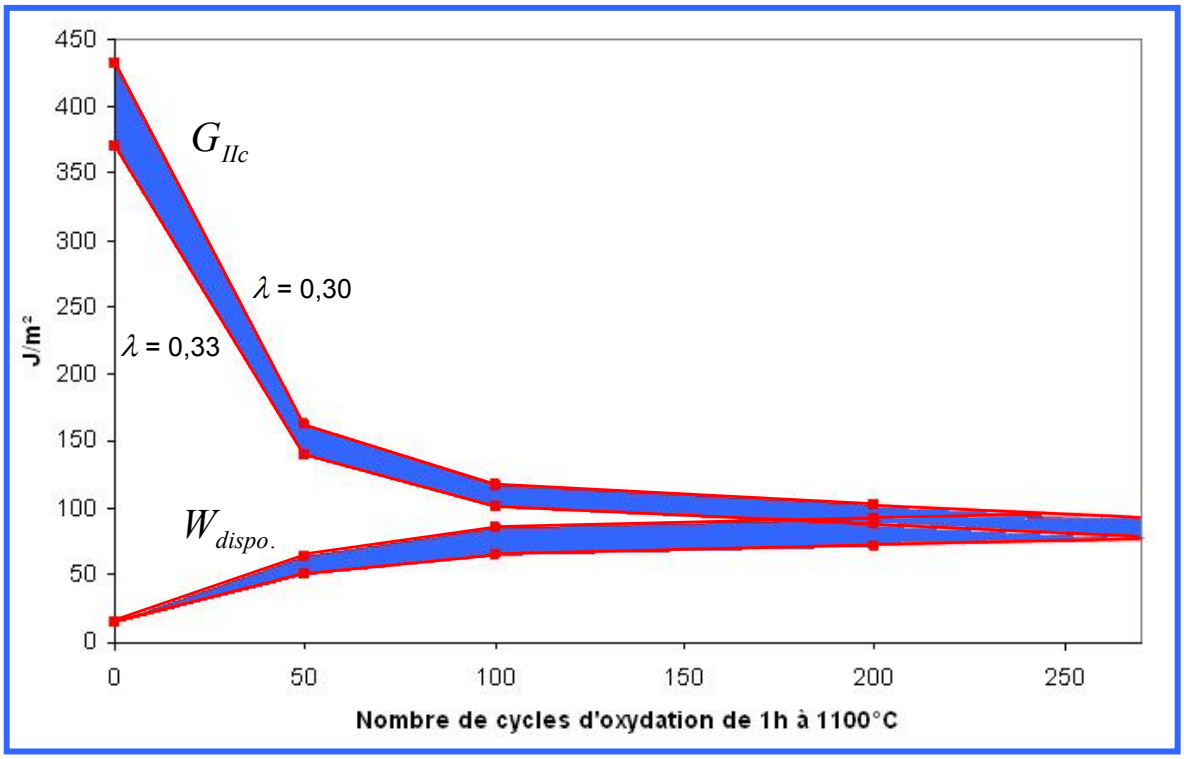
Le critère d'écaillage défini précédemment met en relation l'énergie de rupture interfaciale en mode II des systèmes barrière thermique avec l'énergie disponible par unité de surface en leur sein qui va être libérée lors de l'écaillage spontané. Lorsque cette énergie atteint la valeur de l'énergie de rupture interfaciale du système, l'écaillage survient. Ce critère donne ainsi une estimation de leur durée de vie.
Il a été souligné précédemment que la supposition qui est faite ici, à savoir considérer que l'écaillage survient dès que l'énergie disponible est suffisante, implique que la durée de vie estimée d'après ce critère est une durée de vie minimale. Dans les faits, elle peut être plus grande, une partie seulement de l'énergie disponible étant effectivement utilisée.

Afin d'apprécier la validité de ce critère d'écaillage dans le cas des systèmes barrière thermique étudiés, leur énergie d'adhérence ainsi que l'énergie disponible sous forme élastique au sein de leur couche d'alumine et leur couche de céramique ont été extrapolées jusqu'à 250 cycles d'oxydation environ. La durée de vie de ces systèmes se situe en effet à 250 cycles, avec quelques écaillages, très minoritaires, survenus dès 200 cycles ou après 300 cycles d'oxydation (cf. Chapitre 1 § III.1). Les énergies de rupture interfaciale sont celles issues des mesures réalisées dans le cadre de cette étude (cf. Chapitre 3 § II.1) corrigées par les formules (4.14) et (4.15) pour tenir compte de la mixité modale.

La figure 4.3 présente l'évolution en oxydation cyclique à 1100°C de G_{IIc} et de $W_{dispo.}$ des systèmes AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ et AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Les courbes sont représentées sous la forme de faisceaux, qui correspondent aux incertitudes calculées précédemment, portant sur les énergies de rupture interfaciale des systèmes étudiés ainsi que sur les énergies disponibles.



(a)



(b)

Figure 4.3 - Evolution en oxydation cyclique à 1100°C de G_{IIc} et de $W_{dispo.}$
(a) AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ (b) AM1/NiAl(Zr)/YPSZ

Le critère d'écaillage permet d'évaluer la durée de vie minimale du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ entre 140 et 270 cycles de 1 h à 1100°C et celle de AM1/NiAl(Zr)/YPSZ entre 180 et 350 cycles. La durée de vie effective des deux systèmes étant incluse dans ces intervalles, la validité du critère d'écaillage peut être considérée comme attestée.

Néanmoins, l'amplitude des intervalles définis et l'allure convergente quasiment asymptotique des courbes de G_{IIc} et de $W_{dispo.}$ ne permettent pas une estimation précise de la durée de vie des systèmes barrière thermique. Le critère d'écaillage n'apparaît donc pas particulièrement pertinent pour prévoir effectivement la ruine de ces systèmes. Est donc soulignée ici la nécessité de réduire l'incertitude sur les énergies de rupture interfaciale et sur les énergies disponibles, ceci afin d'améliorer la précision du critère. Cela passe à la fois par une meilleure estimation du paramètre de mixité modale λ de chacun des systèmes barrière thermique étudiés et par une meilleure connaissance de l'évolution du module de Young de la couche de zircone yttriée, qui augmente en condition de service du fait du frittage.

Par ailleurs, une amélioration de la précision du critère d'écaillage peut être envisagée ici grâce à la prise en compte de la différence significative de rugosité interfaciale observée entre les deux systèmes (cf. Chapitre 1 § IV.3.1). En effet, le paramètre λ, qui caractérise l'énergie dissipée au cours d'une fissuration interfaciale, est influencé, entre autres, par la rugosité de l'interface. Il peut ainsi être raisonnablement supposé que la valeur de ce paramètre est plus faible dans le cas du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ que dans le cas du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ. Par conséquent, l'énergie de rupture interfaciale du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ se rapprocherait de la courbe caractérisée par λ = 0,30 tandis que celle du système AM1/NiAl(Zr)/YPSZ tendrait, elle, vers la courbe caractérisée par λ = 0,33.
Sous ces considérations, la durée de vie minimale est estimée entre 180 et 270 cycles de 1 h à 1100°C, et ce pour les deux systèmes étudiés. Le critère se révèle alors plus réaliste dans ses prévisions. Elles rendent compte, en effet, d'une durée de vie analogue pour les deux systèmes, en encadrant correctement les résultats obtenus expérimentalement (250 ± 50 cycles).

II.4. Synthèse sur l'approche énergétique de l'écaillage

L'approche énergétique exposée dans ce chapitre donne une vision générale de la problématique de l'adhérence des systèmes barrière thermique, en englobant ses différents aspects. Elle permet de définir un critère d'écaillage, offrant ainsi un modèle de prévision de la durée de vie minimale de ces systèmes. La validité de ce critère d'écaillage a été prouvée dans le cadre de cette étude, tout comme dans les travaux récemment effectués par différentes équipes. Une estimation fiable de la durée de vie des systèmes barrière thermique à partir de ce critère exige néanmoins une connaissance précise de plusieurs paramètres caractéristiques de ces systèmes, qui peuvent se révéler difficile d'accès (module de Young de la couche de zircone qui varie dans le temps, topographie de l'interface dont il faut quantifier l'évolution, etc.).

D'après cette approche, la résistance à l'écaillage des systèmes barrière thermique peut être améliorée en retardant la dégradation de leur énergie de rupture interfaciale en condition de service et en limitant l'augmentation de l'énergie stockée au sein de leur couche d'alumine et de leur couche de céramique. Ces simples considérations ouvrent plusieurs pistes d'étude. Il faut ainsi d'une part,

chercher à retarder les dégradations microstructurales des systèmes barrière thermique en améliorant leur comportement en oxydation, ce qui constitue un axe de recherche important, et en retenant l'aluminium qui diffuse de manière importante vers le substrat en superalliage, ce qui est l'enjeu du développement des barrières de diffusion [223,224]. D'autre part, l'énergie stockée au sein des systèmes barrière thermique pourrait être réduite, grâce à une croissance lente de la couche d'alumine, comme c'est le cas dans les systèmes incluant une couche de liaison dopée en éléments réactifs, ou en maintenant des contraintes résiduelles en son sein relativement faibles, ce qui reste difficile à contrôler, mais également en limitant le frittage de la couche de céramique à haute température, ce dernier point nécessitant la recherche d'une nouvelle céramique [225].
Si l'allure de l'évolution de l'énergie disponible $W_{dispo.}$ calculée et celle de l'évolution de l'énergie de rupture interfaciale G_{IIc} obtenue expérimentalement se confirment pour des systèmes améliorés d'après les pistes suggérées, la tendance horizontale des deux courbes pour les grands nombres de cycles laisse envisager la possibilité de gains très substantiels en terme de durée de vie pour seulement de faibles ralentissements des cinétiques d'évolution de ces énergies. Naturellement, comme toute extrapolation de comportement, ceci suppose qu'aucun mécanisme nouveau d'écaillage ou d'évolution microstructurale n'apparaît dans la durée envisagée.

Le modèle de prévision de la durée de vie des systèmes barrière thermique, proposé à partir de l'approche énergétique, couvre finalement un large cadre. Il est notamment plus général que les modèles de durée de vie, abondamment évoqués, fondés uniquement sur l'existence d'une épaisseur critique de la couche d'alumine [47,48,49]. Ce dernier critère, simpliste, est en l'occurrence inclus dans le critère basé sur l'approche énergétique de l'écaillage.

Conclusion

L'approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique développée dans le cadre de cette étude présente une cohérence certaine, se basant à la fois sur des résultats d'essais d'adhérence et des mesures de contraintes résiduelles réalisées conjointement sur les deux systèmes d'intérêt. La validité du critère d'écaillage qui découle de cette approche a pu être vérifiée sur les deux systèmes étudiés. Néanmoins, ce critère ne peut fournir une estimation assez précise de la durée de vie des systèmes barrière thermique sans une connaissance fiable de plusieurs paramètres, qui restent pour certains difficiles à déterminer. Des prévisions plus réalistes pourraient être obtenues en réalisant notamment d'autres essais d'adhérence, afin d'évaluer de manière plus fiable l'énergie de rupture interfaciale en cisaillement pur des systèmes barrière thermique étudiés. De même, une connaissance plus fiable de l'évolution du module de Young de la couche de céramique, qui n'a été que peu étudiée, améliorerait la pertinence du critère d'écaillage.

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette étude montre que l'approche énergétique se révèle très adaptée à l'étude de l'adhérence des systèmes barrière thermique. Elle offre en effet une vision très large de la problématique de leur écaillage et peut par conséquent être utilisée afin d'évaluer des systèmes incluant de nouveaux constituants (couche de liaison et/ou couche céramique modifiées) ou afin d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur la durée de vie des systèmes existants, qui peuvent encore être améliorés en suivant les pistes suggérées par les résultats présentés ici.

Conclusion générale et perspectives

L'augmentation de la durée de vie des systèmes barrière thermique constitue à l'heure actuelle un enjeu capital pour les motoristes aéronautiques. Leur dégradation en service par écaillage ne permet pas, en effet, d'exploiter pleinement leurs potentialités. Pour fiabiliser ces systèmes protecteurs fonctionnant dans un environnement sévère, particulièrement dans les turboréacteurs militaires, une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement qui conduisent à leur ruine est indispensable.

Le premier volet de l'étude présentée dans ce mémoire a été consacré à la caractérisation des dégradations microstructurales affectant l'adhérence des systèmes barrière thermique soumis à une oxydation cyclique à haute température. Deux systèmes différents ont été examinés. L'un, introduit en production depuis plusieurs années, inclut une couche de liaison en aluminiure de nickel allié au platine, β-(Ni,Pt)Al, tandis que l'autre, en cours d'évaluation, inclut une couche de liaison dopée en zirconium, β-NiAl(Zr). Ces travaux doivent, entre autres, contribuer à promouvoir l'application de cette nouvelle couche de liaison, qui présente un intérêt industriel indéniable.

L'observation du comportement en oxydation cyclique à 1100°C des revêtements β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr) sur le superalliage AM1 a permis de décrire en détail leur mécanisme d'oxydation. Ceux-ci se sont révélés différents et, en particulier, l'effet attendu du dopage en Zr a été constaté. Un ralentissement de la cinétique de croissance de l'alumine corrélé à une réduction significative de la diffusion cationique en son sein, a été observé dans le cas de β-NiAl(Zr). Cela revêt une importance particulière, puisque cet élément réactif est introduit pour la première fois comme dopant, selon un procédé industrialisable, dans la couche de liaison d'un système barrière thermique.
Il a été ensuite mis en évidence que la différence de mécanismes d'oxydation des deux couches de liaison suppose des évolutions microstructurales du métal sous-jacent qui sont propres à chacune d'elles et qui affectent donc de manière distincte l'adhérence des systèmes barrière thermique. Des différences notables ont ainsi été établies dans les modes de dégradation de l'adhérence des deux systèmes étudiés. Une de ces différences réside notamment dans le fait que le système incluant β-NiAl(Zr) est épargné par la formation de cavités interfaciales, sans doute responsables en grande partie de la perte d'adhérence dans le système incluant β-(Ni,Pt)Al. De plus, il a été montré que la rugosité interfaciale du système incluant l'aluminiure allié au Pt évolue plus rapidement que celle du système incluant l'aluminiure dopé au Zr, ce dernier conservant une interface relativement plane. Deux types d'endommagement distincts sont associés à cette variation topographique de l'interface. La forte amplitude des déformations superficielles de la couche de liaison β-(Ni,Pt)Al conduit à des décohésions de la couche de céramique au niveau des régions concaves, tandis que, dans le système incluant l'aluminiure dopé au Zr, sous l'effet de l'augmentation de la rugosité interfaciale, certes modérée dans ce cas, mais combinée à des contraintes de compression très élevées au sein de la couche d'alumine, ce sont des décollements de cette couche au niveau des régions convexes qui apparaissent.

Les différents modes de dégradation observés, communs ou particuliers à chaque système, ont *a priori* des répercussions différentes en terme d'adhérence. Il est néanmoins difficile d'identifier d'emblée les plus pénalisants. C'est pourquoi, pour tenter de discerner quelles sont les dégradations

qui revêtent un caractère effectivement critique, et ainsi mieux comprendre les mécanismes qui mènent à l'écaillage de ces systèmes, il est apparu nécessaire de déterminer quantitativement l'adhérence de la barrière, et son évolution en oxydation cyclique.
Une approche originale a ainsi été proposée dans le cadre de cette étude, permettant une caractérisation énergétique de l'adhérence des systèmes barrière thermique. Cette quantification a été possible grâce à la conception et la mise en œuvre d'un essai spécifique. Le développement de cet essai constituait en lui-même un véritable enjeu, à cause de la nature même des matériaux multicouches à caractériser. En effet, afin d'accéder à une information sur l'adhérence des systèmes barrière thermique étudiés, il fallait disposer d'un essai permettant de forcer l'écaillage de la couche de céramique, sans la casser, ce qui est très délicat à contrôler, cette fine couche étant colonnaire et intrinsèquement fragile. Une campagne d'essais préliminaires a été indispensable à l'adaptation de l'essai d'adhérence retenu aux systèmes barrière thermique pour aube de turbine, grâce notamment à l'introduction d'un défaut d'adhérence qui constitue une amorce à la fissuration, prérequise pour mener à bien l'essai. Cette méthode de caractérisation, exploitée à l'aide d'un calcul numérique, a donné accès à l'évolution en oxydation cyclique de l'adhérence des systèmes barrière thermique étudiés. Pour cela, des mesures ont été effectuées sur des éprouvettes brutes d'élaboration et sur des éprouvettes ayant subi une oxydation cyclique plus ou moins longue, interrompue avant que ne survienne leur écaillage spontané.
Les essais réalisés sur les deux systèmes barrière thermique d'intérêt ont révélé que l'évolution de leur adhérence en oxydation est très similaire, bien que les endommagements microstructuraux à l'origine de la dégradation de leur interface soient distincts. Les résultats montrent clairement que la perte d'adhérence a essentiellement lieu au début de la vie des deux systèmes barrière thermique étudiés, au cours des 50 premiers cycles d'oxydation. L'observation des faciès de rupture des éprouvettes indique que les dégradations précédemment citées surviennent dès le début de la vie des deux systèmes. Le parallèle existant entre la diminution d'énergie d'adhérence enregistrée et l'apparition de ces dégradations révèle qu'elles ont une incidence certaine, même si elles n'entraînent pas immédiatement la rupture de l'interface céramique/métal.
Par ailleurs, la similitude de l'évolution de l'adhérence des deux systèmes barrière thermique étudiés, à l'instar de leur durée de vie analogue, conforte l'idée que la couche de liaison dopée au Zr représente une alternative intéressante à la couche de liaison alliée au Pt.

Enfin, en exploitant l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, à savoir les valeurs des énergies de rupture interfaciale, les valeurs de contraintes au sein de la couche d'alumine, l'épaisseur de celle-ci etc., une approche énergétique de l'écaillage des systèmes barrière thermique a été développée et menée à bien. Cette approche, qui conduit à définir un critère d'écaillage de ces systèmes, fournit une estimation de leur durée de vie, ce qui constitue un résultat marquant. Il faut souligner le fait que la démarche suivie présente une cohérence certaine, étant basée sur un ensemble de résultats d'essais relatifs exclusivement aux deux systèmes d'intérêt.
La validité du critère d'écaillage qui découle de cette approche a pu être vérifiée. Il a néanmoins été relevé qu'il ne peut fournir une estimation précise de la durée de vie des systèmes barrière thermique sans une détermination fiable de plusieurs paramètres, qui reste, pour certains, à effectuer. En particulier, la pertinence du critère serait améliorée par une meilleure connaissance du module de Young de la couche de céramique. Par ailleurs, des prévisions plus réalistes pourraient être obtenues en réalisant d'autres essais d'adhérence, capables de fournir des valeurs plus fiables de l'énergie de rupture interfaciale en cisaillement pur.

La synthèse des travaux réalisés dans le cadre de cette étude montre que l'approche énergétique est très adaptée à l'étude de l'adhérence des systèmes barrière thermique. Elle offre en effet une vision assez complète de la problématique de leur écaillage. Il peut être suggéré, par conséquent, qu'elle soit utilisée afin d'évaluer de nouveaux systèmes, incluant des constituants modifiés, la couche de liaison ou la couche de céramique notamment, ou afin d'optimiser les conditions d'élaboration des systèmes existants, en déterminant précisément l'effet des différents paramètres sur leur durée de vie.

Le principal apport de cette étude est la méthode de caractérisation originale de l'adhérence des systèmes barrière thermique qui a été développée. Sa mise en œuvre a permis de quantifier des grandeurs qu'il est indispensable de connaître pour bâtir une approche énergétique de leur écaillage. Les travaux expérimentaux et la modélisation de l'écaillage effectués sur les deux systèmes barrière thermique particuliers dont la comparaison était proposée, dévoilent des perspectives prometteuses pour la couche de liaison dopée au Zr qui fait toujours l'objet d'études et de développements.

Annexe 1

Cartographie *EBSD* des monocristaux d'AM1

Les pions d'oxydation et les éprouvettes destinées aux essais d'adhérence ont été prélevés dans deux barreaux monocristallins d'AM1.

1. Caractérisation *EBSD* du barreau N°1 (Figures I.a, I.b, I.c et I.d)

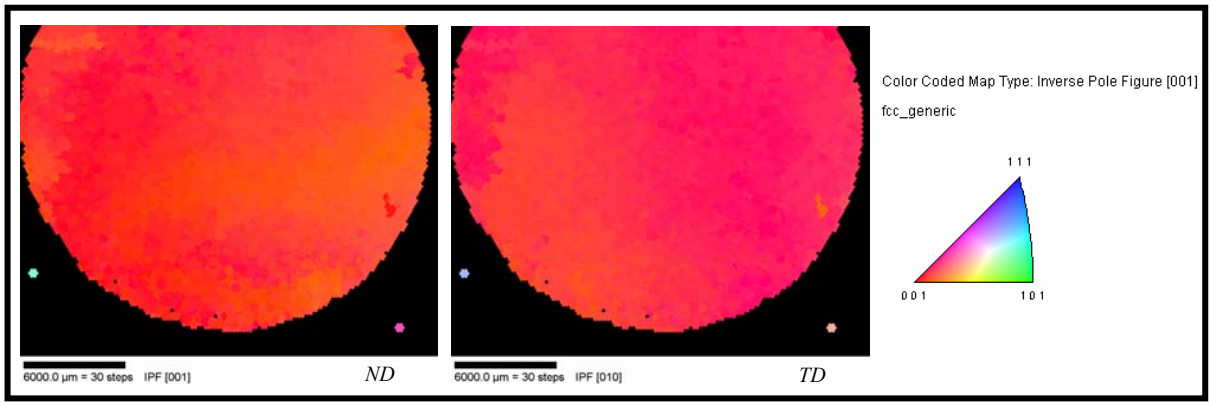


Figure I.a - Figure de pôle inverse ND et TD et code couleur associé

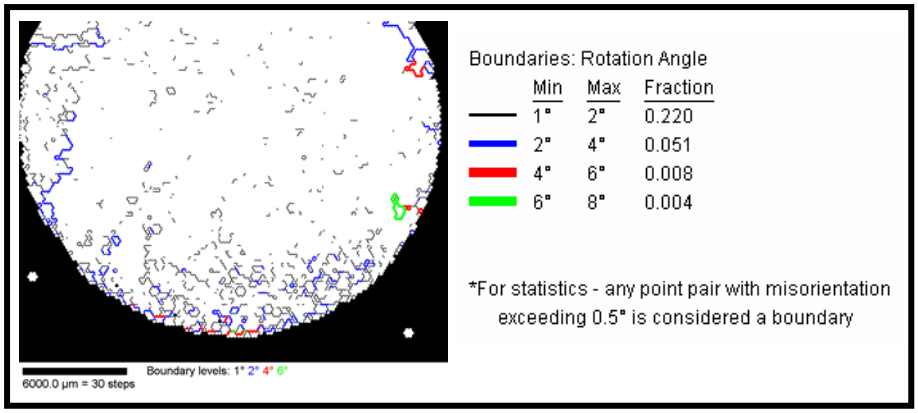


Figure I.b - Visualisation des désorientations et code de couleurs associé

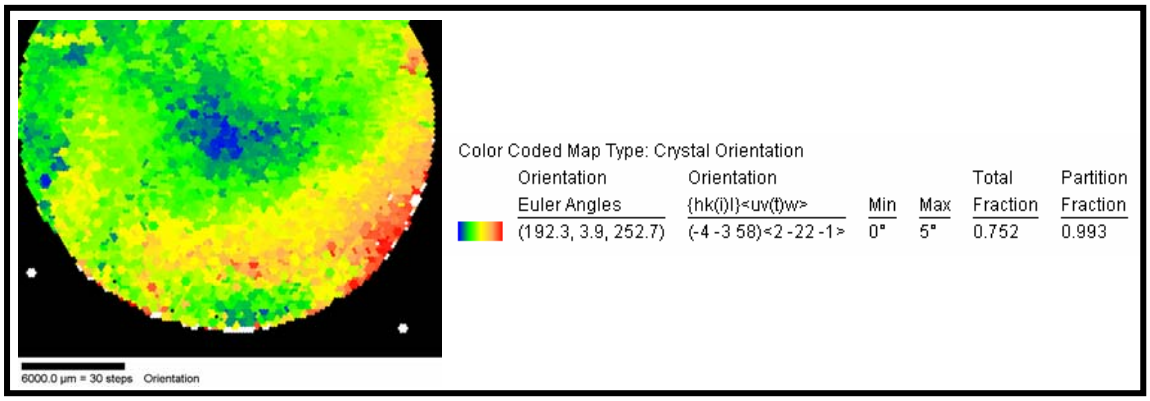


Figure I.c - Visualisation des domaines d'orientation compris entre 0° et 5° de désorientation par rapport à l'orientation du centre du barreau

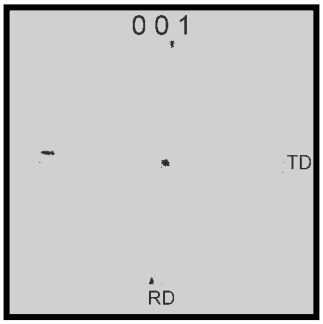


Figure I.d - Figure de pôles (001)

2. Caractérisation *EBSD* du barreau N°2 (Figures II.a, II.b, II.c et II.d)

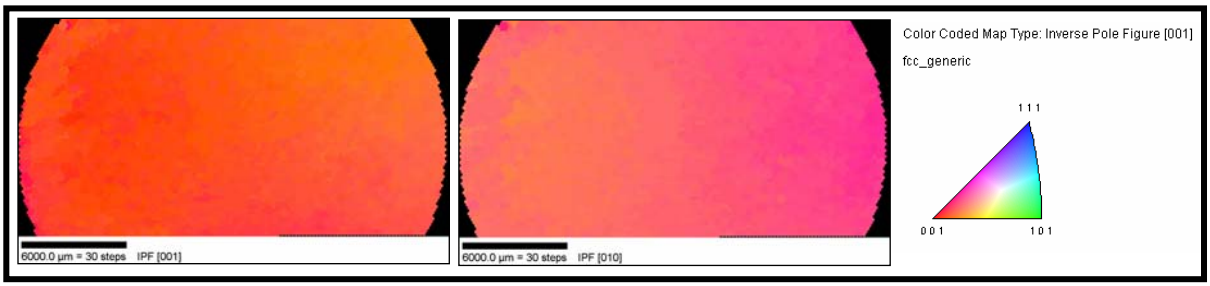


Figure II.a - Figure de pôle inverse ND et TD et code couleur associé

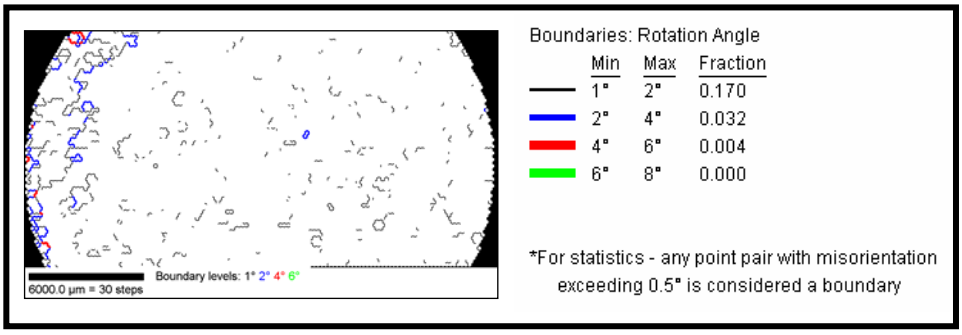


Figure II.b - Visualisation des désorientations et code de couleurs associé

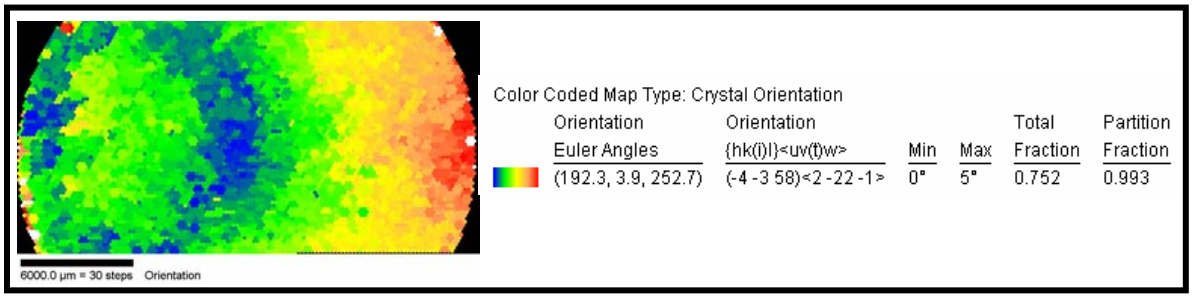


Figure II.c - Visualisation des domaines d'orientation compris entre 0° et 5° de désorientation par rapport à l'orientation du centre du barreau

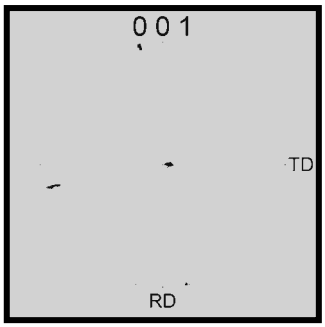


Figure II.d - Figure de pôles (001)

Annexe 2

Elaboration des couches de liaison β-(Ni,Pt)Al et β-NiAl(Zr)

1. Elaboration de β-(Ni,Pt)Al

Les couches de liaison β-(Ni,Pt)Al déposées en surface des superalliages à base de nickel sont réalisées par voie électrolytique puis thermochimique, selon le procédé de cémentation utilisé pour revêtir un substrat riche en nickel d'une couche d'aluminiure de nickel.
La réalisation de ces couches de liaison passe tout d'abord par un dépôt électrolytique de platine. Dans un premier temps, la surface du superalliage est sablée en milieu humide (alumine 320-Mesh, pression de 2 bar). Un dépôt électrolytique de nickel de Wood est réalisé afin d'activer la surface à température ambiante, pendant 3 min, avec une densité de courant de 3 A/dm^2. Le dépôt électrolytique de platine en lui-même est réalisé dans un bain à 5 g de Pt/L, à 85°C, avec une densité de courant de 6 A/dm^2. La durée du dépôt est ajustée à partir d'un échantillon étalon pour obtenir une épaisseur de platine comprise entre 5 et 7 µm (l'épaisseur du dépôt supposé dense est calculée à partir des prises de masse et de la surface des échantillons). Un traitement de diffusion du platine de 1 h à 1100°C sous vide* s'ensuit.
L'apport d'aluminium est effectué en phase vapeur pendant 4 h à 1100°C dans l'enceinte semi-étanche d'un réacteur contenant tous les acteurs de la réaction, à savoir le cément et l'activateur. Le cément utilisé, connu sous l'appellation CA20, est constitué de cailloux d'environ $1cm^3$ riches en aluminium (contenant également du chrome), à hauteur de 20% en masse, livré prêt à l'emploi par le fabricant. L'activateur halogéné, NH_4F-HF, sert à transporter l'aluminium contenu dans le cément. Il se présente sous forme de poudre.
Les échantillons sont suspendus par l'intermédiaire d'un fil de nickel au porte-échantillons. Leur disposition dans l'enceinte est présentée figure III.

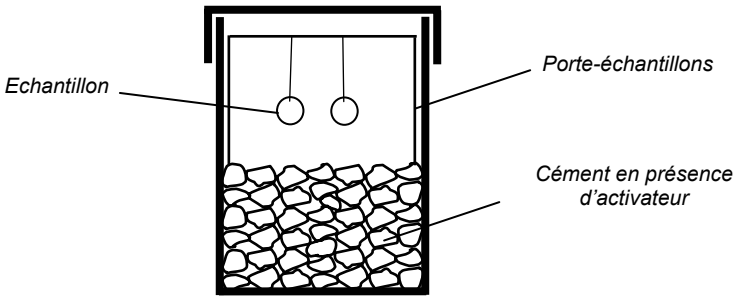


Figure III – Disposition des échantillons dans l'enceinte (cylindre : 13 cm de diamètre, 20 cm de hauteur) de cémentation utilisée pour l'aluminisation

Avant le traitement, l'enceinte est purgée à l'argon. Les couches de liaison sont élaborées en 4 h à 1100°C, sous couverture d'argon afin d'éviter toute oxydation des échantillons, avec une quantité d'activateur dépendant de la surface des échantillons à revêtir. En fin de traitement, le réacteur est retiré du four et refroidi à température ambiante sous une cloche d'argon. Un post traitement de diffusion de 1 h à 1100°C sous vide* suit l'élaboration des échantillons.

* Conditions détaillées : montée à 300°C/h jusqu'à 450°C, palier de 30 min à 450°C (dégazage), montée à 300°C/h jusqu'à 1100°C, palier de 1 h à 1100°C, refroidissement naturel du four ; pression résiduelle ~ $1,5.10^{-6}$ hPa.

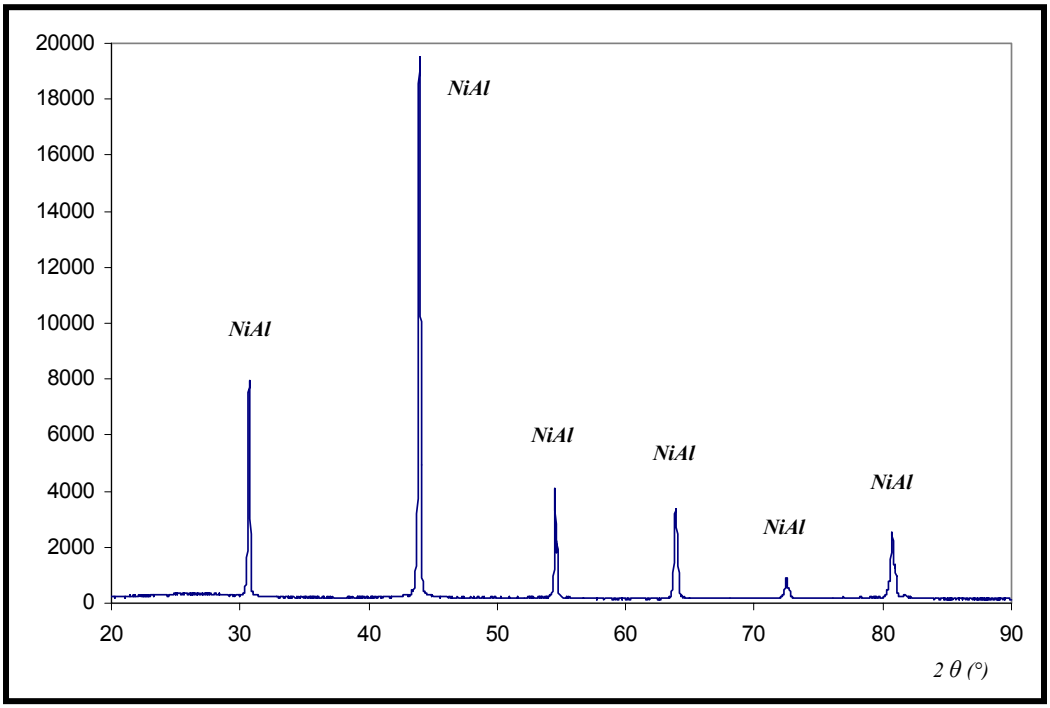
2. Elaboration de β-NiAl(Zr)

Les couches de liaison β-NiAl(Zr) déposées en surface des superalliages à base de nickel sont réalisées par voie thermochimique, selon le procédé de cémentation utilisé pour revêtir un substrat riche en nickel d'une couche d'aluminiure de nickel. La réalisation des couches de liaison β-NiAl(Zr) s'effectue ainsi par apport en phase vapeur d'aluminium et de zirconium, sous forme d'halogénures.
Le dépôt est effectué dans l'enceinte semi-étanche d'un réacteur contenant tous les acteurs de la réaction, à savoir le cément et l'activateur. Le cément utilisé, connu sous l'appellation CA30, est constitué de cailloux d'environ 1cm^3 riches en aluminium (contenant également du chrome), à hauteur de 30% en masse, livré prêt à l'emploi par le fabricant. L'activateur halogéné, $ZrOCl_2$-$8H_2O$, sert à transporter l'aluminium contenu dans le cément et le zirconium contenu dans l'activateur lui-même. Il se présente sous forme de poudre. Après avoir déposé un premier lit de cailloux au fond de l'enceinte, l'activateur est saupoudré successivement entre deux ou trois épaisseurs de cailloux, la totalité du cément devant finalement occuper la moitié de la hauteur du réacteur.
Avant d'être considérés comme opérationnels, les réacteurs et les céments n'ayant jamais été utilisés doivent subir différents traitements. Chaque réacteur neuf doit ainsi être traité pendant 16 heures à 1100°C sous hydrogène en étant rempli de cément usagé et en présence de 1,5 g de NH_4F-HF, activateur généralement utilisé pour l'aluminisation simple des substrats riches en nickel, qui se présente également sous forme de poudre. Chaque cément doit être activé, dans un réacteur traité comme indiqué précédemment, 5 h à 1100°C sous hydrogène en présence de 1,5 g de NH_4F-HF. Il doit ensuite subir deux traitements consécutifs d'imprégnation par le zirconium de 5 h à 1100°C en présence de 4 g d'activateur $ZrOCl_2$-$8H_2O$ sous hydrogène.
Les échantillons, préalablement polis jusqu'au papier SiC 600, sont suspendus par l'intermédiaire d'un fil de nickel au porte-échantillons. Leur disposition dans l'enceinte est présentée figure III. Avant le traitement, l'enceinte est purgée à l'argon. Les couches de liaison sont élaborées en 5 h à 1100°C, sous couverture d'hydrogène afin d'éviter toute oxydation des échantillons, avec une quantité d'activateur $ZrOCl_2$-$8H_2O$ dépendant de la surface des échantillons à revêtir. En fin de traitement, le réacteur est retiré du four et refroidi à température ambiante sous une cloche d'hydrogène puis d'argon. Un post traitement de diffusion de 1 h à 1100°C sous vide* suit l'élaboration des échantillons.

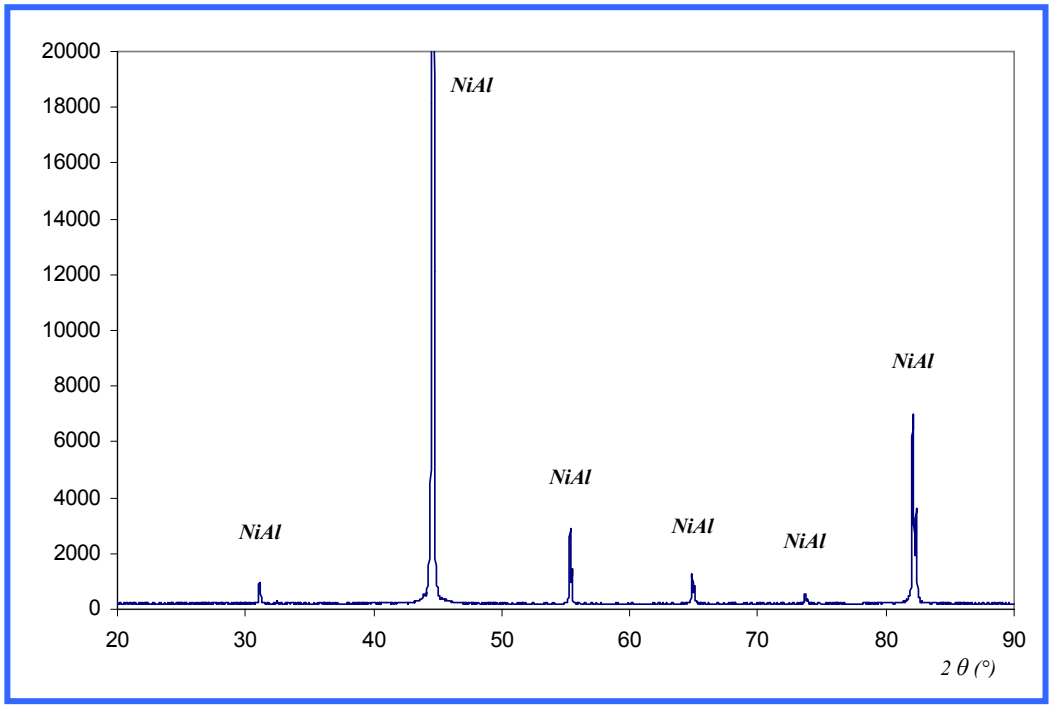
* Conditions détaillées : montée à 300°C/h jusqu'à 450°C, palier de 30 min à 450°C (dégazage), montée à 300°C/h jusqu'à 1100°C, palier de 1 h à 1100°C, refroidissement naturel du four ; pression résiduelle ~ $1{,}5.10^{-6}$ hPa.

Annexe 3

Analyse par diffraction de rayons X des couches de liaison brutes d'élaboration



(a)



(b)

Figure IV - Diagrammes de diffraction de rayons X des couches de liaison brutes d'élaboration
(a) β-(Ni,Pt)Al (b) β-NiAl(Zr)

Annexe 4

Cycle d'oxydation

La figure V montre le cycle thermique subi par les échantillons lors des essais d'oxydation cyclique réalisés à l'Onera.

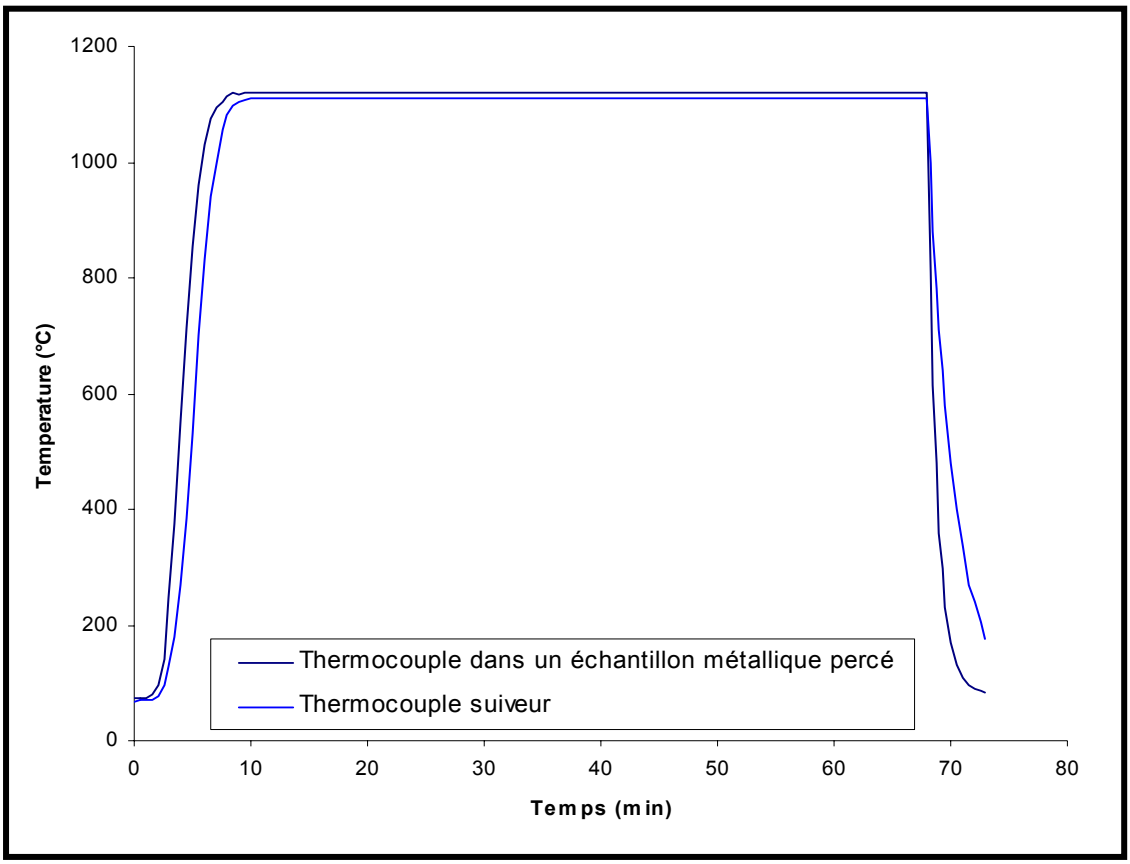


Figure V - Cycle d'oxydation standard réalisé à l'Onera

(le thermocouple suiveur est situé dans la tige d'alumine à laquelle est suspendue le porte-échantillons)

Annexe 5

Enrobage d'échantillon par dépôt de nickel avant le polissage

L'échantillon subit tout d'abord un dépôt de cuivre chimique en phase aqueuse afin de rendre la couche d'oxyde en surface de l'échantillon conductrice, puis un nickelage électrolytique qui permet de figer la couche d'oxyde et de la protéger lors du polissage.

Cuivrage chimique

Préalablement au dépôt, les échantillons subissent une sensibilisation à l'étain de 5 min ($SnCl_2$: 5g/L) suivie d'une activation à l'argent d'une trentaine de secondes ($AgNO_3$: 10g/L d'eau désionisée).
Le bain utilisé pour le cuivrage chimique est un mélange des deux solutions suivantes :
· CuX1 (40% en volume) composé de $CuSO_4$, $6H_2O$ à 25g/L et de HCHO à 37% à 60mL/L.
· CuX2 (60% en volume) composé de sel de rochelle à 110g/L et de NaOH à 25g/L.
L'échantillon est plongé dans ce bain pendant 1 h environ.

Nickelage électrolytique

La composition du bain de nickel utilisé est la suivante :
· Sulfamate de nickel $Ni(SO_3NH_2)_2$ à 435g/L
· Chlorure de nickel hexahydraté $NiCl_2$, $6H_2O$ à 3g/L
· Acide borique H_3BO_3 à 41,5g/L
· Nickel métallique à 78,5g/L
· pH 4
Les conditions opératoires sont les suivantes :
· Température 54°C
· Densité de courant 3A/dm²
L'échantillon est plongé dans ce bain pendant quelques heures, jusqu'à ce que l'épaisseur du dépôt atteigne plusieurs dizaines de micromètres.

Annexe 6

Comportement en oxydation du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison n'a pas été sablée avant le dépôt *EB-PVD*

Une description détaillée du comportement en oxydation cyclique du système barrière thermique AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison n'a pas été sablée avant le dépôt *EB-PVD* permet d'identifier l'interface de rupture de ce système, brut d'élaboration et oxydé.

1. Système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration

Le comportement en oxydation du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison n'a pas été sablée avant le dépôt *EB-PVD* a été décrit succinctement dans le chapitre 2 (§ II.3.3). Une explication en a été proposée à partir des connaissances disponibles sur le sujet.

Un schéma explicatif des différents mécanismes d'oxydation mis en jeu lors du dépôt *EB-PVD* de la couche de céramique est proposé figure VI.

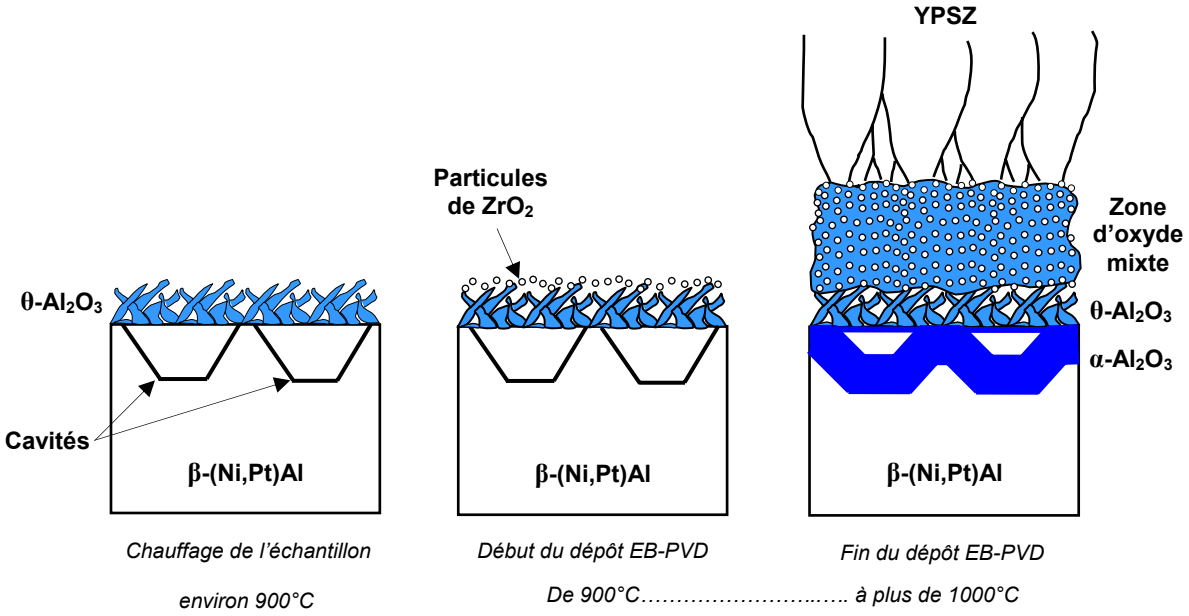


Figure VI – Oxydation des échantillons non sablés au cours de l'élaboration du dépôt EB-PVD de zircone (en bleu clair : θ-Al_2O_3 ; en bleu foncé α-Al_2O_3)

Des plaquettes d'alumine θ se forment au cours du chauffage. Puis, aux premiers instants du dépôt *EB-PVD*, des particules de zircone se condensent au sommet de ces plaquettes. Ensuite, au début de la phase de dépôt proprement dite, l'alumine θ continue de se former et des particules de zircone sont alors incluses dans cette couche d'alumine θ. La zone ainsi formée est appelée zone d'oxyde mixte (*mixed oxide zone*). La morphologie de l'alumine θ semble dans ce cas différente de celle qui se formerait librement : elle se présente ici sous une forme plus compacte. La température augmentant, le développement de la zone d'oxyde mixte se termine et la croissance des colonnes de zircone proprement dites débute. D'une part, l'alumine α commence alors à se former, recouvrant notamment

les parois des cavités initiales, et d'autre part, il est également probable qu'un début de transformation $\theta \rightarrow \alpha$ ait eu lieu, au niveau des pieds des plaquettes d'alumine θ.
La morphologie de l'oxyde ainsi formé laisse apparaître deux interfaces potentiellement fragiles, à savoir la limite entre α-Al_2O_3 et θ-Al_2O_3 en plaquettes, au niveau des cavités qui constituent autant de zones non adhérentes, et l'interface θ-Al_2O_3 en plaquettes/zone d'oxyde mixte qui sépare deux couches de morphologies très différentes.

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes brutes d'élaboration ayant subi l'essai d'adhérence a permis de déterminer l'interface fragile du système barrière thermique dans les deux types de zones : avec ou sans sablage préalable de la couche de liaison.
Ainsi, l'interface fragile du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration dont la couche de liaison a été sablée est l'interface couche de liaison/couche d'alumine (cf. Chapitre 3 § II.2.1).
En revanche, le faciès de rupture du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration dont la couche de liaison n'a pas été sablée se présente sous l'aspect illustré par la figure VII.

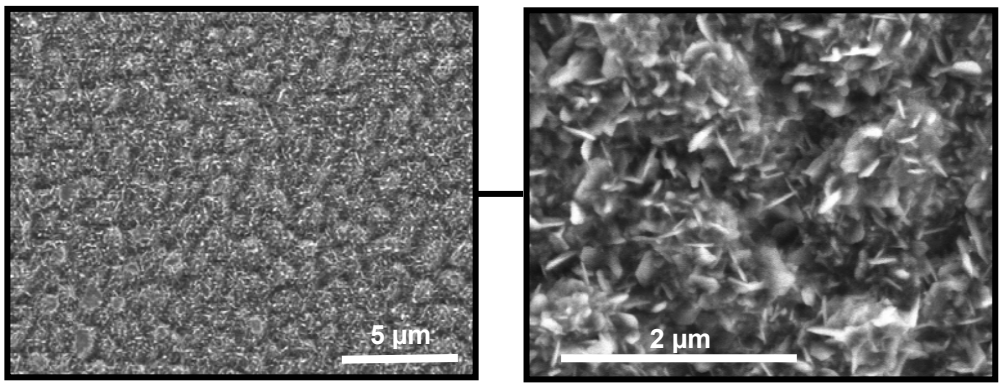


Figure VII – Faciès de rupture (côté métal) du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration dont la couche de liaison n'a pas été sablée

Ainsi, en admettant le schéma proposé précédemment, l'interface fragile se situe au niveau de la jonction θ-Al_2O_3 en plaquettes/zone d'oxydes mixte (Figure VIII).

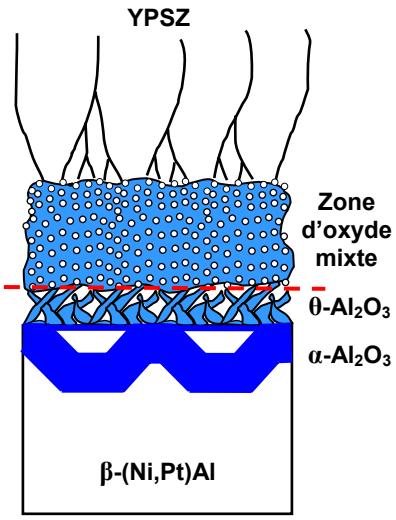


Figure VIII – Interface fragile du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration dont la couche de liaison n'a pas été sablée

Une observation détaillée de ce faciès de rupture permet de valider le schéma proposé pour expliquer l'enchaînement des différents mécanismes d'oxydation de la couche de liaison non sablée. En effet, à de rares endroits, la fissure a dévié de l'interface, jusqu'à atteindre les pieds des colonnes de zircone et ces zones révèlent effectivement la présence d'une zone mixte entre l'alumine θ en plaquettes et les colonnes de zircone (Figure IX).

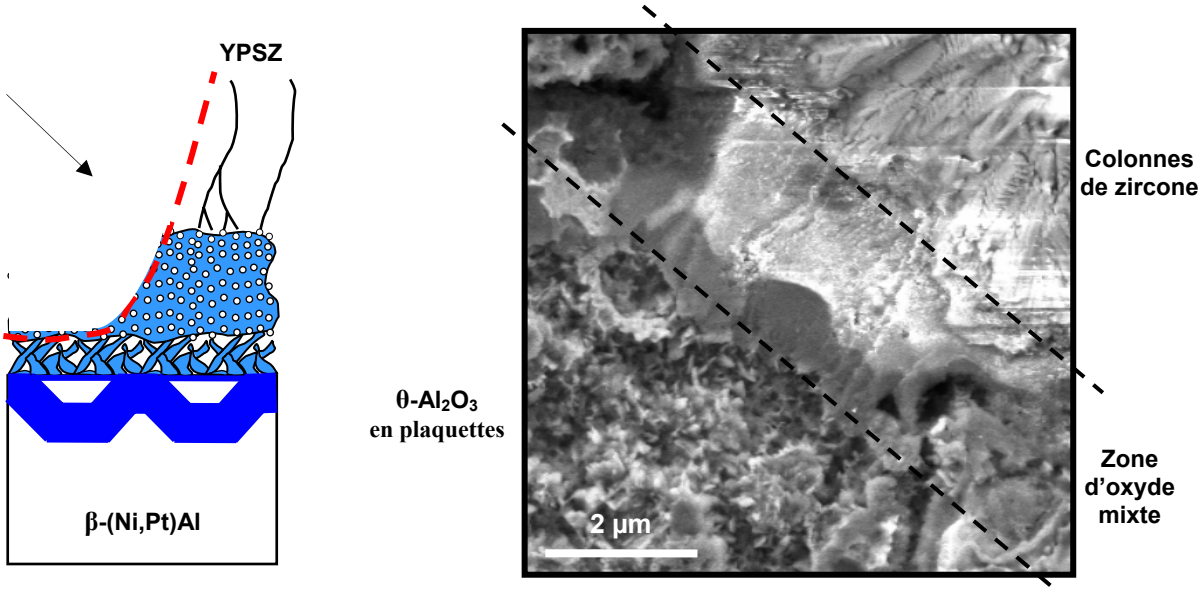


Figure IX – Détail du faciès de rupture du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration dont la couche de liaison n'a pas été sablée - Vue de la zone d'oxyde mixte située entre la couche de céramique et l'alumine θ

De plus, la fissure a également dévié parfois en direction du métal, jusqu'à l'interface couche de liaison/α-Al_2O_3, traversant les plaquettes d'alumine θ. Les empreintes observées en surface de la couche de liaison attestent de la formation d'alumine α (Figure X). Les cavités déjà mentionnées sont également visibles.

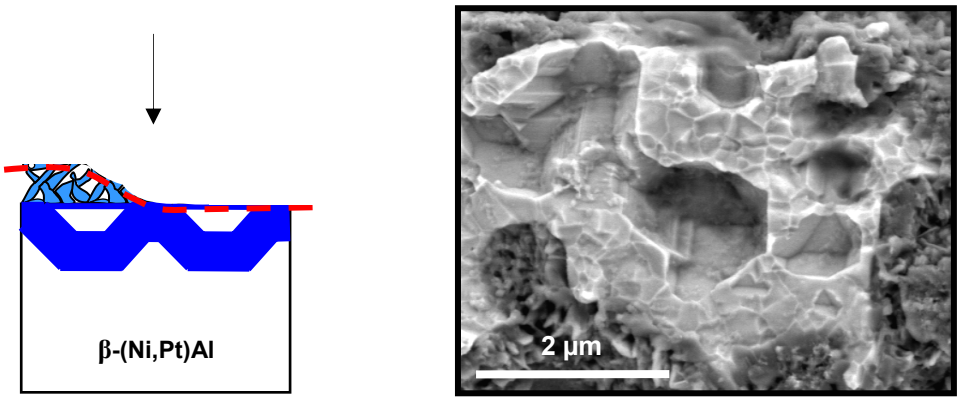


Figure X – Détail du faciès de rupture du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ brut d'élaboration dont la couche de liaison n'a pas été sablée - Empreintes d'alumine α en surface de la couche de liaison et cavités

Finalement, les essais d'adhérence réalisés sur le système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ ont montré que la zone non sablée avant le dépôt de zircone constitue comme attendu une amorce efficace à la

fissuration (cf. Chapitre 2 § II.3.3). L'interface céramique/métal apparaît en effet plus fragile dans cette région, notamment du fait de sa morphologie complexe, que dans les zones préparées de manière standard.

2. Système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ oxydé

L'évolution de la morphologie de la couche d'alumine a également été étudiée en oxydation cyclique. L'observation à différents stades de la couche d'oxyde interfaciale développée au niveau de la zone n'ayant pas été sablée avant le dépôt *EB-PVD* a montré que sa morphologie particulière était conservée (cf. Chapitre 2 - II.3.3). Elle se constitue toujours de trois zones : une couche d'alumine α, une couche d'alumine θ qui se transforme progressivement en alumine α et une couche d'oxyde mixte mêlant des particules de zircone et de l'alumine θ se transformant également progressivement en alumine α. L'observation de l'évolution de ces trois zones en oxydation cyclique à 1100°C a tout d'abord montré que très rapidement, au cours des premiers cycles d'oxydation, les cavités initiales, dont la présence était conséquente à la formation de l'alumine θ, sont complètement bouchées, remplies d'alumine α. Dès lors, il apparaît qu'il se forme essentiellement de l'alumine α au cours de l'oxydation cyclique. En effet, l'épaisseur de la zone d'oxyde mixte évolue peu alors que la couche d'alumine α croît quant à elle jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 3 µm après 200 cycles.

L'examen de la morphologie de la couche d'oxyde, après 200 cycles d'oxydation, et le schéma présenté précédemment, ont montré que deux interfaces sont alors potentiellement fragiles, à savoir l'interface couche de liaison/α-Al_2O_3 et l'interface α-Al_2O_3 issue de la transformation de θ-Al_2O_3 en plaquettes/zone d'oxyde mixte. L'observation du faciès de rupture, dans la zone non sablée d'une éprouvette ayant subi 200 cycles d'oxydation, a permis de situer l'interface fragile. Il s'agit de l'interface supérieure, entre l'alumine α issue de la transformation de l'alumine θ en plaquettes et la zone d'oxyde mixte (Figure XI).

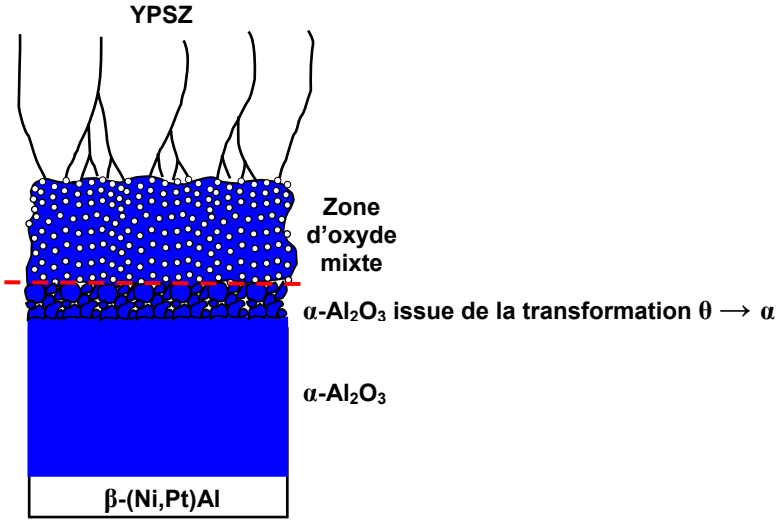


Figure XI - Interface fragile du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ oxydé dont la couche de liaison n'a pas été sablée

Ce faciès de rupture a en effet montré une alumine dont la morphologie globulaire correspond à celle d'une alumine α résultant de la transformation d'alumine θ (Figure XII).

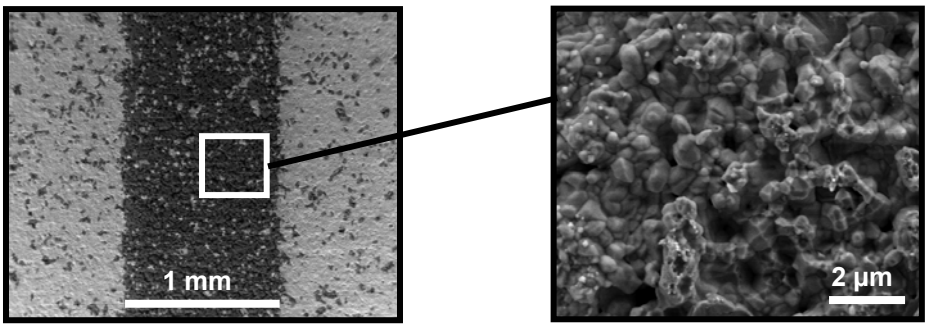


Figure XII - Faciès de rupture du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison n'a pas été sablée après 200 cycles d'oxydation

De plus, l'observation d'une écaille de cette barrière thermique a confirmé que la zone d'oxyde mixte est bien restée adhérente à la couche de zircone (Figure XIII).

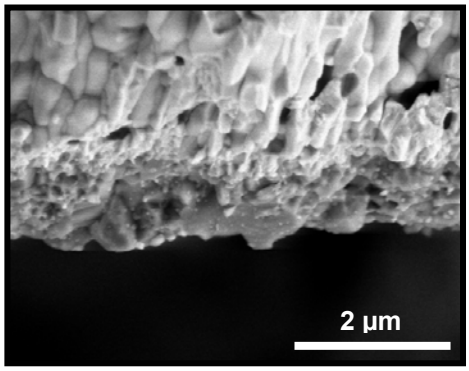


Figure XIII – Ecaille du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ dont la couche de liaison n'a pas été sablée après 200 cycles d'oxydation

De même, l'observation du faciès de rupture au niveau de la transition entre la zone où la couche de liaison avait été sablée et celle restée brute d'aluminisation a permis de vérifier que la couche d'alumine α est restée adhérente à la couche de liaison dans la région qui n'avait pas été sablée uniquement (figure XIV).

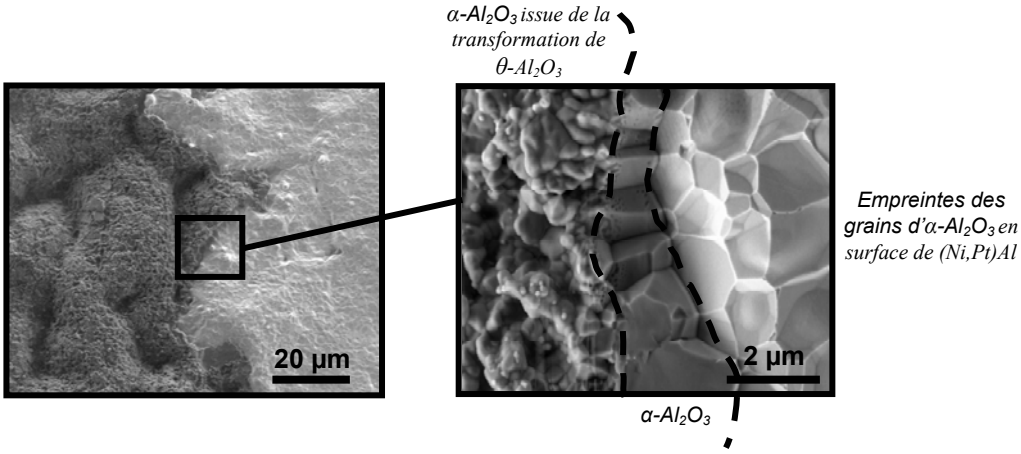


Figure XIV - Faciès de rupture d'une éprouvette représentative du système AM1/(Ni,Pt)Al/YPSZ après 200 cycles d'oxydation Détail de la zone de transition entre la zone où la couche de liaison n'a pas été sablée (à gauche) et celle où la couche de liaison a été sablée (à droite)

Après oxydation cyclique, l'interface céramique/métal s'est révélée être toujours plus fragile dans la zone non sablée que dans la zone sablée (cf. Chapitre 2 § II.3.3).

Annexe 7

Méthode de Parks

La méthode d'analyse par éléments finis développée par D.M. Parks en 1974 permettant la détermination du taux de restitution d'énergie G ne nécessite pas d'éléments particuliers en pointe de fissure. La solution est obtenue pour une longueur de fissure donnée. Le processus d'extension de la fissure est effectué en déplaçant les nœuds en pointe de fissure plutôt qu'en ôtant les composantes de traction nodale à la pointe de la fissure et en procédant à une seconde analyse.
Une analyse par éléments finis doit être réalisée préalablement pour une longueur de fissure donnée afin d'obtenir le vecteur des déplacements nodaux $\{u\}$.

Le taux de restitution d'énergie est défini ainsi :

$$G = -\left.\frac{\partial P}{\partial a}\right)_F$$

avec P l'énergie potentielle et a la longueur de la fissure (la charge appliquée étant constante).

En déformation plane, il s'exprime par :

$$G = -\frac{1}{2}\{u\}^T \frac{\partial[K]}{\partial a}\{\mathrm{u}\} + \{\mathrm{u}\}^{\mathrm{T}} \frac{\partial\{f\}}{\partial a}$$

avec $\{u\}$ le vecteur des déplacements nodaux calculés, $[K]$ la matrice de raideur principale et $\{f\}$ le vecteur des charges imposées aux nœuds.

Si aucune force en volume ni aucune charge n'est appliquée sur les faces de la fissure, alors le vecteur $\{f\}$ est indépendant d'une avance infinitésimale de cette fissure :

$$\left.\frac{\partial\{f\}}{\partial a}\right)_F = 0$$

et donc

$$G = -\frac{1}{2}\{u\}^T \frac{\partial[K]}{\partial a}\{\mathrm{u}\}$$

Le terme $\partial[K]/\partial a$ représente le changement de la matrice de raideur conséquent à une avancée de fissure. D'après Parks (Figure XV), il est possible d'imaginer une avancée de fissure d'un incrément infinitésimal Δa dans la direction x en translatant de manière rigide dans la même direction tous les

nœuds compris sur le contour Γ_0 et à l'intérieur de celui-ci, tous les autres nœuds restant dans leur position initiale. Ainsi, la matrice de raideur $[K]$ reste inchangée dans les zones intérieures à Γ_0 et celles extérieures à Γ_1, le seul changement venant des éléments situés entre les contours Γ_0 et Γ_1.

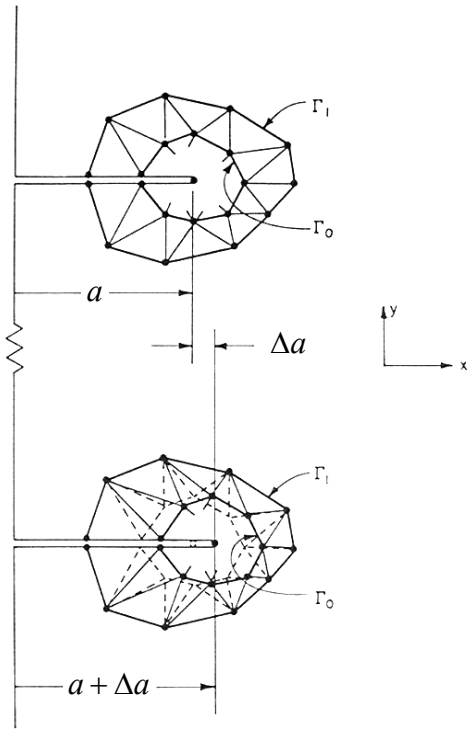


Figure XV - Translation des nœuds compris sur le contour Γ_0 et à l'intérieur de celui-ci suite à une avancée de fissure infinitésimale

La matrice de raideur principale $[K]$ étant la somme sur tous les éléments des matrices de raideur de chaque élément :

$$-\frac{1}{2}\{u\}^T \frac{\partial[K]}{\partial a}\{\mathrm{u}\} = -\frac{1}{2}\{u\}^T \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\partial[k_i^c]}{\partial a}\{\mathrm{u}\}$$

avec $[k_i^c]$ la matrice de raideur d'un élément compris entre les contours Γ_0 et Γ_1 et N_c le nombre de ces éléments.

En ce qui concerne la définition des contours Γ_0 et Γ_1, il est seulement nécessaire qu'ils soient à l'intérieur du solide étudié et circonscrivent la pointe de la fissure. Sous ZéBuLoN, ces contours sont définis en donnant le numéro des éléments compris entre eux.

En pratique, le contour Γ_0 peut être réduit à un seul nœud, ce nœud étant le nœud représentatif de la pointe de la fissure, de sorte que le calcul s'effectue uniquement sur les éléments adjacents à la pointe de la fissure. Sous ZéBuLoN, il suffit alors simplement de donner le numéro du nœud représentatif de la pointe de fissure.

Communications

P.-Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini

J2IM 2005 (Journées Joints Intergranulaires et Interphases dans les Matériaux)
Les Issambres, 13-15/06/2005
Poster
Mise en œuvre d'un test d'adhérence - Application aux barrières thermiques pour aubes de turbine

Matériaux 2006
Dijon, 13-17/11/2006
Communication Orale
Etude de l'adhérence des systèmes barrière thermique pour aube de turbine

ICMCTF 2007 (The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films)
San Diego, Californie, 23-27/04/2007
Communication Orale
Adhesion Energy of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems

Journée Scientifique Onera
Châtillon, 18/06/2007
Organisation de la journée en collaboration avec Rémy Mévrel sur le thème des systèmes barrière thermique
Communication Orale
Adhesion Energy of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems

Euromat 2007
Nuremberg, Allemagne, 10-13/09/2007
Communication Orale
Adhesion Degradation of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems

Article

P.-Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, M. Braccini, *Adhesion Energy of a YPSZ EBPVD Layer in Two Thermal Barrier Coating Systems*, Surface and Coatings Technology (2007).

Références

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

[2] C.G. Levi, *Emerging Materials and Processes for Thermal Barrier Systems*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004) 77-91.

[3] D.R. Clarke, C.G. Levi, *Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings*, Annual Reviews of Materials Research, 33 (2003) 383-417.

[4] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.-M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, *Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings*, Aerospace Science and Technology, 7 (2003) 73-80.

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

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

[7] M.-P. Bacos, S. Navéos, P. Josso, *Procédé pour former sur un métal un revêtement protecteur contenant de l'aluminium et du zirconium,* Brevet N° FR2853329 ONERA/SNECMA MOTEURS (2003).

[8] R.G. Wellman, M.J. Deakin and J.R. Nicholls, *The Effect of TBC Morphology and Aging on the Erosion Rate of EB-PVD TBCs*, Tribology International, 38, N°9 (2005) 798-804.

[9] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans and R. Darolia, *A Delamination Mechanism for Thermal Barrier Coatings Subject to Calcium–Magnesium–Alumino-Silicate (CMAS) Infiltration*, Acta Materialia, 53, N°4 (2005) 1029-1039.

[10] D.B. Miracle, *The Physical and Mechanical Properties of NiAl*, Acta Metallurgica et Materialia, 41, N°3 (1993) 649-684.

[11] Y. Zhang, J.A. Haynes, B.A. Pint, I.G. Wright, W.Y.Lee, *Martensitic Transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al Bond Coatings*, Surface and Coating Technology, 163-164 (2003) 19-24.

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

[13] S. Hayashi, S.I. Ford, D.J. Young, D.J. Sordelet, M.F. Besser, B. Gleeson, *α-NiPt(Al) and Phase Equilibria in the Ni-Al-Pt system at 1150°C*, Acta Materialia, 53, n°11 (2005) 3319-3328.

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

[15] J. Angenete, K. Stiller, F. Danoix, *Field Evaporation of {001} Planes and Site Occupancy of Pt in β-NiAl*, Materials Science and Engineering, 353 (2003) 68-73.

[16] C. Jiang, M.F. Besser, D.J. Sordelet, B. Gleeson, *A Combined First-Principles and Experimental Study of the Lattice Site Preference of Pt in B2 NiAl*, Acta Materialia, 53 (2005) 2101-2109.

[17] G. Ghosh, *Aluminium-Nickel-Zirconium*, in Ternary Alloys, a Comprehensive Compendium Data and Phase Diagrams, Vol.8, Edited by G. Petzow and G. Effenberg (ASM International), VCH Publishers, Weinheim and New York (1993) 71-78.

[18] D.J. Larson, M.K. Miller, *Atom Probe Field-Ion Microscopy Characterization of Nickel and Titanium Aluminides*, Materials Characterization, 44 (2000) 159-176.

[19] R. Jayaram, M.K. Miller, *Direct Observation of Zirconium Segregation to Dislocations and Grain Boundaries in NiAl*, Scripta Metallurgica et Materialia, 33, N°1 (1995) 19-26.

[20] Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang, D. Li, *First Principles study of Site Substitution of Ternary Elements in NiAl*, Acta Materialia, 49 (2001) 1647-1654.

[21] G.H. Bozzolo, R.D. Noebe, C. Amador, *Site Occupancy of Ternary Additions to B2 Alloys*, Intermetallics, 10 (2002) 149-159.

[22] P. Nash, Y.Y. Pan, *The Al-Ni-Zr system*, Journal of Phase Equilibria, 12, N°1 (1991) 105-113.

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

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

[25] H.J Grabke, *Oxidation of Aluminides*, Materials Science Forum, 251-254 (1997) 149-162.

[26] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *The Oxidation Behaviour of NiAl-I : Phase Transformation in the Alumina Scale during Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys*, Corrosion Science, 33 (1992) 1677-1690.

[27] Y. Cadoret, *Effet du platine et du soufre sur l'oxydation des revêtements protecteurs β-NiAl à haute température. Applications aux barrières thermiques*. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), soutenue le 12 décembre 2005.

[28] K.M.N. Prasanna, A.S. Khanna, R. Chandra, W.J. Quadakkers, *Effect of θ-Alumina Formation on the Growth Kinetics of Alumina-Forming Superalloys*, Oxidation of Metals, 46, N°5/6 (1996) 465-480.

[29] F.H. Stott, *The Oxidation of Alumina Forming Alloys*, Materials Science Forum, 251-254 (1997) 19-32.

[30] S. Yang, F. Wang, W. Wu, *Effect of Microcrystallization on the Cyclic Oxidation Behavior of β-NiAl Intermetallics at 1100°C in Air*, Intermetallics, 9 (2001) 741-744.

[31] G.C. Rybicki, J.L. Smialek, *Effect of the θ-α-Al_2O_3 Transformation on the Oxidation Behavior of β-NiAl+Zr*, Oxidation of Metals, 31 (1989) 275-304.

[32] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs, *^{18}O/SIMS Characterization of the Growth Mechanism of Doped and Undoped α-Al_2O_3*, Oxidation of Metals, 39 (1993) 167-195.

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

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

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

[36] B.A. Pint, B.A. Nagaraj, M.A. Rosenzweig, *Evaluation of TBC-Coated β-NiAl Substrates without a Bond Coat*, in Elevated Temperature Coatings: Science and Technonlogy II, Edited by N.B. Dahorte, J.M. Hampikian (1996) 163-174.

[37] D. Monceau, K. Bouhanek, R. Peraldi, A. Malie, B. Pieraggi, *Transition in High-Temperature Oxidation Kinetics of Pd-Modified Aluminide Coatings : Role of Oxygen Partial Pressure, Heating Rate, and Surface Treatment*, Journal of Materials Research, 15, N°3 (2000) 665-675.

[38] J.Liu, J.W. Byeon, Y.H. Sohn, *Effects of Phase Constituents/Microstructure of Thermally Grown Oxide on the Failure of EB-PVD Thermal Barrier Coating with NiCoCrAlY Bond Coat*, Surface and Coatings Technology, 200, 20-21 (2006) 5869-5876.

[39] K.S. Murphy, K.L. More, M.J. Lance, *As-Deposited Mixed Zone in Thermally Grown Oxide Beneath a Thermal Barrier Coating*, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001) 152-161.

[40] S. Laxman, B. Franke, B.W. Kempshall, Y.H. Sohn, L.A. Giannuzzi, K.S. Murphy, *Phase Transformation of Thermally Grown Oxide on (Ni,Pt)Al Bondcoat During Electron Beam Physical Vapor Deposition and Subsequent Oxidation*, Surface and Coatings Technology, 177-178 (2004) 121-130.

[41] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Microstructural Study of the Theta-Alpha Transformation in Alumina Scales Formed on Nickel-Aluminides*, Materials at High Temperatures, 17, N°1 (2000) 59-70.

[42] V. K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy, *The Effect of Grit Blasting on the Oxidation Behavior of a Platinum-Modified Nickel-Aluminide Coating*, Metallurgical and Materials Transactions, 32A (2001) 1467-1478.

[43] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *The Effect of Oxidation Pre-Treatment on the Cyclic Life of EB-PVD Thermal Barrier Coatings with Platinum-Aluminide Bond Coats*, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1276-1281.

[44] K. Vaidyanathan, E.H. Jordan, M. Gell, *Surface Geometry and Strain Energy Effects in the Failure of a (Ni,Pt)Al/EB-PVD Thermal Barrier Coating*, Acta Materialia, 52 (2004) 1107-1115.

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

[46] P.Y. Hou, A.P. Paulikas, B.W. Veal, *Stress Development and Relaxation in Al_2O_3 during Early Stage Oxidation of β-NiAl*, Materials at High Temperature, 22 (2005) 535-543.

[47] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy, *Oxidation-Induced Failure of EB-PVD Thermal Barrier Coatings*, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001) 124-131.

[48] G.M. Kim, N.M. Yanar, E.N. Hewitt, F.S. Pettit, G.H. Meier, *The Effect of the Type of Thermal Exposure on the Durability of Thermal Barrier Coatings*, Scripta Materialia, 46 (2002) 489-495.

[49] M. Wen, E.H. Jordan, M. Gell, *Effect of Temperature on Rumpling and Thermally Grown Oxide Stress in an EB-PVD Thermal Barrier Coating*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3289-3298.

[50] M. R. Begley, D. R. Mumm, A. G. Evans and J. W. Hutchinson, *Analysis of a wedge impression test for measuring the interface toughness between films/coatings and ductile substrates*, Acta Materialia, 48, n° 12 (2000) 3211-3220.

[51] X. Zhao, X. Wang, P. Xiao, *Sintering and Failure Behaviour of EB-PVD Thermal Barrier Coating after Isothermal Treatment*, Surface and Coatings Technology, 200, N°20-21 (2006) 5946-5955.

[52] A. Kumar, M. Nasrallah, D.L. Douglass, *The Effect of Yttrium an Thorium on the Oxidation Behavior of Ni-Cr-Al Alloys*, Oxidation of Metals 8 (1974) 227-263.

[53] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *Oxidation Behaviour of NiAl-II. Cavity Formation beneath the Oxide Scale on NiAl of Different Stoichiometries*, Corrosion Science, 34, N°4 (1993) 547-561.

[54] D. Zimmermann, M. Bobeth, M. Rühle, D.R. Clarke, *Oxidation-Induced Cavity Formation in Binary β-NiAl Alloys*, in Zeitschrift fur Metallkunde 95, Carl Hanser Verlag, München (2004) 84-90.

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

[56] D. Oquab, D. Monceau, *A Microscopy Study of Spalling and Growth Mechanism of the Oxide Scale Formed on Pd Modified Nickel Aluminum*, Materials Science Forum 369-372 (2001) 499-506.

[57] D. Oquab, D. Monceau, *In-Situ SEM Study of Cavity Growth during High Temperature Oxidation of β-(Ni,Pd)Al*, Scripta Materialia, 44 (2001) 2741-2746.

[58] B.A. Pint, *On the Formation of Interfacial and Interna Voids in α-Al_2O_3 Scales*, Oxidation of Metals, 48 (1997) 303-328.

[59] P.Y. Hou, Y. Niu, C. Van Lienden, *Analysis of Pore Formation at Oxide-Alloy Interfaces-I : Experimental Results on FeAl*, Oxidation of Metals, 59, N° 1/2 (2003) 41-61.

[60] F. Ibegazene-Ouali, R. Mevrel, C. Rio, Y. Renollet, *Microstructural Evolution and Degradation Modes in Cyclic and Isothermal Oxidation of an EB-PVD Thermal Barrier Coating*, Materials at High Temperature, 17, N°2 (2000) 205-218.

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

[62] A.W. Fukenbusch, J.G. Smeggil, N.S. Bornstein, *Reactive Element-Sulfur Interaction and Oxide Scale Adherence*, Metallurgical Transactions, 16A (1985) 1164-1166.

[63] J.L. Smialek, *Adherent Al_2O_3 Scales Formed on Undoped NiCrAl Alloys*, Metallurgical Transactions, 18A (1987) 164-167.

[64] J.L. Smialek, *Effect of Sulfur Removal on Al_2O_3 Scale Adhesion*, Metallurgical and Materials Transactions, 22A (1991) 739-752.

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

[66] 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, 235 (1994) 285-292.

[67] P.Y. Hou, J.L. Smialek, *The Effect of H_2-Anneal on the Adhesion of Al_2O_3 scales on a Fe_3Al-Based Alloy*, Materials at High Temperature, 17 (2000) 79-85.

[68] J.A. Haynes, M.J. Lance, B.A. Pint, I.G. Wright, *Characterization of Commercial EB-PVD TBC Systems with CVD (Ni,Pt)Al Bond Coatings*, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001) 140-146.

[69] W.Y. Lee, Y. Zhang, I.G. Wright, B.A. Pint and P.K. Liaw, *Effects of Sulfur Impurity on the Scale Adhesion Behavior of a Desulfurized Ni-Based Superalloy Aluminized by Chemical Vapor Deposition*, Metallurgical and Materials Transaction, 29A (1998) 833-841.

[70] R. Molins, P.Y. Hou, *Characterization of Chemical and Microstructural Evolutions of a NiPtAl Bondcoat During High Temperature Oxidation*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3841-3845.

[71] R. Molins, I. Rouzou, P. Hou, *A TEM Study of Sulfur Distribution in Oxidized Ni40Al and its Effect on Oxide Growth and Adherenc*e, Materials Science and Engineering, A 454–455 (2007) 80–88.

[72] P.Y. Hou, J. Moskito, *Sulfur Segregation to Al_2O_3-FeAl Interfaces Studied by Field Emission-Auger Electron Spectroscopy*, Oxidation of Metals, 59, N°5/6 (2003) 559-573.

[73] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.P. Bacos, P. Marcus, *I. Sulfur Segregation on the Metallic Surface of NiAl (001) Single-Crystals and at NiAl (001) Interfaces*, Oxidation of Metals, 60 (2003) 137-157.

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

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

[76] P.Y. Hou, K.F. McCarty, *Surface and Interface Segregation in β-NiAl with and without Pt Addition*, Scripta Materialia, 54 (2006) 937-941.

[77] K.M. Carling, E.A. Carter, *Effects of Segregating Elements on the Adhesive Strength and Structure of the α-Al_2O_3/β-NiAl Interface*, Acta Materialia, 55 (2007) 2791-2803.

[78] I.J. Bennett, W.G. Sloof, *Modelling the Influence of Reactive Elements on the Work of Adhesion Between a Thermally Grown Oxide and a Bond Coat Alloy*, Materials and Corrosion, 57, N°3 (2006) 223-229.

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

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

[81] P.Y. Hou, K. Priimak, *Interfacial Segregation, Pore Formation, and Scale Adhesion on NiAl Alloys*, Oxidation of Metals, 63, N° 1/2 (2005) 113-130.

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

[83] T.F. An, H.R. Guan, X.F. Sun, Z.Q. Hu, *Effect of the θ-α-Al_2O_3 Transformation in scales on the Oxidation Behavior of a Nickel-Base Superalloy with an Aluminide Diffusion Coating*, Oxidation of Metals, 54, N° 3/4 (2000) 301-316.

[84] P.A. Van Manen, G.W.R. Leibbrandt, R. Klumpes, J.H.W. de Witt, *The oxidation mechanism of $Pt_{20}Ni_{30}Al_{50}$*, Journal de Physique IV, 3 (1993) 123-131.

[85] N. Vialas, D. Monceau, *Effect of Pt and Al Content on the Long-Term, High Temperature Oxidation Behavior and Interdiffusion of a Pt-Modified Aluminide Coating Deposited on Ni-Base Superalloys*, Surface and Coatings Technology, 201, N°7 (2006) 3846-3851.

[86] A. M. Karlsson, J. W. Hutchinson, A. G. Evans, *A Fundamental Model of Cyclic Instabilities in Thermal Barrier Systems*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 50, N° 8 (2002) 1565-1589.

[87] L.C. Zhang, A.H. Heuer, *Microstructural Evolution of the Nickel Platinum-Aluminide Bond Coat on Electron-Beam Physical-Vapor Deposition Thermal Barrier Coatings during High-Temperature Service*, Metallurgical and Materials Transactions, 36A (2005) 43-53.

[88] H.J. Kim, M.E. Walter, *Characterization of the Degraded Microstructures of a Platinum Aluminide Coating*, Materials Science and Engineering, A360 (2003) 7-17.

[89] J.H. Chen, J.A. Little, *Degradation of the Platinum Aluminide Coating on CMX4 at 1100°C*, Surface and Coatings Technology, 92 (1997) 69-77.

[90] M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, K.J. Hemker, *Characterization and Modeling of a Martensitic Transformation in a Platinum Modified Diffusion Aluminide Bond Coat for Thermal Barrier Coatings*, Acta Materialia, 51 (2003) 4279-4294.

[91] J.A. Haynes, Y. Zhang, W.Y. Lee, B.A. Pint, I.G. Wright, K.M. Cooley, *Effects of Platinum Additions and Sulfur Impurities on the Microstructure and Scale Adhesion Behavior of Single-Phase CVD Aluminide Bond Coatings*, in Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III, Edited by J.M. Hampikian and N.B. Dahotre, The Minerals, Metals & Materials Society (1999) 185-196.

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

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

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

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

[96] M. Reid, M.J. Pomeroy, J.S. Robinson, *Microstructural Transformations in Platinum Aluminide Coated CMSX-4 Superalloy*, Presented at the 6th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez, France (2004).

[97] R. Kainuma, H. Ohtani, K. Ishida, *Effect of Alloying Elements on Martensitic Transformation in the Binary NiAl(β) Phase Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions, 27A, N°9 (1996) 2445-2453.

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

[99] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *On the Rumpling Mechanism in Nickel-Aluminide Coatings. Part II : Characterization of Surface Undulations and Bond Coat Swelling*, Acta Materialia, 52 (2004) 5129-5141.

[100] L. Xie, Y. Sohn, E. Jordan, M. Gell, *The Effect of Bond Coat Grit Blasting on the Durability and Thermally Grown Oxide Stress in an Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coating*, Surface and Coatings Technology, 176 (2003) 57-66.

[101] M. Wen, E.H. Jordan, M. Gell, *Evolution of Photo-Stimulated Luminescence of EB-PVD/(Ni,Pt)Al Thermal Barrier Coatings*, Materials Science and Engineering A, 398 (2005) 99-107.

[102] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy, *Evaluation of Interface Degradation during Cyclic Oxidation of EB-PVD Thermal Barrier Coatings and Correlation with TGO Luminescence*, Surface and Coatings Technology, 188-189 (2004) 62-70.

[103] M. Poulain, J.-M. Dorvaux, R. Mevrel, C. Rio, M.-H. Ritti, *Evolution of the Alumina Layer/Bondcoat Interface in Oxidised EB-PVD TBCs*, in Surface Modification Technologies XVIII, Edited by T.S. Sudarshan, M. Jeandin, J.J. Stiglich (2006) 405-409.

[104] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *On the Rumpling Mechanism in Nickel-Aluminide Coatings. Part I : an Experimental Assessment*, Acta Materialia, 52 (2004) 5115-5127.

[105] D.S. Balint, J.W. Hutchinson, *Undulation Instability of a Compressed Elastic Film on a Nonlinear Creeping Substrate*, Acta Materialia, 51 (2003) 3965-3983.

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

[107] A.T. Cape, *Method of applying metallic coatings*, Brevet US 3107175 (1963).

[108] K. Bungardt, G. Lehnert, H.W. Meinhardt, *Protective Diffusion Layer on Nickel and/or Cobalt-Based Alloys*, Brevet US 3677789 (1972).

[109] H.H. Todd, *Oxidation Resistant Coating and Article*, Brevet US 3494748 (1970).

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

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

[112] E.J. Felten, F.S. Pettit, *Development, Growth and Adhesion of Al_2O_3 on Platinum-Aluminum Alloys*, Oxidation of Metals, 10 (1976) 189-223.

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

[114] M.R. Jackson, J.R. Rairden, *The Aluminisation of Platinum and Platinum Coated IN-738*, Metallurgical Transactions 8A (1977) 1697-1707.

[115] H.M. Tawancy, N.M. Abbas, T.N. Rhys-Jones, *Role of Platinum in Aluminide Coatings*, Surface and Coatings Technology, 49 (1991) 1-7.

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

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

[118] 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.

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

[120] E.J. Felten, *Use of Platinum and Rhodium to Improve Oxide Adherence on Ni-8Cr-6Al Alloys*, Oxidation of Metals ,10 (1976) 23-28.

[121] R. Bouchet, R. Mévrel, *Calculating the Composition-Dependent Diffusivity Matrix along a Diffusion Path in Ternary Systems. Application to β-(Ni,Pt)Al*, Calphad, Vol. 27, N° 3 (2003) 295-303.

[122] H. Svensson, J. Angenete, K. Stiller, *Microstructure of Oxide Scales on Aluminide Diffusion Coatings after Short Time Oxidation at 1050°C*, Surface and Coatings Technology, 177-178 (2004) 152-157.

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

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

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

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

[127] B. Passilly, R. Mévrel, *Microindentation instrumentée de 20 à 900°C sur matériaux constitutifs de barrières thermiques*, Matériaux & Techniques, 93 (2005) 289-300.

[128] L.B. Pfeil, *Improvements Relating to Heat-Resisting Alloys Containing Chromium*, Brevet GB 574088 (1945).

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

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

[131] E. Schumann, J.C. Yang, M. Rühle, M.J. Graham, *High-Resolution SIMS and Analytical TEM Evaluation of Alumina Scales on β-NiAl Containing Zr or Y*, Oxidation of Metals, 46, N°1/2 (1996) 37-49.

[132] E.C. Dickey, B.A. Pint, K.B. Alexander, I.G. Wright, *Oxidation Behavior of Platinum-Aluminium Alloys and the Effect of Zr Doping*, Journal of Materials Research, 14, N°12 (1999) 4531-4540.

[133] E. Schumann, J.C. Yang, M.J. Graham, M. Rühle, *The Effect of Y and Zr on the Oxidation of NiAl*, Materials and Corrosion, 47 (1996) 631-632.

[134] T.A. Ramanarayanan, M. Raghavan, R. Petkovic-Luton, *The Characteristics of Alumina Scales Formed on Fe-Based Yttria-Dispersed Alloys*, Journal of Electrochemical Society, 131, N°4 (1984) 923-931.

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

[136] J. Jedlinski, S. Lazarski, S. Mrowec, K. Przybylski, *The Influence of Implanted Yttrium on the Growth of α-Al_2O_3 Scale on β-NiAl*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Chemistry, 33, N°3/4 (1985) 139-146.

[137] V.K. Tolpygo, *The Morphology of Thermally Grown α-Al_2O_3 Scales on Fe-Cr-Al Alloys*, Oxidation of Metals, 51, N°5/6 (1999) 449-477.

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

[139] S. Sarioglu, J.R. Blachere, F.S. Pettit, G.H. Meier, J.L. Smialek, C Mennicke, *The Effects of Reactive Element Additions, Sulfur Removal, and Specimen Thickness on the Oxidation Behaviour of Alumina-Forming Ni-and Fe-Base Alloys*, Materials Science Forum 251-254 (1997) 405-412.

[140] B.A. Pint, *Characterization of the High Temperature Oxidation of TBC-Coated Oxide-Dispersed β-NiAl Substrates*, Materials at High Temperatures, 14, N°4 (1997) 403-412.

[141] I.J. Bennett, W.G. Sloof, *The Influence of Reactive Element Additions to β-NiAlCr Alloys on the Morphology of Thermally Grown Oxides*, Materials at High Temperatures, 20, N°3 (2003) 395-403.

[142] J.L. Smialek, *The effect of Sulfur and Zirconium Co-doping on the Oxidation of NiCrAl*, High Temperature Materials, 88, N°5 (1987) 241-254.

[143] P.Y. Hou, *Beyond the Sulfur Effect*, Oxidation of Metals, 52, N°3/4 (1999) 337-351.

[144] J.L. Smialek, B.A. Pint, *Optimizing Scale Adhesion on Single Crystal Superalloys*, Materials Science Forum, 369-372 (2001) 459-466.

[145] E. Schumann, J.C. Yang, M.J. Graham, *Direct Observation of the Interaction of Yttrium and Sulfur in Oxidized NiAl*, Scripta Materialia, 34, N°9 (1996) 1365-1370.

[146] J.L. Smialek, *Non-Protective Alumina Growth in Sulfur-Doped NiAl(Zr)*, Materials at High Temperatures, 17, N°1 (2000) 71-77.

[147] V. Provenzano, K. Sadananda, N.P. Louat, J.R. Reed, *Void Formation and Suppression During High Temperature Oxidation of MCrAlY-Typre Coatings*, Surface and Coatings Technology, 36 (1988) 61-74.

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

[149] Y.-Z. Li, C. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman, M.P. Marmer, J.M. Chabala, K.L. Gavrilov, R.Levi-Setti, *Codoping of Alumina to Enhance Creep Resistance*, Journal of American Ceramic Society, 82, N°6 (1999) 1497-1504.

[150] J. Cho, C.-M. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman, M.P. Harmer, *A Study of Grain-Boundary Structure in Rare-Earth Doped Aluminas Using an EBSD Technique*, Journal of Materials Science, 37 (2002) 59-64.

[151] J. Cho, C.-M. Wang, H.M. Chan, J.M. Rickman, M.P. Harmer, *Role of Segregating Dopants on the Improved Creep Resistance of Aluminum Oxide*, Acta Materialia, 47, N°15 (1999) 4197-4207.

[152] C.T. Liu, J.A. Horton Jr., *Effect of Refractory Alloying Additions on Mechanical Properties of Near-Stoichiometric NiAl*, Materials Science and Engineering, A192/193 (1995) 170-178.

[153] J. Daniel Whittenberger, R.D. Noebe, *Strength Loss in NiAl + Zr Alloys at 1200K*, Materials Letters, 27 (1996) 281-286.

[154] M.-P. Bacos, S. Navéos, P. Josso, *Procédé pour former sur un métal un revêtement protecteur contenant de l'aluminium et du zirconium*, Brevet FR 2853329 (2003).

[155] V. Journeau, *Barrières thermiques : étude topographique de l'interface céramique/métal*. Mémoire de Stage Technologie et Ingénierie mécanique Supméca (2006).

[156] J. He, D.R. Clarke, *Determination of the Piezospectroscopic Coefficients for Chromium-Doped Sapphire*, Journal of the American Ceramic Society, 78, N°5 (1995) 1347-1353.

[157] D.R. Clarke, R.J. Christensen, V. Tolpygo, *The Evolution of Oxidation Stresses in Zirconia Thermal Barrier Coated Superalloy Leading to Spalling Failure*, Surface and Coatings Technology, 94-95 (1997) 89-93.

[158] B. Heeg, D.R. Clarke, *Non-Destructive Thermal Barrier Coating (TBC) Damage Assessment Using Laser-Induced Luminescence and Infrared Radiometry*, Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1298-1302.

[159] N.E. Paton, K.S. Murphy, D.R. Clarke, *Thermal Barrier Coating Stress Measurement*, Brevet US 6072568 (2000).

[160] J.A. Nychka, D.R. Clarke, S. Sridharan, E. Jordan, M. Gell, M.J. Lance, C.J. Chunnilall, I.M. Smith, S.R.J. Saunders, R. Pillan, V. Sergo, A. Selçuk, A. Atkinson, K.S. Murphy, *NDE Assessment of TBCs: an Interim Report of a Photo-Stimulated Luminescence 'Round-Robin' Test*, Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 87-94.

[161] S. Margueron, *Evaluation de la méthode de piézospectroscopie en vue d'un contrôle non-destructif de barrières thermiques EB-PVD*. Thèse de Doctorat du Conservatoire National des Arts et Métiers, soutenue le 17 décembre 2003.

[162] A. Selçuk, A. Atkinson, *Analysis of the Cr^{3+} Luminescence Spectra from Thermally Grown Oxide in Thermal Barrier Coatings*, Material Science and Engineering, A335 (2002) 147-156.

[163] J. A. Nychka, D. R. Clarke, *Damage Quantification in TBCs by Photo-Stimulated Luminescence Spectroscopy*, Surface and Coatings Technology, 146-147 (2001) 110-116.

[164] M. Wen, E.H. Jordan, M. Gell, *Analysis of Localized Damage in EB-PVD/(Ni,Pt)Al Thermal Barrier Coatings*, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 5193-5202.

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

[166] N.Mu, J. Liu, J.W. Byeon, Y.H. Sohn, Y.L. Nava, *Long-Term Oxidation and Phase Transformations in Aluminized CMSX-4 Superalloys*, Surface and Coatings Technology, 188-189 (2004) 27-34.

[167] A. Dugast, *Contrôle de barrières thermiques d'aubes de turbine par mesure de la durée de vie de fluorescence*. Mémoire d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, soutenu le 12 septembre 2006.

[168] M. Dupeux, *Mesure des énergies de rupture interfaciale : problématique et exemples de résultats d'essais de gonflement-décollement*, Mécanique et Industries, 5 (2004) 441-450.

[169] E. Felder, E. Darque-Ceretti, Adhésion et Adhérence, Editions CNRS, Paris (2003).

[170] J. Laurencin, *Amorçage et propagation d'une fissure à l'interface d'un bi-matériau*, Mémoire d'ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers, soutenu le 23 mai 2002.

[171] A.A. Volinsky, N.R. Moody, W.W. Gerberich, *Interfacial Toughness Measurements for Thin Films on Substrates*, Acta Materialia, 50 (2002) 441-466.

[172] J.W. Hutchinson, Z. Suo, *Mixed Mode Cracking in Layered Materials*, Advances in Applied Mechanics, 29 (1992) 63-191.

[173] H.C. Cao, A.G. Evans, *An Experimental Study of Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces*, Mechanics of Materials, 7 (1989) 295-304.

[174] A.G. Evans, M. Rühle, B.J. Dalgleish, P.G. Charalambides, *The Fracture Energy of Bimaterial Interfaces*, Metallurgical Transaction, 21A (1990) 2419-2429.

[175] K.M. Liechti, Y.S. Chai, *Asymmetric Shielding in Interfacial Fracture under In-Plane Shear*, Journal of Applied Mechanics, 59 (1992) 295-304.

[176] M. Arai, Y. Okajima, K. Kishimoto, *Mixed-Mode Interfacial Fracture Toughness for Thermal Barrier Coating*, Engineering Fracture Mechanics, 74, N°13 (2007) 2055-2069.

[177] P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeeking, *A Test Specimen for Determining the Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces*, Journal of Applied Mechanics, 56 (1989) 77-82.

[178] P.G. Charalambides, H.C. Cao, J. Lund, A.G. Evans, *Development of a Test Method for Measuring the Mixed Mode Fracture Resistance of Bimaterial Interfaces*, Mechanics of Materials, 8 (1990) 269-283.

[179] Z. Gan, S.G. Mhaisalkar, Z. Chen, S. Zhang, Z. Chen, K. Prasad, *Study of Interfacial Adhesion Energy of Multilayered ULSI Thin Film Structures Using Four-point Bending Test*, Surface and Coatings Technology, 198, N°1-3 (2005) 85-89.

[180] L. Zou, Y. Huang, C. Wang, *The Characterization and Measurement of Interfacial Toughness for Si_3N_4/BN Composites by the Four-Point Bend Test*, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 2861-2868.

[181] A. Lee, C.S. Litteken, R.H. Dauskardt, W.D. Nix, *Comparison of the Telephone Cord Delamination Method for Measuring Interfacial Adhesion with the Four-Point Bending Method*, Acta Materialia, 53, N°3 (2005) 609-616.

[182] I. Hofinger, M. Oechsner, H.-A. Bahr, M.V. Swain, *Modified Four-Point Bending Specimen for Determining the Interface Fracture Energy for Thin, Brittle Layers*, International Journal of Fracture, 92 (1998) 213-220.

[183] Y. Yamazaki, A. Schmidt, A. Scholz, *The Determination of the Delamination Resistance in Thermal Barrier Coating System by Four-Point Bending Tests*, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 744-754.

[184] L. Qian, S. Zhu, Y. Kagawa, *Crack Initiation and Propagation in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*, 27th International Conference on Advanced Ceramics and Composites : A, Cocoa Beach, Florida, USA, Vol. 24, N° 3 (2003) 503-509.

[185] H.-A. Bahr, H. Balke, T. Fett, I. Hofinger, G. Kirchhhoff, D. Munz, A. Neubrand, A.S. Semenov, H.-J. Weiss, Y.Y. Yang, *Cracks in Functionally Graded Materials*, Materials Science and Engineering, A362 (2003) 2-16.

[186] S. Guo, D.R. Mumm, A.M. Karlsson, Y. Kagawa, *Measurement of Interface Shear Mechanical Properties in Thermal Barrier Coating Systems by a Barb Pullout Method*, Scripta Materialia, 53 (2005) 1043-1048.

[187] S. Guo, Y. Tanaka, Y. Kagawa, *Effect of Interface Roughness and Coating Thickness on Interfacial Shear Mechanical Properties of EB-PVD Yttria-Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coating Systems*, Journal of the European Ceramic Society, 27, N°12 (2007) 3425-3431.

[188] S. Kim, Y. Liu, Y. Kagawa, *Evaluation of Interfacial Mechanical Properties Under Shear Loading in EB-PVD TBCs by the Pushout Method*, Acta Materialia, 55, N°11 (2007) 3771-3781.

[189] A. Vasinonta, J.L. Beuth, *Measurement of Interfacial Toughness in Thermal Barrier Coating Systems by Indentation*, Engineering Fracture Mechanics, 68 (2001) 843-860.

[190] D.R. Mumm, A.G. Evans, *On the Role of Imperfections in the Failure of a Thermal Barrier Coating Made by Electron Beam Deposition*, Acta Materialia, 48 (2000) 1815-1827.

[191] P. Mazot, J. de Fouquet, *Détermination par la méthode de résonance des constantes d'élasticité de monocristaux de superalliage base nickel AM1 entre l'ambiante et 1100°C*, Mémoires et Etudes Scientifiques, Revue de Métallurgie (1992) 165-170.

[192] Z. Huang, Z. Suo, G. Xu, J. He, J.H. Prévost, N. Sukumar, *Initiation and Arrest of an Interfacial Crack in a Four-Point Bend Test*, Engineering Fracture Mechanics, 72 (2005) 2584-2601.

[193] M. Hu, S. Guo, T. Tomimatsu, Y. Ikuhara, Y. Kagawa, *TEM Study on Microstructure of Thermally Grown Oxide in EB-PVD Thermal Barrier Coatings*, Surface and Coatings Technology, 200, N° 20-21 (2005) 6130-6136.

[194] M.J. Stiger, N.M. Yanar, R.W. Jackson, S.L. Laney, F.S. Pettit, G.H. Meier, *Development of Intermixed Zones of Alumina/Zirconia in Thermal Barrier Coatings Systems*, Metallurgical and Materials Transactions (2007), in press.

[195] J.A. Haynes, *Potential Influences of Bond Coat Impurities and Void Growth on Premature Failure of EB-PVD TBCs*, Scripta Materialia, 44 (2001) 1147-1152.

[196] D.M. Parks, *A Stiffness Derivative Finite Element Technique for Determination of Crack Tip Stress Intensity Factors*, International Journal of Fracture, 10 (1974) 487-502.

[197] T. Xu, M.Y. He, A.G. Evans, *A Numerical Assessment of the Durability of Thermal Barrier Systems that Fail by Ratcheting of the Thermally Grown Oxide*, Acta Materialia, 51 (2003) 3807-3820.

[198] D.R. Mumm, M. Watanabe, A.G. Evans, J.A. Pfaendtner, *The Influence of Test Method on Failure Mechanisms and Durability of a Thermal Barrier System*, Acta Materialia, 52 (2004) 1123-1131.

[199] T. Xu, S. Faulhaber, C. Mercer, M. Maloney, A. Evans, *Observations and Analyses of Failure Mechanisms in Thermal Barrier Systems with Two Phase Bond Coats Based on NiCoCrAlY*, Acta Materialia, 52 (2004) 1439-1450.

[200] M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M.M. Gola, C. Badini, *Modelling of TBC System Failure: Stress Distribution as a Function of TGO Thickness and Thermal Expansion Mismatch*, Engineering Failure Analysis, 13 (2006) 409-426.

[201] E.P. Busso, L. Wright, H.E. Evans, L.N. McCartney, S.R.J. Saunders, S. Osgerby, J. Nunn, *A Physics-Based Life Prediction Methodology for Thermal Barrier Coating Systems*, Acta Materialia, 55 (2007) 1491-1503.

[202] D.B. Miracle, *The Physical and Mechanical Properties of NiAl*, Acta Metallurgica et Materialia, 41, N°3 (1993) 649-684.

[203] R.D. Noebe, R.R. Bowman, M.V. Nathal, *Physical and Mechanical Metallurgy of NiAl*, NASA Technical Paper NASA-TP-3398 (1994).

[204] N. Rusovic, H. Warlimont, *Young's Modulus of B2-NiAl Alloys*, Physical Status Solidi, 44 (1977) 609-619.

[205] C. Jiang, D.J. Sordelet, B. Gleeson, *Effects of Pt on the Elastic Properties of B2 NiAl : a Combined First-Principles and Experimetal Study*, Acta Materialia, 54, N°9 (2006) 2361-2369.

[206] J.A. Thomson, T.W. Clyne, *The Effect of Heat Treatment on the Stiffness of Zirconia Top Coats in Plasma-Sprayed TBCs*, Acta Materialia, 49 (2001) 1565-1575.

[207] S.M. Meier, D.M. Nissley, K.D. Sheffler, T.A. Cruse*, Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development*, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 114 (1992) 258-263.

[208] C.A. Johnson, J.A. Ruud, R. Bruce, D. Wortman, *Relationships Between Residual Stress, Microstructure and Mechanical Properties of Electron Beam-Physical Vapor Deposition Thermal Barrier Coatings*, Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998) 80-85.

[209] S. Guo, Y. Kagawa, *Effect of Thermal Exposure on Hardness and Young's Modulus of EB-PVD Yttria-Partially-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings*, Ceramics International, 32, N°3 (2006) 263-270.

[210] A. Galerie, F. Toscan, E. N'Dah, K. Przybylski, Y. Wouters, M. Dupeux, *Measuring Adhesion of Cr_2O_3 ans Al_2O_3 Scales on Fe-Based Alloys*, Materials Science Forum, 461-464 (2004) 631-638.

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

[212] I.T. Spitsberg, D.R. Mumm, A.G Evans, *On the Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings with Diffusion Aluminide Bond Coatings*, Materials Science and Engineering, A 394 (2005) 176-191.

[213] M.R. Begley, D.R. Mumm, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, *Analysis of a Wedge Impression Test for Measuring the Interface Toughness Between Films/Coatings and Ductile Substrates*, Acta Materialia, 48 (2000) 3211-3220.

[214] G. Delette, G. Huchet, J. Laurencin, *Etude des sollicitations mécaniques aux interfaces d'un empilement de couches minces. Application à la mesure d'adhérence par la technique de flexion 4 points*, Communication au 18ème Congrès Français de Mécanique (2007).

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

[216] J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *On the Delamination of Thermal Barrier Coatings in a Thermal Gradient*, Surface and Coatings Technology, 149 (2002) 179-184.

[217] S.R. Choi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Delamination of Multilayer Thermal Barrier Coatings*, Mechanics of Materials, 31 (1999) 431-447.

[218] S. Faulhaber, C. Mercer, M.-W. Moon, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Buckling Delamination in Compressed Multilayers on Curved Substrates with Accompanying Ridge Cracks*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 54 (2006) 1004-1028.

[219] X. Wang, P. Xiao, *Residual Stresses and Constrained Sintering of YSZ/Al_2O_3 Composite Coatings*, Acta Materialia, 52, N°9 (2004) 2591-2603.

[220] D.S. Balint, T. Xu, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Influence of Bond Coat Thickness on the Cyclic Rumpling of Thermally Grown Oxides*, Acta Materialia, 54 (2006) 1815-1820.

[221] J.-S. Wang, A.G. Evans, *Measurements and Analysis of Buckling and Buckle Propagation in Compressed Oxide Layers on Superalloy Substrates*, Acta Materialia, 46, N°14 (1998) 4993-5005.

[222] J.-S. Wang, A.G. Evans, *Effects of Strain Cycling on Buckling Cracking and Spalling of a Thermally Grown Alumina on a Nickel-Based Bond Coat*, Acta Materialia, 47, N°2 (1999) 699-710.

[223] F. Lang, T. Narita, *Improvement in Oxidation Resistance of a Ni_3Al-Based Superalloy IC6 by Rhenium-Based Diffusion Barrier Coatings*, Intermetallics, 15, N°4 (2007) 599-606.

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

[225] M.-A. Prévost. *Etude de nouvelles céramiques pour barrières thermiques*. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), soutenue le 26 septembre 2007.