



**HAL**  
open science

# Influence de l'eau (vapeur, liquide) et du régime d'oxydation sur la dégradation de revêtements alumino-formeurs sur superalliage à base nickel

Maxime Brossard

► **To cite this version:**

Maxime Brossard. Influence de l'eau (vapeur, liquide) et du régime d'oxydation sur la dégradation de revêtements alumino-formeurs sur superalliage à base nickel. Matériaux. Université de La Rochelle, 2014. Français. NNT : 2014LAROS018 . tel-01175472

**HAL Id: tel-01175472**

**<https://theses.hal.science/tel-01175472>**

Submitted on 10 Jul 2015

**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.



Ecole doctorale  
*Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)*

Université de La Rochelle

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE)  
UMR-CNRS 7356

Thèse de doctorat

Présentée et soutenue le 29 Septembre 2014 par :

**Maxime BROSSARD**

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de la Rochelle

Discipline : Chimie des matériaux

---

**Influence de l'eau (vapeur, liquide) et du régime d'oxydation sur la dégradation de revêtements aluminiformes sur superalliage à base nickel.**

---

**JURY**

Dr. Vladislav KOLARIK Dr. Alina AGUERO	Directeur de recherche, Institut Fraunhofer ICT, Allemagne Directrice de recherche, INTA, Espagne	Rapporteur Rapporteur
Pr. Henri BUSCAIL Dr. Daniel MONCEAU Pr. John NICHOLLS	Professeur, Université de Clermont Ferrand I Directeur de recherche, Université de Toulouse III Professeur, Université de Cranfield, Royaume-Uni	Examineur Examineur Examineur
Pr. Fernando PEDRAZA-DIAZ Pr. Gilles BONNET	Professeur, Université de La Rochelle Professeur, Université de La Rochelle	Directeur de thèse Directeur de thèse
Dr. Fabrice CRABOS	Ingénieur R&D, Turbomeca	Invité



# Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein de l'axe B2 « protection des matériaux et revêtement » du laboratoire LaSIE (UMR-CNRS 7356). Je tiens donc à remercier son directeur, le professeur Karim Aït-Mokhtar, pour m'avoir accueilli.

Le financement de cette thèse a été réalisé grâce à une bourse provenant de la région Poitou-Charentes, que je tiens à remercier. J'ai également pu bénéficier de fonds provenant de deux projets européens, à savoir les projets PARTICOAT (FP7 / 2008-2012 / NMP3-LA-2008-211329-2) et POEMA (FP7 / 2012-2016 / NMP-2012.2.2-3) financés par l'Union Européenne que je remercie.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur Henri Buscaïl pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury de thèse. Je souhaite également remercier chaleureusement les rapporteurs de mon jury, à savoir Monsieur Vladislav Kolarik, directeur de recherche à l'institut Fraunhofer ICT (Allemagne) et à Madame Alina Agüero, directrice de recherche à l'institut nationale des techniques aérospatiales (Espagne), pour avoir accepté de corriger mon manuscrit dans une langue qui n'est pas la leur.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Daniel Monceau, directeur de recherche à l'université de Toulouse, Monsieur Fabrice Crabos, ingénieur R&D chez Turbomeca, et à Monsieur John Nicholls, professeur à l'université de Cranfield (Royaume-Uni) pour avoir jugé mon travail en tant que membres du jury.

Je souhaite à présent remercier vigoureusement mes directeurs de thèse, les professeurs Fernando Pedraza-Diaz et Gilles Bonnet, pour l'encadrement de cette thèse et pour la transmission de leur savoir sur la dégradation des matériaux à haute température et l'aéronautique. Leurs conseils avisés, leur disponibilité, leur recul et leur patience ont fortement contribué à la qualité de ce travail. Malgré quelques moments conflictuels au cours de ma thèse, leurs exigences et la pression subie n'ont été que bénéfiques pour me faire avancer et me serviront à l'avenir. Merci à eux pour leur bonne humeur et leurs expressions insolites. Merci Gilles, merci Fer.

Je n'oublie pas Monsieur Baptiste Bouchaud, ex-ingénieur de recherche au LaSIE, qui m'as encadré au jour le jour, notamment sur les procédés électrochimiques et la thermobalance. Je lui suis reconnaissant également pour la correction de mes différents rapports et sa participation active lors de mes réunions d'avancement. Merci également pour le soutien lors de l'achat/maintenance des équipements au laboratoire, notamment pour le thermo-hygromètre, qui fût très difficile à acquérir. Mes remerciements vont également à Madame Josseline Balmain, maître de conférences au LaSIE, pour ses encouragements et sa pédagogie lors de la formation à l'encadrement des travaux pratiques. Je souhaite également remercier Pascal Bilhé, ingénieur R&D Snecma, pour m'avoir confié une mission de doctorat conseil.

Je remercie une nouvelle fois le professeur John Nicholls, ex-directeur du National High Temperature Surface Engineering Centre de l'université de Cranfield (Royaume-Uni), pour m'avoir accueilli 3 mois au sein de son laboratoire, dans le cadre de la validation du label européen. J'admire tout particulièrement son enthousiasme partagé et les conseils qu'il a pu me donner pendant mon séjour. Cette opportunité a été très enrichissante pour moi puisque j'ai pu découvrir d'autres méthodes de



## Remerciements

---

travail et communiquer en anglais. Je remercie particulièrement Monsieur Mark Craig, ex-chargé de recherche à l'université de Cranfield, pour son encadrement quotidien pointilleux et son humour gallois. D'autres remerciements vont vers le personnel technique très réactif de cette équipe, à savoir Tracy Roberts, Xianwei Liu, Tony Gray et Tom Pryor alias le « Bruno Peraudeau » local.

Mes remerciements vont également à l'encontre du personnel technique et administratif de l'université de La Rochelle, qui a toujours su trouver des solutions pour faciliter l'avancement de cette thèse. Merci à Cyril Berziou, Christelle Rébéré, Isabelle Gaubert, Martine Coutant-Rauturier, Jennifer de La Corte, Isabelle Hirsch, Eglé Conforto, Roseline Angeville, Sandrine Femolant (pour la salle 160). Spéciale remerciement pour Bruno Peraudeau, le super technicien, pour son aide lors des montages expérimentaux et pour son énorme contribution lors des fameuses « chamarrures ».

Je remercie vivement les doctorants, post-docs et ingénieurs d'étude que j'ai côtoyé au cours de ces 3 années de thèse, notamment pour leur soutien, leurs conseils et leur bonne humeur. Merci à Benoit, Mathieu, Dang Dan, Courlitaou, Abdelali, Esaïe, Ilanith, Marmule, Niussha, Fellana, Coralie, Charlotte, Claire, Beatrizzz, Germain, Benjamin, Miléna, Rémi, Lillet. Remerciements spéciaux pour des « gonz » avec qui j'ai passé de très bons moments et qui resteront plus que des collègues de boulot : Loïc, Alaric et ses amis (Prune, Thomas du Liens, Kelly, Quentin & Judith), Alex, grigri Bachir, Dani et tout particulièrement aux personnes qui m'ont supporté dans le bureau B243bis : Maël (pour ses nombreux conseils), Manu et Jean-Yves.

Enfin je remercie ma famille et plus précisément mes parents, ma sœur et mon beau-frère pour le soutien quotidien qu'ils m'ont apporté. Merci à Hélène et Manu de s'être déplacés pour le grand jour. Merci à mon pôôte Nikola Harris (comme le pain) pour avoir été lui-même et pour le tournage du film « The Scientist », primé au festival du film [pas trop] scientifique 2013.

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I – Généralités sur l’oxydation à haute température</b> .....	<b>5</b>
<b>A. CORROSION, PROTECTION ET DUREE DE VIE DES MATERIAUX METALLIQUES</b> .....	<b>7</b>
<b>B. LES MATERIAUX CONSTITUTIFS DES TURBINES A GAZ</b> .....	<b>8</b>
B.1 LA TURBINE A GAZ.....	8
B.1.1 La turbine aéronautique.....	9
B.1.2 Composition des gaz.....	11
B.2 LES MATERIAUX DES TURBINES ET LES TRAITEMENTS DE SURFACE.....	12
B.2.1 Les superalliages base nickel.....	13
B.2.2 Les sous-couches d’adhérence.....	15
B.2.3 Revêtement barrière thermique.....	19
<b>C. DEGRADATION DES MATERIAUX A HAUTE TEMPERATURE</b> .....	<b>22</b>
C.1 MECANISMES DE DEGRADATION.....	22
C.2 L’OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE.....	23
C.2.1 Premiers instants de l’oxydation.....	23
C.2.2 Cinétiques d’oxydation.....	24
C.2.3 Dégradations de la couche d’oxyde.....	26
C.2.4 Interdiffusion.....	29
<b>D. INTRODUCTION A L’OXYDATION AUX HAUTES TEMPERATURES EN PRESENCE DE PLUSIEURS ESPECES OXYDANTES ET MOTIVATIONS DE L’ETUDE</b> .....	<b>30</b>
D.1 OXYDATION SOUS AIR CHARGE EN VAPEUR D’EAU.....	30
D.2 MOTIVATIONS DE L’ETUDE.....	31
<b>E. REFERENCES</b> .....	<b>34</b>
<b>Chapitre II – Matériaux et méthodes expérimentales</b> .....	<b>39</b>
<b>A. MATERIAUX</b> .....	<b>41</b>
A.1 SUBSTRATS METALLIQUES.....	41
A.2 REVETEMENTS DE SURFACE.....	42
A.2.1 Aluminisation conventionnelle en phase vapeur (APV) et cémentation en caisse (pack).....	42
A.2.2 Aluminisation par barbotine.....	44
A.2.3 Comparaison des revêtements NiAl.....	44
A.2.4 Revêtements « overlay » de CeO <sub>2</sub> .....	46
A.2.5 Dépôts de barrières thermiques par EB-PVD.....	48
<b>B. OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERES SECHE &amp; HUMIDE</b> .....	<b>51</b>
B.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : 1 <sup>ERS</sup> STADES D’OXYDATION.....	51
B.2 GENERATEUR DE VAPEUR D’EAU.....	52
B.2.1 Théorie sur la vapeur d’eau.....	52

B.2.2	Principe de fonctionnement du générateur de H <sub>2</sub> O(g)	55
B.3	OXYDATION CYCLIQUE	56
B.3.1	Refroidissement forcé sous air ambiant	56
B.3.2	Refroidissement forcé par projection d'eau liquide	58
B.3.3	Dépôt de gouttes d'eau après refroidissement	60
<b>C.</b>	<b>CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS</b>	<b>60</b>
C.1	DIFFRACTION DES RAYONS X	60
C.2	MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN	64
C.3	LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE Cr <sup>3+</sup>	62
C.4	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	62
C.4.1	Préparation des échantillons	62
C.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB / EDS)	62
C.5	ANALYSE D'IMAGES	63
C.6	ESSAIS DE MOUILLABILITE	65
C.7	LES METHODES DE PIEGEAGE ET DE DETECTION DE L'HYDROGENE	66
C.7.1	Chargement électrochimique d'hydrogène	66
C.7.2	Spectroscopie de Thermo-Désorption	67
<b>D.</b>	<b>REFERENCES</b>	<b>69</b>

## Chapitre III – Oxydation isotherme à haute température sous vapeur d'eau de revêtements aluminiformeurs.....71

<b>A.</b>	<b>ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION SOUS VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE</b>	<b>73</b>
A.1	THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE VOLATILISATION DE L'ALUMINE	73
A.2	CINETIQUES D'OXYDATION ET DEGRADATION DES COUCHES D'OXYDE	74
A.2.1	Généralités	74
A.2.2	Comportement lors des premiers instants de l'oxydation (régime isotherme)	76
a)	Aluminures bruts	76
b)	Effet d'une pré-oxydation ?	78
A.3	OBJECTIFS DU CHAPITRE 3	78
<b>B.</b>	<b>OXYDATION ISOTHERME DE SYSTEMES ALUMINO-FORMEURS PRE-OXYDES OU NON</b>	<b>79</b>
B.1	CARACTERISATION AVANT OXYDATION	79
B.1.1	Systèmes aluminisés	79
B.1.2	Systèmes à t <sub>0</sub> à 1100°C (avant introduction du mélange air + x vol.%H <sub>2</sub> O)	80
B.1.3	Etape de pré-oxydation	81
B.1.4	Nouveaux systèmes pré-oxydés sous atmosphère sèche (substrat CM247)	83
<b>C.</b>	<b>OXYDATION ISOTHERME SOUS ATMOSPHERE CHARGEE DE VAPEUR D'EAU : CAS D'UN SUBSTRAT MODELE EN NICKEL PUR</b>	<b>86</b>
C.1	ETUDE CINETIQUE DES SYSTEMES ALUMINISES AVEC OU SANS PRE-OXYDATION	86
C.2	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES	90
C.3	OXYDATION PAR H <sub>2</sub> O SOUS FAIBLE PRESSION PARTIELLE DE DIOXYGENE	97
<b>D.</b>	<b>OXYDATION ISOTHERME SOUS ATMOSPHERE CHARGEE DE VAPEUR D'EAU : CAS D'UN SUPERALLIAGE A BASE NICKEL (CM247)</b>	<b>102</b>

D.1	ETUDE CINÉTIQUE DE SYSTÈMES ALUMINES AVEC OU SANS PRE-OXYDATION .....	103
D.2	CARACTÉRISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	105
D.3	OXYDATION DE NOUVEAUX SYSTÈMES (PRE-OXYDES) DÉVELOPPÉS AU LASIE .....	109
D.3.1	<i>Variations de masse</i> .....	109
D.3.2	<i>Caractérisations microstructurales</i> .....	110
E.	RESUME ET CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	115
F.	REFERENCES.....	118

## Chapitre IV - Corrosion atmosphérique de revêtements aluminiformes oxydés à haute température.....121

A.	ETAT DE L'ART.....	123
A.1	EFFET DE L'EAU SUR LES SUPERALLIAGES ET COUCHES DE LIAISON.....	123
A.1.1	<i>Mise en évidence du phénomène</i> .....	123
A.1.2	<i>Importance du taux de soufre initial</i> .....	124
A.1.3	<i>Quantification de l'écaillage retardé (ou « delayed spallation »)</i> .....	125
A.2	INFLUENCE DE L'EAU SUR LES SYSTÈMES BARRIÈRE THERMIQUE COMPLETS A TEMPERATURE AMBIANTE .....	126
A.2.1	<i>Observation du phénomène</i> .....	127
A.2.2	<i>Seuil critique d'observation de l'écaillage retardé</i> .....	129
A.3	INFLUENCE DU TEMPS D'EXPOSITION ET DU TAUX D'HUMIDITE .....	130
A.4	MOTIVATIONS DE L'ÉTUDE.....	132
B.	OXYDATION DE SYSTÈMES ALUMINO-FORMEURS SOUS ATMOSPHERE SECHE .....	133
B.1	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	133
B.1.1	<i>Oxydation à 1100°C pour différentes fréquences de cyclage thermique</i> .....	133
B.1.2	<i>Détermination des épaisseurs des couches d'oxydes</i> .....	135
B.1.3	<i>Vieillessement des systèmes à température ambiante</i> .....	136
B.2	OXYDATION CYCLIQUE SOUS AIR LABORATOIRE .....	138
B.2.1	<i>Aluminures de nickel</i> .....	138
B.2.2	<i>Système barrière thermique élaboré à partir de microparticules d'Al</i> .....	140
C.	CORROSION ATMOSPHERIQUE HUMIDE.....	141
C.1	INFLUENCE D'UNE GOUTTE D'EAU (ANGLE DE CONTACT) .....	141
C.2	CINÉTIQUE D'ÉCAILLAGE.....	144
C.2.1	<i>Influence de l'atmosphère de vieillissement</i> .....	145
C.2.2	<i>Influence de la durée d'oxydation</i> .....	146
C.3	CARACTÉRISATION MICROSTRUCTURALE .....	150
C.3.1	<i>500h d'oxydation</i> .....	150
C.3.2	<i>1000h d'oxydation</i> .....	155
D.	RESUME ET CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	162
E.	REFERENCES.....	165

## Chapitre V – Influence de l’eau sur les phases de refroidissement du cyclage thermique.....167

<b>A.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>169</b>
<b>B.</b>	<b>OXYDATION CYCLIQUE AVEC GOUTTE D’EAU A FROID (T &lt; 100°C) .....</b>	<b>170</b>
B.1	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	170
B.2	CINETIQUES D’OXYDATION.....	172
B.3	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	173
B.4	RESUME .....	177
<b>C.</b>	<b>OXYDATION CYCLIQUE AVEC REFROIDISSEMENT FORCE SOUS EAU (1100°C &gt; T &gt; 40°C) .....</b>	<b>179</b>
C.1	MODES DE REFROIDISSEMENT PAR PROJECTION AIR/EAU LIQUIDE.....	179
C.2	CHOIX DU MODE DE REFROIDISSEMENT .....	181
C.3	CYCLAGE THERMIQUE DE SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE COMPLETS .....	184
C.4	CYCLAGE THERMIQUE D’UN ALUMINURE DE NICKEL BRUT.....	189
C.4.1	<i>Variations de masse .....</i>	<i>189</i>
C.4.2	<i>Caractérisations de surface.....</i>	<i>190</i>
C.4.3	<i>Caractérisations en coupe transverse .....</i>	<i>193</i>
C.4.4	<i>Mécanisme mis en jeu .....</i>	<i>197</i>
<b>D.</b>	<b>RESUME ET CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....</b>	<b>205</b>
<b>E.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>207</b>

## Chapitre VI - Vers une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation par H<sub>2</sub>O.....209

<b>A.</b>	<b>ETAT DE L’ART.....</b>	<b>211</b>
A.1	INTERACTION H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A L’ECHELLE MOLECULAIRE .....	211
A.2	SIMILITUDES ENTRE DEGRADATION SOUS ATMOSPHERE HUMIDE ET FRAGILISATION PAR L’HYDROGENE .....	214
A.3	DETECTION D’HYDROGENE DANS DES SYSTEMES METAL/OXYDE VIEILLIS SOUS CONDITIONS HUMIDES .....	216
<b>B.</b>	<b>CHARGEMENT EN HYDROGENE.....</b>	<b>221</b>
B.1	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	221
B.2	CHARGEMENT EN HYDROGENE PAR OXYDATION SOUS AIR + VAPEUR D’EAU A HAUTE TEMPERATURE .....	222
B.3	CHARGEMENT EN HYDROGENE PAR REACTION CATHODIQUE ELECTROCHIMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE.....	224
B.4	DETECTION DE L’HYDROGENE PAR TDS .....	228
<b>C.</b>	<b>DOSAGE ELEMENTAIRE A L’INTERFACE METAL/OXYDE .....</b>	<b>232</b>
C.1	DOSAGE DE L’HYDROGENE .....	232
C.2	DOSAGE DU SOUFRE.....	234
C.3	INFLUENCE DES ELEMENTS FORMANT DES OXYDES NON PROTECTEURS : EXEMPLE DU TITANE.....	235
<b>D.</b>	<b>RESUME ET CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES .....</b>	<b>237</b>
<b>E.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>239</b>

**Conclusions & perspectives.....243**

**Extended abstract.....249**



# Introduction

Au cours de leur utilisation, les matériaux seront inéluctablement soumis à des problèmes de dégradation liés aux environnements auxquels ils seront exposés. En particulier, les métaux sont susceptibles de subir des phénomènes de corrosion dont l'importance dépendra de l'agressivité des milieux rencontrés. La dégradation chimique des matériaux métalliques en résultant entraîne une diminution des propriétés fonctionnelles (mécaniques, thermiques...) et peut donc agir de façon néfaste sur la sécurité des structures. De plus, la durabilité des matériaux dans ces environnements est des plus importantes pour réduire les opérations de maintenance, de réparation ou de remplacement des pièces usagées, qui impliquent des investissements financiers et une immobilisation plus ou moins longue et coûteuse des installations.

Un certain nombre de matériaux se retrouvent de fait soumis à des atmosphères oxydantes et corrosives à haute température (> 500°C). C'est le cas des pièces constitutives des moteurs thermiques (applications aéronautiques et spatiales), des installations de production d'énergie, des procédés de mise en forme à haute température (métaux/verres/céramiques), des unités de valorisation énergétique par incinération des ordures/déchets, des piles à combustibles, des échangeurs thermiques... Dans chacun de ces secteurs, les atmosphères gazeuses sont complexes et contiennent généralement plus d'une espèce oxydante ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$ ,  $HCl$ ...). La vapeur d'eau fait partie des gaz toujours présents dans pratiquement tous les milieux naturels (humidité de l'air ambiant) et industriels, et son influence sur la dégradation des métaux à haute température est de plus en plus étudiée. On retrouve notamment une quantité variable de vapeur d'eau émise lors de la combustion du dioxygène avec les carburants hydrogénés. Si les quantités de vapeur d'eau émises tendent à augmenter avec le développement de nouvelles énergies fondées sur la valorisation des biomasses ou celui des piles à combustible, l'utilisation de nouveaux carburants contenant de l'hydrogène (gaz de synthèse  $CO-H_2$ , hydrogène liquide, gaz de houille) augmentera encore l'émission de vapeur d'eau dans les machines thermiques et diminuera du même coup la proportion de gaz à effets de serre nocifs issus de la combustion plus ou moins complète des hydrocarbures ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ...).

Il s'avère donc nécessaire d'étudier l'effet de la vapeur d'eau sur le comportement des matériaux classiquement utilisés à haute température, notamment sur celui des oxydes protecteurs ( $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) qui se développent en surface des alliages métalliques et composites au cours de l'oxydation/corrosion. Dans cette étude, on se limitera à l'étude des alliages aluminos-formeurs élaborés sur des superalliages à base nickel, matériaux de base des aubes de turbines aéronautiques.

Les superalliages à base nickel ont été principalement choisis pour leur capacité à supporter les sollicitations mécaniques subies par les aubes en service (fluage, fatigue) mais leurs propriétés de résistance à la corrosion et à l'oxydation sont relativement limitées. Il s'est alors avéré nécessaire de les protéger des atmosphères oxydantes complexes à l'aide de revêtements et traitements de surface appropriés. Des revêtements de diffusion (modifiés ou non au platine) ont en particulier permis d'enrichir la proche surface du métal en aluminium afin d'assurer à chaud la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium protectrice. Une autre voie a consisté à effectuer un apport de matière à la surface du métal, souvent sous forme d'alliages de type  $MCrAlY$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). Des revêtements barrière thermique en céramique sont en général également déposés sur les pièces des



parties les plus chaudes des moteurs d'avion afin d'assurer, en complément des systèmes de refroidissement par air, l'isolation thermique des pièces.

De nouveaux revêtements anti-oxydation et à effet barrière thermique ont été récemment développés au laboratoire LaSIE, qui pourraient constituer des alternatives aux revêtements existants, intéressants en termes de prix de revient, de respect de l'environnement et de rapidité de mise en œuvre.

Si ces divers systèmes de revêtements ont fait l'objet de nombreuses études d'oxydation à haute température sous conditions sèches, très peu se sont intéressées au rôle éventuel de la présence d'eau sur la durabilité des revêtements dans de telles conditions d'oxydation. Or, la présence de vapeur d'eau pourrait altérer la nature et les propriétés des couches protectrices formées, à chaud, notamment lors des premiers instants de l'oxydation, comme à froid, d'autres études ayant par ailleurs montré que l'humidité ambiante accélérât l'écaillage des couches d'oxydes préalablement formées sous air sec.

Ce projet de thèse avait donc pour ambition d'étudier quelle pouvait être l'influence de l'eau, sous ses divers états physiques (liquide, vapeur), sur le comportement de systèmes alumino-formeurs testés selon différents régimes d'oxydation et pour différentes températures de fonctionnement. L'objectif était en effet ici de s'approcher au plus près des conditions en service des aubes de turbine, celles-ci étant en particulier soumises à des atmosphères contenant des teneurs en eau variant avec le régime moteur (décollage, croisière, atterrissage, arrêt) et les conditions atmosphériques (air côtier, nuages, précipitations).

Une particularité de ce travail est que l'effet de l'eau a été étudié pour toutes les différentes phases d'un cycle de vol (à chaud, à froid et lors du refroidissement), classiquement simulé par des tests de cyclage thermique généralement mis en œuvre pour estimer la durée de vie des parties chaudes des moteurs aéronautiques.

Les aspects cinétiques, morphologiques et structuraux de l'évolution, puis de la dégradation, de systèmes alumino-formeurs industriels (SR Technics Airfoil Ltd Services, Turbocoating) ou nouvellement développés au LaSIE, ont pu être caractérisés à l'aide de différents outils analytiques présents au laboratoire (ATG, MEB/EDS, DRX, Raman, DSC, TDS) ou mis à disposition en dehors de celui-ci (four avec refroidissement forcé d'eau de l'université de Cranfield, SDL à l'institut Pprime, université de Poitiers).

Le présent manuscrit est organisé en 6 chapitres, dont la lecture pourra s'effectuer de manière indépendante.

Le premier rappelle le contexte et les enjeux de cette étude, puis présente les principaux revêtements mis en œuvre pour protéger les aubes des turbines aéronautiques et les modes de dégradation qu'elles sont susceptibles de subir.

Le chapitre II décrit les superalliages et revêtements industriels/novateurs étudiés, ainsi que les différentes techniques d'oxydation et de caractérisation mises en œuvre au cours de ce travail.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sont ensuite présentés selon quatre chapitres. Chacun d'eux débute par un « état de l'art », précédant une partie consacrée aux résultats expérimentaux proprement dits et à leur discussion.

Le chapitre III s'intéresse à l'influence de la vapeur d'eau sur la nature et la morphologie des couches d'oxydes développées lors des premiers instants de l'oxydation isotherme.

Le chapitre IV porte sur le vieillissement de systèmes alumino-formeurs pré-oxydés puis exposés à différents taux d'humidité à température ambiante, dans le but d'observer et de caractériser le phénomène MIDS « Moisture Induced Delayed Spallation ».

Le chapitre V décrit une nouvelle méthodologie expérimentale, destinée à déterminer le rôle de l'eau (liquide, vapeur) lorsque son introduction est effectuée lors des phases de refroidissement du cyclage thermique.

Enfin, le chapitre VI, plus exploratoire, se propose de préciser les différents mécanismes de dégradation par l'eau des couches d'oxydes, en prenant en considération le phénomène dit de fragilisation par l'hydrogène et les problèmes de pollution de l'interface par le soufre et certains éléments d'alliage.



# Chapitre I - Généralités sur l'oxydation à haute température

Ce chapitre présente le contexte dans lequel s'inscrit ce projet de thèse. Après une introduction sur la corrosion et la durabilité des matériaux métalliques en milieu corrosif, le fonctionnement des turbines à gaz et les atmosphères rencontrées seront décrits. Les raisons du choix des matériaux (alliages, revêtements de surface) constitutifs des aubes de turbine seront ensuite explicitées, notamment dans le cas d'une application aéronautique, ainsi que les modes de dégradation de ces systèmes en conditions d'oxydation à haute température, une attention toute particulière étant portée à l'influence de l'eau (vapeur, liquide), provenant en majorité des réactions de combustion se produisant en aval de la turbine. Les motivations de cette étude et la méthodologie mise en œuvre dans cette thèse seront finalement détaillées.

## Table des matières

<b>A.</b>	<b>CORROSION, PROTECTION ET DUREE DE VIE DES MATERIAUX METALLIQUES.....</b>	<b>7</b>
<b>B.</b>	<b>LES MATERIAUX CONSTITUTIFS DES TURBINES A GAZ.....</b>	<b>8</b>
B.1	LA TURBINE A GAZ.....	8
B.1.1	<i>La turbine aéronautique.....</i>	9
B.1.2	<i>Composition des gaz.....</i>	11
B.2	LES MATERIAUX DES TURBINES ET LES TRAITEMENTS DE SURFACE .....	12
B.2.1	<i>Les superalliages base nickel.....</i>	13
B.2.2	<i>Les sous-couches d'adhérence.....</i>	15
B.2.3	<i>Revêtement barrière thermique.....</i>	19
<b>C.</b>	<b>DEGRADATION DES MATERIAUX A HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>22</b>
C.1	MECANISMES DE DEGRADATION .....	22
C.2	L'OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE .....	23
C.2.1	<i>Premiers instants de l'oxydation .....</i>	23
C.2.2	<i>Cinétiques d'oxydation .....</i>	24
C.2.3	<i>Dégradations de la couche d'oxyde.....</i>	26
C.2.4	<i>Interdiffusion .....</i>	29
<b>D.</b>	<b>INTRODUCTION A L'OXYDATION AUX HAUTES TEMPERATURES EN PRESENCE DE PLUSIEURS ESPECES OXYDANTES ET MOTIVATIONS DE L'ETUDE.....</b>	<b>30</b>
D.1	OXYDATION SOUS AIR CHARGE EN VAPEUR D'EAU.....	30
D.2	MOTIVATIONS DE L'ETUDE.....	31
<b>E.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>34</b>

## A. Corrosion, protection et durée de vie des matériaux métalliques

Quel que soit leur domaine d'application, les matériaux métalliques seront inéluctablement confrontés à des phénomènes de corrosion. En effet, l'interaction des métaux avec leur environnement, celui-ci étant plus ou moins agressif, en particulier selon les teneurs en dioxygène et en eau, conduira à leur détérioration à plus ou moins long terme. Deux grands types de corrosion sont habituellement distingués :

- la corrosion aqueuse, qui se produit au contact d'une solution électrolytique contenant une espèce oxydante (le plus souvent du dioxygène en milieu neutre ou alcalin et des protons en milieu acide).
- La corrosion sèche, qui résulte de l'action d'espèces réactives gazeuses (pas d'électrolyte liquide) telles que  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO_x$  ou encore  $Cl_2$ , conduisant à la formation d'une phase généralement solide à travers laquelle les ions et les électrons vont circuler.

Dans le cas de la corrosion sèche, les réactions chimiques donnent le plus souvent naissance à une phase solide qui croît au-dessus ou en dessous de la surface originale du substrat, à la différence de la corrosion « humide » où le cation formé  $M^{n+}$  résultant de l'oxydation du matériau métallique conduira, généralement, au développement d'un produit de corrosion au-dessus de la surface du substrat.

Différentes raisons font qu'il est primordial de protéger les structures métalliques contre les phénomènes de corrosion. La première est la nécessité de réduire les coûts induits, estimés à 4% du PNB annuel [1]. La seconde (et peut-être, la principale) est que la corrosion diminue la section transversale des pièces métalliques et, donc, leurs propriétés fonctionnelles, en particulier la résistance mécanique des structures. Par ailleurs, l'élaboration des métaux et alliages consomme des matières premières dont les réserves mondiales vont en s'amenuisant et dont la valeur commerciale tend à augmenter. Enfin, les méthodes de fabrication (métallurgie extractive, sidérurgie) génèrent des pollutions importantes qui sont peu compatibles avec les objectifs actuels de réduction d'émissions de substances polluantes.

Diminuer la fréquence des opérations de maintenance et le nombre d'interventions destinées à remplacer des pièces usagées s'avère également un objectif capital. Ce dernier implique de choisir judicieusement les matériaux mis en œuvre. Ils doivent être en adéquation avec l'application à laquelle ils sont destinés et être adaptés à l'agressivité du milieu dans lequel ils seront employés. Un des moyens fréquemment utilisés dans l'industrie pour protéger les métaux et augmenter leur durée de vie est de mettre en œuvre des traitements de surface qui permettront de réduire la vitesse de leur corrosion.

La corrosion à haute température des matériaux de structure relève de la corrosion sèche pour des températures supérieures à 500°C (pour la plupart des alliages à intérêt industriel). Elle concerne de nombreux domaines tels que les machines thermiques, l'industrie chimique et métallurgique, les systèmes de chauffage électrique, les installations nucléaires et l'incinération des déchets industriels. Au total, même si elle ne représente que 3% des phénomènes de corrosion [2], elle constitue un enjeu économique majeur.

Par exemple, certaines pièces des turbines à gaz terrestres et aéronautiques sont confrontées à d'importants problèmes de corrosion. En particulier, les aubes de turbine sont situées dans des zones où elles sont soumises à de fortes pressions et de hautes températures en atmosphère fortement corrosive, voire érosive. Il est alors nécessaire de leur conférer des propriétés leur permettant de résister dans de telles conditions pour, *in fine*, assurer la demande croissante de performances environnementales exigées pour les moteurs.

Mieux comprendre le comportement des matériaux dans les environnements rencontrés s'avère donc essentiel. La présente étude se propose ainsi d'étudier les mécanismes de dégradation des matériaux utilisés dans les turbines des moteurs aéronautiques, au sein d'une atmosphère complexe contenant plusieurs espèces oxydantes, i.e. le dioxygène de l'air et l'eau sous différents états (air chargé en H<sub>2</sub>O vapeur et/ou liquide) afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation d'un moteur aéronautique.

## B. Les matériaux constitutifs des turbines à gaz

### B.1 La turbine à gaz

La turbine à gaz est un moteur constitué d'un compresseur d'air, d'une chambre de combustion et d'une turbine qui entraîne le compresseur (fig. 1a). Son principe repose sur un cycle thermodynamique de Brayton (diagramme T-S, Température-Entropie), représenté pour un cycle idéal (fig. 1b), qui permet de connaître les rendements thermodynamiques des turbines à gaz définis selon l'équation <1.1> :

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad <1.1>$$

Les températures T<sub>1</sub> à T<sub>4</sub> sont les températures à chaque étape du cycle de Brayton (fig. 1b). Par exemple, si on augmente de 10°C la température d'entrée (T<sub>3</sub>) dans la turbine, le rendement thermodynamique augmente, avec pour corollaire la diminution de la consommation de combustible et de l'émission de gaz à effet de serre.

Le diagramme T-S montre que l'air est aspiré et comprimé (1→2) puis injecté dans la chambre de combustion, où le mélange air-combustible est brûlé à pression constante (2→3). L'augmentation de température résultante dépend du carburant utilisé et du rapport carburant/air. Les gaz de combustion sont alors détendus dans la turbine (3→4). Cette étape permet de convertir une puissance thermique en puissance mécanique, entraînant l'arbre et le compresseur (et les aubes de fan s'il s'agit d'un moteur civil). A la sortie de la turbine, les gaz sont éjectés dans l'atmosphère et refroidissent à pression constante (4→1).

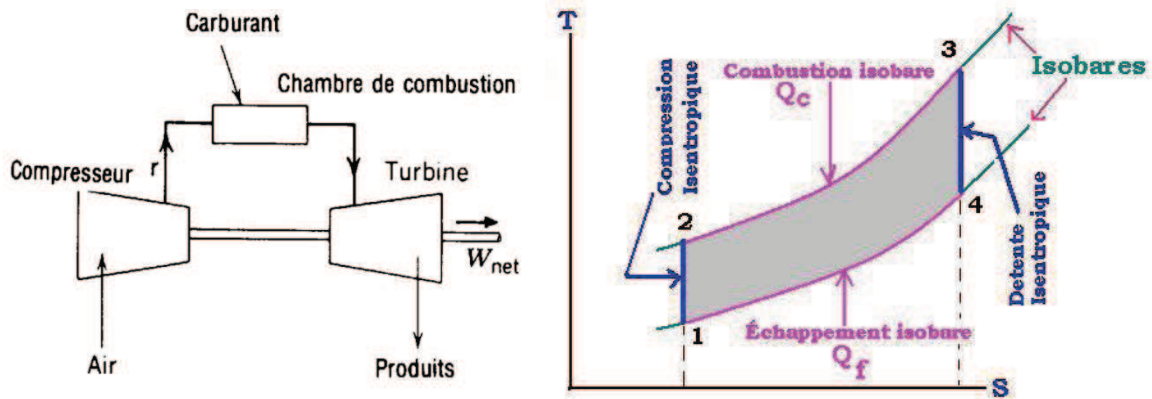


Figure 1: (a) schéma simplifié d'une turbine à gaz et (b) cycle de Brayton idéal.

Deux types de turbines sont développés pour des applications aéronautiques et de production d'énergie. Les turbines industrielles de production d'énergie et de chaleur (cogénération) nécessitent des performances inférieures en termes de résistance aux hautes températures et de poids/encombrement mais la durée de vie exigée est plus importante. Les turbines aéronautiques permettent la propulsion des avions civils, militaires et des hélicoptères. Leur conception est gouvernée par la nécessité de réduire poids et encombrement afin d'augmenter les vitesses de rotation et donc les rendements thermodynamiques. Dans notre étude, nous nous focaliserons sur ce type de turbines aéronautiques pour turboréacteurs civils (durée de vie de 5 000 à 20 000h).

### B.1.1 La turbine aéronautique

Le fonctionnement des turboréacteurs aéronautiques civils, comme celui présenté figure 2, est donc fondé sur le cycle de Brayton décrit précédemment. L'air environnant est aspiré par la soufflante et est séparé en deux flux : un flux primaire « chaud » et un flux secondaire « froid ». Le flux primaire traverse la turbine et ne représente que 20% de la quantité d'air ingérée, contrairement aux turboréacteurs militaires où la quasi-totalité du flux ingéré traverse la turbine. Le flux secondaire, qui génère entre autres la majorité de la poussée, contourne la turbine et permet de réduire les nuisances sonores du moteur et la température des pièces par injection d'air « froid » au niveau des pieds d'aubes.



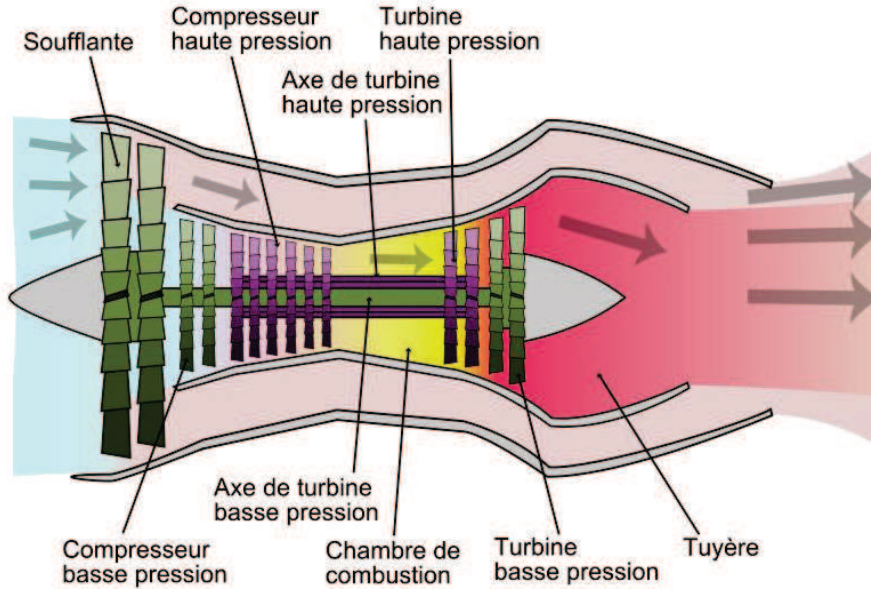


Figure 2 : coupe transversale d'un turboréacteur aéronautique double flux double corps [3].

L'air du flux primaire est comprimé dans le compresseur basse pression (CBP) puis atteint une pression maximale à la sortie du compresseur haute pression (CHP). Cette étape induit un réchauffement de l'air au moment de son introduction dans la chambre de combustion (CC).

Il est alors mélangé au carburant, injecté sous forme de microgouttelettes, et enflammé. La température peut monter jusqu'à 1400°C et la pression peut atteindre 25 bars (fig. 3). L'énergie dégagée lors de la détente des gaz de combustion est transmise mécaniquement aux rotors des turbines haute et basse pression (HPT, LPT), entraînant ainsi l'arbre supportant le compresseur et la soufflante. La dernière étape est l'éjection des gaz à très haute vitesse dans la tuyère, ce qui provoque une poussée et donc le mouvement de l'avion. Ce résultat est la conséquence de la 3<sup>ème</sup> loi de Newton sur le principe des actions réciproques.

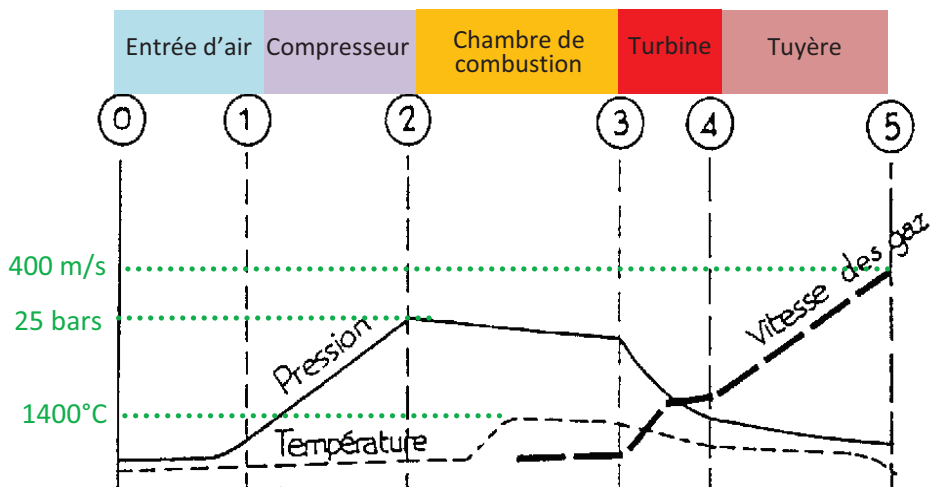


Figure 3 : profils de pression, température et vitesse des gaz dans un turboréacteur aéronautique d'après [4].

### B.1.2 Composition des gaz

La composition réelle des gaz circulant dans un turboréacteur est critique car elle conditionne les conditions atmosphériques auxquelles les pièces du moteur sont soumises.

#### a) Avant introduction dans le compresseur

L'air injecté dans le turboréacteur contient une certaine proportion de vapeur d'eau liée à l'humidité relative de l'air. Les conditions sont d'autant plus agressives dans les villes côtières où l'humidité relative est plus importante et où l'atmosphère peut renfermer des sels marins (tels que NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et du sable. Les nuages et les précipitations peuvent augmenter le taux de vapeur d'eau par évaporation des gouttes d'eau aspirées dans la soufflante, par contact avec les composants chauds du moteur. En revanche, au-delà de 10-12 km d'altitude, et en l'absence de nuages, il a été montré que l'humidité relative de l'air est négligeable [5].

#### b) Dans la chambre de combustion

La combustion est une réaction chimique se produisant entre le dioxygène de l'air et le carburant selon l'équation <1.2>. Elle conduit à la production de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone [6].



Dans l'aéronautique, le carburant (kérosène) est un mélange d'hydrocarbures contenant majoritairement des alcanes (80%), des naphtalènes (10%) et d'autres aromatiques (10%). Le nombre d'atomes de carbone est généralement compris entre 12 et 17 [7].

La composition chimique du carburant est sélectionnée pour un moteur donné en fonction de sa capacité calorifique, sa densité, sa viscosité, sa température d'évaporation, son taux de soufre, sa stabilité thermique, etc. Lorsque le dioxygène et le kérosène sont introduits en proportions stœchiométriques (combustion complète), la température dans la chambre de combustion peut atteindre une valeur limite proche de 2000°C.

Le pourcentage molaire de H<sub>2</sub>O(g) produit est exprimé par l'équation <1.3> :

$$\%H_2O = \frac{n + 1}{n + 6n + 2 + n + 1} = \frac{n + 1}{8n + 3} \quad <1.3>$$

Pour des hydrocarbures tels que 12 < C < 17, on obtient un pourcentage molaire proche de 13 % en considérant une combustion complète. Le taux réel de vapeur d'eau est en général inférieur, sachant que l'efficacité de la combustion est diminuée selon la qualité de l'atomisation et du mélange, la vaporisation du fuel, la température minimale de combustion, la cinétique chimique, la stabilisation de la flamme, l'aérodynamisme, etc. [8]. Cette combustion incomplète provoque la formation de carbone non brûlé (UHC), de monoxyde de carbone (CO) et d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), ainsi que de

composés contenant du soufre et du vanadium, éléments initialement présents en impuretés dans le kérosène.

Certaines études se sont intéressées à la composition volumique du gaz en sortie de combustion. Le tableau 1 rassemble les données recueillies sur la composition de l'atmosphère à l'entrée de la turbine. Les valeurs sont proches des valeurs théoriques obtenues pour une combustion complète.

Tableau 1: composition des gaz en entrée de turbine.

Gaz	Composition	Références
Dioxygène (O <sub>2</sub> )	13-15 % vol.	[6, 7]
Diazote (N <sub>2</sub> )	70-78 % vol.	[6, 7]
Vapeur d'eau (H <sub>2</sub> O)	5-15 % vol.	[6, 7, 9]
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	4-5% vol.	[6, 7]
Autres (NO <sub>x</sub> , CO, UHC, SO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>2</sub> )	Quelques vpm, < 0,04 % vol.	[6, 10]

*\*Note : En utilisant la loi des gaz parfaits pour une pression et une température données, on peut considérer égales les fractions molaires et volumiques des constituants d'un mélange.*

Ces études montrent l'importance de considérer, en plus de celle du dioxygène de l'air, la contribution de l'autre oxydant qu'est la vapeur d'eau sur les mécanismes de dégradation des matériaux des turbines. En effet, la proportion de H<sub>2</sub>O(g) après combustion pourrait dans les années à venir augmenter jusqu'à 60 % avec l'utilisation de gaz de synthèse (CO-H<sub>2</sub>) ou avec l'addition au combustible de dihydrogène issu du gaz de houille [11].

Le projet européen CRYOPLANE, piloté par Airbus, a notamment porté sur l'utilisation de dihydrogène liquide comme combustible des moteurs d'avions. Même si la mise en œuvre d'une telle application pourrait s'étaler sur une cinquantaine d'années, une telle avancée permettrait d'obtenir un gaz d'émission quasiment exclusivement constitué de vapeur d'eau et de quelques traces de NO<sub>x</sub> [12].

La présence de vapeur d'eau dans les gaz d'échappement est matérialisée par les traînées (« contrails ») laissées dans le ciel par les réacteurs d'avion. En effet, pour les altitudes supérieures à 10 km, correspondant au vol de croisière, la température avoisine les – 60°C et la vapeur d'eau est alors condensée sous forme de cristaux de glace [10].

## B.2 Les matériaux des turbines et les traitements de surface

La résistance des matériaux constitue la principale limitation à l'accroissement des performances des moteurs aéronautiques. En effet, pour augmenter les rendements thermodynamiques, ce qui permettrait de réduire la consommation de carburant et donc l'émission d'espèces polluantes, il conviendra d'augmenter la température des gaz de combustion, et donc la température T<sub>3</sub> (équation <1.1>) à l'entrée de la turbine (TET : Température Entrée Turbine). Une telle augmentation aura un

impact direct sur les matériaux utilisés pour fabriquer les pièces des turbines haute et basse pressions.

Les matériaux (substrats) utilisés dans les parties les plus chaudes (chambre de combustion, turbines haute et basse pression) sont des superalliages. Ces derniers possèdent en effet de bonnes propriétés thermomécaniques et peuvent travailler à une température relativement proche de leur point de fusion [13]. Les superalliages à base nickel, fer et cobalt sont utilisés dans les turbines à gaz. En aéronautique, le nickel a été choisi pour ses propriétés de résistance au fluage, à l'oxydation/corrosion à chaud et, également, pour sa plus grande légèreté par rapport au cobalt ou au fer qui, pourtant, présente de bonnes propriétés mécaniques à des températures inférieures à celles du Ni et du Co [14]. Des recherches sont actuellement menées pour remplacer progressivement ces matériaux par des composites thermo-structuraux à base de céramique ou de carbone renforcés par des fibres carbone ou céramiques. Cette démarche vise à permettre d'alléger davantage les éléments constitutifs du moteur. Une autre voie consiste à étudier des alliages réfractaires (par exemple, à base de niobium [15]).

Les superalliages base nickel, qui constituent l'objet de notre étude, ont durant les 50 dernières années connu des avancées technologiques notables (compositions et procédés de fabrication) qui ont permis d'optimiser leurs propriétés mécaniques à chaud.

### B.2.1 Les superalliages base nickel

Un superalliage base nickel est constitué d'une matrice  $\gamma$ -Ni austénitique (structure cfc) au sein de laquelle des précipités de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>X [X = Al, Ti, Ta] (structure L<sub>12</sub>, dérivée de cfc) sont dispersés de façon ordonnée (fig. 4) [13].

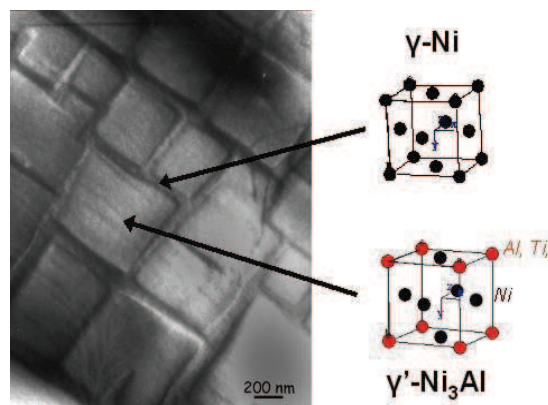


Figure 4 : microstructure typique d'un superalliage base nickel  $\gamma/\gamma'$  et phases cristallines associées [16].

Certains éléments sont ajoutés (en solution solide de substitution) à la phase  $\gamma$  afin de renforcer ses propriétés mécaniques. Leur concentration doit cependant rester inférieure à leur limite de solubilité dans la phase considérée. Ainsi, on trouve généralement du Mo, du W, du Co et du Re pour durcir la phase et du Cr pour améliorer les propriétés anticorrosion à haute température, via la formation de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17].

Le renfort principal du superalliage est effectif grâce à la précipitation cohérente de la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>X [X = Al, Ti, Ta] au sein de la phase  $\gamma$ . En effet, les éléments d'addition tels que Ti, Ta et parfois Nb, viennent se substituer à Al pour durcir cette phase, alors que Al permet d'améliorer les propriétés anti-oxydation via la formation d'une couche de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [17].

La maîtrise de la concentration des éléments présents dans chaque phase et des traitements thermiques appliqués permet d'obtenir une microstructure de forme cuboïde (fig. 4) [13, 14]. L'ajustement de la fraction volumique  $\gamma/\gamma'$  et de la taille des précipités  $\gamma'$  ( $0,35 \mu\text{m} < x < 0,6 \mu\text{m}$ ) permet d'améliorer les propriétés thermomécaniques du superalliage [18]. En revanche, l'ajout d'éléments tels que Cr, Mo, W, Ta et Re peut provoquer le développement de phases fragiles en oxydation ou corrosion par concentration de ces éléments dans certaines régions du superalliage. Ces dernières sont appelées « TCP » (Topologically Closed Package) et se présentent sous diverses formes (grandes plaquettes, aiguilles, « massifs » selon leur composition et structure cristalline (Phases  $\mu$ ,  $\sigma$ , P, R...)) [18, 19].

La composition chimique des superalliages a évolué au cours du temps, ce qui a conduit à la classification actuellement utilisée, selon la génération de l'alliage (fig. 5). On trouve notamment des ajouts croissants de Re à partir de la 2<sup>ème</sup> génération, alors que le Ru n'a été introduit qu'à la 4<sup>ème</sup> génération. Ces modifications de composition impliquent un coût croissant des superalliages. En revanche, la teneur en Cr n'a cessé de décroître avec le temps, induisant une diminution des propriétés anticorrosion et anti-oxydation au profit d'une meilleure résistance mécanique à chaud.

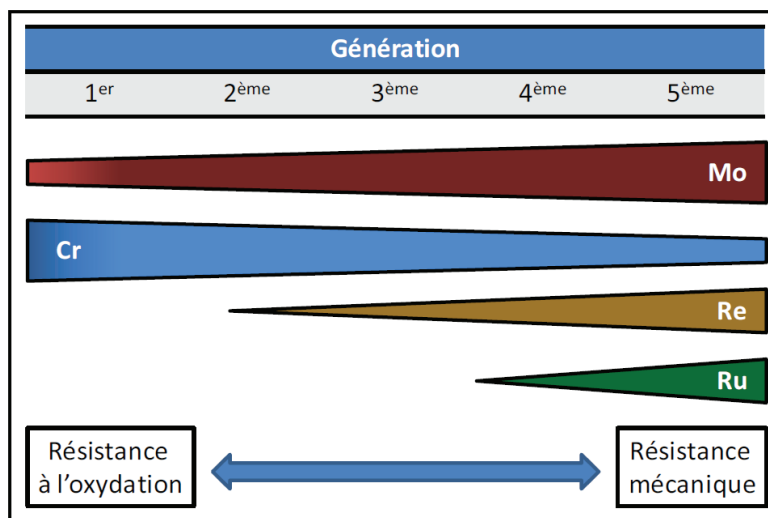


Figure 5 : différentes générations de superalliages et leur variation de composition, d'après W. Ru [20].

La structure cristalline des superalliages a également été optimisée grâce à l'évolution des procédés de mise en forme des métaux (fig. 6). La fonderie conventionnelle (structure EQ : *Equiaxed*) a été utilisée jusqu'en 1970 [14] avant l'avènement de la solidification dirigée (structure DS : *Directionally Solidified*) par coulée permettant d'obtenir des grains alignés selon l'axe de l'aube. Une telle microstructure confère au matériau une meilleure résistance au fluage car aucun joint de grains n'est perpendiculaire à la direction de contrainte principale. Un procédé révolutionnaire a par la suite, dans les années 80, permis de réaliser des pièces monocristallines (SX : *Single Crystal*) [13], grâce à un sélecteur de grain et un traitement thermique approprié. L'élimination des joints de grains a

considérablement amélioré la ductilité à haute température, la résistance au fluage et a réduit la propagation des fissures [13] qui, généralement, s'initient précisément aux joints de grains.

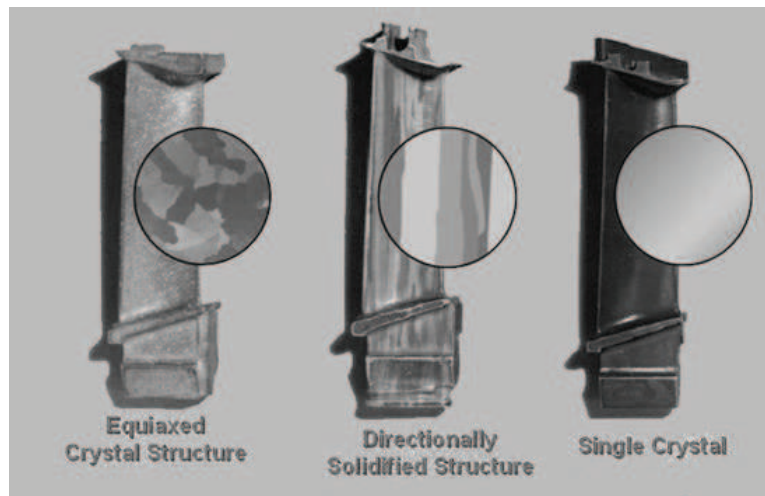


Figure 6 : évolution des structures cristallines dans les aubes de turbine [21].

Toutes ces innovations au niveau de la composition et de la microstructure ont, certes, permis d'améliorer significativement les propriétés mécaniques des superalliages mais au détriment de leur résistance aux conditions agressives de corrosion et d'oxydation à haute température. Il s'est donc avéré nécessaire d'élaborer des revêtements capables de leur conférer une protection adaptée en vue de réduire/retarder leur dégradation dans ces milieux et de prolonger/augmenter leur durée de vie.

### B.2.2 Les sous-couches d'adhérence

Pour assurer la protection du superalliage contre les atmosphères corrosives complexes ( $O_2$ ,  $H_2O$ , S) et les températures élevées, il est nécessaire d'appliquer un revêtement de surface qui va favoriser la croissance lente d'une couche d'alumine dense, stable, adhérente et continue [22] pour des températures supérieures à 900/950°C. Ces revêtements dits « alumino-formeurs » vont protéger les aubes de turbines haute et basse pression contre l'oxydation. Ils pourront être recouverts d'une barrière thermique dans les parties les plus chaudes du moteur. La couche d'alumine développée sert également de couche de liaison en permettant de créer une liaison chimique (métal/céramique/céramique) et mécanique (gradient de coefficient d'expansion thermique) entre le substrat et la barrière thermique.

Les principales sous-couches d'adhérence sont décrites ci-après.

#### a) Revêtements de diffusion

Les revêtements de diffusion sont généralement utilisés pour protéger les aubes de turbine. Leur élaboration est basée sur un processus de diffusion qui, *in fine*, conduit à la formation d'une phase  $\beta$ -NiAl, dont le domaine de stabilité à haute température est large (fig. 7) et dont le point de fusion est supérieur à celui du substrat.



Trois procédés industriels, proche des techniques CVD (Chemical Vapour Deposition), sont employés pour enrichir les pièces en aluminium. La CVD thermique utilise un précurseur gazeux ( $\text{AlCl}_3$ ) généré en dehors du réacteur CVD. Ce précurseur se transforme à chaud en  $\text{AlCl}$  (g) et se réduit sur la pièce à revêtir en milieu réducteur ( $\text{Ar}/\text{H}_2$ ) [23]. Dans le procédé APV « out-of-pack », un mélange de poudre  $\text{Al}/\text{Cr}$  et un halogénure ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) qui joue le rôle d'activateur composent la source d'aluminium (cément). Lorsque la température s'élève, l'halogénure réagit avec l'aluminium pour former un précurseur gazeux d'halogénure d'aluminium. Celui-ci va se décomposer au contact de la surface du superalliage et libérer l'aluminium, qui, par diffusion à l'état solide et réaction avec le substrat, formera la phase  $\text{NiAl}$  [24]. Dans ce procédé, le substrat est situé au-dessus du cément. Ces revêtements peuvent être réalisés sur des pièces de géométrie complexe grâce à l'utilisation d'une phase gazeuse contenant un précurseur de l'élément à déposer [23, 25]. Lorsque le cément est en contact direct avec le substrat, on parle de procédé de cémentation en caisse (« Pack cementation »). Dans ce cas, de la poudre d'alumine est ajoutée comme diluant pour éviter l'agglomération des poudres. On pourra noter que les revêtements obtenus par le procédé « out-of-pack » sont libres d'impuretés (particules de poudres) contrairement à ceux obtenus par pack cementation [26].

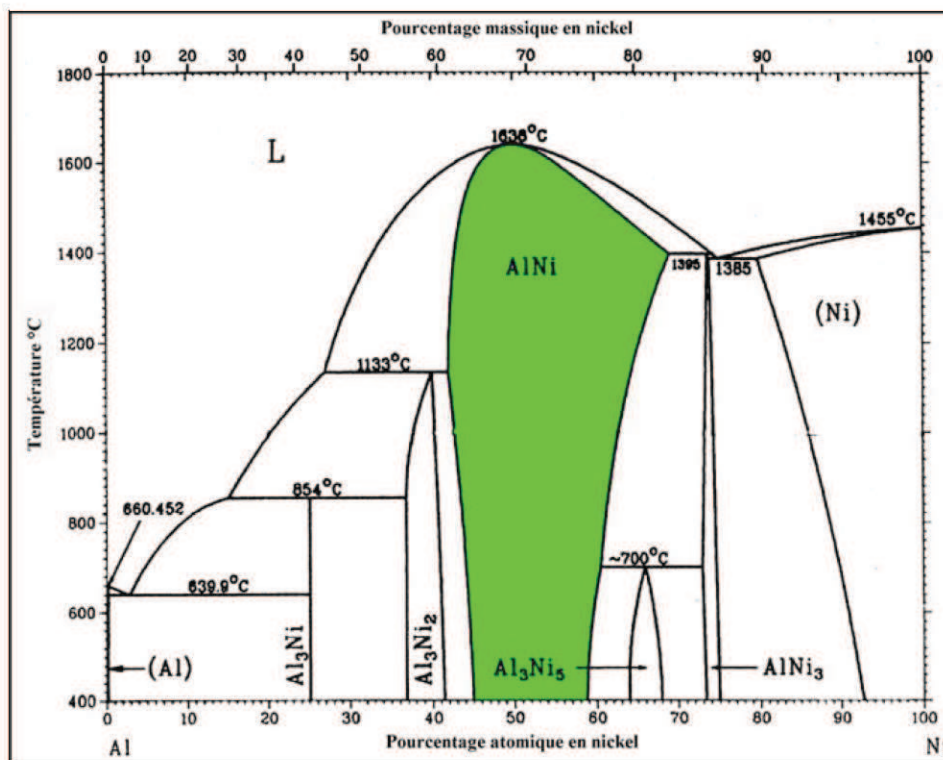


Figure 7 : diagramme de phase Ni-Al (phase des revêtements de diffusion recherchée en vert) [27].

De tels revêtements de diffusion d'aluminium peuvent également être obtenus par CVD thermique, mais les cinétiques de dépôt sont alors plus lentes en raison de la distance entre la source d'Al et les

pièces à traiter [23]. Le procédé CVD utilisant un lit fluidisé [28] permet d'activer le transport thermique et massique mais la taille de la pièce est alors le facteur limitant.

Les revêtements obtenus à partir de barbotine contenant de l'aluminium sont également utilisés [26, 29], notamment pour les réparations locales car ils peuvent être appliqués sous forme de peinture ou par projection, avant application d'un traitement thermique de diffusion.

En fonction du procédé, deux types de morphologie de revêtements peuvent être obtenus (fig. 8) selon l'activité en aluminium de la phase gazeuse (et donc dans la source), du temps et de la température de diffusion [26].

Les revêtements « haute activité » sont réalisés autour de 700-900°C [29]. Ils sont caractérisés par une forte concentration en aluminium (haute activité dans le ciment) et une diffusion préférentielle de l'aluminium vers l'intérieur du substrat dans cette gamme de températures [30]. Une phase fragile riche en aluminium,  $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$ , se développe, qui peut être transformée en phase  $\beta\text{-NiAl}$  sous l'effet d'un traitement thermique ultérieur (températures supérieures à 1000°C) [31].

Les revêtements obtenus, d'épaisseur 50-80  $\mu\text{m}$ , sont parsemés de précipités d'éléments réfractaires (Cr, W, Mo, Ta) sur toute leur épaisseur car ces éléments diffusent peu à ces températures et sont peu solubles dans la phase  $\beta\text{-NiAl}$  [19, 32].

Une zone d'inter-diffusion riche en précipités sépare la phase NiAl de la phase  $\gamma/\gamma'$  du substrat. Les procédés industriels d'aluminisation par cémentation en caisse et par barbotine, souvent avec une haute activité d'aluminium, donnent alors naissance à ce type de morphologie (fig. 8a).

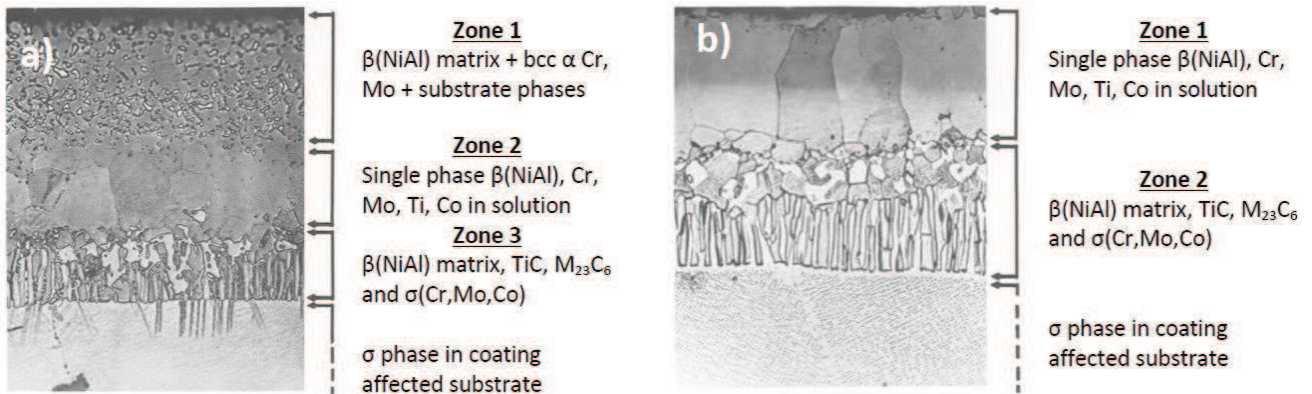


Figure 8 : revêtements de diffusion NiAl : (a) haute activité (b) basse activité [26].

Les revêtements « basse activité » résultent de la diffusion majoritaire du nickel du superalliage vers l'extérieur à des températures élevées (1000-1200°C) [29]. L'activité de l'aluminium est faible dans le ciment [26], ce qui donne lieu à la formation directe de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  avec une concentration en Al proche (ou légèrement supérieure) de 50 at.% en surface [31]. Aucun traitement thermique supplémentaire n'est nécessaire.

Les revêtements sont exempts de précipités dans leur zone externe mais présentent une zone d'inter-diffusion plus importante (fig. 8b). Le procédé « out of pack », souvent avec une basse activité en aluminium, donne une morphologie similaire. Cette même morphologie a récemment été obtenue à partir d'une barbotine à base aqueuse contenant un mélange de poudres Al/Cr [33].



Il est à souligner que les revêtements basse activité ont de meilleures propriétés de résistance à la corrosion et à l'oxydation du fait de l'absence de précipités dans la zone externe du revêtement [34-36].

Pour améliorer les performances de ces différents revêtements contre la corrosion et l'oxydation, il est possible d'introduire au préalable une couche de platine [37-39] d'épaisseur comprise entre 2,5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$  [39]. Cet apport permet d'augmenter l'activité de l'aluminium en surface. Les aluminures modifiés platine sont particulièrement efficaces pour améliorer l'adhérence des couches d'oxydes formées en conditions isothermes et cycliques sous air sec [40] ou chargé en vapeur d'eau [9, 41], de même que pour les systèmes à forte teneur en soufre [42, 43].

La couche contenant du platine est classiquement déposée par électrodéposition mais peut aussi être synthétisée, par exemple, par PVD (Physical Vapour Deposition) [44]. Un traitement thermique sous vide est généralement mis en œuvre pour faire diffuser le platine avant d'effectuer l'étape d'aluminisation. Malgré le coût très élevé du Pt [1] et la nature polluante du bain électrochimique (espèces aminées, phosphatées), ces revêtements sont toujours très utilisés pour protéger les aubes de turbine haute pression.

### *b) Les « overlays »*

Les « overlays » sont des revêtements obtenus sous forme de dépôts par apport de matière sur la surface du métal. Ils ne nécessitent ni réaction ni diffusion avec le substrat et autorisent par conséquent une large gamme de compositions [45, 46].

Les revêtements MCrAlY font partie de cette catégorie. L'espèce M représente Ni, Co ou Fe, Cr et Al sont utilisés respectivement pour la résistance à la corrosion et à l'oxydation [47], Y améliore quant à lui l'adhérence des couches d'oxyde [48].

Les procédés de dépôt généralement mis en œuvre sont la projection plasma sous pression réduite ou sous argon (« Low Pressure Plasma Spray » - LPPS ou « Vacuum Plasma Spray » - VPS), les dépôts physiques assistés par faisceaux d'électrons (EB-PVD) et, dernièrement, les techniques de projection thermique (type High Velocity Oxy-Fuel - HVOF) et la co-déposition électrolytique [30, 44, 48]. Un traitement thermique additionnel assure l'adhérence et l'homogénéité de la composition des dépôts [48]. Ces revêtements sont majoritairement appliqués dans le cas des turbines terrestres.

De nouveaux revêtements « overlays » protecteurs contre l'oxydation à haute température ont été récemment étudiés et développés au sein du LaSIE [49]. En effet, B. Bouchaud a pu obtenir, par voie électrochimique, des dépôts relativement épais d'oxyde(s) d'éléments de terres rares, connus pour leurs effets bénéfiques sur le comportement des superalliages à haute température [50] (faibles cinétiques d'oxydation et meilleure adhérence des couches d'oxydes notamment). Contrairement aux dépôts de même nature élaborés par méthodes CVD [51, 52], cette voie de synthèse à haut rendement est mise en œuvre à température ambiante, elle est peu coûteuse et non polluante, et permet l'obtention de dépôts d'épaisseur variable, de quelques microns jusqu'à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

Ces derniers ont conduit à des comportements en oxydation à haute température comparables à ceux observés avec des aluminures de nickel, aussi bien en condition isotherme [53] que cyclique [54]. Leurs caractéristiques seront détaillées dans le chapitre 2.

Le comportement observé en conditions d'oxydation à haute température avec ces dépôts se rapproche de celui des revêtements dits à l'équilibre thermodynamique que sont les « EQ coatings » [55] ou les revêtements «  $\gamma/\gamma'$  » dopés ou non au Pt [56], qui se caractérisent par un faible gradient chimique de composition entre le revêtement et le substrat. Ainsi, l'extension d'une zone de réaction secondaire (SRZ) est limitée voire supprimée au cours de l'oxydation, comparativement à un revêtement contenant la phase  $\beta$ -NiAl [57].

### B.2.3 Revêtement barrière thermique

Afin de protéger la structure métallique des aubes de turbine haute pression, placées dans un environnement à température particulièrement élevée, il est nécessaire de revêtir les systèmes précédemment présentés par une couche additionnelle à faible conductivité thermique (effet bouclier ou barrière thermique), destinée à abaisser la température ressentie par le substrat, effet qui viendra s'ajouter à celui du refroidissement interne des pièces (fig. 9).

En effet, la température des gaz chauds, qu'on cherche encore à augmenter pour améliorer le rendement thermodynamique du moteur, avoisine la température de fusion des matériaux utilisés. Une telle température, si elle était atteinte par les pièces, conduirait à la perte des propriétés mécaniques de ces derniers. Les revêtements utilisés, de nature céramique (oxyde), sont déposés sur les sous-couches de liaison, après une pré-oxydation destinée à former une couche d'oxyde (alumine), servant de base d'accroche à la barrière thermique [58-60].

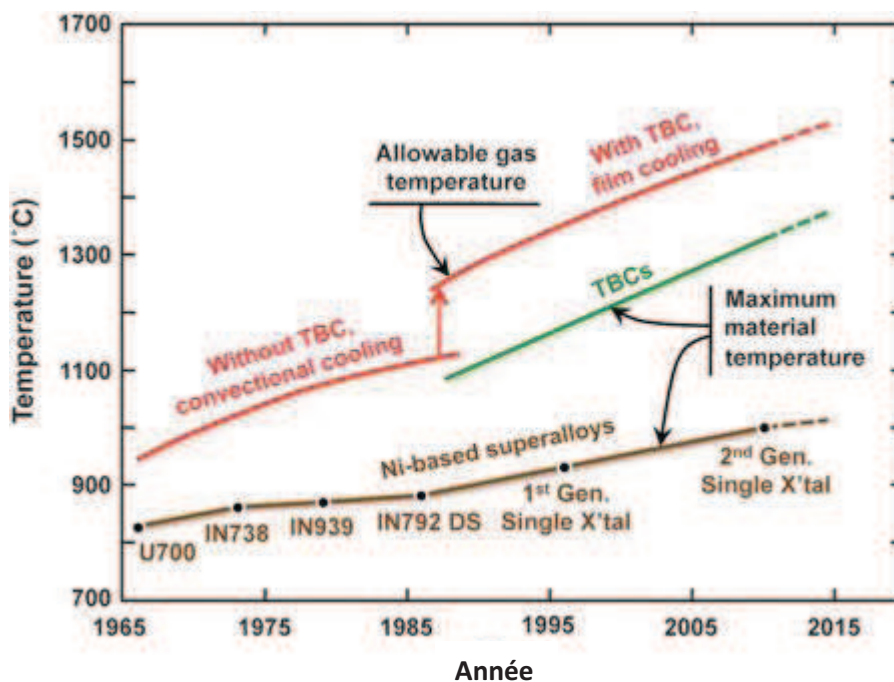


Figure 9: évolution des températures maximales admissibles pour les matériaux constitutifs des aubes de turbine [58].

### a) Revêtements conventionnels

Bien que la fonction principale d'un tel système BT soit de réduire la température à la surface d'un métal, d'autres propriétés sont requises pour un fonctionnement optimal :

- Une faible conductivité thermique ( $< 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).
- Un coefficient d'expansion thermique (« Coefficient of Thermal Expansion », CTE) compatible avec celui du système métal/oxyde à recouvrir pour accommoder au mieux les contraintes thermomécaniques ( $\text{Al}_2\text{O}_3$   $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  - superalliage  $14-15.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $1100^\circ\text{C}$ ).
- Une bonne stabilité thermodynamique de l'ambiante à la température de fonctionnement.
- Une bonne résistance à l'érosion (« Foreign Object Damage », FOD).
- Une bonne résistance chimique (Calcium, Magnésium, Aluminium, Silicates, CMAS) et structurale.
- Un faible taux de frittage.
- Une compatibilité chimique vis-à-vis de la couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Deux procédés de dépôt physique à caractère fortement directionnel sont actuellement utilisés dans l'industrie pour réaliser les revêtements barrière thermique. Il s'agit de l'EB-PVD, qui permet d'obtenir des revêtements à structure colonnaire (fig. 10a) et de la projection plasma, qui donne naissance à une morphologie à porosité fermée lamellaire (fig. 10b) [59].

En aéronautique, les dépôts type EB-PVD sont les plus fréquents car la morphologie colonnaire permet une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques induites par un cyclage thermique. En revanche, la conductivité thermique de tels revêtements est plus élevée ( $1,4-1,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) que celle des barrières thermiques élaborées par projection plasma ( $0,7-0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) [60]. Le coût de l'EB-PVD est aussi beaucoup plus important que celui de la projection plasma en raison d'un très faible rendement.

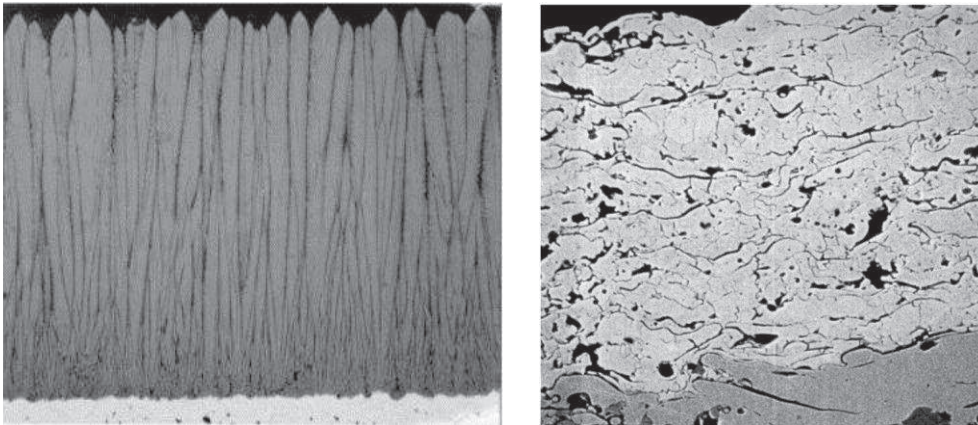


Figure 10 : morphologie des barrières thermiques conventionnellement utilisées dans l'industrie : (a) projetées par EB-PVD ; (b) déposées par projection plasma atmosphérique [61].

Le matériau le plus largement adopté par les industriels est la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (6-8 m.%) sous sa forme quadratique (ou tétra  $t'$ ) [30]. Cette céramique possède en effet d'excellentes propriétés de résistance mécanique et de ténacité.

Son inconvénient majeur est son instabilité structurale au-delà de 1200°C : elle passe alors de la phase quadratique  $t'$  à la phase monoclinique  $m$  avec un changement de volume engendrant des contraintes susceptibles de provoquer l'apparition de fissures [60].

De nouvelles architectures (simples ou gradées), compositions (domaine de composition étendu) et structures (stabilité structurale accrue) de matériaux sont donc à l'étude depuis plus d'une dizaine d'années pour surpasser les performances actuelles et, également, tenir compte de nouveaux enjeux, liés par exemple aux problèmes posés par les CMAS et cendres volcaniques (compositions relativement proches de celles des CMAS) [62].

### b) Nouveaux revêtements et matériaux

Utiliser les autres éléments de la famille des terres rares apparaît comme une alternative possible pour remplacer l'yttrium comme stabilisant de la zircone. Certains éléments comme Gd, Er et Nd permettent de diminuer encore la conductivité thermique [61]. L'ajout de lanthane permet d'obtenir une nouvelle phase stable sur un large domaine de température (de l'ambiante jusqu'à 2300°C). De formule  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$  où  $A = La, Y, Gd, Eu, Sm, Nd$  et  $B = Zr, Ce$  [60], elle donne naissance à des structures de type pyrochlore ou fluorine et à des solutions solides désordonnées. Les matériaux obtenus sont prometteurs en raison de leur très faible conductivité thermique [63, 64] mais leur coefficient d'expansion thermique fluctue avec la température, ce qui nécessite l'ajout d'autres éléments tels que W ou Ta et complique le procédé [65].

Des barrières thermiques multicouches à gradient de composition [66, 67] ou de porosité [68, 69] ont également été élaborées grâce aux méthodes classiques EB-PVD et projection plasma, pour équilibrer les propriétés de résistance thermomécanique et d'isolation thermique. Ces techniques restent néanmoins onéreuses et difficiles à mettre en œuvre.

D'autres procédés de « chimie douce » sont également à l'étude, ainsi la voie SOL-GEL est-elle explorée au laboratoire CIRIMAT (Toulouse) en coopération avec l'Ecole des Mines d'Albi [60, 70].

Un autre procédé plus simple et plus économique a été récemment développé au laboratoire LaSIE dans le cadre du projet européen PARTICOAT [71-73]. Il s'agissait d'élaborer en une seule étape un système barrière thermique complet à partir d'une barbotine contenant des microparticules d'aluminium (cf. fig. 11 ci-dessous).

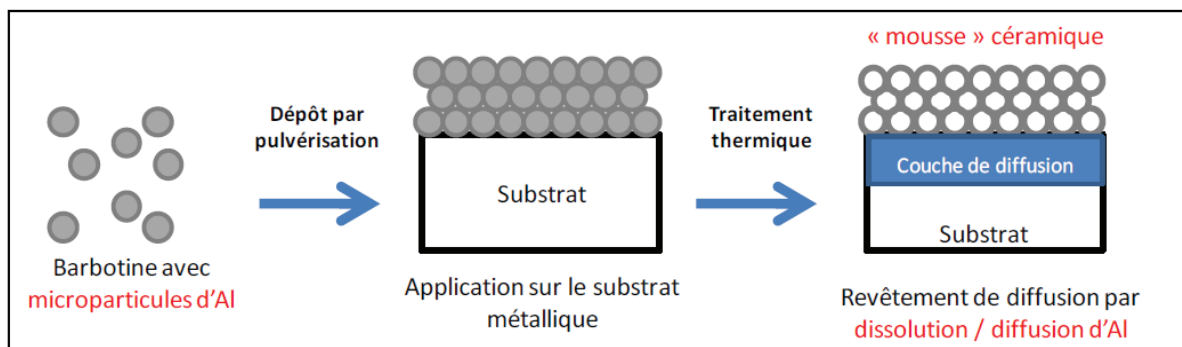


Figure 11 : étapes du procédé de dépôt par barbotine PARTICOAT [74].

La « mousse » d'alumine restant en surface après traitement thermique, très poreuse et tortueuse, présente des propriétés d'isolation thermique comparables à celles des barrières thermiques actuelles (YSZ), déposées par projection thermique atmosphérique (APS) [75] (fig. 12), en dépit de la conductivité thermique plus élevée de l'alumine, qui varie de 30 ( $T_{amb}$ ) à 5,8  $W.m^{-1}.K^{-1}$  (1100°C) [76]. De plus, la compatibilité chimique avec la couche d'oxyde thermique (TGO) sous-jacente est excellente en raison de leur même nature chimique (alumine alpha), ce qui permet *in fine* d'accommoder plus facilement les contraintes thermomécaniques (CTE égaux). En revanche, les propriétés de résistance mécanique de la « mousse », notamment à l'érosion, sont très insuffisantes. La résolution de ce problème nécessitera une étude spécifique approfondie. Ces revêtements seront décrits plus en détail dans le chapitre 2.

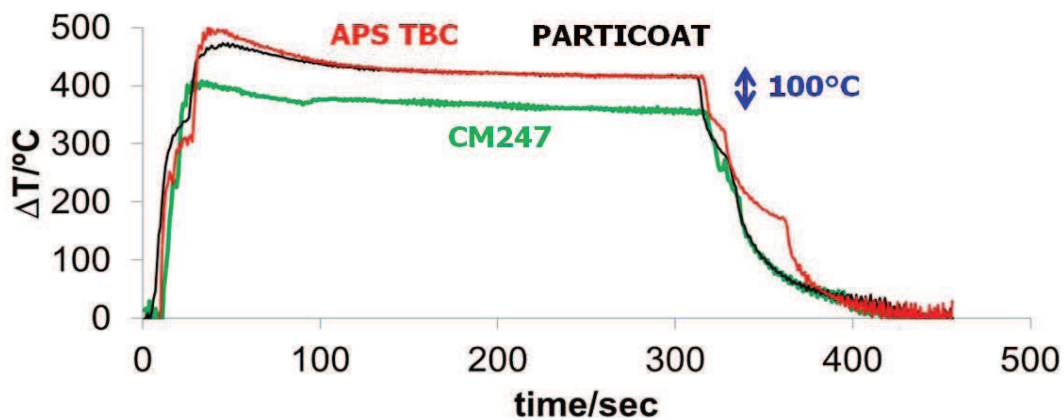


Figure 12 : différence de température enregistrée entre les surfaces avant et arrière d'un superalliage CM247 exposée à une flamme à 1000°C, échantillon non revêtu (en vert), revêtu d'une barrière thermique élaborée par projection plasma atmosphérique (en rouge), et revêtu d'une barrière thermique PARTICOAT d'épaisseur équivalente (en noir) [75].

## C. Dégradation des matériaux à haute température

### C.1 Mécanismes de dégradation

Les matériaux constitutifs des aubes de turbine subiront, au cours de leur fonctionnement, des dégradations directement liées aux variations de température et d'atmosphères provoquées par les différents régimes moteur (décollage, atterrissage, croisière). Ainsi, cinq grands types de dégradation sont rencontrés à haute température :

- La corrosion à chaud de type II intervient entre 600°C et 800°C et concerne les phénomènes de sulfuration [77].
- La corrosion à chaud de type I intervient entre 800°C et 950°C et provoque la dissolution acido/basique des oxydes par les sels fondus et/ou oxydes. Il s'agit de « fluxage », qui peut conduire à une corrosion « catastrophique ».
- Au-delà de 950°C, le phénomène d'oxydation sous atmosphère complexe ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) est prédominant.

- La dégradation par CMAS intervient sur les systèmes barrières thermiques autour de 1150°C-1200°C [78, 79] et peut, notamment, provenir de l'ingestion par le réacteur de sable et/ou de cendres volcaniques.
- La dégradation des barrières thermiques dues à d'autres facteurs mécaniques (par exemple érosion par impact à haute vitesse de différents objets - FOD - [80]).

Les températures auxquelles seront soumis les matériaux considérés dans cette étude étant comprises entre 900°C et 1100°C, nous ne nous intéresserons, dans la suite de ce chapitre, qu'aux mécanismes d'oxydation intervenant dans cette gamme de températures, qui seront discutés en termes de cinétique et de dégradation des couches d'oxydes (partie C.2.3). Les phénomènes de diffusion qui se produisent simultanément dans les superalliages (partie C.2.4) seront également considérés.

## C.2 L'oxydation à haute température

### C.2.1 Premiers instants de l'oxydation

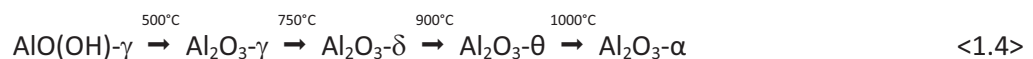
Les gaz auxquels sont exposés les aluminures de nickel commencent par s'adsorber à la surface du métal. Le dioxygène se dissocie ensuite en atomes d'oxygène qui peuvent alors réagir avec l'aluminium. Lorsqu'une barrière thermique est présente, le mécanisme est similaire puisque les gaz diffusent à travers celle-ci avant d'interagir avec la surface métallique.

La germination et la croissance latérale de la couche d'oxyde se produisent ensuite très rapidement conduisant à un recouvrement total de la surface. On observe alors un ralentissement cinétique [81, 82] car, une fois formée une couche continue, le facteur limitant de l'oxydation correspond à la diffusion à l'état solide des espèces réactives à travers celle-ci.

Dans la gamme de températures considérée, l'oxyde formé est l'oxyde d'aluminium. Celui-ci est stable, recouvrant, dense et à croissance lente.

Son principal inconvénient est qu'il possède différentes formes allotropiques, à la différence de l'oxyde de chrome formant habituellement les couches protectrices aux températures inférieures à 900°C [50].

Différentes alumines de transitions ( $\gamma$ -cubique,  $\delta$ -cubique,  $\theta$ -monoclinique,  $\alpha$ -hexagonal) sont en effet observées aux plus faibles températures ou dans les premiers instants de la réaction, comme indiqué dans l'équation <1.4> [83]:



Les transformations de phase des alumines de transition en alumine alpha stable se font de manière irréversible. Les changements de phase induisent des variations volumiques dues aux différences de structure cristallographique. Par exemple, la contraction volumique liée au changement de phase entre  $\gamma$  et  $\alpha$  a été évaluée à 8,2 %, et celle entre  $\theta$  et  $\alpha$  à 9,7% [84]. En conséquence, des contraintes importantes sont générées, susceptibles de provoquer l'apparition de fissures et donc une perte du caractère protecteur de l'oxyde.



Certains auteurs ont proposé une table de prédiction de la valeur allotropique en fonction de la température et du temps d'exposition (fig. 13) [85]. De nombreux paramètres sont cependant susceptibles de modifier les vitesses de ces transformations de phase.

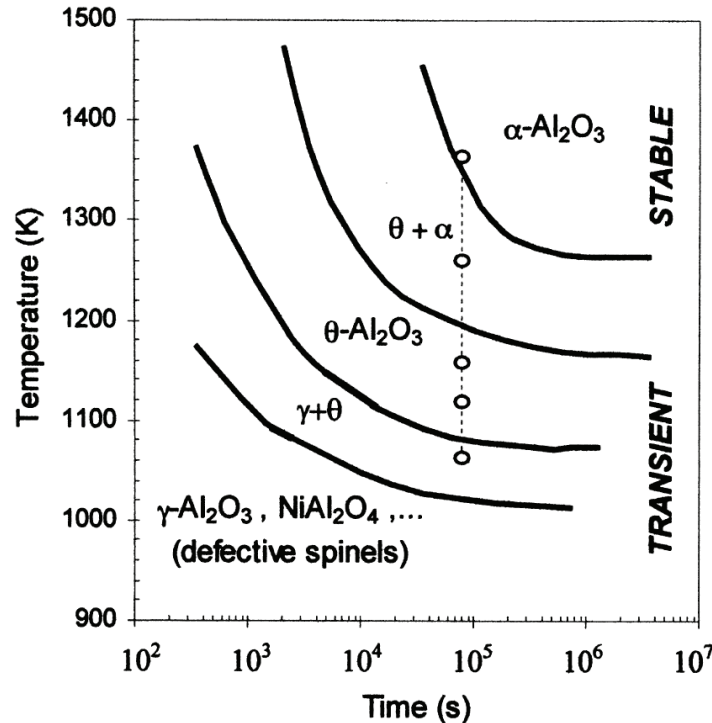


Figure 13 : diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) pour l'oxydation à haute température de  $\beta$ -NiAl [85].

Il a ainsi été montré que la présence d'une barrière thermique retardait la transformation  $\theta \rightarrow \alpha$ , due à une température inférieure à la surface du métal qui favorise le maintien de la phase  $\theta$  [86], alors qu'une préparation de surface par sablage est susceptible de favoriser le développement de la phase  $\theta$  [87, 88], qui semble plus stable sous contraintes mécaniques résiduelles. Une faible pression partielle d'oxygène, une étape de sablage et une faible vitesse de chauffe favorise également la formation de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [135]. La présence dans le superalliage de certains éléments tels que Cr a en revanche pour effet de diminuer fortement, voire de supprimer, la formation d'alumines de transition [82].

En effet, l'oxyde de chrome, de même structure hexagonale que l'alumine alpha, se forme alors initialement et constitue un site de nucléation de l'alumine alpha. Le titane accélère également la réaction  $\theta \rightarrow \alpha$  [89] alors que les éléments réactifs (Y, La, Ce...) peuvent la ralentir [90-92] ou l'accélérer [93-96].

La composition de l'atmosphère oxydante, et notamment la présence de vapeur d'eau, semble également influencer sur cette transformation d'alumines de transition en alumine stable. Ce dernier point sera détaillé dans le chapitre 3.

### C.2.2 Cinétiques d'oxydation

D'un point de vue cinétique, la croissance des couches lors de l'oxydation à haute température peut souvent être décrite par une loi parabolique simple donnée dans l'équation <1.5>. La vitesse est alors

limitée par la diffusion solide des espèces réactives à travers la couche d'oxyde dont l'épaisseur augmente avec le temps [97].

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad <1.5>$$

Avec :

$\Delta m$  : variation de masse au cours de l'oxydation (g)

$S$  : aire oxydée (cm<sup>2</sup>)

$t$  : durée d'oxydation (s)

$k_p$  : constante d'oxydation parabolique (g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>)

En réalité, cette loi simple ne s'applique que dans le cas d'une formation exclusive d'alumine alpha et, plus généralement, si la diffusion ne se produit qu'à travers une seule phase, selon la théorie de Wagner. La formation d'oxydes de transition en début d'oxydation, ou la croissance d'oxydes autres que l'alumine, nécessitent une description par des lois plus complexes. En effet, lorsque le processus d'oxydation implique différents mécanismes et plusieurs étapes, la cinétique est en général mieux représentée par une loi dite complète, donnée dans l'équation <1.6> [98] :

$$t = A + \frac{1}{k_l} \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + \frac{1}{k_p} \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \quad <1.6>$$

Avec :

$\Delta m$  : variations de masse au cours de l'oxydation (g)

$S$  : aire oxydée (cm<sup>2</sup>)

$t$  : durée d'oxydation (s)

$k_l$  : constante d'oxydation linéaire (g.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$k_p$  : constante d'oxydation parabolique (g<sup>2</sup>.cm<sup>-4</sup>.s<sup>-1</sup>)

Pour les différentes alumines, Les valeurs des constantes paraboliques varient en fonction de la température et suivent une loi de type Arrhenius établie par Grabke et al. [82, 83] à partir de l'oxydation d'aluminures de nickel massifs (fig. 14). L'alumine alpha est la phase dont la vitesse de croissance est la plus lente. Cette croissance se produit par diffusion mixte cationique (les ions Al<sup>3+</sup> diffusent vers l'interface oxyde/gaz) et anionique (les ions O<sup>2-</sup> diffusent vers l'interface métal/oxyde) [99]. En revanche, la croissance des alumines de transition, en particulier celle de la forme  $\theta$ , est beaucoup plus rapide [100] et se produit préférentiellement par diffusion cationique externe.

Un tel mécanisme conduit, pour l'oxyde obtenu, à une morphologie en aiguilles [101, 102] et à la coalescence de lacunes, formant alors des pores à l'interface interne. Il est à noter que lorsque l'alumine  $\theta$  est stabilisée par évolution vers la forma alpha, cette dernière conserve pendant un certain temps une morphologie aciculaire, avant d'adopter la forme cellulaire classique [50, 83, 101].



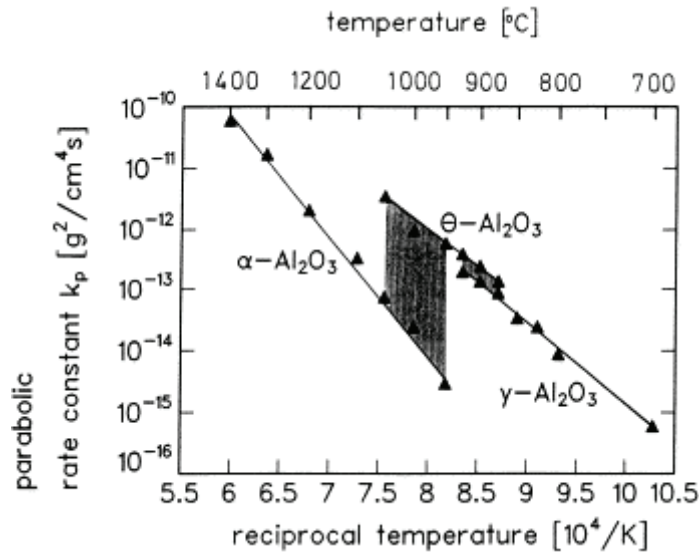


Figure 14: diagramme d'Arrhenius  $k_p = f(1/T)$  pour l'oxydation de NiAl massif [82].

Lors de l'oxydation à haute température, le « réservoir » d'aluminium provenant de NiAl permet, en cas de fissuration ou d'écaillage, de reformer la couche d'alumine. Cependant, quand la quantité d'aluminium disponible devient trop faible (inférieure à 10 m.% pour un  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sans chrome, 5 m.% avec [44]) pour permettre la formation exclusive d'alumine, d'autres oxydes, à croissance plus rapide et donc moins protecteurs, se forment, tels que le spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  [103, 104]. Certains oxydes des éléments d'alliage du substrat peuvent également être formés et conduire à une augmentation de la vitesse d'oxydation. Ainsi, la ségrégation de ces éléments (Ti, Ta, W) à l'interface métal/oxyde réduit l'adhérence des couches d'oxydes notamment en conditions de cyclage thermique [89, 105].

### C.2.3 Dégradations de la couche d'oxyde

#### a) Contraintes thermiques

Au cours de leur vie, les aubes de turbines sont soumises à des variations de température dues aux changements de régime moteur (décollage, croisière, atterrissage, etc.).

Afin de se rapprocher, à l'échelle du laboratoire, des conditions réelles de vol, des cycles thermiques simplifiés sont appliqués, caractérisés par une montée rapide en température, un maintien à température élevée en conditions d'oxydation, puis un retour rapide à température ambiante. La figure 15, donnée à titre d'exemple, permet de comparer un cycle réel avec celui appliqué au laboratoire.

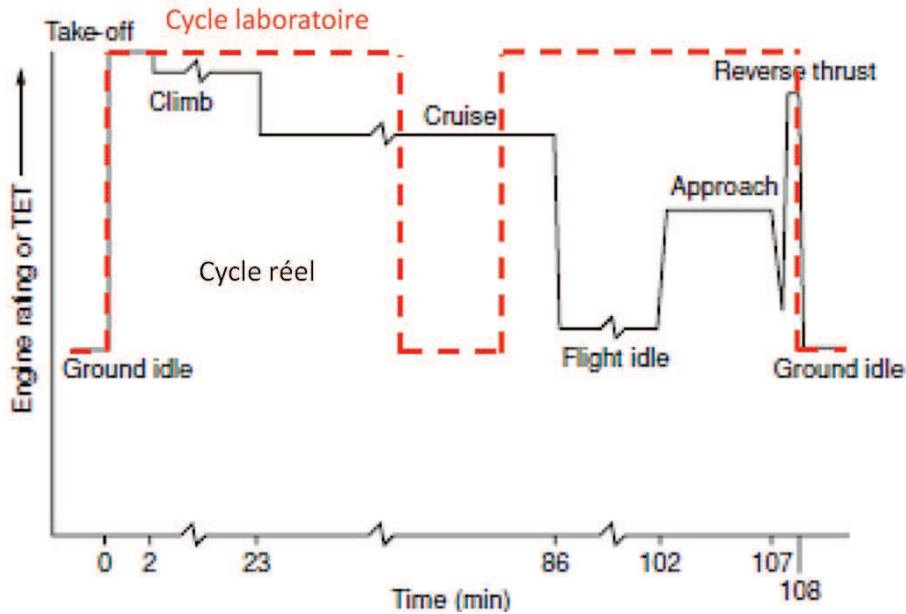


Figure 15 : cyclage thermique - comparaison cycle réel et cycle laboratoire (d'après [13]).

En raison de la différence des coefficients d'expansion thermique entre les différentes couches [106], l'application d'un cyclage thermique s'avère très agressive pour les systèmes barrière thermique, dont la performance repose essentiellement sur l'intégrité mécanique de l'oxyde thermique interfacial. En effet, lors d'un refroidissement brutal, le revêtement de diffusion se contracte plus que l'oxyde formé à sa surface, qui est alors en compression et doit supporter des contraintes comprises entre 3,5 et 6 GPa [107]. De même, la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et de NiAl peut générer des contraintes supplémentaires [106, 108].

La croissance des oxydes génère elle-même des contraintes mécaniques plus faibles, principalement dues à la différence de volume entre l'oxyde et le métal, qui peuvent être évaluées à l'aide du rapport de Pilling et Bedworth. Quand celui-ci est supérieur à 1, comme c'est le cas pour la formation d'alumine sur NiAl (1,77), sur Ni<sub>3</sub>Al (1,87), et de NiO sur Ni (1,94), la croissance des oxydes génère des contraintes de compression pouvant atteindre 200 MPa [108]. La contrainte globale peut, lorsqu'elle dépasse une certaine valeur critique, être accommodée par différents mécanismes de relaxation comme la fissuration, le cloquage, l'écaillage ou encore par déformation plastique de la couche d'oxyde (rumpling) [24]. Ces différents phénomènes conduisent à la perte provisoire ou définitive du caractère protecteur de la couche d'oxyde.

Selon la fréquence de cycle appliquée, la valeur des contraintes cumulées peut varier et donc influencer les mécanismes d'écaillage des couches d'oxydes et d'inter-diffusion. Ce paramètre sera étudié dans le chapitre 4.

### b) Cavités

Lors de l'oxydation des systèmes barrière thermique, des cavités finissent par être observées à l'interface métal/oxyde. L'apparition de ces cavités résulte des différences de vitesse de diffusion des éléments Al et Ni au sein du superalliage, qui conduisent à la formation de lacunes (effet Kirkendall [109]), celles-ci finissant par coalescer [104].

La croissance rapide des alumines de transition par diffusion cationique externe engendre le développement de cavités, de même que les contraintes de croissance dans la couche d'oxyde [110]. Cette association manque de matière/contraintes peut alors provoquer l'écaillage des couches d'oxyde.

### *c) Soufre*

Le soufre est un élément introduit involontairement dans le substrat lors des étapes de mise en forme et d'aluminisation du superalliage. Sa présence, même en faible quantité (quelques dixièmes de ppm), est suffisante pour abaisser la résistance à l'oxydation des systèmes barrière thermique.

Le soufre, élément de petite taille, diffuse en effet très rapidement lors de l'oxydation à haute température [111] et sa remontée du cœur du superalliage vers l'interface métal/oxyde va conduire à une diminution de l'adhérence des couches d'oxydes et favoriser leur décollement [87, 112]. Sa ségrégation à l'interface métal/oxyde est en effet susceptible de diminuer la résistance interfaciale. De plus, sa présence au niveau des cavités accélérerait leur développement [110].

A noter que des traitements de désulfuration du superalliage peuvent être réalisés à l'aide de traitements thermiques appropriés en présence de H<sub>2</sub> [113]. En revanche, l'étape d'aluminisation provoque une augmentation de la teneur en soufre pouvant atteindre 200 ppm [114]. Du soufre peut également être introduit lors des étapes de platinisation et de sablage [115]. L'addition de Pt et/ou d'éléments réactifs permet de contrebalancer en partie les effets néfastes du soufre [116].

La présence de soufre semble donc jouer un rôle particulièrement important lors de l'oxydation sous vapeur d'eau et son effet sera détaillé dans le chapitre 6.

### *d) Effet de la composition*

Le comportement en oxydation dépend très fortement de la composition du superalliage [36, 89] et pas seulement de la teneur en soufre. En effet, le titane, élément qui diffuse rapidement vers la surface, peut provoquer la formation de TiO<sub>2</sub> (rutile), oxyde non protecteur et à croissance rapide. De plus, la ségrégation du titane favorise l'écaillage en particulier sous conditions de cyclage thermique [89]. Cet effet est d'autant plus prononcé que sa concentration est grande [117]. L'ajout de tantale permet de piéger le titane sous forme de carbures (Ta,Ti)C mais le mélange Ti, Ta peut aussi former des oxydes mixtes non protecteurs en surface [118].

L'addition en faible quantité et sous différentes formes d'éléments réactifs (Hf, Zr, Ce ...) permet d'améliorer les performances en oxydation, leur affinité pour l'oxygène étant plus élevée que celle de l'aluminium [119]. Ces éléments favorisent l'oxydation sélective de Al et modifient le mode de croissance des couches d'oxyde, conduisant à une amélioration de l'adhérence et de la plasticité des couches d'oxydes, liée à différents facteurs (diminution de la taille des grains, suppression des cavités à l'interface métal/oxyde, piégeage du soufre, ancrage mécanique à l'interface...) [119, 120].

### C.2.4 Interdiffusion

La différence de composition chimique entre la sous-couche  $\beta$ -NiAl et le substrat  $\gamma$ -Ni/ $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al induit, à température suffisamment élevée, des phénomènes d'inter-diffusion. En effet, en raison des gradients de concentration, le nickel et les autres éléments du substrat vont diffuser vers la sous-couche de NiAl tandis que l'Al va diffuser de la sous-couche NiAl vers le substrat (fig. 16). Par ailleurs, la formation et le maintien de l'oxyde thermique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à la surface du substrat métallique vont également contribuer à la consommation de l'aluminium de la sous-couche NiAl. L'appauvrissement en Al en résultant va se traduire par des changements de phase correspondant au diagramme binaire Ni-Al [27].

Ainsi, au cours du maintien en température, la phase NiAl évolue progressivement, en particulier au niveau des joints de grains, vers  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al [121], lorsque la teneur en Al devient inférieure à 25 at. % [103]. Ces changements de phase s'accompagnent de variations volumiques générant des contraintes internes et l'apparition de fissures [122]. Une des conséquences du phénomène d'inter-diffusion est donc la perte progressive de la capacité de résistance à l'oxydation du matériau par diminution de la teneur en aluminium du réservoir que constitue la sous-couche. Des oxydes moins ou non protecteurs (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO) peuvent alors se former en lieu et place de l'alumine.

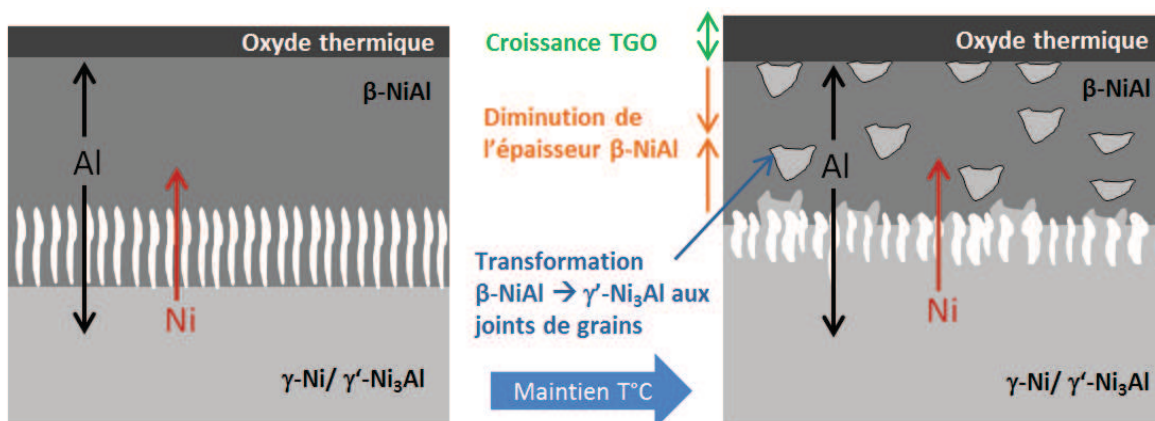


Figure 16 : schéma représentant les phénomènes d'inter-diffusion intervenant dans un système revêtement de diffusion/substrat.

Une zone de réaction secondaire (SRZ) se développe entre le revêtement NiAl et le substrat à haute température au-delà de la zone d'inter-diffusion. En effet, l'enrichissement en Al du substrat provoque l'apparition de précipités non solubles dans cette phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al enrichie en Al. Ces précipités appelés « TCP » (Topologically Closed Package) fragilisent l'ensemble substrat/revêtement en diminuant ses propriétés mécaniques à chaud [123].

Les revêtements d'aluminure de nickel présentant une taille de grains faible sont connus pour se dégrader plus rapidement, lors de l'oxydation à haute température, que les revêtements dont les grains sont plus gros [40, 124]. En effet, la diffusion de l'aluminium est d'autant plus importante que le nombre de joints de grains est élevé. De plus, la présence de précipités de métaux lourds dans la zone additive (revêtement « haute activité ») modifie les phénomènes d'inter-diffusion et provoque la remontée de ces éléments dans la couche d'oxyde en croissance.

L'influence de la composition et de la microstructure (taille des grains, présence de précipités) sur le comportement de différents revêtements de diffusion NiAl en oxydation avec ou sans eau sera étudiée dans les chapitres 4 et 5.

## **D. Introduction à l'oxydation aux hautes températures en présence de plusieurs espèces oxydantes et motivations de l'étude**

### **D.1 Oxydation sous air chargé en vapeur d'eau**

La vapeur d'eau fait pratiquement toujours partie des atmosphères gazeuses aussi bien naturelles qu'industrielles. En effet, l'air ambiant contient une pression partielle de vapeur d'eau dont la limite supérieure dépend de la température (pression de vapeur saturante). Par exemple, pour des températures allant de 18 à 28°C, la fraction volumique de H<sub>2</sub>O(g) se situe entre 1,9 et 3,4 % lorsque l'air est saturé en eau (100 % d'humidité relative). Dans le cas particulier de La Rochelle, ville portuaire, l'humidité relative est en général élevée (min = 27 %, max = 92 %, moyenne = 70 %). La quantité de vapeur d'eau présente dans l'air ne peut donc être considérée comme négligeable. Cette vapeur d'eau, dont la teneur dans l'air n'est pas contrôlable, est ainsi susceptible d'influer sur les phénomènes conduisant à la dégradation des matériaux et d'expliquer certaines différences de comportement observées d'un laboratoire à l'autre [125].

Depuis quelques années, l'influence possible sur la dégradation des matériaux métalliques de la vapeur d'eau, ajoutée à un flux d'air à haute température, a été étudiée et suscite un intérêt croissant [126]. De nombreux secteurs tels que la production d'énergie (incluant les générateurs de vapeur), la pétrochimie, la microélectronique, l'aéronautique et l'aérospatial, utilisent en effet des matériaux qui se trouvent confrontés à des environnements humides à des températures allant de 600 à 1400°C. Pour preuve de l'intérêt croissant porté à cette problématique, on peut signaler qu'une session spéciale a été consacrée à l'oxydation sous vapeur d'eau lors de la conférence internationale HTCM8 (High Temperature Corrosion and Protection of Materials) en 2012. Au niveau de la recherche française, les GdR (Groupes de Recherche) EVAPE (2007-2010) et EVACOHT (2012-2015) se sont tout particulièrement focalisés sur cette problématique.

La vapeur d'eau est un produit inévitable de la combustion des produits énergétiques fossiles, en particulier des hydrocarbures. La teneur en vapeur d'eau des atmosphères gazeuses résultant de leur combustion (5-15 vol.%, cf. section B.1.2) dépend des conditions de cette combustion et du type de carburant utilisé (kérosène, fioul, essence ...). Les matériaux des installations permettant de récupérer de l'énergie à partir de biomasse ou ceux constituant les piles à combustible sont pour leur part en contact avec des atmosphères encore plus riches en vapeur d'eau [126].

Il s'est donc avéré nécessaire d'étudier l'effet de la présence de vapeur d'eau sur les matériaux classiquement employés à haute température et, notamment, sur les différents oxydes protecteurs mis en œuvre selon la température d'utilisation, i.e. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>. Il a été montré que la vapeur d'eau altère les propriétés protectrices des couches de chromine et de silice, en raison de la formation d'hydroxydes et d'oxydes volatils et donc non protecteurs : CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, Si(OH)<sub>4</sub>, SiO(OH)<sub>2</sub> et SiO(OH)[126]. Ont également été observées des modifications des cinétiques d'oxydation

et des changements de la nature des couches formées, qui pourraient contribuer à la dégradation de leurs propriétés mécaniques.

Dans le cas des couches d'alumine, la formation d'hydroxydes Al-OH est très peu probable d'un point de vue thermodynamique aux températures considérées (900-1100°C) [127].

La vapeur d'eau semble toutefois avoir une influence sur les cinétiques d'oxydation, en jouant en particulier sur les transformations de phase de l'alumine [41, 128-133]. Ce sujet sera exposé de manière plus détaillée dans le chapitre 3.

**L'étude menée dans le cadre de cette thèse s'intéressera principalement au comportement des alliages aluminiformeurs en conditions d'oxydation à haute température, dans des atmosphères contenant de l'eau et sous différents régimes (isotherme et cyclique avec différentes fréquences). Une attention toute particulière sera portée aux superalliages à base nickel, matériaux actuellement utilisés pour la fabrication des aubes de turbines aéronautiques.**

## D.2 Motivations de l'étude

De nombreux travaux ont été réalisés sur le comportement des revêtements aluminiformeurs (aluminures de nickel, « overlays », barrière thermique) en conditions d'oxydation sèche. Le rôle de la composition (teneur en Al, taux de soufre ...) ainsi que celui de la microstructure (taille des grains, présence de précipités) de ces revêtements ont été tout particulièrement étudiés sous différents régimes d'oxydation (isotherme et cyclique) à haute température.

Plus récemment, un certain nombre d'études ont été menées sous environnement « bi-oxydant », les atmosphères mises en œuvre contenant en plus du dioxygène une quantité contrôlée de vapeur d'eau. La plupart de ces études ont montré que l'effet de la vapeur d'eau est limité sous conditions isothermes. La croissance des couches d'oxydes semble alors ne dépendre que de la présence du dioxygène. La plupart de ces études n'ont toutefois considéré l'eau que sous sa forme vapeur et les domaines de températures élevées.

**On se propose alors, dans ce travail, d'étudier le rôle de l'eau sous différents états physiques (liquide, vapeur), dans les différents domaines de températures (à chaud, au cours du refroidissement, à température ambiante) et sous différents régimes d'oxydation (isotherme, cycliques), dans le cas de systèmes de type aluminiformeurs, soit de référence (aluminisation phase vapeur APV, cémentation en caisse), soit dernièrement développés au LaSIE (barbotine Al, électrodépôt CeO<sub>2</sub>) (fig. 17).**

Dans un premier temps, l'effet de la vapeur d'eau sera testé lors des premiers instants de l'oxydation isotherme à 1100°C, afin de préciser les mécanismes de croissance des couches d'oxydes dans le cas des systèmes retenus.

Par la suite, afin d'étudier l'effet de la présence d'eau au cours des phases de refroidissement, des échantillons revêtus seront oxydés suivant un régime cyclique. Une méthodologie originale consistera à déposer des gouttes d'eau en surface des échantillons lors de la période froide (température ambiante) de chacun des cycles appliqués.

Par ailleurs, le vieillissement de systèmes préalablement oxydés sous air « sec » sera étudié à température ambiante sous taux d'humidité contrôlée afin, le cas échéant, de quantifier le phénomène d'écaillage retardé des couches d'oxydes (ou Moisture Induced Delayed Spallation, MIDS) observé par J.L. Smialek [134].

Un banc d'oxydation cyclique innovant permettra par ailleurs d'effectuer un refroidissement forcé des échantillons en sortie de four par projection d'eau, en vue de tester, au cours du refroidissement, les effets cumulés de l'eau sous forme vapeur ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) et/ou liquide ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ).

Enfin, la contamination de l'interface métal/oxyde par l'hydrogène et le soufre sera caractérisée puisque ces éléments sont susceptibles de fragiliser l'adhérence des couches d'oxydes en présence d'eau. L'hydrogène sera introduit soit par oxydation sous vapeur d'eau partielle, soit par méthodes électrochimiques (génération d'hydrogène et chargement des échantillons), afin de déterminer la quantité minimum nécessaire à l'écaillage des oxydes. L'influence du soufre et des éléments réfractaires sera enfin discutée.

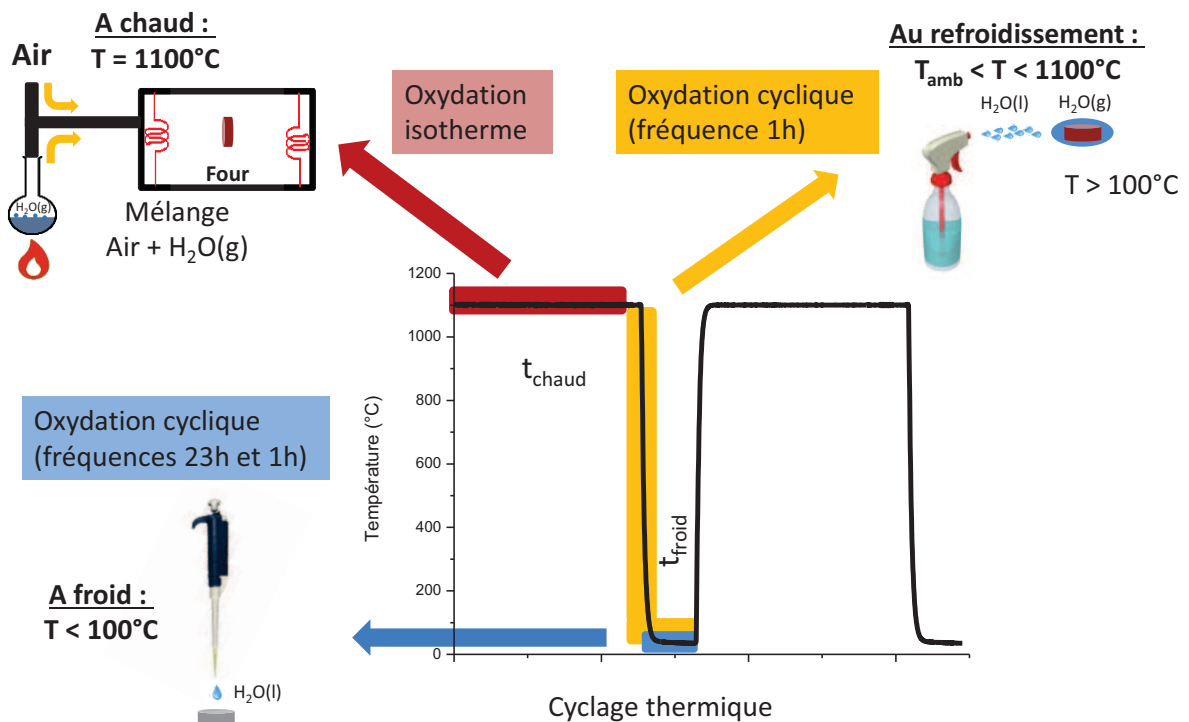


Figure 17: schéma simplifié des différentes interactions matériaux/eau étudiées au cours du cyclage thermique.

Après description des matériaux et méthodes utilisées au cours de cette étude (chapitre 2), le chapitre 3 traitera de l'effet de la vapeur d'eau lors des premiers instants de l'oxydation isotherme, notamment des transformations de phase des aluminates de transition.

Le chapitre 4 sera ensuite consacré à l'étude du phénomène MIDS, à travers le vieillissement, sous différents taux d'humidité relative à température ambiante, de systèmes aluminosilicés préalablement oxydés à haute température sous air sec (régimes isotherme et cycliques).

Le chapitre 5 portera sur le couplage entre oxydation cyclique et atmosphère humide, via l'ajout d'eau liquide lors de la phase de refroidissement ou une fois les échantillons refroidis.

Enfin, le chapitre 6 constituera une première approche expérimentale visant à mettre en évidence l'éventuel rôle de l'hydrogène, du soufre et des éléments réfractaires dans les mécanismes de dégradation de ces matériaux en présence d'eau.



## E. Références

- [1] S. Chevalier, Coût de la corrosion : une approche macro-économique et métallurgique, Presse des Mines ParisTech, 2011.
- [2] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique, EDP Science, 2000.
- [3] Skynet : Science Broadway, disponible sur [www.broadway.canalblog.com](http://www.broadway.canalblog.com).
- [4] <http://tibashoult.free.fr/Avions/AvionsReacteur.html>.
- [5] US Standard Atmosphere 1976, NASA, Washington D.C, October 1976.
- [6] O.N. Favorskij, A.M. Starik, Vestnik Rossijskoj Akademii Nauk, 73 (2003) 689-698.
- [7] G. Cabot, combustion dans les turbines à gaz, cours de master, Université de Rouen.
- [8] S. Farokhi, Aircraft Propulsion, John Wiley & Sons, 2009.
- [9] B.A. Pint, J.A. Haynes, Y. Zhang, K.L. More, I.G. Wright, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 3852-3856.
- [10] Y. Levy, What is the role of chemistry in aerospace engineering ? Access Science from Mc GrawHill, 2010.
- [11] P. Chiesa, G. Lozza, L. Mazzocchi, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 127 (2005) 73-80.
- [12] G. Corchero, J.L. Montañés, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 219 (2005) 35-44.
- [13] R.C. Reed, The superalloys : fundamentals and applications, Cambridge University Press, 2006.
- [14] C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel, Superalloys II, Wiley, 1987.
- [15] S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, Surface and Coatings Technology, 235 (2013) 144-154.
- [16] P. Caron, J.L. Raffestin, S. Naveos, Superalliage monocristallin à base de nickel à haut solvus, Patent FR2780982, 2000.
- [17] P. Caron, T. Khan, Aerospace Science and Technology, 3 (1999) 513-523.
- [18] M. Durand-Charre, The Microstructure of Superalloys, Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [19] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, Materials Science and Engineering A, 396 (2005) 231-239.
- [20] W. Ru, K. Kawagishi, H. Harado, présentation au "Second German-Japanese workshop on thermal barrier coating for gas turbines", Mai 2009 Kyoto, Japon.
- [21] H.K.D.H. Bhadeshia, Superalloys, cours à l'Université de Cambridge, lien <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/nickel.html>.
- [22] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, 1988.
- [23] F. Pedraza, C. Tuohy, L. Whelan, A.D. Kennedy, Materials Science Forum, 461-464 (2004) 305-312.
- [24] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals, Cambridge University Press, 2006.
- [25] A. Galerie, Traitements de surfaces en phase vapeur, Editeur Hermès / Lavoisier, 2002.
- [26] G.W. Goward, D.H. Boone, Oxidation of Metals, 3 (1971) 475-495.
- [27] M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, Volume Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, Mc Graw-Hill Book Company, 1958.
- [28] F. Pedraza, C. Gómez, M.C. Carpintero, M.P. Hierro, F.J. Pérez, Surface and Coatings Technology, 190 (2005) 223-230.
- [29] Y.A. Tamarin, Protective coatings for turbine blades, ASM International, 2002.
- [30] J.H. Wood, E.H. Goldman, Superalloys II, Wiley, 1987.
- [31] S. Shankar, L.L. Seigle, Metallurgical Transactions A, 9 (1978) 1467-1476.
- [32] H. Rafiee, S. Rastegari, H. Arabi, Canadian Metallurgical Quarterly, 50 (2011) 85-90.
- [33] X. Montero, M.C. Galetz, M. Schütze, Surface and Coatings Technology, 222 (2013) 9-14.
- [34] B.M. Warnes, D.C. Punola, Surface and Coatings Technology, 94-95 (1997) 1-6.
- [35] J. Angenete, K. Stiller, Surface and Coatings Technology, 150 (2002) 107-118.

- [36] R.T. Wu, K. Kawagishi, H. Harada, R.C. Reed, *Acta Materialia*, 56 (2008) 3622-3629.
- [37] E.J. Felten, *Oxidation of Metals*, 10 (1976) 23-28.
- [38] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, D. Rickerby, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33 (1995) 1431-1438.
- [39] G.R. Krishna, D.K. Das, V. Singh, S.V. Joshi, *Materials Science and Engineering A*, 251 (1998) 40-47.
- [40] A. Littner, F. Pedraza, A.D. Kennedy, P. Moretto, L. Peichl, T. Weber, M. Schuetze, *Materials at High Temperatures*, 22 (2005) 411-420.
- [41] M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 2609-2619.
- [42] Y. Zhang, W.Y. Lee, J.A. Haynes, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 2679-2687.
- [43] Y. Zhang, J.A. Haynes, W.Y. Lee, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, P.K. Liaw, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 (2001) 1727-1741.
- [44] J.R. Nicholls, *JOM*, 52 (2000) 28-35.
- [45] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 (2008) 199-213.
- [46] A. Vande Put, Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYT<sub>a</sub>, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [47] M. Schütze, *Corrosion and environmental degradation*, Wiley-FCH, 2000.
- [48] D.S. Rickerby, M.R. Winstone, *Materials and Manufacturing Processes*, 7 (1992) 495-526.
- [49] B. Bouchaud, Electrosynthèse de nouveaux revêtements à base d'éléments de terres rares destinés à accroître la durabilité à haute température des matériaux des turbines, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2009).
- [50] S. Chevalier, Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [51] G. Bonnet, M. Silva, S. Chevalier, J.P. Larpin, J.C. Colson, *Surface and Coatings Technology*, 80 (1996) 76-79.
- [52] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, *Applied Surface Science*, 167 (2000) 125-133.
- [53] F. Pedraza, B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, V. Kolarik, J. Menuey, *Materials Science Forum*, 696 (2011) 284-289.
- [54] F. Pedraza, B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, J. Menuey, *Materials Science Forum*, 696 (2011) 278-283.
- [55] A. Sato, H. Harada, K. Kawagishi, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37 (2006) 789-790.
- [56] T. Izumi, N. Mu, L. Zhang, B. Gleeson, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007) 628-631.
- [57] K. Kawagishi, A. Sato, H. Harada, *JOM*, 60 (2008) 31-35.
- [58] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, *MRS Bulletin*, 37 (2012) 891-898.
- [59] S. Bose, *High temperature coatings*, Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [60] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : application aux barrières thermiques multicouches, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2010).
- [61] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, *Surface and Coatings Technology*, 151-152 (2002) 383-391.
- [62] P. Mechnich, W. Braue, U. Schulz, *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 925-931.
- [63] X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, D. Stöver, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1438-1442.
- [64] D.R. Clarke, S.R. Phillpot, *Materials Today*, 8 (2005) 22-29.
- [65] W. Ma, S. Gong, H. Xu, X. Cao, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 1505-1508.
- [66] Z. Xu, L. He, R. Mu, X. Zhong, Y. Zhang, J. Zhang, X. Cao, *Journal of Alloys and Compounds*, 473 (2009) 509-515.

- [67] W. Ma, H. Dong, H. Guo, S. Gong, X. Zheng, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3366-3370.
- [68] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen, D. Stoeber, *Surface and Coatings Technology*, 195 (2005) 245-251.
- [69] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 595-606.
- [70] L. Pin, *Renforcement et fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques élaborées par voie sol-gel : comportement en oxydation cyclique et diagnostic thermique*, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [71] V. Kolarik, M. Juez-Lorenzo, M. Anchústegui, H. Fietzek, *Materials Science Forum*, 595-598 (2008) 769-777.
- [72] X. Montero, M. Galetz, M. Schütze, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1586-1594.
- [73] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 700-705.
- [74] M. Mollard, *Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine. Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [75] F. Pedraza, M. Schütze, V. Kolarik, *présentation HTCPM8, Les Embiez* (2012).
- [76] W.J. Lackey, D.P. Stinton, *Proceedings - Society of Automotive Engineers*, (1985) 445-452.
- [77] R. Streiff, *Corrosion Science*, 35 (1993) 1177-1187.
- [78] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996) 116-126.
- [79] A.G. Evans, D.R. Clarke, C.G. Levi, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1405-1419.
- [80] X. Chen, R. Wang, N. Yao, A.G. Evans, J.W. Hutchinson, R.W. Bruce, *Materials Science and Engineering A*, 352 (2003) 221-231.
- [81] D.M. Lipkin, H. Schaffer, F. Adar, D.R. Clarke, *Applied Physics Letters*, 70 (1997) 2550-2552.
- [82] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1677-1690.
- [83] P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy, G. Tappin, *Corrosion Science*, 24 (1984) 547-565.
- [84] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, *Corrosion Science*, 39 (1997) 231-242.
- [85] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 325-336.
- [86] X. Zhao, T. Hashimoto, P. Xiao, *Scripta Materialia*, 55 (2006) 1051-1054.
- [87] J.A. Haynes, M.J. Lance, B.A. Pint, I.G. Wright, *Surface and Coatings Technology*, 146-147 (2001) 140-146.
- [88] S. Laxman, B. Franke, B.W. Kempshall, Y.H. Sohn, L.A. Giannuzzi, K.S. Murphy, *Surface and Coatings Technology*, 177-178 (2004) 121-130.
- [89] N. Vialas, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 66 (2006) 155-189.
- [90] B.A. Pint, M. Treska, L.W. Hobbs, *Oxidation of Metals*, 47 (1997) 1-20.
- [91] J.L. González-Carrasco, P. Pérez, P. Adeva, J. Chao, *Intermetallics*, 7 (1999) 69-78.
- [92] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 311-318.
- [93] K.M.N. Prasanna, *Oxidation of Metals*, 46 (1996) 465-480.
- [94] I. Rommerskirchen, V. Kolarik, *Materials and Corrosion*, 47 (1996) 625-630.
- [95] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Oxidation of Metals*, 58 (2002) 439-455.
- [96] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1815-1831.
- [97] C. Wagner, *Journal of the Electrochemical Society*, 99 (1952) 369-380.
- [98] D. Monceau, B. Pieraggi, *Oxidation of Metals*, 50 (1998) 477-493.
- [99] G.C. Rybicki, J.L. Smialek, *Oxidation of Metals*, 31 (1989) 275-304.
- [100] H.J. Grabke, *Intermetallics*, 7 (1999) 1153-1158.
- [101] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperatures*, 17 (2000) 59-70.
- [102] E.W.A. Young, J.H.W. de Wit, *Oxidation of Metals*, 26 (1986) 351-361.
- [103] F.S. Pettit, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*, 239 (1967) 1297-1305.

- [104] H.M. Hindam, W.W. Smeltzer, *Oxidation of Metals*, 14 (1980) 337-349.
- [105] O.A. Adesanya, K. Bouhanek, F.H. Stott, P. Skeldon, D.G. Lees, G.C. Wood, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 639-646.
- [106] J.A. Haynes, B.A. Pint, W.D. Porter, I.G. Wright, *Materials at High Temperatures*, 21 (2004) 87-94.
- [107] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, *Oxidation of Metals*, 45 (1996) 267-280.
- [108] A. Reddy, D.B. Hovis, A.H. Heuer, A.P. Paulikas, B.W. Veal, *Oxidation of Metals*, 67 (2007) 153-177.
- [109] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 34 (1993) 547-553.
- [110] H.J. Grabke, D. Wiemer, H. Vieffhaus, *Applied Surface Science*, 47 (1991) 243-250.
- [111] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.P. Bacos, P. Marcus, *Oxidation of Metals*, 60 (2003) 137-157.
- [112] H.J. Schmutzler, H. Vieffhaus, H.J. Grabke, *Surface and Interface Analysis*, 18 (1992) 581-584.
- [113] J.L. Smialek, D.T. Jayne, J.C. Schaeffer, W.H. Murphy, *Thin Solid Films*, 253 (1994) 285-292.
- [114] F. Christien, P. Pouteau, R. Le Gall, G. Saindrenan, Y. Jaslier, *Journal De Physique IV*, 10 (2000) 173-178.
- [115] M. Chieux, *Vieillessement des systèmes barrière thermique : transformations de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence*, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2010).
- [116] Y. Cadoret, M.P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, S. Zanna, *Materials Science Forum*, 461-464 (2004) 247-254.
- [117] H.M. Tawancy, A.I. Mohamed, N.M. Abbas, R.E. Jones, D.S. Rickerby, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 3797-3807.
- [118] A.M. Huntz, J.G. Zhao, A. Boumaza, G. Moulin, *Materials Science and Technology*, 4 (1987) 470-478.
- [119] D.P. Whittle, J. Stringer, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London: Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 295 (1980) 309-329.
- [120] B.A. Pint, *Oxidation of Metals*, 45 (1996) 1-37.
- [121] J.H. Chen, J.A. Little, *Surface and Coatings Technology*, 92 (1997) 69-77.
- [122] N. Vialas, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 68 (2007) 223-242.
- [123] B. Bai, H. Guo, H. Peng, L. Peng, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2721-2727.
- [124] B.A. Pint, J. Leibowitz, J.H. DeVan, *Oxidation of Metals*, 51 (1999) 181-197.
- [125] D.J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier, 2008.
- [126] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 775-837.
- [127] E.J. Opila, N.S. Jacobson, D.L. Myers, E.H. Copland, *JOM*, 58 (2006) 22-28.
- [128] I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, *Corrosion Science*, 17 (1977) 237-252.
- [129] C. Leyens, K. Fritscher, R. Gehrling, M. Peters, W.A. Kaysser, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1996) 133-144.
- [130] J.R. Regina, J.N. DuPont, A.R. Marder, *Oxidation of Metals*, 61 (2004) 69-90.
- [131] A. Zeller, F. Dettenwanger, M. Schütze, *Intermetallics*, 10 (2002) 33-57.
- [132] R. Kremer, W. Auer, *Materials and Corrosion*, 48 (1997) 35-39.
- [133] S. Hayashi, T. Narita, *Oxidation of Metals*, 56 (2001) 251-270.
- [134] J.L. Smialek, G.N. Morscher, *Materials Science and Engineering A*, 332 (2002) 11-24.
- [135] D. Monceau, F. Crabos, A. Malié, B. Pieraggi, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 607-614.



## **Chapitre II - Matériaux et méthodes expérimentales.**

Ce chapitre présente les matériaux (alliages métalliques et traitements/revêtements de surface), les moyens utilisés pour l'oxydation à haute température et les méthodes de caractérisation physico-chimiques des échantillons bruts et oxydés.

## Table des matières

<b>A.</b>	<b>MATERIAUX .....</b>	<b>41</b>
A.1	SUBSTRATS METALLIQUES .....	41
A.2	RETEMENTS DE SURFACE .....	42
A.2.1	<i>Aluminisation conventionnelle en phase vapeur (APV) et cémentation en caisse (pack) .....</i>	<i>42</i>
A.2.2	<i>Aluminisation par barbotine .....</i>	<i>44</i>
A.2.3	<i>Comparaison des revêtements NiAl .....</i>	<i>44</i>
A.2.4	<i>Revêtements « overlay » de CeO<sub>2</sub> .....</i>	<i>46</i>
A.2.5	<i>Dépôts de barrières thermiques par EB-PVD .....</i>	<i>48</i>
<b>B.</b>	<b>OXYDATION A HAUTE TEMPERATURE SOUS ATMOSPHERES SECHE &amp; HUMIDE.....</b>	<b>51</b>
B.1	ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : 1 <sup>ERS</sup> STADES D'OXYDATION .....	51
B.2	GENERATEUR DE VAPEUR D'EAU .....	52
B.2.1	<i>Théorie sur la vapeur d'eau .....</i>	<i>52</i>
B.2.2	<i>Principe de fonctionnement du générateur de H<sub>2</sub>O(g) .....</i>	<i>55</i>
B.3	OXYDATION CYCLIQUE.....	56
B.3.1	<i>Refroidissement forcé sous air ambiant .....</i>	<i>56</i>
B.3.2	<i>Refroidissement forcé par projection d'eau liquide.....</i>	<i>58</i>
B.3.3	<i>Dépôt de gouttes d'eau après refroidissement .....</i>	<i>60</i>
<b>C.</b>	<b>CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS.....</b>	<b>60</b>
C.1	DIFFRACTION DES RAYONS X.....	60
C.2	MICRO-SPECTROMETRIE RAMAN .....	61
C.3	LA SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE Cr <sup>3+</sup> .....	62
C.4	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.....	62
C.4.1	<i>Préparation des échantillons.....</i>	<i>62</i>
C.4.2	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB / EDS) .....</i>	<i>62</i>
C.5	ANALYSE D'IMAGES .....	63
C.6	ESSAIS DE MOUILLABILITE.....	65
C.7	LES METHODES DE PIEGEAGE ET DE DETECTION DE L'HYDROGENE.....	66
C.7.1	<i>Chargement électrochimique d'hydrogène.....</i>	<i>66</i>
C.7.2	<i>Spectroscopie de Thermo-Désorption.....</i>	<i>67</i>
<b>D.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>69</b>

## A. Matériaux

### A.1 Substrats métalliques

Pour étudier la dégradation à haute température des revêtements alumino-formeurs en présence de vapeur d'eau, différents substrats à base de nickel ont été utilisés. Un substrat de nickel pur poly-cristallin (équiaxe EQ, Goodfellow) a été employé, après aluminisation, comme modèle pour l'oxydation de courte durée sous vapeur d'eau. D'après le fabricant, il contient quelques impuretés à l'échelle du ppm massique : Co 8, Cr 8, Cu 10, Fe 10, Mg 10, Mn 10, Si 8, Ti 10, C 70, S 10. Différents superalliages base nickel ont également été testés par la suite. Leur composition, en pourcentage atomique, est renseignée dans le tableau 1. Les superalliages René N5 et CM247 ont des compositions chimiques relativement proches, à l'exception de leurs teneurs respectives en titane (0/0,9), hafnium (0,07/0,5) et rhénium (1/0), mais se distinguent par leur structure cristalline : monocristallin (SX) pour le premier et à solidification directionnelle (DS) pour le second. Le substrat monocristallin (SX) PWA 1483 contient, quant à lui, beaucoup plus de Ti et de Cr et moins d'Al. L'enrichissement en titane permet d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau [1], à défaut de la résistance à l'oxydation à haute température.

Tableau 1 : Composition atomique des substrats étudiés (% at.).

Substrats	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Al	Ti	Autres
Ni (EQ)	99,98								
René N5 (SX)	63,5	8,1	8,2	1,3	1,6	2,3	14	0,07	Hf, 1 Re
CM247 (DS)	63	9,3	9,3	0,3	3,1	1,1	12	0,9	0,5 Hf
PWA 1483 (SX)	61	13,8	9	0,6	1,2	1,6	7,8	5	

Les échantillons de nickel, René N5 et CM247 se présentent sous la forme de coupons cylindriques de diamètres respectifs 12,7 mm, 12 mm et 10 mm. Les pions de PWA 1483 sont rectangulaires (10x12 mm<sup>2</sup> et 10x15 mm<sup>2</sup>). Tous les échantillons ont une épaisseur de 2,0 ± 0,2 mm.

Le substrat de nickel pur est exclusivement composé de la phase  $\gamma$ -Ni. Les superalliages René N5, CM247 et PWA 1483 sont biphasés. Ils sont constitués d'une phase  $\gamma$  renforcée par la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>(Al, Ti, Ta).

Les échantillons sont polis au papier SiC # 180. L'état de surface obtenu présente une rugosité de 0,8 à 1,5  $\mu\text{m}$  [2], qui favorise l'adhérence des dépôts ultérieurement déposés (barbotine, barrière thermique ...) [3]. Une préparation de la surface des superalliages par sablage (corindon, 220 mesh) est réalisée avant élaboration de différents revêtements (revêtements de diffusion et revêtements « overlay »), afin d'obtenir un état de surface plus reproductible et plus proche de la réalité industrielle. Les conditions de sablage (Sableuse Sandmaster FG2-94) ont été fixées à un dosage de 3, une pression de 30 psi, un angle de 45° et une distance de projection de 10 cm.



## A.2 Revêtements de surface

Aux températures considérées (900-1100°C), il est nécessaire de revêtir la surface des superalliages pour leur permettre de mieux résister à l'oxydation.

### A.2.1 Aluminisation conventionnelle en phase vapeur (APV) et cémentation en caisse (pack)

L'aluminisation est un procédé largement utilisé dans l'industrie. Deux types de revêtements (cf. chapitre 1) seront employés dans notre étude :

- Des revêtements « haute activité » réalisés par cémentation en caisse par la société TURBOCOATING (Italie). Pour cela, un mélange de poudres Al/Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pack) et un activateur NaCl sont mis en contact avec les substrats pendant 6h de traitement à 860°C puis 2h à 1120° sous vide. Une coupe transverse d'un revêtement élaboré sur un substrat PWA 1483 selon cette technique est présentée en figure 1.a.
- Des revêtements « basse activité » obtenus selon le procédé d'Aluminisation en Phase Vapeur Snecma (APV) et provenant de la société SR Technics Airfoil Services (Irlande). Des « pierres » de composition 70Cr/30Al et un activateur NH<sub>4</sub>F sont mélangés et traités sous Ar pendant 6h à 1080°C. Une coupe transverse d'un revêtement élaboré sur un substrat PWA 1483 par cette méthode est présentée en figure. 1.b.

Une comparaison de ces 2 méthodes d'aluminisation sera réalisée, pour ce substrat PWA 1483, suivant des tests en oxydation cyclique comportant le dépôt d'une goutte d'eau au refroidissement.

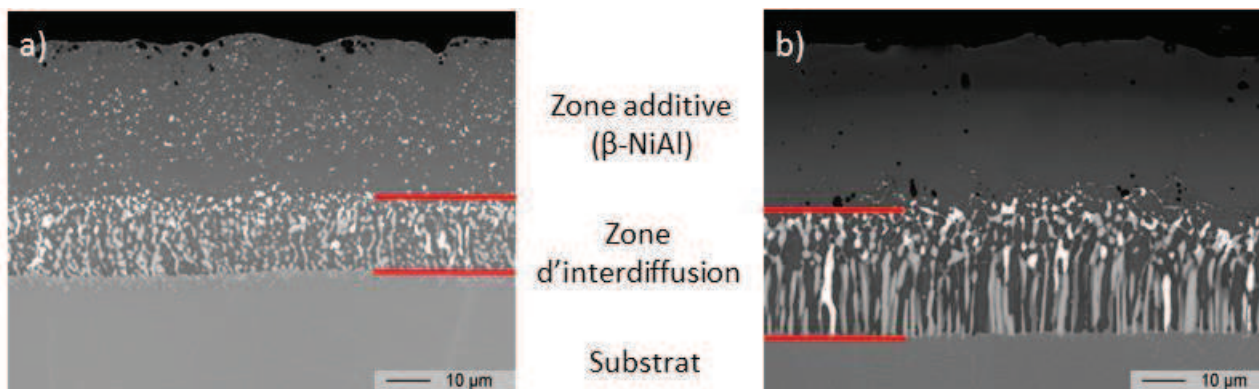


Figure 1: coupe transverse MEB (mode BSE) des revêtements de diffusion d'aluminium élaborés sur PWA 1483 par a) cémentation en caisse et b) APV.

La microstructure des revêtements obtenus a fait l'objet d'une étude précise en termes de teneur en aluminium, d'épaisseur de diffusion et de morphologie des grains. Cette caractérisation est primordiale pour comprendre les phénomènes de nucléation et croissance des couches d'oxydes notamment lors des premiers instants de l'oxydation (chapitre 3). En particulier, la teneur en Al et la taille des grains en surface ont été caractérisées par EDS et MEB en mode électrons secondaires (fig. 2.a) alors que la nature et la taille des grains en profondeur ont été révélées par une préparation métallographique à l'OPS (granulométrie de 0,04 μm) en coupe transverse suivie d'une observation au microscope optique (fig.

2.b). Les analyses EDS en coupe transverse permettent d'obtenir la teneur en aluminium au sein de la couche de diffusion.

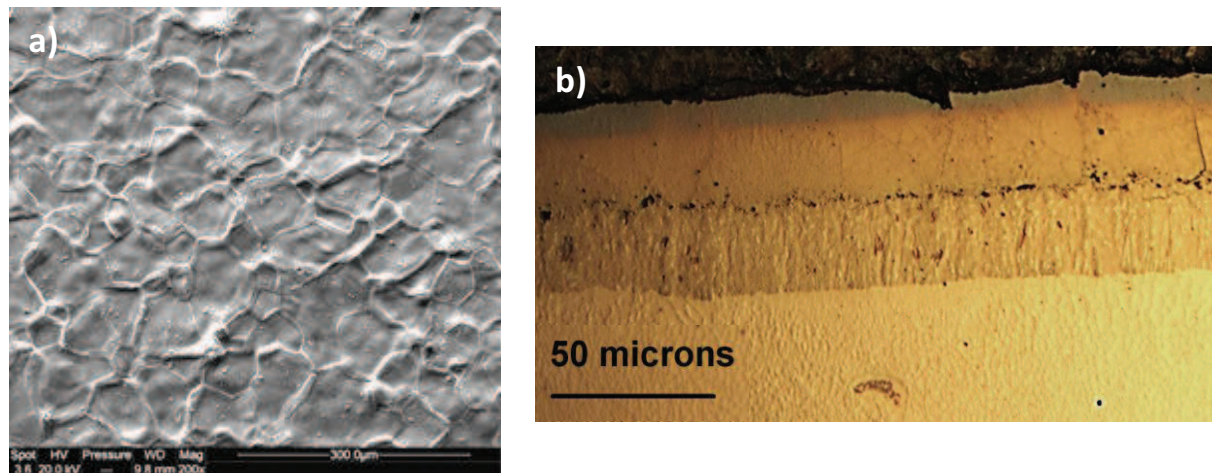


Figure 2 : microstructure d'un aluminure de nickel élaboré par APV sur substrat CM247 : a) MEB (électrons secondaires) en surface et b) microscope optique en coupe transverse après préparation métallographique à l'OPS.

Quel que soit le substrat considéré, les analyses par diffraction des rayons X des aluminures de nickel ont confirmé la présence de la phase  $\beta$ -NiAl (ICDD-00-044-1188), avec une orientation préférentielle (100) plus marquée dans le cas des revêtements élaborés par APV. Des précipités de tungstène, tantale et chrome ont également été identifiés sur le diffractogramme du revêtement élaboré par cémentation en caisse sur PWA 1483 (fig. 3) mais les pics correspondant n'ont pas été indexés, par souci de clarté.

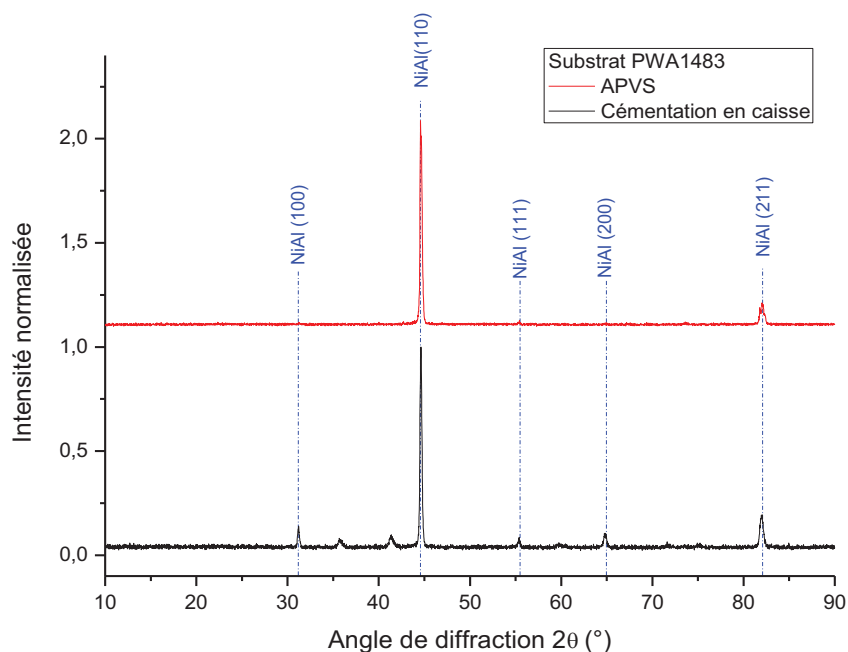


Figure 3 : Comparaison des diffractogrammes obtenus sur les revêtements d'aluminures de nickel élaborés par APV et par cémentation en caisse sur substrat PWA 1483.

### A.2.2 Aluminisation par barbotine

La barbotine, développée dans le cadre du projet Européen « Particoat » pour élaborer des dépôts [4], est obtenue par mélange :

- d'aluminium en poudre (Sibthermochim). La taille moyenne des particules sphériques est de 6,5  $\mu\text{m}$  avec une dispersion allant de 2,7  $\mu\text{m}$  à 13,7  $\mu\text{m}$ . Quelques ppm de Fe et de Si sont présents comme impuretés [5].
- d'un liant organique : alcool polyvinylique (PVA - Sigma Aldrich) de masse moléculaire 44,05 g/mol.
- d'eau milli-Q obtenue à partir d'un purificateur ELGA DV25.

La procédure mise en œuvre pour obtenir la barbotine consiste à dissoudre à chaud (85°C) le liant (5 %m.) dans l'eau (50 %m.) (rapport massique 1 :10) [6]. La poudre d'Al (45 %m.) est ensuite dispersée dans la solution ainsi obtenue. La stabilité de la barbotine au cours du temps a été évaluée entre 10 min et 60 min après mélange et homogénéisation [7] mais les dépôts ont toujours été réalisés juste après élaboration, pour une meilleure reproductibilité du procédé.

La barbotine est ensuite projetée à l'aide d'un aérographe (modèle A470-9 de chez AZTEK), les substrats métalliques à revêtir étant disposés sur un porte-échantillons rotatif. Ce dispositif permet d'une part de fixer les paramètres distance buse/disque, angle et pression de projection (1,6 bars) et, d'autre part, de contrôler la vitesse de défilement relativement au jet projeté. La quantité de barbotine souhaitée pour les dépôts est de  $9 \pm 1 \text{ mg.cm}^{-2}$ , valeur qui permet d'obtenir une épaisseur finale de diffusion reproductible de  $64 \pm 4 \mu\text{m}$  selon le substrat considéré [8].

Une fois les échantillons revêtus, il est nécessaire d'appliquer un traitement thermique approprié (une seule étape avec plusieurs paliers). Un premier palier de 1h à 400°C permet d'éliminer le liant organique, puis un second palier de 2h à 700°C permet la diffusion de Al dans le substrat et la formation de la phase  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Enfin, un dernier palier de 2h à 1100°C permet d'obtenir la phase  $\beta\text{-NiAl}$ , dont la teneur en aluminium ainsi que la nature et la taille des grains dépendent du substrat considéré (tableau 2). Toutes ces étapes sont réalisées sous flux d'argon ( $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ) [8, 9]. Les teneurs en impuretés  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  présentes dans l'Ar s'avèrent cependant suffisantes pour provoquer l'oxydation des surfaces des microsphères d'aluminium [7] et de la surface de la couche diffusée NiAl (cf fig. 4).

### A.2.3 Comparaison des revêtements NiAl

Les caractéristiques des revêtements diffèrent selon le substrat employé. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 2 pour les différents systèmes substrat/revêtement d'aluminures de nickel. Si les épaisseurs totales de diffusion sont proches de 60  $\mu\text{m}$  pour tous les substrats, une faible zone d'inter-diffusion est visible dans le cas du nickel (5  $\mu\text{m}$ ). Ce résultat est logique car seules quelques impuretés d'éléments non solubles dans la phase  $\beta\text{-NiAl}$  précipitent. Dans le cas des superalliages, la zone d'inter-diffusion est plus épaisse pour les revêtements basse activité (APV) que pour les revêtements haute activité (barbotine, cémentation en caisse) (30  $\mu\text{m}$  contre 20  $\mu\text{m}$ ). La diffusion de l'aluminium vers le substrat est en effet favorisée dans le cas de la haute activité alors qu'on observe une montée

prépondérante du nickel vers le revêtement pour la basse activité [10]. Dans ce dernier cas, les variations d'épaisseur s'expliquent par la précipitation supplémentaire d'éléments insolubles dans la zone additive.

La concentration en aluminium des aluminures de nickel est, de manière générale, plus importante avec le procédé APV, notamment en extrême surface où les valeurs sont supérieures ou égales à 50 at.%. Quel que soit le procédé d'élaboration, les revêtements obtenus sur le nickel pur présentent des grains de morphologie colonnaire. Le procédé APV conduit toutefois à des revêtements formés de grains deux fois plus grands.

Pour les substrats en superalliage, des grains colonnaires de 30-50  $\mu\text{m}$  sont obtenus par APV (par exemple figure 2.b pour le CM247) alors que les revêtements haute activité (pack + barbotine assimilable à une haute activité + post-diffusion HT) donnent naissance à des grains de morphologie équiaxe et de petite taille (inférieure à 20  $\mu\text{m}$ ).

Tableau 2 : caractéristiques principales des différents couples substrats / revêtements d'aluminures de nickel.

Substrat		Nickel		CM247		PWA 1483	
Revêtement		APV	Barbotine	APV	Barbotine	APV	Cémentation en caisse
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Zone additive (ZA)	55	55	30	49	35	40
	Zone d'interdiffusion (ZI)	6	5	28	20	30	20
	Totale	61	60	58	69	65	60
Al (at.%)	Surface	54	50	52	48	50	40
	10 $\mu\text{m}$ de profondeur	40	43	47	41	41	38
Morphologie & taille des grains x-y (ZA) ( $\mu\text{m}$ )		Colonnaire 103 $\pm$ 13	Colonnaire 50 $\pm$ 20	Colonnaire 44 $\pm$ 6	Equiaxe, 2 zones < 1 $\mu\text{m}$ (0-20 $\mu\text{m}$ ) ----- 9 $\pm$ 4 $\mu\text{m}$ (20-40 $\mu\text{m}$ )	Colonnaire 39 $\pm$ 12	Equiaxe 16 $\pm$ 5

Le revêtement de diffusion élaboré par barbotine est similaire à celui obtenu par procédé haute activité. La différence est qu'à l'issue du traitement thermique reste en surface une couche constituée d'une mousse céramique formée de sphères creuses d'alumine alpha, résidu des particules d'Al initiales. Les analyses par microsonde de Castaing permettent d'observer, entre le substrat et la mousse, la présence d'une fine couche d'oxyde thermique d'alumine alpha, (fig. 4), assurant la liaison entre la mousse céramique et l'aluminure de nickel.

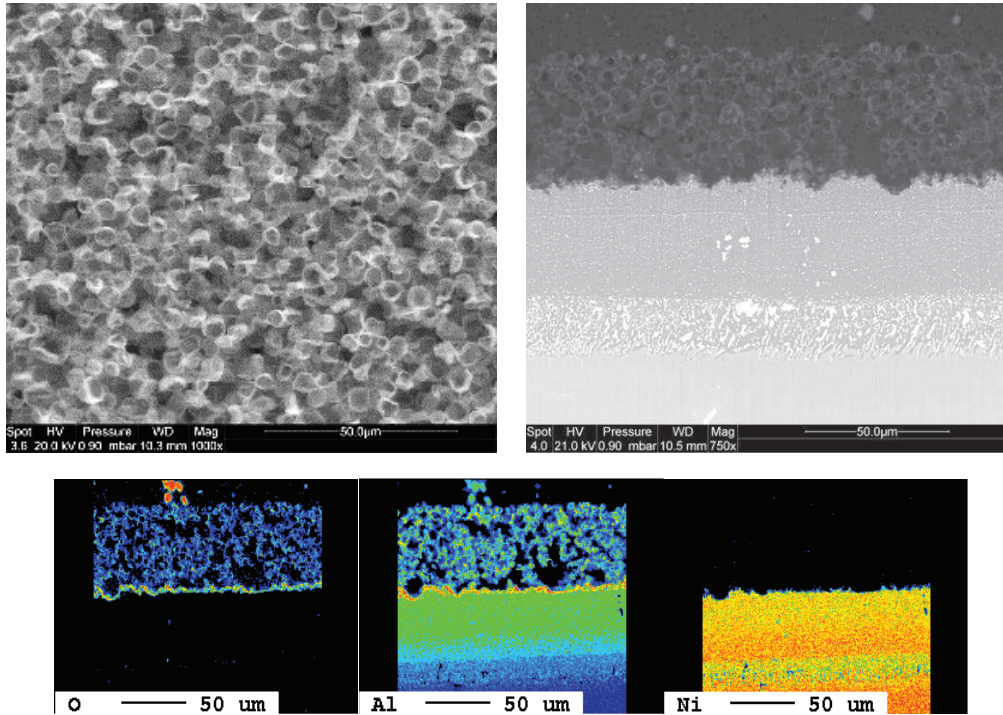


Figure 4: micrographie (a) en surface et (b) en coupe transverse d'un système barrière thermique complet obtenu sur CM247 à partir de barbotine. Les cartographies élémentaires réalisées par microsonde de Castaing révèlent la présence d'une couche d'alumine à l'interface BT/NiAl.

#### A.2.4 Revêtements « overlay » de $\text{CeO}_2$

Une partie du travail de thèse de B. Bouchaud [11] a consisté à élaborer, par électrodéposition cathodique, des dépôts d'oxyde(s) d'élément(s) de terres rares (notamment  $\text{CeO}_2$ ). Cette méthode consiste à appliquer, pendant une durée déterminée, une densité de courant cathodique à une électrode de travail (constituée du matériau métallique à revêtir) immergée dans une solution aqueuse contenant un sel dissous de l'élément à déposer, en l'occurrence le nitrate de cérium. La densité de courant cathodique appliquée génère des ions hydroxydes à l'interface électrode de travail/solution par réduction du dioxygène dissous, de l'eau et des ions nitrates principalement. L'augmentation locale du pH provoque l'hydrolyse des ions cérium et la formation par précipitation d'un film d'oxy-hydroxyde de cérium à la surface du matériau.

Le montage électrochimique utilisé est une cellule conventionnelle à trois électrodes (fig. 5) : une électrode de référence au calomel saturée au KCl,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  (ECS), surmontée d'une allonge de Luggin saturée (KCl 0,1 M) pour obtenir une bonne conductivité ionique ; une contre-électrode en platine qui entoure l'échantillon afin d'obtenir une bonne distribution des lignes de courant ; une électrode de travail (cathode). Un potentiostat/galvanostat numérique PARSTAT 2273 permet d'imposer un courant ou un potentiel constants.



Les différents paramètres à prendre en compte ont été déterminés et optimisés [11] et sont :

- Electrolyte :  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 0,1 M
- Densité de courant appliquée :  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$
- Durée du dépôt : 20 min
- Température de dépôt :  $20^\circ\text{C}$

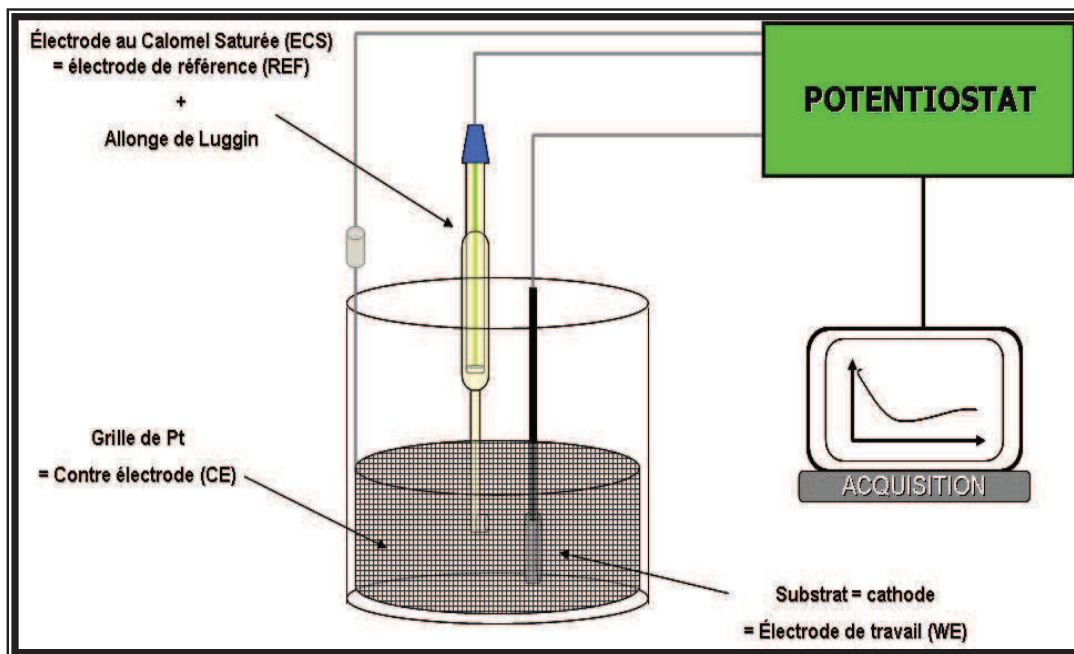


Figure 5: cellule électrolytique à 3 électrodes, permettant d'obtenir les dépôts de  $\text{CeO}_2$  [11].

Une fois l'électrodéposition effectuée, un traitement thermique de 1h à  $1050^\circ\text{C}$  sous flux d'Ar permet de transformer la totalité des oxy-hydroxydes de cérium en dioxyde de cérium de structure fluorine [12]. On observe également à l'interface  $\text{CeO}_2$ /substrat le développement d'une fine couche discontinue d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ainsi que la transformation, sur une épaisseur d'environ  $5 \mu\text{m}$ , de la phase  $\gamma\text{-Ni}_3\text{Al}$  en  $\gamma\text{-Ni}$  (fig. 6) liée à la croissance de l'alumine à partir de cette phase donc, à la consommation d'Al [12].

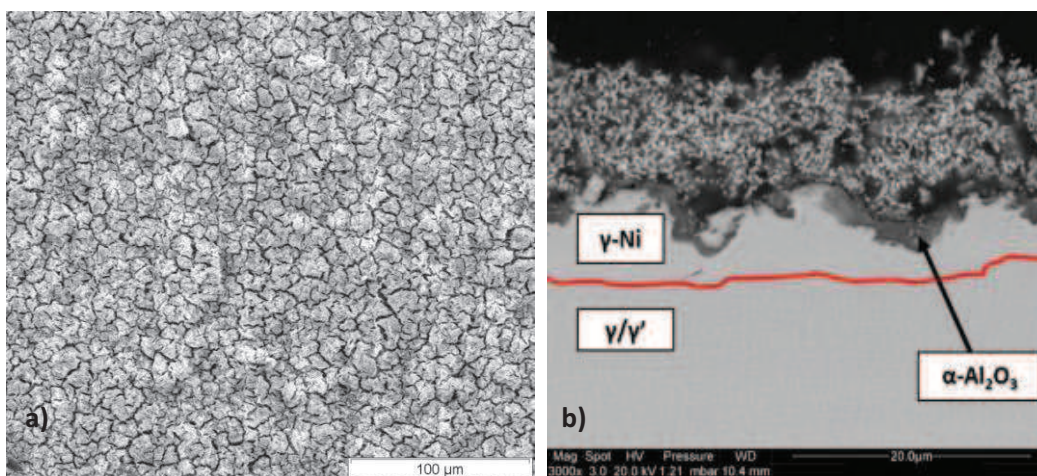


Figure 6: micrographies MEB d'un revêtement de  $\text{CeO}_2$  électrodéposé sur superalliage N5, après 1h de traitement thermique à  $1050^\circ\text{C}$  sous Ar : (a) surface et (b) coupe transverse [12].

### A.2.5 Dépôts de barrières thermiques par EB-PVD

Les revêtements de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine élaborés par la technique EB-PVD (Electron Beam Physical Vapour Deposition) ont été réalisés au National High Temperature Surface Engineering Centre (NHTSEC) de l'Université de Cranfield (Royaume Uni), laboratoire qui possède un savoir-faire important dans ce domaine des revêtements EB-PVD [13-15].

La barrière thermique est déposée sur un aluminure de nickel simple (phase  $\beta$ -NiAl) préalablement élaboré par APV (Aluminisation en Phase Vapeur Snecma) par la société SR Technics Airfoil Services (Irlande). Après sablage, les échantillons sont pré-chauffés à 860°C pour fournir une meilleure accroche à la barrière thermique par le biais d'une fine couche d'alumine (cf. chapitre 5). Au cours du dépôt, la température atteint 1030°C.

Dans le procédé EB-PVD (fig. 7), le matériau à déposer, en forme de lingot (ici,  $ZrO_2$ -7 %m.  $Y_2O_3$  frittée), est chauffé jusqu'à sa température d'évaporation par interaction avec un faisceau d'électrons focalisé (10 kV) [16, 17], délivré par des canons à électrons d'une puissance totale de 6,3 kW. La température peut localement atteindre des températures supérieures à 4000°C.

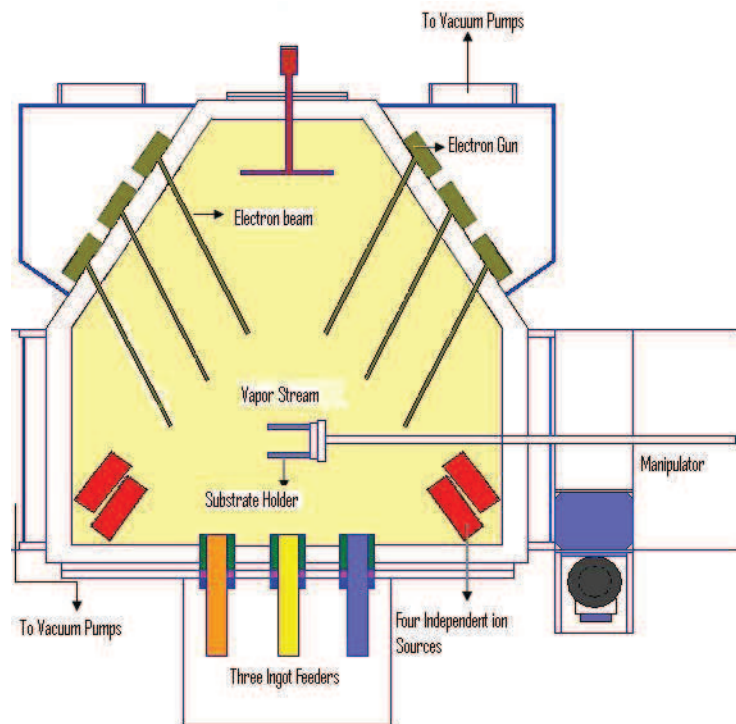


Figure 7 : schéma de principe d'un dispositif EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) [14].

Le matériau s'évapore alors sous forme moléculaire et se recondense sur le substrat à revêtir (en rotation à 10 rpm) ainsi que sur les autres parties « froides » de l'enceinte. Afin d'obtenir la microstructure colonnaire désirée, il est nécessaire de réaliser ce procédé à chaud, avec une température de substrat qui dépend de la température de fusion du matériau d'apport :  $0,3 < T_{\text{substrat}}/T_{\text{fusion}} < 0,5$  [18, 19], avec  $T_{\text{fusion}} ZrO_2$ -8% $Y_2O_3 = 2700^\circ C$ .

Dans cette étude, le substrat est pré-chauffé au moyen d'une résistance chauffante jusqu'à une température moyenne de 1030°C ( $T_{\text{substrat}}/T_{\text{fusion}} = 0,37$ ), pour ne pas altérer les propriétés du superalliage sous-jacent pendant le déroulement du procédé.

Les dépôts EB-PVD sont effectués sous vide secondaire ( $1.10^{-2}$  mbar) afin de diminuer les interactions entre les électrons du faisceau et les molécules de gaz présentes dans l'enceinte de dépôt, qui diminuent l'énergie cinétique des électrons incidents. Une pression partielle contrôlée d'un mélange Ar/90 % O<sub>2</sub> permet de compenser les pertes d'oxygène lors de l'évaporation du lingot céramique en oxydant les molécules gazeuses, devenues sous-stœchiométriques ( $ZrO_{2-x}$ ,  $x < 1$ ) [20].

La vitesse de dépôt est de l'ordre de 0,3-6  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  [21] et le rendement est faible, proche de 8 % [22].

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude comprend une chambre de 680 mm<sup>3</sup> (Electrotech) et un canon à électrons Temescal (fig. 8). La source de zircone yttriée est une tige de diamètre 38 mm, située à 15 cm du substrat. La vitesse d'évaporation de la source est de 2,2  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  et la durée totale du dépôt est de 86 min.

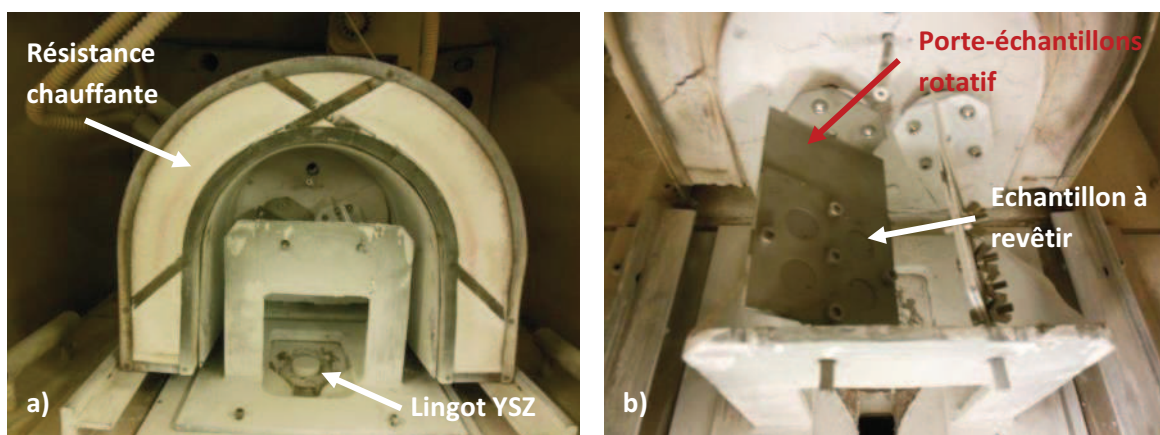


Figure 8 : dispositif expérimental utilisé lors des dépôts EB-PVD : a) chambre de dépôt et b) porte-échantillons (vue de dessus).

Les revêtements de zircone yttriée ont été caractérisés après élaboration. Ils présentent une structure colonnaire, le diamètre moyen des colonnes étant de  $11 \pm 3 \mu\text{m}$  en surface (fig. 9.a). Une analyse EDS de la surface donne une teneur de 5 m.% en yttrium, légèrement inférieure à la composition nominale du lingot. L'épaisseur totale du revêtement est de  $215 \pm 5 \mu\text{m}$ . On observe au sein de celui-ci la présence de porosités verticales ouvertes (fig. 9.b), qui permettent d'accommoder les contraintes thermomécaniques en conditions de cyclage thermique [23].

Lors de l'élaboration, une couche d'alumine d'épaisseur  $2,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$  se développe à l'interface zircone yttriée/aluminure de nickel. Les décohésions interfaciales observées entre la couche d'alumine et ces deux revêtements résultent du polissage mécanique, qui a conduit à l'incorporation de résine au niveau de l'oxyde thermique.



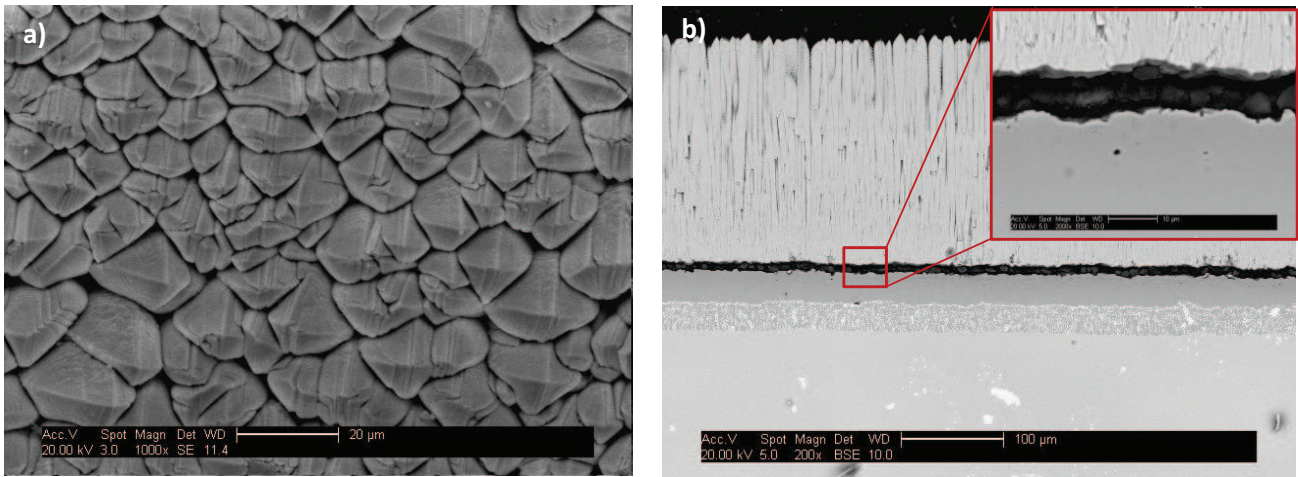


Figure 9 : morphologie des revêtements de zircone yttrée élaborés par EB-PVD :  
 a) MEB en surface (électrons secondaires) et b) MEB en coupe transverse (électrons rétrodiffusés).

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence majoritaire de la phase quadratique  $t'$ -ZrO<sub>2</sub> (fig. 10). Cette phase est orientée préférentiellement selon les plans de diffraction (200) et (400), en accord avec une précédente étude [24]. L'ajout d'yttrine permet de stabiliser cette phase quadratique mais des traces de la phase monoclinique m-ZrO<sub>2</sub> sont cependant également détectées. La spectroscopie Raman confirme la présence majoritaire de la phase quadratique en surface avec les 6 modes de vibration caractéristiques (fig. 11).

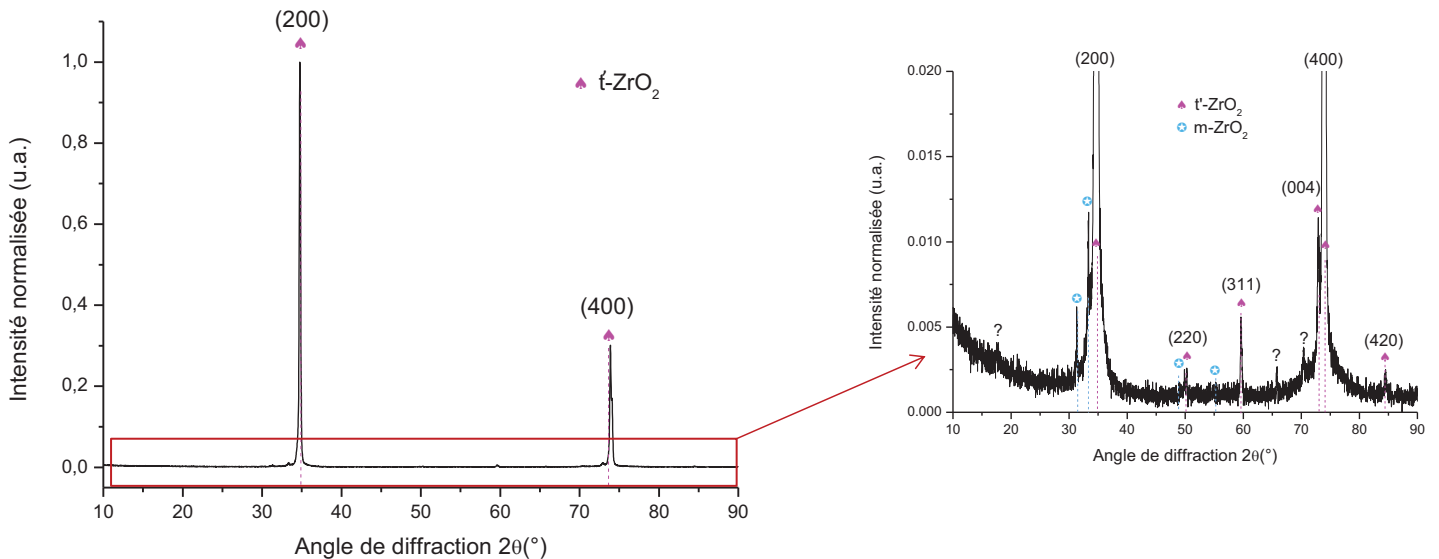


Figure 10 : diffractogramme du revêtement de zircone yttrée élaboré par EB-PVD.

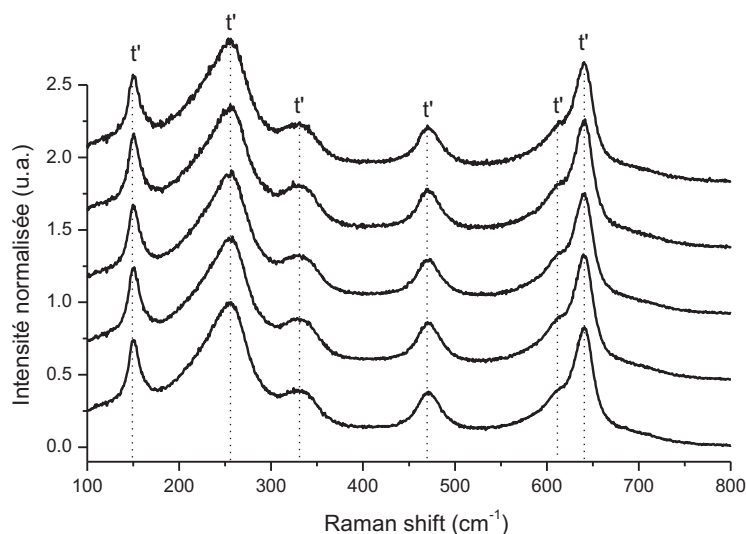


Figure 11 : analyses Raman réalisées le long d'une ligne sur la surface du revêtement de zircone yttriée élaboré par EB-PVD.

## B. Oxydation à haute température sous atmosphères sèche & humide

Cette partie a pour but de décrire les différentes méthodes et les divers montages expérimentaux utilisés dans cette étude, qui ont permis de travailler sous atmosphère sèche ou humide. Afin de faciliter la compréhension des aspects se rapportant à la vapeur d'eau, quelques rappels théoriques seront effectués.

### B.1 Analyse thermogravimétrique : 1<sup>ers</sup> stades d'oxydation

L'analyse thermogravimétrique a été mise en œuvre pour suivre en continu l'évolution en fonction du temps de la masse des échantillons aluminisés par barbotine et APV ou revêtus de films à base de terres rares lors des premiers stades d'oxydation à haute température sous atmosphères sèche ou humide. L'appareillage utilisé est une thermobalance SETARAM Setsys Evolution 1750 (sensibilité  $10^{-6}$  g) (fig. 12.a et b). Le couplage avec un générateur de vapeur d'eau externe permet de travailler en atmosphère humide (air/H<sub>2</sub>O, Ar/H<sub>2</sub>O, Ar+H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O). Ce dispositif sera décrit dans la section B.2.2.

La procédure de mise en route débute par une purge de la chambre par pompage (pompe à palettes) jusqu'à une pression résiduelle de  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar, suivie d'un remplissage d'argon. La montée en température est réalisée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux d'Ar ( $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Une fois la température d'oxydation atteinte, l'argon est chassé par pompage (8 s) avant introduction du gaz oxydant. Cette étape, critique, fera l'objet d'une étude particulière dans le chapitre 3. Le refroidissement des échantillons est effectué à une vitesse de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à température ambiante. Les températures d'oxydation vont de  $900^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$  par pas de  $50^\circ\text{C}$ . La durée des tests est de 10h.

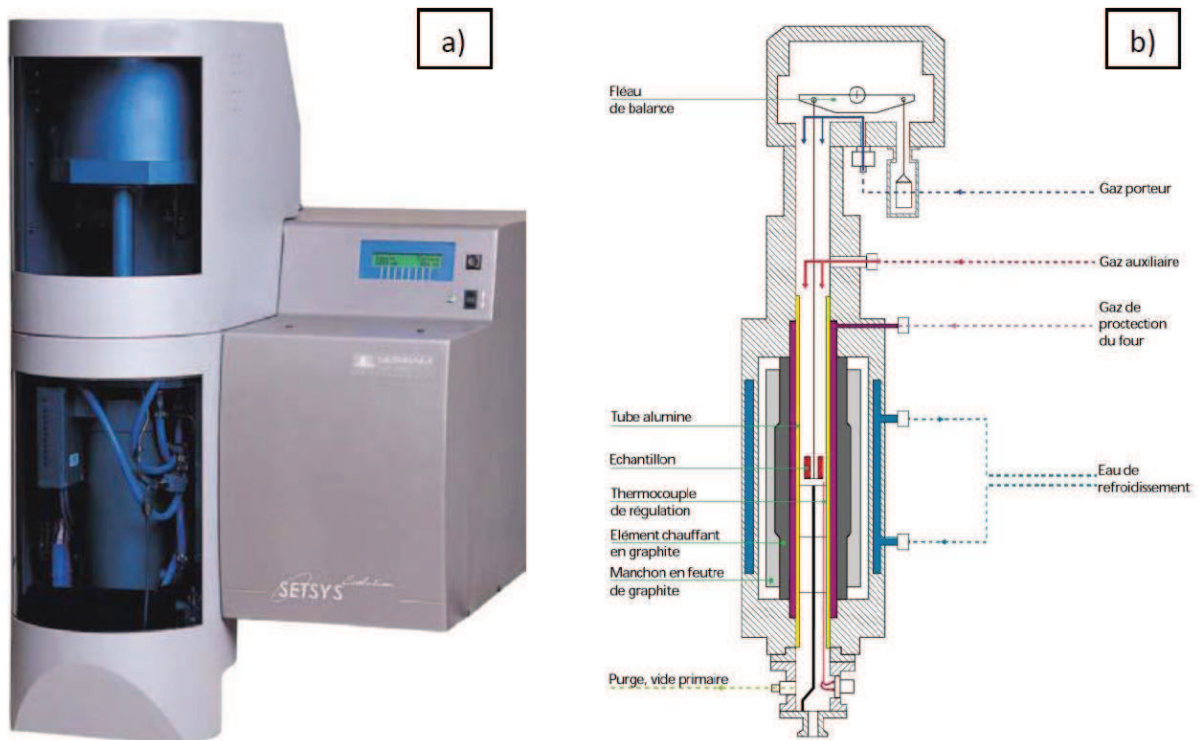


Figure 12 : thermobalance SETARAM Setsys Evolution 1750 : a) cliché ; b) description schématique.

## B.2 Générateur de vapeur d'eau

Pour travailler en atmosphère humide à haute température, un générateur de vapeur d'eau est utilisé en amont de la thermobalance. Une ligne de transfert thermostatée permet d'introduire, sans risque de liquéfaction de la vapeur d'eau, le gaz humide dans la chambre d'analyse.

Un rappel théorique relatif à la vapeur d'eau (thermodynamique, unités) sera dans un premier temps effectué avant de décrire la méthodologie mise en œuvre pour générer une atmosphère contenant de la vapeur d'eau.

### B.2.1 Théorie sur la vapeur d'eau

Pour faciliter l'exploitation des données reportées dans les publications par les auteurs traitant de la vapeur d'eau, un rappel des unités utilisées et de leurs correspondances est d'abord effectué [25].

**L'humidité absolue** d'un mélange gazeux est définie comme la quantité de vapeur d'eau contenue dans chaque unité de volume du mélange (équation <2.1>). Elle peut être exprimée en kg de vapeur d'eau par kg d'air sec.

$$\text{Humidité Absolue (H. A.)} = x = \frac{m_{H_2O}}{m_{air\ sec}} = \frac{m_v}{m_a} \text{ (kg H}_2\text{O / kg air sec)} \quad <2.1>$$

Pour une température donnée, la pression de vapeur d'eau et l'humidité absolue ne peuvent pas dépasser la limite de saturation. Au-dessus de cette limite, l'eau en excès se sépare du mélange gazeux par liquéfaction. La pression de vapeur d'eau maximale est appelée pression de vapeur saturante et est fortement dépendante de la température.

**L'humidité relative** d'un mélange gazeux est le rapport entre la pression de vapeur d'eau mesurée et la pression de vapeur saturante à cette température (équation <2.2>).

$$\text{Humidité Relative (H.R.)} = \varphi = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O,sat.}} \text{ (à une température donnée)} \quad <2.2>$$

Une humidité relative de 100% correspond donc à la quantité maximale de vapeur d'eau pouvant être présente dans un mélange gazeux à une température donnée.

En considérant un mélange de gaz parfaits entre air sec et vapeur d'eau (équation <2.3>), les rapports de pressions deviennent égaux aux rapports de masses dans le mélange (équation <2.4>). Ainsi, il est possible d'exprimer le **pourcentage volumique d'eau** (% vol. H<sub>2</sub>O) en fonction de l'humidité relative  $\varphi$  ou de l'humidité absolue  $x$  (équation <2.5>).

$$p = p_a + p_v \text{ (mélange de gaz parfaits)} \quad <2.3>$$

$$\frac{p_v}{p_a} = \frac{p_v}{p - p_v} = \frac{\frac{m_v}{18,02}}{\frac{m_a}{28,96}} = \frac{1}{0,622} x \quad <2.4>$$

$$\% \text{ vol. H}_2\text{O} = \frac{p_v}{p} = \frac{\varphi \cdot p_{H_2O,sat.}}{p} = \frac{x}{0,622 + x} \quad <2.5>$$

Afin d'obtenir un % vol. H<sub>2</sub>O donné, il est nécessaire de calculer la constante d'équilibre de la réaction d'évaporation de l'eau d'après les équations et les données thermodynamiques : variation standard d'enthalpie ( $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 44 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et d'entropie ( $\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 118 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) [26].



$$\Delta G^0 = -RT \ln (k_p) \quad <2.7>$$

$$k_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} = \frac{P_{H_2O}}{P^0} = \frac{1}{1} \quad <2.8>$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \text{ (à } T = \text{ constante)} \quad <2.9>$$

Pour l'eau liquide sous  $P^\circ$  et à  $T = 70^\circ\text{C}$  ( $70^\circ\text{C}$  correspondant à la limite de la température du bain du générateur Wetsys), l'enthalpie libre standard de vaporisation vaut  $\Delta G^\circ = 3,51 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $k_p = 0,292$ . Il est donc possible de calculer la pression partielle d'eau théorique ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ) et, grâce à l'équation <2.5>, on obtient le %vol  $\text{H}_2\text{O}$  [26]. Si on réalise cette même opération pour toutes les températures comprises entre  $0^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , on obtient le graphe %vol.  $\text{H}_2\text{O} = f(T)$  de la figure 13.

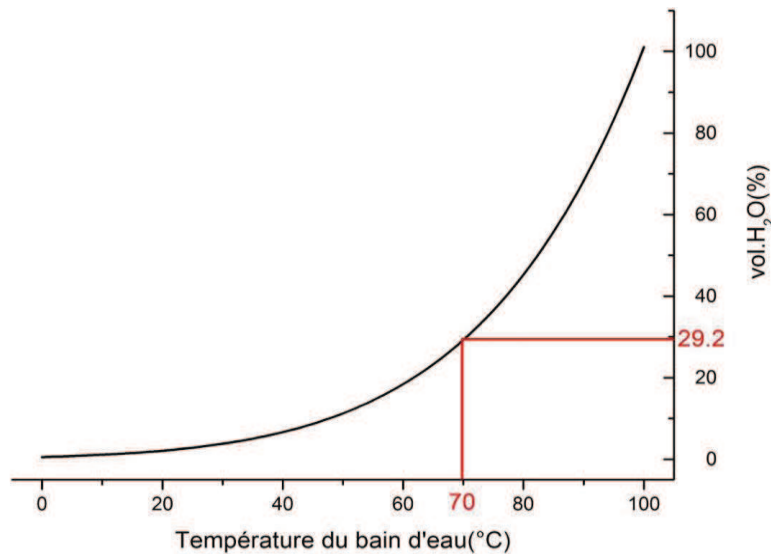


Figure 13: relation entre la température du bain  $\text{H}_2\text{O}$  (l) et le % volumique de vapeur d'eau dans l'air sous  $P^\circ$ .

D'après ce graphe, si la température du bain est fixée à  $70^\circ\text{C}$ , le pourcentage volumique maximum de vapeur d'eau dans l'air sous  $P^\circ$  qu'on peut atteindre est de 29,2 vol.%. Ceci correspond à un taux d'humidité relative de 100%. Pour des raisons expérimentales (voir section B.2.2), le taux maximal de vapeur d'eau susceptible d'être généré sans problème annexe dans cette étude sera de 20 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette valeur correspond donc à une valeur d'humidité relative de 70 % ( $70\% \times 29,2 = 20,4\%$ ) à  $70^\circ\text{C}$ .

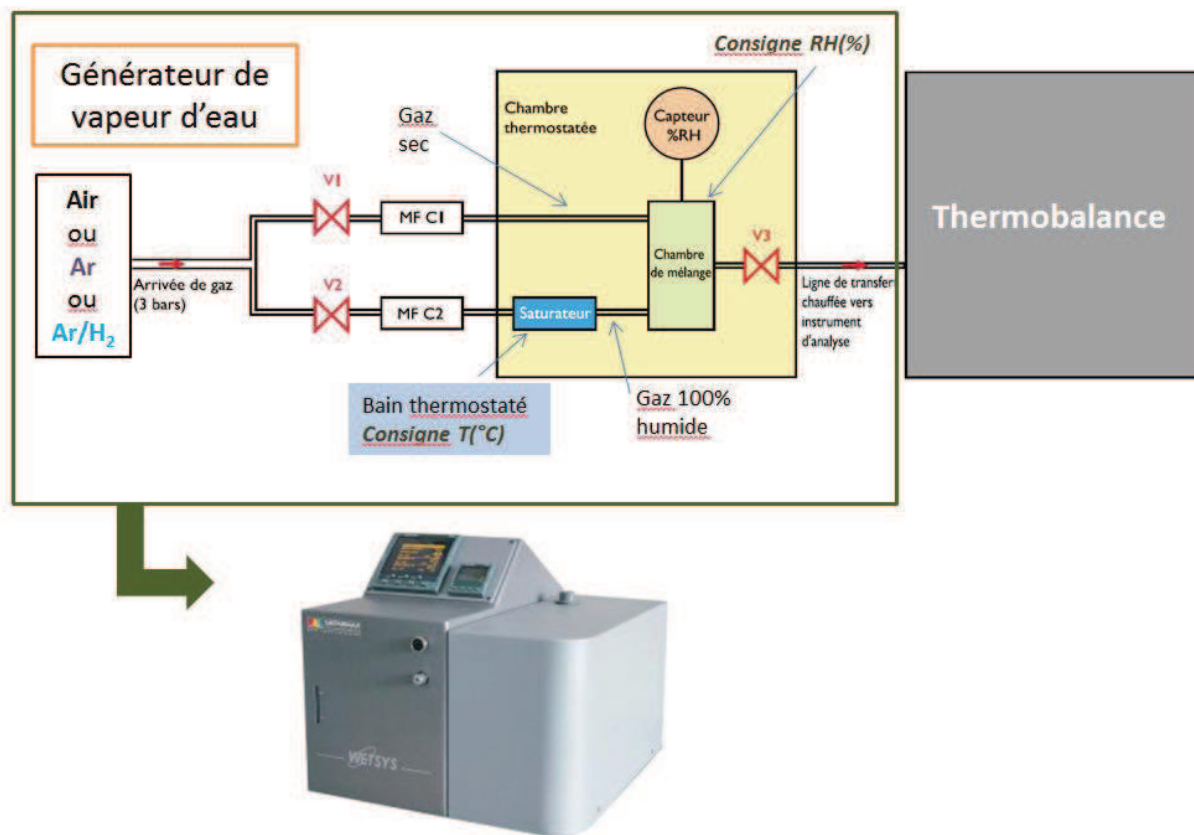
B.2.2 Principe de fonctionnement du générateur de H<sub>2</sub>O(g)

Figure 14: schéma du principe de fonctionnement du générateur d'humidité SETARAM Wetsys.

L'appareil utilisé pour produire de manière contrôlée une atmosphère humide est un générateur externe Wetsys de chez SETARAM. Il est situé en amont de la thermobalance. Le principe paraît relativement simple car il consiste à mélanger un flux de gaz sec à un flux de gaz humide.

L'arrivée primaire de gaz sec est séparée selon deux canaux. Le circuit 1, contrôlé par la vanne V1, laisse passer le gaz sec sans modification. Dans le circuit 2, contrôlé par la vanne V2, le gaz barbote dans un bain d'eau thermostaté et est alors saturé en eau : on obtient ainsi du gaz humide pour lequel l'humidité relative est de 100 % à la température fixée pour le bain. Il est important de noter que des débitmètres massiques (MF C1 et MF C2) permettent de contrôler les valeurs de débits de gaz.

Lorsque l'opérateur saisit une valeur d'humidité relative (nécessairement inférieure à 100 %) à une température de bain définie, les vannes V1 et V2 sont commandées de façon à ce que l'humidité relative se rapproche de la valeur de consigne, grâce à un rétrocontrôle de l'humidité relative, c.à.d. des flux de gaz passant par les vannes V1 et V2.

Le taux d'humidité, la température du bain et les débitmètres massiques sont intégrés dans une boucle PID qui permet de stabiliser le taux d'humidité relative à 0,3 % près d'après le fabricant.



La vanne V3 permet d'adapter le débit de sortie vers la ligne de transfert par ajustement de V1 et V2 mais l'inconvénient majeur de ce système est que les vannes V1 et V2 ne sont réglables que si V3 est ouverte (flux de gaz).

On doit donc s'attendre à des perturbations liées au changement de gaz, effectué après montée en température sous gaz sec lorsque la vanne V3 est fermée, lors de l'introduction du gaz humide une fois le palier de température souhaité atteint puisqu'il y aura nécessairement une phase d'ajustement suite à l'ouverture de la vanne V3 (cf. chapitre 3).

La teneur théorique maximale en vapeur d'eau envisageable avec cet appareillage s'élève à 27,7 %, d'après les valeurs fournies par SETARAM. En effet, la température maximale du bain thermostaté ne doit pas excéder 70°C et la valeur maximale de l'humidité relative programmable sur l'appareil est de 95 % ( $95 \% \times 29,2 = 27,7 \text{ vol.}\%$ ).

Après plusieurs essais effectués en laboratoire, il s'avère que la valeur limite atteinte sans problème annexe (parcours des gaz principalement) s'élève à 20 vol.% H<sub>2</sub>O.

Une ligne de transfert chauffée permet de relier le générateur d'humidité à la thermobalance. Sa température a été fixée à 85°C pour éviter tout risque de point froid et donc de formation de H<sub>2</sub>O(l).

## B.3 Oxydation cyclique

Pour tester la résistance aux chocs thermiques, les échantillons élaborés ont été soumis à des tests de cyclage thermique permettant de se placer dans des conditions plus proches de celles d'un fonctionnement réel (démarrages et arrêts successifs des moteurs). Les différents appareils et méthodes de cyclage seront décrits dans le paragraphe suivant.

Dans chaque cas, l'évolution de la masse des échantillons au cours du temps a été systématiquement suivie par pesées régulières réalisées à l'aide d'une balance de type Precisa XR205SR-DR (précision 10<sup>-5</sup> g). Lors du séjour à l'université de Cranfield, une balance SARTORIUS CP225 D (précision 10<sup>-5</sup> g) est utilisée.

### B.3.1 Refroidissement forcé sous air ambiant

Pour réaliser des oxydations cycliques sous air « sec » (air comprimé du laboratoire) à différentes fréquences, le laboratoire s'est doté en 2010 d'un banc de cyclage de marque Delta Thermique, présenté en figure 15. Celui-ci comprend deux fours indépendants permettant d'effectuer des cycles selon deux procédures différentes (T, fréquence de cyclage). Ces deux fours ont ainsi pu être utilisés en parallèle pour réaliser des cycles haute température/basse température de 1h/15 min (cycles type « SNECMA ») et de 23h/1h (cycles type « SIEMENS »). Lors des phases de refroidissement, la température atteinte par les échantillons est inférieure à 80°C. La présence d'un thermocouple amovible de type (Pt-Rh30/Pt-Rh6) gainé Pt et d'un thermocouple centre pièce de type Pt-Rh30-Pt-Rh6 gainé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis d'effectuer une calibration précise des températures souhaitées (cf. fig. 16).

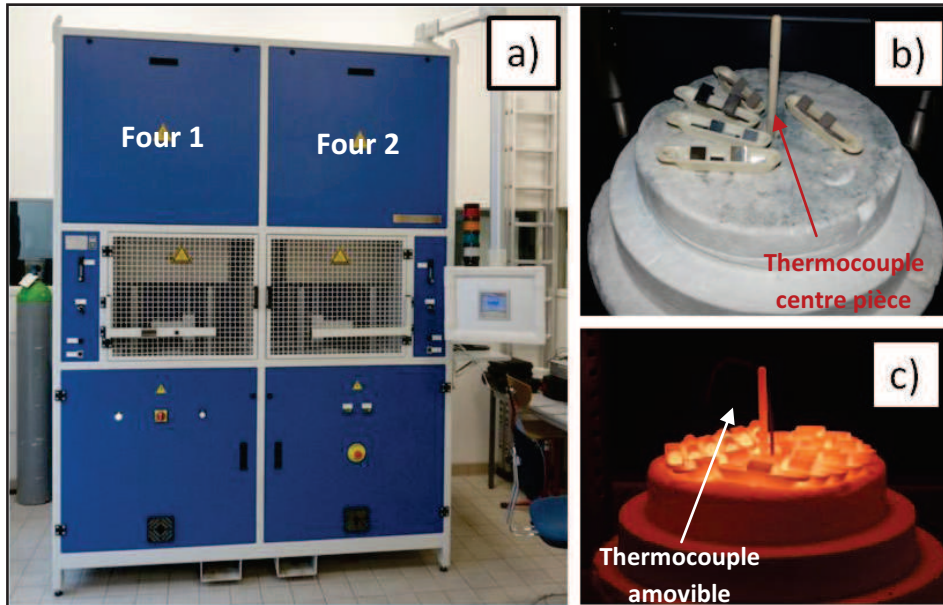


Figure 15: images du banc de cyclage Delta Thermique : a) vue générale ; b) image de la sole avec les échantillons ; c) image de la sole et des échantillons chauds sortant du four. Nota bene : les températures maximales sont respectivement 1600°C pour le four 1 et 1300°C pour le four 2.

La sole sur laquelle les échantillons sont disposés (fig. 15.b) mesure 200 mm de diamètre. Dans notre cas, les échantillons sont disposés dans des nacelles en alumine. Pour assurer un refroidissement rapide des échantillons, quatre tubes percés, répartis autour de la sole, soufflent en direction des échantillons de l'air ambiant comprimé. Des mesures de l'hygrométrie (Hygromètre Testo 635) sont réalisées en sortie de buses afin de contrôler le taux d'humidité de l'air (humidité relative). Le temps de refroidissement pour passer de 1100°C à 100°C a été mesuré grâce aux données fournies par le thermocouple amovible et s'élève à 30,7 s.

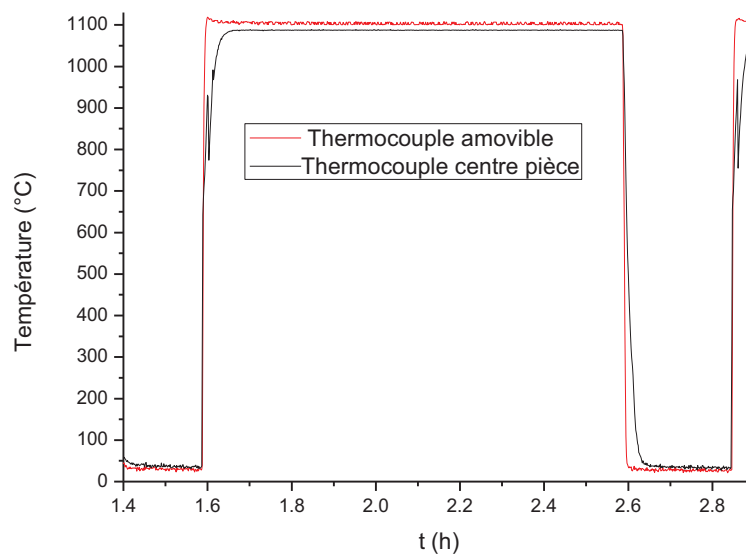


Figure 16 : mesure de la température au cours d'un cycle avec 1h de maintien à 1100°C et 15 min de refroidissement.



### B.3.2 Refroidissement forcé par projection d'eau liquide

Une toute nouvelle procédure de cyclage thermique a pu être mise en œuvre dans cette étude, qui consiste à combiner un cyclage thermique classique à 1100°C à haute fréquence de cycle (1h de palier à chaud) avec un refroidissement forcé par projection d'eau liquide sur les échantillons en sortie de four. Ce travail a été réalisé au moyen d'un four de cyclage développé au National High Temperature Surface Engineering Centre (NHTSEC) de l'Université de Cranfield (Royaume Uni). Une telle procédure est supposée reproduire au mieux le contact direct d'eau liquide avec les pièces de la turbine (aérofreins ouverts) lors de la phase d'atterrissage si la piste est mouillée ou s'il pleut par exemple.

La figure 17 présente le dispositif expérimental utilisé. Un montage vertical permet d'alterner les phases de maintien en température et de refroidissement. La chambre de refroidissement (fig. 17.a) est contenue dans une enceinte colonnaire en acier inoxydable pour éviter les projections d'eau et les augmentations de pression dues à la formation de vapeur d'eau autour des échantillons. Un réservoir d'eau dé-ionisée, situé en dessous de la chambre (fig. 17.b), permet d'approvisionner le système en eau. Un filtre est destiné à piéger les particules de diamètres supérieurs à 50 µm.

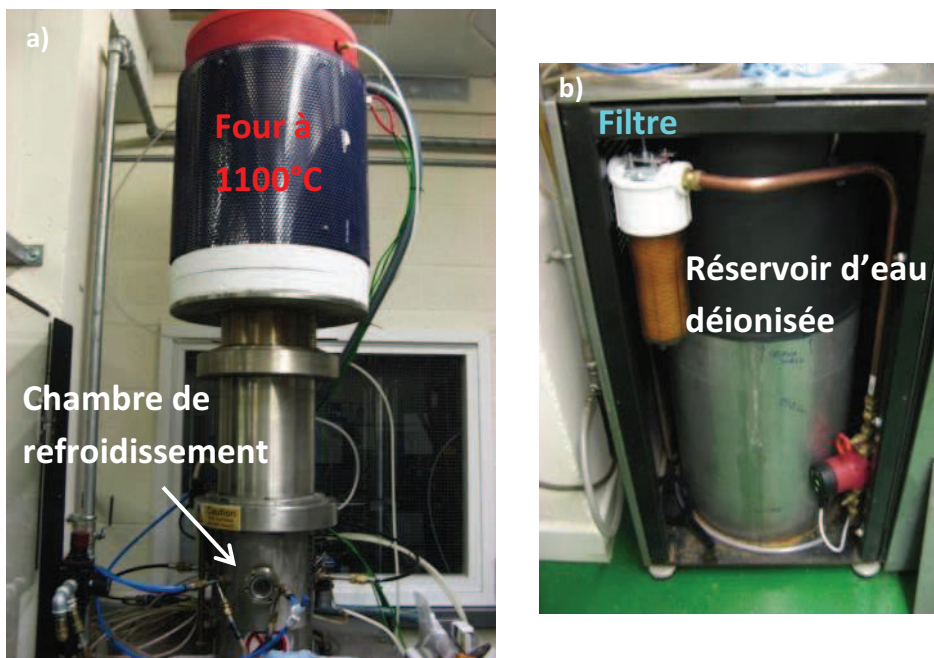


Figure 17 : dispositif expérimental utilisé pour le cyclage thermique couplé à un refroidissement par eau : a) vue générale ; b) réservoir d'eau.

Différents moyens peuvent être mis en œuvre pour refroidir les échantillons. Ceux-ci peuvent tout d'abord être « douchés » par envoi d'eau au travers de trous situés au-dessus de la chambre de refroidissement (fig. 18.a).

Un autre moyen est de projeter, au moyen d'air comprimé, de l'eau liquide par une buse de diamètre 0,5 cm (fig. 19). Ces deux types de refroidissement peuvent être utilisés simultanément avec des débits d'eau variables.

Une calibration des températures de refroidissement a été réalisée pour ces différents modes avant les tests de cyclage thermique proprement dits et sera présentée dans le chapitre 5.

Les échantillons sont suspendus à un carrousel en Kanthal ( $\text{FeCr}_{20}\text{Al}_5$ ) à l'aide de fils eux-mêmes en Kanthal, de diamètre 0,5 mm (fig. 18.b). La tige permettant la montée/descente du carrousel est également constituée de ce matériau. Il n'est pas envisageable d'utiliser des creusets en  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  compte tenu de l'importance du choc thermique provoqué par le contact avec l'eau liquide. Les pertes de masse résultant de l'écaillage des couches d'oxydes et des barrières thermiques ne pourront donc pas être quantifiées et seules les prises de masse nettes seront enregistrées.

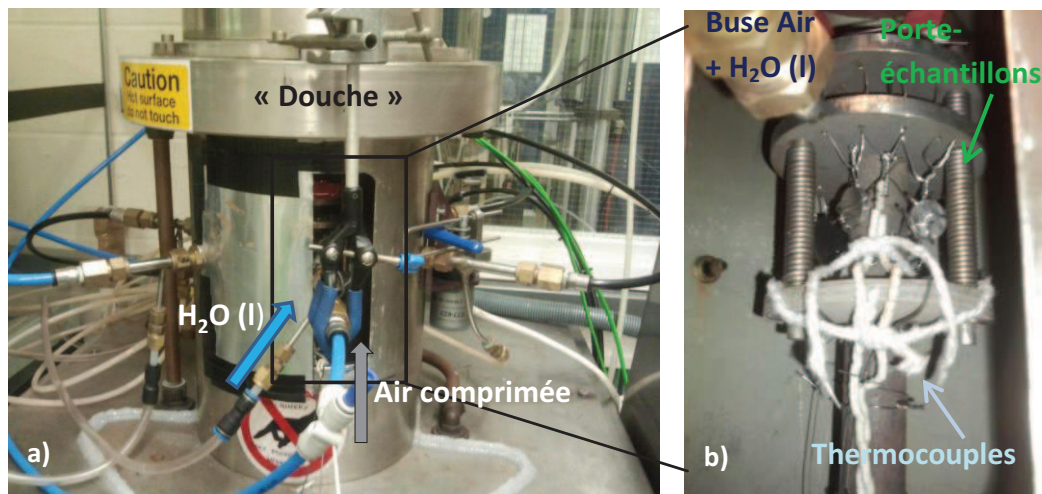


Figure 18 : chambre de refroidissement par  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  du four de cyclage :  
a) vue générale ; b) intérieur de la chambre.

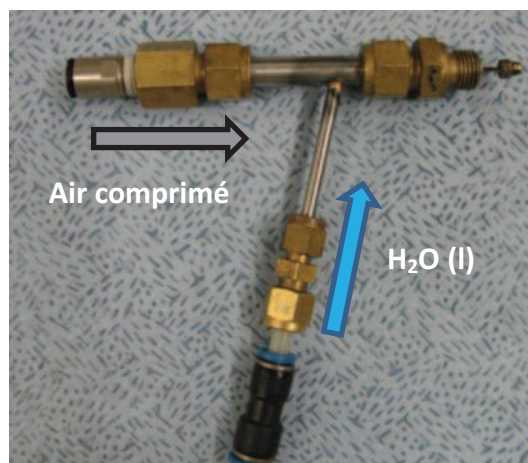


Figure 19 : buse utilisée pour la projection d'un mélange air comprimé-eau liquide sur les échantillons lors du refroidissement.

### B.3.3 Dépôt de gouttes d'eau après refroidissement

L'objectif de cet essai original était de tester l'influence, sur le comportement en oxydation cyclique des matériaux étudiés, du dépôt, lors de la partie froide des cycles, d'une goutte d'eau en surface, selon la méthodologie proposée par Bouchaud et al. dans le cas d'électrodépôts de  $\text{CeO}_2$  [27, 28].

Un volume connu d'eau mQ (50  $\mu\text{l}$ ) est donc systématiquement déposé à l'aide d'une  $\mu$ -pipette sur les échantillons lorsque leur température de surface est devenue inférieure à  $80^\circ\text{C}$ , afin d'éviter tout risque de vaporisation immédiate de l'eau. Ce dépôt d'eau est donc réalisé au cours de la période froide des cycles et 5 min avant ré-enfournage.

Une telle procédure est destinée à simuler les phénomènes pouvant survenir suite au changement d'état éventuel de l'eau liquide pouvant être présente dans les moteurs après leur arrêt (pluie, forte humidité relative des zones côtières).

Les tests ont été réalisés à l'aide d'un montage de cyclage thermique développé au laboratoire. Celui-ci comprend un four Carbolite se déplaçant horizontalement, les échantillons restant pour leur part toujours immobiles, ce qui permet d'éviter de leur faire subir des vibrations susceptibles de provoquer des écaillages supplémentaires.

## C. Caractérisation physico-chimique des différents échantillons

La caractérisation des matériaux, des revêtements et des produits de corrosion a été menée en couplant plusieurs techniques d'analyse. Les caractéristiques de l'appareillage et les conditions d'utilisation sont présentées ci-après.

### C.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle permet de déterminer la structure cristallographique des phases et de discriminer des produits de même composition chimique brute, mais ayant des structures cristallographiques différentes [29]. Deux configurations peuvent être utilisées. Une configuration, dite « asymétrique » ou en incidence rasante, permet d'obtenir des informations relatives à la proche surface des échantillons. Un second mode, dit « symétrique » ou de Bragg-Brentano, fournit des informations sur des zones plus éloignées de la surface, en fonction du coefficient d'absorption du(des) matériau(x) analysé(s).

Un diffractomètre de type BRUKER AXS (modèle D8 Advance) a été utilisé pour caractériser les échantillons. Cet appareil comporte une source de rayons X fixe à filament de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 0,154056$  nm), alimentée sous 40 kV et 40 mA, et un détecteur ponctuel.

Le domaine d'angles de diffraction  $2\theta$  parcouru va de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  par pas de  $0,02^\circ$ , avec un temps d'acquisition de 4 s. Les données sont traitées avec le logiciel DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA en comparant les diffractogrammes avec les références contenues dans les fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data).

## C.2 Micro-spectrométrie Raman

La micro-spectrométrie Raman est une méthode non destructive d'analyse locale, qui possède une résolution latérale d'environ 1  $\mu\text{m}$  [30]. Elle permet de caractériser la composition moléculaire et la structure cristalline d'un matériau non métallique ainsi que ses propriétés électroniques. C'est une des rares techniques qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet, et ce pour de faibles temps d'accumulation.

La spectrométrie Raman utilise une radiation excitatrice monochromatique (source laser) de fréquence  $\nu_0$ . Une fraction des photons constituant cette radiation incidente est réfléchi ou absorbée, et une fraction est diffusée ( $\nu_d$ ). Certains de ces photons sont diffusés de façon inélastique, avec une fréquence différente du rayonnement incident.

Cette diffusion inélastique résulte d'un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via une transition entre niveaux vibrationnels. Elle est qualifiée de diffusion Raman Stokes (équation <2.10>) ou anti-Stokes (équation <2.11>) selon la fréquence des photons diffusés par rapport à  $\nu_0$ .

$$\nu_d < \nu_0 \rightarrow \nu_d = \nu_0 + \nu_v \quad <2.10>$$

$$\nu_d > \nu_0 \rightarrow \nu_d = \nu_0 - \nu_v \quad <2.11>$$

Avec  $\nu_v$  : fréquence de vibration et  $\nu_d$  : fréquence du décalage Stokes ou anti-Stokes

Il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement mais le nombre d'onde (équation <2.12> :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad <2.12>$$

Avec  $c$  : vitesse de la lumière et  $\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement.

Un spectromètre haute résolution Jobin Yvon Horibat (modèle LabRam HR8000) a été utilisé. Celui-ci est équipé d'un microscope confocal (Olympus BX41) et utilise une source laser He-Ne monochromatique (de longueur d'onde incidente  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ). Un système de filtres permet d'adapter la puissance excitatrice en fonction de l'échantillon analysé. L'acquisition se fait par l'intermédiaire d'un capteur CCD refroidi par effet Peltier dont la résolution spectrale est proche de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

La micro-spectrométrie Raman permet des analyses très locales et plusieurs spectres sont donc nécessaires pour avoir une vision représentative de la surface. Les données Raman présentées ci-après sont obtenues par acquisition successive de spectres tous les  $200 \mu\text{m}$  en allant du centre vers le bord des échantillons.

### C.3 La spectrométrie de fluorescence Cr<sup>3+</sup>

La spectrométrie de fluorescence est une méthode spectroscopique d'émission non destructive, et non de vibration, qui traduit un état électronique. Pour cela, il est nécessaire d'avoir une espèce chimique fluorochrome, c'est-à-dire capable d'émettre de la fluorescence après excitation par une radiation incidente. Cette technique est particulièrement adaptée pour analyser les couches d'oxydes thermiques en croissance (TGO), en termes de nature et d'état de contraintes [31].

Une quantité de quelques ppm de dopant Cr<sup>3+</sup> insérée dans la matrice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de recueillir une signature de fluorescence [32].

Le même dispositif utilisé pour la micro-spectrométrie Raman permet d'obtenir les signatures des oxydes en fluorescence. En effet, un signal de fluorescence est obtenu grâce à l'impact du laser monochromatique. Cette méthode est intéressante pour détecter les différentes phases des alumines de transition et permet notamment de différencier la phase  $\theta$  de la phase  $\alpha$ . La spectroscopie de fluorescence est largement utilisée pour repérer ces phases avec 2 doublets pour  $\alpha$  (14432 et 14402 cm<sup>-1</sup>) et  $\theta$  (14575 et 14645 cm<sup>-1</sup>) [33]. Dans notre travail, l'impact du laser provoque une inversion des doublets et une détection autour de 1170-1235 cm<sup>-1</sup> pour la phase  $\theta$  et autour de 1370-1405 cm<sup>-1</sup> pour la phase  $\alpha$ .

### C.4 Microscopie électronique

#### C.4.1 Préparation des échantillons

Pour pouvoir observer au microscope électronique les échantillons en coupe transverse, il est nécessaire de procéder à une préparation métallographique soignée. Les échantillons sont d'abord découpés à l'aide d'un disque diamanté tournant à 3500 tours.min<sup>-1</sup> avec un avancement de découpe de 0,01 mm/s (scie STRUERS modèle Secotom-10). Ils sont ensuite enrobés dans une résine polyuréthane POLYOL (de marque Axson F16) puis, après séchage, polis mécaniquement jusqu'à un fini « miroir » à l'aide d'une pâte diamantée DiaPro Nap R 1  $\mu$ m de marque STRUERS (5 min à 25N par échantillon).

#### C.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB / EDS)

La microscopie électronique permet d'obtenir des images liées à la morphologie de surface des échantillons analysés, avec une résolution spatiale de l'ordre de 5-10 nm et une profondeur de champ d'environ 1 nm. Cette technique permet de recueillir des informations relatives à la morphologie et à la microstructure des phases considérées et de mettre en évidence les défauts de surface (fissures, porosités ...) ou les ségrégations [11].

Deux modes d'imagerie ont été utilisés selon l'information recherchée. Les contrastes proviennent donc soit de la réémission d'électrons secondaires (mode SEI) ou d'électrons rétrodiffusés (mode BEI) :

- Les électrons secondaires, de faible énergie, donnent un signal lié à la topographie de la surface, avec une résolution spatiale de 3 à 5 nm.



- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie plus élevée, permettent d'observer la distribution des phases par renforcement chimique du contraste topographique (variations locales du numéro atomique) et leur distribution (répartition).

Les observations MEB peuvent être couplées à des analyses par Spectrométrie Dispersive d'Énergie (EDS). Cette technique de micro-diffraction des rayons X permet de recueillir des informations semi-quantitatives relatives à la composition chimique du volume irradié, par la détection du nombre de photons X produits par ce dernier.

Les surfaces des échantillons ont été caractérisées à l'aide d'un microscope électronique environnemental de marque FEI Quanta 200F, dont la source d'électrons est alimentée sous une tension de 20 kV avec une distance de travail (WD) de 10 mm et une pression d'eau dans la chambre de 0,8 - 0,9 mbar (mode ESEM) pour éviter les phénomènes de charge surfacique des substances peu (ou pas) conductrices. Le système EDAX permet de réaliser les analyses EDS.

Selon la disponibilité du microscope FEI, des observations complémentaires ont été effectuées à l'aide d'un microscope JEOL 5410 LV couplé à un module EDS Oxford équipé d'un filament en tungstène. La tension d'accélération est la même que pour le microscope précédent, soit 20 kV. La distance de travail est de 20 mm. Ce microscope fonctionne en mode haut vide. En conséquence, pour éviter les effets de charge, les échantillons sont dorés par pulvérisation plasma (Cressington Sputter Coater 108 Auto) et entourés de scotch carbone.

Lors du séjour d'expérimentation à l'université de Cranfield, un microscope FEI XL30-SFEG couplé à un détecteur EBSD (Electron Back Scattered Diffraction) Nordlys a été utilisé.

Dans le chapitre 3, où les durées d'oxydation sont très courtes, toutes les images en mode SEI ont été réalisées avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV afin d'avoir une meilleure information sur l'extrême surface des échantillons.

## C.5 Analyse d'images

Le taux surfacique d'écaillage et les transformations de phase qui interviennent durant l'oxydation sont estimés par analyse d'images (logiciel ImageJ) à partir d'images macroscopiques et de microscopie électronique. Dans ce dernier cas, le mode par électrons rétrodiffusés est utilisé pour distinguer à la surface des échantillons les zones écaillées des zones oxydées, grâce à la différence de contraste liée à la composition chimique des phases. Ainsi, une phase claire comme le substrat (zone écaillée) correspond à un numéro atomique moyen ( $Z$ ) élevé alors qu'une zone oxydée gris foncé aura une valeur de  $Z$  plus faible.

Des contrastes intermédiaires correspondant à la ré-oxydation de zones écaillées peuvent aussi être rencontrés. De plus, ce mode permet de différencier les phases obtenues sur des échantillons en coupe transverse :  $\beta$ -NiAl,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al,  $\gamma$ -Ni(Al) et les précipités de métaux lourds tel que Cr, W, Ta, Hf...

Un traitement de binarisation permet de transformer les niveaux de gris d'une image, où chaque pixel a une valeur comprise entre 0 et 255, en une image binaire où les pixels ont la valeur extrême de 0 ou 255.

L'histogramme des niveaux de gris de l'image initiale (fig. 20) donne la répartition des pixels en fonction de leur valeur sur une échelle de 0 à 255.

Une fenêtre (rectangle rouge) seuil est choisie, afin de sélectionner un type de contraste. La binarisation remplace tous les pixels ayant une valeur inférieure au seuil en pixels noirs (0) et ceux ayant une valeur supérieure en pixels blancs (255) (fig. 21). Idéalement, l'histogramme présente 2 pics séparés et le seuillage optimal est la valeur du niveau minimum entre ces deux pics. Cette valeur peut être déterminée automatiquement. Dans notre cas, la majorité des images comporte de faibles différences de contraste. C'est par exemple le cas des phases constitutives d'un revêtement d'aluminure de nickel (fig. 20) ou de la ré-oxydation de surfaces écaillées. Les profils de niveau de gris sont donc composés de pics avec épaulement, ou de doubles pics qu'il faut « déconvoluer » pour choisir au mieux le minimum [34].

Le résultat obtenu après compilation des données est une fraction surfacique des pixels noirs. Dans l'exemple suivant, la répartition surfacique de la phase  $\beta$ -NiAl est estimée à  $73 \pm 2\%$ .

Les traitements d'images sont réalisés à faibles grossissements ( $\leq 100 \times$ ) afin d'obtenir une valeur représentative de l'écaillage ou des transformations de phase, en considérant homogène la surface de l'échantillon. Les fractions surfaciques sont moyennées sur 3 valeurs.

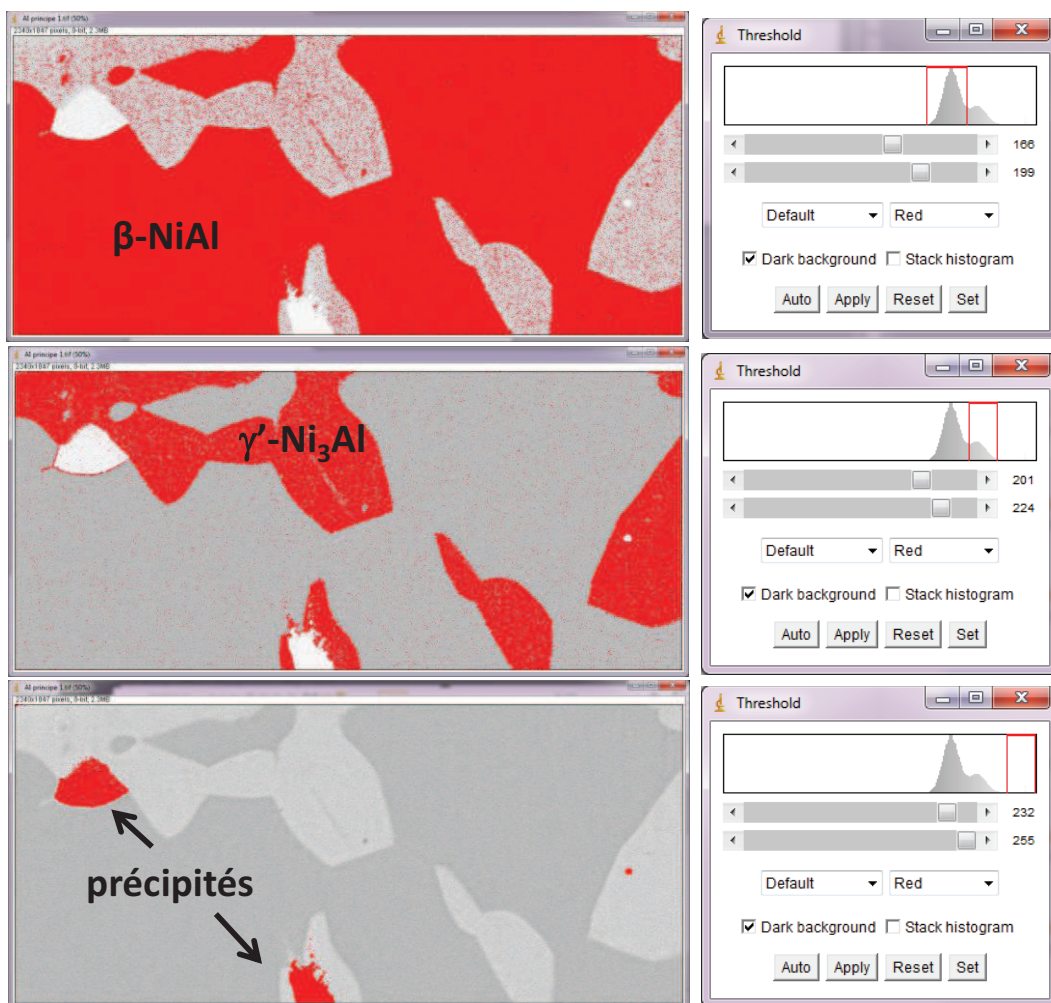


Figure 20: sélection des phases  $\beta$ -NiAl,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al et précipités et histogrammes des niveaux de gris associés.



Figure 21: image de la phase  $\beta$ -NiAl binarisée en pixels noirs (valeur 0) et blancs (valeur 255).

## C.6 Essais de mouillabilité

Afin d'étudier le comportement de gouttes d'eau déposées à la surface des revêtements et oxydes en croissance, des mesures d'angle de contact ont été réalisées pour caractériser l'aptitude du liquide à s'étaler sur ces surfaces. Ce paramètre, appelé mouillabilité, pourrait avoir une influence sur les mécanismes de dégradation (écaillage, fissuration) des couches d'oxydes.

La méthode consiste à mesurer l'angle de contact  $\theta$  (fig. 22), défini comme la tangente à la goutte au point de contact ( $\gamma_{LV}$ ) et à la surface solide ( $\gamma_{SL}$ ).

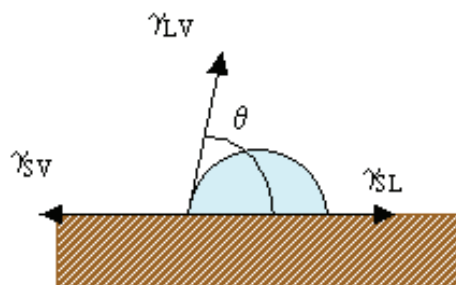


Figure 22 : schéma représentant le principe de mesure d'angle de contact [6].

La mesure de cet angle donne une information sur le caractère hydrophile (angle faible, grande énergie de surface) ou hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) de la surface [6]. L'utilisation de plusieurs liquides de polarités différentes permet de calculer l'énergie libre de la surface [35]. Cette notion ne sera pas utilisée dans cette étude.

L'appareillage utilisé ici est un banc d'essai SEE SYSTEM (fig. 23 a). Le principe consiste à déposer une goutte de liquide sur une surface plane et à observer l'évolution de la goutte grâce à une caméra CCD, qui livre une vue « en coupe » de la surface.



L'acquisition des images et leur traitement permettent de calculer directement l'angle de contact par extrapolation de la portion de cercle réalisée par la goutte déposée à un cercle entier (fig. 23 b).

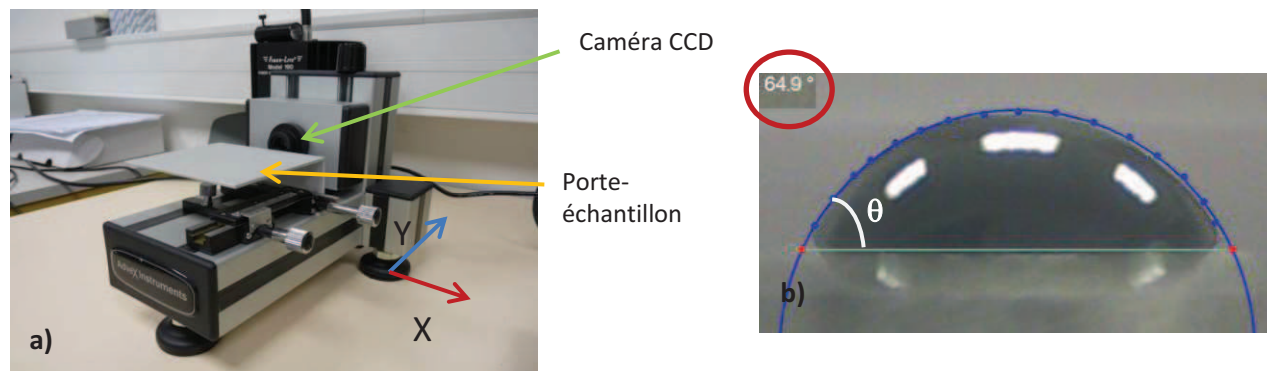


Figure 23 : dispositif de mesure d'angle de contact SEE SYSTEM : a) vue globale ; b) calcul de l'angle de contact.

## C.7 Les méthodes de piégeage et de détection de l'hydrogène

La fragilisation par l'hydrogène des couches d'oxydes soumises à une atmosphère contenant de la vapeur d'eau est régulièrement citée comme cause possible de leur dégradation [36, 37]. En effet, la dissociation de l'eau en protons et hydroxydes est susceptible de se produire [37]. Une partie des membres de l'axe B1 du laboratoire LaSIE s'intéresse d'ailleurs à l'influence de l'état métallurgique sur la réactivité de surface et étudie en particulier les mécanismes de fragilisation par piégeage d'hydrogène. Relier les phénomènes observés lors de l'oxydation sous vapeur d'eau et ceux liés à la fragilisation par l'hydrogène des couches d'oxydes en croissance nous est donc apparu comme pertinent. Une collaboration entre les axes B2 et B1 du LaSIE a permis de procéder au chargement en hydrogène des matériaux par voie électrochimique (section C.7.1) puis de pouvoir détecter l'hydrogène ainsi incorporé grâce à la méthode TDS (section C.7.2) [38].

### C.7.1 Chargement électrochimique d'hydrogène

La méthode de chargement en hydrogène par voie électrochimique consiste à appliquer au matériau à charger un potentiel cathodique, dans une solution contenant des ions  $H^+$ . Ce potentiel favorise les réactions d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de piégeage de l'hydrogène, et ce à température ambiante [39].

Afin d'étudier les interactions entre H atomique et les couches d'alumine, des superalliages base nickel aluminisés par APV ont été pré-oxydés sous air sec à 1100°C pendant 100h, de façon à faire croître en surface une couche d'alumine de  $4,0 \pm 0,5 \mu m$  d'épaisseur.

Un balayage vers les potentiels cathodiques (voltammétrie cyclique) permet de sélectionner la gamme de potentiel cathodique pour laquelle l'adsorption de l'hydrogène à la surface de l'alumine est la plus importante. Cette partie sera décrite de façon plus précise dans le chapitre 6.

Une fois cette gamme de potentiel/courant déterminée, un chargement de longue durée (6h ou 12h) est effectué. Il s'agit ici de déterminer si l'hydrogène est absorbé au sein de la couche d'oxyde, à l'interface métal/oxyde ou dans le substrat.

Le chargement électrochimique est effectué à température ambiante à l'aide d'un potentiostat/galvanostat numérique PARSTAT 2273 et d'un montage classique à trois électrodes. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS). Elle est isolée de la solution d'analyse par l'intermédiaire d'une allonge de Luggin afin de minimiser la chute ohmique. L'électrode de travail est un échantillon de nickel aluminisé recouvert d'une couche d'alumine et la contre-électrode est une grille de Pt.

La solution électrolytique est une solution d'acide sulfurique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , préparée par dilution d'une solution commerciale concentrée à 97 % par de l'eau milliQ. Les espèces majoritaires présentes dans la solution sont, en plus de l'eau, des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , des ions hydrogénosulfates  $\text{HSO}_4^-$  et des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### C.7.2 Spectroscopie de Thermo-Désorption

La spectroscopie de désorption thermique sert à détecter la quantité d'hydrogène présent dans un matériau (fig. 24 a). Le matériau à analyser, placé dans un creuset en graphite, est chauffé par effet Joule au-delà de sa température de fusion. L'hydrogène éventuellement présent dans l'échantillon est ainsi désorbé à différentes températures, selon son niveau d'énergie de piégeage, et est ensuite détecté par catharométrie gazeuse (fig. 24.b). Cette technique consiste à mesurer la conductivité thermique d'un mélange gazeux, celle-ci variant en fonction de la composition. Cette mesure permet donc de détecter la présence éventuelle de gaz autres que le gaz vecteur (Ar,  $P = 4 \text{ bars}$ ) (un pont de Wheatstone permet de suivre la variation de résistance électrique).

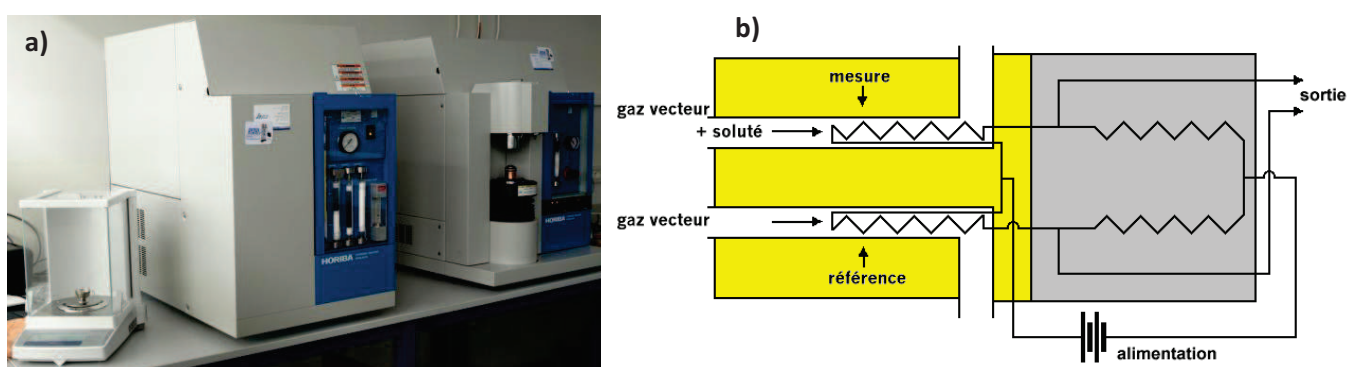


Figure 24 : dispositif expérimental de thermo-désorption : a) appareillage et b) principe de la catharométrie.

L'analyseur d'hydrogène (modèle Jobin Yvon Horiba EMGA-621W) est composé d'un système sous vide ( $P < 10^{-8} \text{ mbar}$ ) couplé à un détecteur de conductivité thermique. Une calibration spécifique doit être réalisée avec le creuset en graphite seul avant une nouvelle expérimentation (blanc). Les échantillons à doser doivent être de dimensions  $4 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ .

La température est directement déduite de la puissance fournie par l'appareillage (table de conversion intrinsèque au logiciel d'acquisition), avec une erreur de  $\pm 10^\circ\text{C}$ . La sensibilité de la mesure de la concentration en hydrogène est de l'ordre de 0,01 ppm massique ( $10^{-8}$  g de H par g).

Une chauffe rapide et instantanée de l'échantillon jusqu'à  $2000^\circ\text{C}$  (maintenu pendant 75 s) libère la quantité totale d'hydrogène piégé dans le matériau, alors que l'utilisation de vitesses de chauffe plus faibles ( $230^\circ\text{C}/\text{min}$  et inférieures) permet de discriminer les énergies des différents types possibles de piégeage de l'hydrogène [40].

## D. Références

- [1] R.C. Reed, The superalloys : fundamentals and applications, Cambridge University Press, 2006.
- [2] [www.cibo.be/fr/indication-du-grain#ank\\_RA](http://www.cibo.be/fr/indication-du-grain#ank_RA).
- [3] U. Bardi, L. Carrafiello, R. Groppetti, F. Niccolai, G. Rizzi, A. Scrivani, F. Tedeschi, Surface and Coatings Technology, 184 (2004) 156-162.
- [4] [www.particoat.eu](http://www.particoat.eu).
- [5] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, Materials Chemistry and Physics, 134 (2012) 700-705.
- [6] [www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/04/Document-technique-Angle-de-Contact-v01.pdf](http://www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/04/Document-technique-Angle-de-Contact-v01.pdf).
- [7] B. Rannou, F. Velasco, S. Guzmán, V. Kolarik, F. Pedraza, Materials Chemistry and Physics, 134 (2012) 360-365.
- [8] M. Mollard, Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine. Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [9] B. Rannou, Slurry coatings from aluminium microparticles on Ni-based superalloys for high temperature oxidation protection, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [10] F. Pedraza, C. Tuohy, L. Whelan, A.D. Kennedy, Materials Science Forum, 461-464 (2004) 305-312.
- [11] B. Bouchaud, Electrosynthèse de nouveaux revêtements à base d'éléments de terres rares destinés à accroître la durabilité à haute température des matériaux des turbines, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2009).
- [12] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, Applied Surface Science, 268 (2013) 218-224.
- [13] J.R. Nicholls, JOM, 52 (2000) 28-35.
- [14] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, Material Science Forum , 369-372 (2001) 595-606.
- [15] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, Surface and Coatings Technology, 151-152 (2002) 383-391.
- [16] D.V. Rigney, R. Viguie, D.J. Wortman, D.W. Skelly, Journal of Thermal Spray Technology, 6 (1997) 167-175.
- [17] M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek, W.A. Kaysser, U. Schulz, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 28 (1997) 357-362.
- [18] J.A. Thornton, Journal of Vacuum Science and Technology, 11 (1974) 666-670.
- [19] J.A. Thornton, Annual Review of Materials Science, 7 (1977) 239-260.
- [20] O. Unal, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, Journal of the American Ceramic Society, 77 (1994) 984-992.
- [21] J.R. Nicholls, V. Pereira, K.J. Lawson, D.S. Rickerby, Conférence "Intelligent Processing of High Performance Materials", Brussels, Belgium, 1998.
- [22] A. Tricoire, Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautiques : compréhension des phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts, thèse de doctorat, Université de Limoges (2005).
- [23] S. Bose, J. DeMasi-Marcin, Journal of Thermal Spray Technology, 6 (1997) 99-104.
- [24] L. Lelait, S. Alperine, C. Diot, Journal de Physique III, 3 (1993) 645-654.
- [25] [sites.uclouvain.be/term/cours/auce2363/Air\\_humide.pdf](http://sites.uclouvain.be/term/cours/auce2363/Air_humide.pdf).
- [26] R. Rolland, Etude de l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température d'un alliage chromino-formeur à base de nickel, thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (2012).
- [27] B. Bouchaud, J. Balmain, D. Barrere, T. Delannoye, F. Pedraza, Corrosion Science, 68 (2013) 176-185.
- [28] M. Brossard, B. Bouchaud, G. Bonnet, B. Rannou, F. Pedraza, Oxidation of Metals, 81 (2014) 95-104.
- [29] Association technique de traitement thermique, Métallographie et technique d'analyse, Dunod, 2004.
- [30] [www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-is-the-spatial-resolution-of-a-raman-microscope](http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-is-the-spatial-resolution-of-a-raman-microscope).

- [31] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperatures*, 17 (2000) 59-70.
- [32] J.K. Wright, R.L. Williamson, D. Renusch, B. Veal, M. Grimsditch, P.Y. Hou, R.M. Cannon, *Materials Science and Engineering A*, 262 (1999) 246-255.
- [33] Q. Wen, D.M. Lipkin, D.R. Clarke, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 3345-3348.
- [34] M. Chieux, *Vieillissement des systèmes barrière thermique : transformations de phases, oxydation et effet du soufre sur l'adhérence*, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris (2010).
- [35] Z. Navrátil, V. Buršíková, P. Stahel, M. Šíra, P. Zvěřina, *Czechoslovak Journal of Physics*, 54 (2009) C877-C882.
- [36] J.L. Smialek, NASA/TM—2010-216260, 2010.
- [37] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 231-238.
- [38] A. Oudriss, *Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel*, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2012).
- [39] C. Lekbir, *Effet de la déformation plastique du nickel monocristallin sur l'état d'équilibre de l'hydrogène en surface et subsurface*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [40] S. Frappart, A. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre, H. Marchebois, *Scripta Materialia*, 65 (2011) 859-862.

# Chapitre III - Oxydation isotherme à haute température sous vapeur d'eau de revêtements aluminifères

Comme montré dans le chapitre 1, l'atmosphère réelle de fonctionnement des aubes de turbine contient toujours de la vapeur d'eau, dont la teneur varie en fonction du régime moteur, des conditions météorologiques et de la composition du combustible. L'utilisation future de carburants à base de dihydrogène liquide, si elle advient effectivement, conduira à augmenter considérablement la quantité de vapeur d'eau éjectée de la chambre de combustion, avec pour corollaire une forte diminution de celle de dioxyde de carbone.

Cette présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère peut conduire à des modifications de la résistance à la corrosion et donc de la durée de vie des matériaux constitutifs des pièces de la turbine. Les vingt dernières années ont ainsi vu croître l'intérêt porté à l'effet de la présence de vapeur d'eau sur le comportement en conditions d'oxydation à haute température [1]. La présente étude se limitera au cas des systèmes dits « aluminifères » et, plus particulièrement, à celui des alliages de nickel constituant le matériau de base des turbines aéronautiques. Le cas des alliages aluminifères à base fer ou titane sera seulement ponctuellement évoqué.

Dans ce chapitre, on s'intéressera uniquement à l'effet de la vapeur d'eau à haute température. On dressera un état de l'art sur le comportement en oxydation sous atmosphères humides de différents systèmes aluminifères à base nickel : aluminifères modifiés ou non, revêtements MCrAlY, systèmes barrière thermique complets. Il convient toutefois de signaler que la variété des dispositifs et conditions expérimentales mises en œuvre dans les diverses études (température, fréquence de cyclage, nature du substrat, atmosphère) ne facilite pas la comparaison des données expérimentales obtenues par les différents auteurs.

On envisage donc ici de déterminer les effets à haute température de la vapeur d'eau sur les nouveaux systèmes développés au laboratoire, à partir de barbotines ou par électrodeposition, et de les comparer à ceux observés dans le cas d'aluminifères simples élaborés par APV et oxydés dans les mêmes conditions. On se propose en particulier d'étudier l'influence d'une pré-oxydation sous atmosphère sèche, en vue de vérifier l'hypothèse émise par Saunders et al. [1] selon laquelle l'établissement préliminaire d'une phase stable d'alumine alpha est susceptible d'inhiber l'effet de la vapeur d'eau.

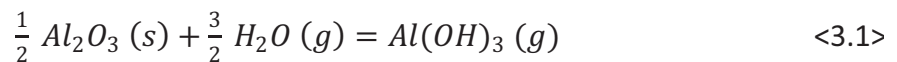
## Table des matières

<b>A.</b>	<b>ETAT DE L'ART SUR L'OXYDATION SOUS VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE .....</b>	<b>73</b>
A.1	THERMODYNAMIQUE DU PROCESSUS DE VOLATILISATION DE L'ALUMINE .....	73
A.2	CINETIQUES D'OXYDATION ET DEGRADATION DES COUCHES D'OXYDE .....	74
A.2.1	<i>Généralités</i> .....	74
A.2.2	<i>Comportement lors des premiers instants de l'oxydation (régime isotherme)</i> .....	76
a)	<i>Aluminures bruts</i> .....	76
b)	<i>Effet d'une pré-oxydation ?</i> .....	78
A.3	OBJECTIFS DU CHAPITRE 3 .....	78
<b>B.</b>	<b>OXYDATION ISOTHERME DE SYSTEMES ALUMINO-FORMEURS PRE-OXYDES OU NON.....</b>	<b>79</b>
B.1	CARACTERISATION AVANT OXYDATION .....	79
B.1.1	<i>Systèmes aluminisés</i> .....	79
B.1.2	<i>Systèmes à <math>t_0</math> à 1100°C (avant introduction du mélange air + x vol.%<math>H_2O</math>)</i> .....	80
B.1.3	<i>Etape de pré-oxydation</i> .....	81
B.1.4	<i>Nouveaux systèmes pré-oxydés sous atmosphère sèche (substrat CM247)</i> .....	83
<b>C.</b>	<b>OXYDATION ISOTHERME SOUS ATMOSPHERE CHARGEE DE VAPEUR D'EAU : CAS D'UN SUBSTRAT</b>	
	<b>MODELE EN NICKEL PUR.....</b>	<b>86</b>
C.1	ETUDE CINETIQUE DES SYSTEMES ALUMINISES AVEC OU SANS PRE-OXYDATION .....	86
C.2	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	90
C.3	OXYDATION PAR $H_2O$ SOUS FAIBLE PRESSION PARTIELLE DE DIOXYGENE .....	97
<b>D.</b>	<b>OXYDATION ISOTHERME SOUS ATMOSPHERE CHARGEE DE VAPEUR D'EAU : CAS D'UN SUPERALLIAGE</b>	
	<b>A BASE NICKEL (CM247) .....</b>	<b>102</b>
D.1	ETUDE CINETIQUE DE SYSTEMES ALUMINES AVEC OU SANS PRE-OXYDATION .....	103
D.2	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	105
D.3	OXYDATION DE NOUVEAUX SYSTEMES (PRE-OXYDES) DEVELOPPES AU LASIE .....	109
D.3.1	<i>Variations de masse</i> .....	109
D.3.2	<i>Caractérisations microstructurales</i> .....	110
<b>E.</b>	<b>RESUME ET CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....</b>	<b>115</b>
<b>F.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>118</b>

## A. Etat de l'art sur l'oxydation sous vapeur d'eau à haute température

### A.1 Thermodynamique du processus de volatilisation de l'alumine

La stabilité thermodynamique de l'alumine à haute température et sous pression partielle de vapeur d'eau (50 vol.%  $H_2O$ ) a été étudiée par Opila et al. [2]. Dans ces conditions, la volatilisation de l'alumine a été suivie par mesure de la perte de masse entre 700°C et 1500°C [2, 3] et est due à la formation de l'hydroxyde volatil  $Al(OH)_3$  (cf. équation <3.1>), dont la valeur enthalpique est  $\Delta H = 210 \pm 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [2].



Les observations microscopiques montrent, après oxydation, un réarrangement des espèces à la surface révélateur d'une évaporation de l'alumine à partir d'une température critique.

La figure 1 permet de comparer les volatilités des trois oxydes les plus protecteurs à haute température, pour une même atmosphère d'oxydation (50 vol.%  $H_2O$ ). A une température inférieure ou égale à 1100°C, température maximale d'oxydation dans cette étude, la pression partielle de  $Al(OH)_3$  est inférieure de 1 à 2 ordres de grandeur à celle des hydroxydes de silicium  $Si(OH)_4$  et de chrome  $Cr_2(OH)_2$ . Les oxydes de silicium et de chrome sont effectivement connus pour donner lieu à des phénomènes de volatilisation à haute température [4, 5].

Avec une pression partielle des hydroxydes d'aluminium proche de  $10^{-8}$  atm à 1100°C, la volatilité de l'alumine est considérée comme négligeable à cette température et aux températures inférieures. De plus, les valeurs données correspondent à une atmosphère riche en vapeur d'eau (50 vol.%  $H_2O$ ) alors que, dans le cas présent, la teneur maximale en vapeur d'eau sera de 20 vol.%, valeur plus proche des conditions de service, ce qui ne favorise pas la réaction <3.1>.

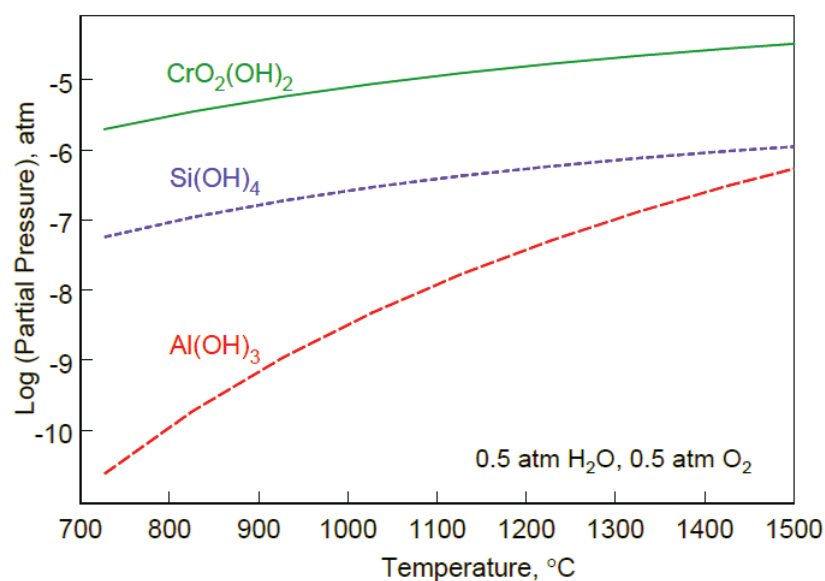


Figure 1 : Comparaison de la volatilité des hydroxydes de Cr, Al et Si formés par réaction avec la vapeur d'eau à haute température [3].



## A.2 Cinétiques d'oxydation et dégradation des couches d'oxyde

### A.2.1 Généralités

A haute température, l'existence dans une atmosphère gazeuse de plus d'une espèce oxydante apparaît susceptible d'induire une modification des cinétiques d'oxydation des matériaux. La présence de vapeur d'eau, en plus du dioxygène, semble ainsi exercer une influence sur le comportement en oxydation des métaux et céramiques [6-9]. Dans le cas des alliages et revêtements « aluminiformeurs », les différentes études menées aboutissent, en ce qui concerne l'effet de la vapeur d'eau, à des conclusions contradictoires [1]. Cette disparité des résultats est à mettre en relation avec les paramètres suivants :

- le régime d'oxydation (isotherme ou cyclique),
- la composition du substrat (teneur en soufre, dopage par éléments réactifs RE ...) et/ou du revêtement (activité en Al de la couche de liaison, enrichissement en Pt et/ou RE...),
- la composition de l'atmosphère (influence du taux de vapeur d'eau, montage utilisé ...).

Les résultats des études comparant le comportement en oxydation, sous atmosphère sèche ou humide, d'alliages de nickel revêtus ou non sont reportés dans le tableau 1.

On peut noter que, la vapeur d'eau sembler exercer sur les cinétiques d'oxydation une influence plus marquée en régime cyclique qu'en régime isotherme. Or, les conditions cycliques sont celles qui se rapprochent le plus de celles observées en conditions de service. Il est également important de souligner que l'effet de  $H_2O$  varie en fonction du type de superalliage ou de revêtement étudié.

En effet, un système dont le comportement en oxydation sèche est satisfaisant ne sera que peu ou pas affecté par la présence supplémentaire de vapeur d'eau, tandis que ce gaz accentuera la dégradation d'un système déjà peu résistant en conditions sèches [10].

Les effets induits par la vapeur d'eau et communément admis par la communauté scientifique sont :

- la modification des cinétiques d'oxydation (**objet de ce chapitre**),
- le changement de morphologie des couches d'oxyde lié à la croissance d'alumines de transition (formation de « whiskers ») lors des premiers instants de l'oxydation [8, 10-23]. (**objet de ce chapitre**),
- un écaillage accru des couches d'oxyde, en relation avec une moindre cohésion à l'interface métal/oxyde [10, 22, 24-27]. (**cf. chapitres 4 et 5**),
- une dégradation des systèmes par un mécanisme proche de la corrosion sous contrainte (« Stress Corrosion Cracking ») [10, 28, 29]. (**cf. chapitre 6**).

Tableau 1 : Résumé des études d'oxydation à haute température sous vapeur d'eau réalisées sur des systèmes aluminiformeurs à base nickel.

Substrat	Revêtement	Conditions	Température	Atmosphère	Observations	Ref.
Nimonic 75	NiCoCrAlY	Isotherme	1080°C 1100°C	Mélange H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O sous faible p(O <sub>2</sub> )	Cinétiques d'oxydation supérieures sous H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O, diminués lorsque le taux de Cr augmente.	[11]
Ni-22Cr-33Fe- 1,5W-0,7Si- 0,8Ti, Ni-28Cr- 6Al-0,4Y	NiCrAlY, NiCrAlY + YSZ	Isotherme	1050°C	O <sub>2</sub> + 5 vol.% H <sub>2</sub> O	Cinétique linéaire sous O <sub>2</sub> + 5% vol. H <sub>2</sub> O et parabolique sous O <sub>2</sub> . Formation de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NiO sous air + vapeur d'eau.	[30, 31]
IN 100	NiPdAl	Isotherme	900-950°C	Air laboratoire / Air sec	La faible teneur en H <sub>2</sub> O(g) de l'air laboratoire influence la microstructure, favorisant la formation d'alumine de transition (aiguilles) et l'écaillage.	[23]
NiAl massif		Isotherme	950°C	O <sub>2</sub> + 15 vol.% H <sub>2</sub> O	La vapeur d'eau accélère la transformation θ-α lors des premiers instants de la réaction. θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> plus stable sous O <sub>2</sub> sec.	[12]
K403	CoCrAlY + YSZ	Isotherme	1100°C	O <sub>2</sub> + 15 vol.% H <sub>2</sub> O	La couche d'oxyde en croissance comporte de l'α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et du spinelle (Ni,Co)(Cr,Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sous vapeur d'eau et uniquement α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sous O <sub>2</sub> sec.	[32]
NiAl, NiAlHf <sub>x</sub> massifs		Isotherme et Cyclique	1100°C	Ar+20 vol.% O <sub>2</sub> Ar+ 15 vol.% H <sub>2</sub> O + Ar + 17%O <sub>2</sub> + 15 vol.% H <sub>2</sub> O	La vapeur d'eau produit des porosités à l'interface oxyde/substrat et accélère l'écaillage si aucun dopage Hf. Une pré-oxydation annihile l'effet de H <sub>2</sub> O(g).	[13]
René N5, PWA 1484, Ni-8Cr- 6Al	Néant, NiAl, NiPtAl	Isotherme et cyclique	1100°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O Air + 50 vol.% H <sub>2</sub> O	La vapeur d'eau diminue la cohésion de l'interface α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /superalliage. Augmentation de l'écaillage sous vapeur d'eau lorsque la cohésion de l'interface est faible sous air sec.	[10]
PWA 1484, CM 186, MarM 247, René N5	Néant	Cyclique	700 – 1100°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O Air + 30 vol.% H <sub>2</sub> O	La vapeur d'eau provoque une phase transitoire d'oxydation plus longue avant l'établissement de α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fragilisation de l'interface α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /superalliage, due à la dissociation de H <sub>2</sub> O en ions OH <sup>-</sup> et H <sup>+</sup> ?	[22]
PWA 1480, 1484, CMSX4	Néant, NiAl	Cyclique	1100°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O	Effet de la vapeur d'eau dépendant du superalliage. Ecaillage des couches d'oxyde à l'interface α Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /superalliage	[24]
René N5, René 142	NiAl (massif), NiPtAl, NiAl + xHf et xY, NiCrAlYHf	Cyclique	1100°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O Air + 50 vol.% H <sub>2</sub> O	Peu d'effet de H <sub>2</sub> O (g) pour les aluminiums dopés au Hf et Y. Effet d'écaillage prononcé pour les systèmes aluminiformeurs non dopés qui augmente avec le % vol. H <sub>2</sub> O (g).	[26]
Massifs Ni <sub>x</sub> Al <sub>y</sub> Pt <sub>z</sub> Ir <sub>a</sub> Hf <sub>b</sub> (γ/γ')		Cyclique	1200°C	Air + 12 vol.% H <sub>2</sub> O	Ecaillage des couches d'oxyde important et déplétion d'Al rapide. Pt réduit légèrement l'écaillage. Hf améliore la résistance à l'écaillage sous atmosphère humide si la quantité de Pt est suffisante.	[25]
René N5	β(Ni,Pt)Al ou γ/γ' NiPtAl + YSZ	Cyclique	1150°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O Air + 90 vol. % H <sub>2</sub> O	Diminution de la durée de vie de β(Ni,Pt)Al + YSZ sous air + 10% vol. H <sub>2</sub> O mais durée de vie similaire à l'air sec sous air + 90% vol. H <sub>2</sub> O.	[33]
CMSX4	MCrAlY (HfSi) + YSZ	Cyclique	1100°C	O <sub>2</sub> + 10 vol.% H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> + 50 vol.% H <sub>2</sub> O	L'introduction de la vapeur d'eau (10 ou 50 % vol. H <sub>2</sub> O) diminue de 20% la durée de vie des systèmes BT.	[34]
MarM247	CVD et barbotine NiAl	Cyclique	950°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O	NiAl par CVD plus protecteurs que les systèmes élaborés par barbotine	[27]
René N5	Pt (γ/γ'), β NiPtAl + YSZ	Cyclique	1150°C	Air + 10 vol.% H <sub>2</sub> O Air + 50 vol.% H <sub>2</sub> O Air + 90 vol.% H <sub>2</sub> O	Peu d'effet de l'augmentation du taux de % vol. H <sub>2</sub> O de 10 à 90. Peu de différences morphologiques dans l'alumine avec ou sans vapeur d'eau.	[35]

## A.2.2 Comportement lors des premiers instants de l'oxydation (régime isotherme)

### a) Aluminures bruts

La protection des superalliages contre l'oxydation à haute température est assurée par le développement d'une phase protectrice (dense et continue) d'alumine  $\alpha$  en surface de l'aluminure (revêtement riche en aluminium). En début de réaction se développent, pendant une durée qui dépend de la température, des alumines de transition telles que  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\delta-Al_2O_3$  et  $\theta-Al_2O_3$  [36, 37]. La croissance de ces alumines métastables résulte d'une diffusion externe rapide des cations  $Al^{3+}$ , avec pour corollaire le développement à l'interface métal/oxyde de pores issus de la coalescence des lacunes métalliques [38]. Par la suite, la transformation de ces phases de transition en alumine  $\alpha$  s'accompagne de contractions volumiques induisant l'apparition de contraintes dans l'oxyde [39]. Ces dernières, lorsqu'elles atteignent une valeur critique, conduisent à l'apparition de fissures [40] et à la décohésion des couches d'oxyde, réduisant ainsi la résistance à l'oxydation.

L'ajout d'éléments réactifs (Y, Zr, La, Hf) dans le métal (enrichi ou non en Al) a permis de limiter la formation de ces pores grâce à un changement du mécanisme de croissance des couches d'oxyde, passant d'un régime majoritaire de diffusion externe des cations  $Al^{3+}$  à une diffusion interne des anions  $O^{2-}$  ou à un régime mixte [41]. Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène, en particulier celle de la ségrégation des éléments réactifs aux joints de grains limitant la diffusion externe de l'aluminium (« Reactive Element Effect ») [42]. Ces éléments sont aussi susceptibles de ralentir [43-46] ou d'accélérer [47-51] les transformations de phase des alumines métastables, de nombreux désaccords subsistant, selon les systèmes oxydés, sur ce point.

Une atmosphère chargée en vapeur d'eau peut également modifier les cinétiques de ces transformations. Un tel effet a été observé avec différents types de substrats métalliques [8, 10-21, 52]. Cependant, une fois de plus, l'influence de la vapeur d'eau sur l'accélération ou le retardement de la transformation des alumines de transition en  $\alpha-Al_2O_3$  est sujette à controverses.

Une étude a récemment été menée, par spectroscopie de photoluminescence (fig. 2), sur les cinétiques de transformation de phases d'alumine sous atmosphère humide ( $O_2 + 15\% H_2O$ ) [12]. La présence de vapeur d'eau promeut effectivement, lors de l'oxydation isotherme à  $950^\circ C$  de NiAl, la transformation de la phase  $\theta-Al_2O_3$  en  $\alpha-Al_2O_3$ . Les analyses n'ont toutefois été effectuées que sur une seule zone de la surface, non nécessairement représentative.

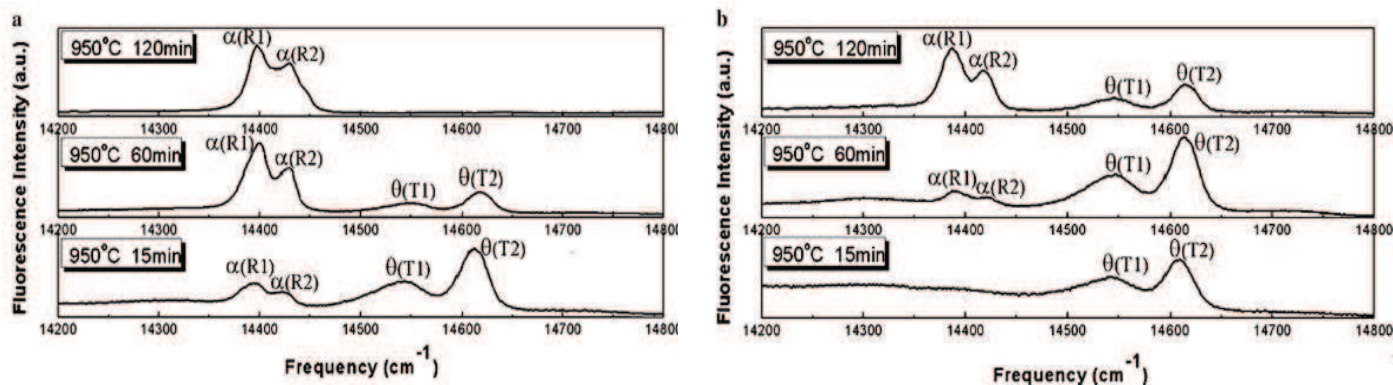


Figure 2 : Spectre de photoluminescence de l'extrême surface des couches d'oxydes formées lors de l'oxydation d'un massif NiAl à 950°C sous deux atmosphères : (a)  $O_2 + 15\% H_2O$  ; (b)  $O_2$  [12].

L'observation (fractographie) des couches d'oxyde montre la présence d'aiguilles (« whiskers ») et d'épées (« blades ») dans le cas de l'oxydation humide (fig. 3.a). Ce type de morphologie correspond à la formation de la phase  $\theta-Al_2O_3$  (croissance externe) [43, 53, 54]. En revanche, le même système donne, lorsqu'il est oxydé sous atmosphère sèche, une morphologie de type cellulaire densifiée, caractéristique de la phase  $\alpha-Al_2O_3$  (fig. 3.b).

Les mêmes auteurs [13] ont récemment obtenu des résultats contradictoires, toujours dans le cas de NiAl mais oxydé à 1100°C sous atmosphères  $Ar/O_2$ ,  $Ar/O_2/H_2O$  et  $Ar/H_2O$ . La stabilisation de l'alumine sous sa forme  $\alpha$  est en effet retardée lorsque l'atmosphère s'enrichit en vapeur d'eau.

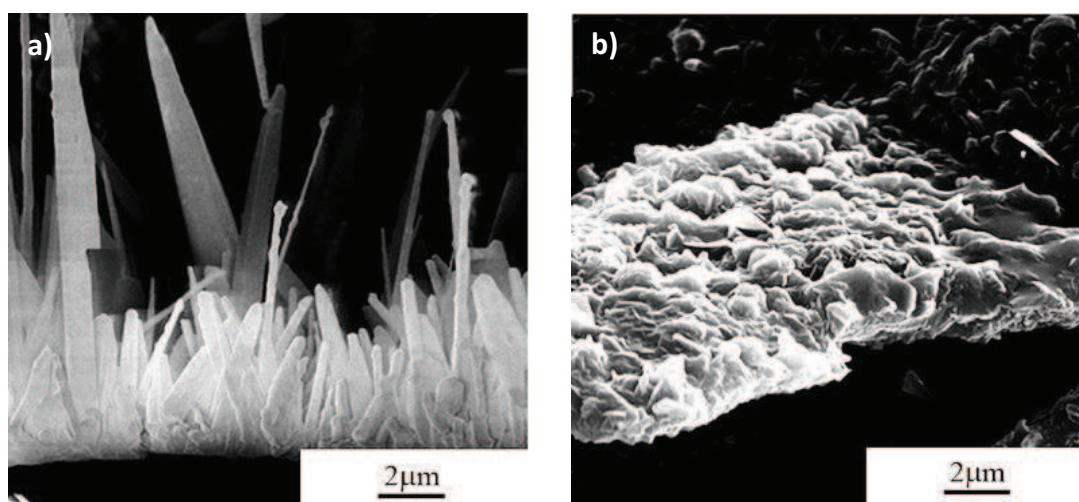


Figure 3 : Fracture des couches d'oxydes développées sur des massifs NiAl après 16h d'oxydation à 950°C : (a)  $O_2 + 15\% H_2O$  ; (b)  $O_2$  [12].

En résumé, les résultats donnés dans la littérature dépendent fortement des systèmes étudiés et des conditions expérimentales mais aussi des dispositifs mis en œuvre pour introduire la vapeur d'eau dans l'atmosphère d'oxydation (type de montage vapeur d'eau, % volumique ajouté). Il s'avère donc difficile d'utiliser comme référence les résultats des études précédemment citées.

Par ailleurs, si de nombreuses études ont porté sur le comportement de systèmes métalliques lors des premiers instants de l'oxydation sous atmosphère humide, le cas des systèmes « aluminiformeurs » déjà recouverts d'une couche d'alumine n'a jusqu'alors pas été considéré, même si les

performances des systèmes barrières thermiques reposent en réalité sur la stabilité de cette couche qui sert de liaison entre la barrière thermique et le substrat.

### b) Effet d'une pré-oxydation

La pré-oxydation d'un métal ou d'un alliage peut s'avérer bénéfique pour son comportement ultérieur en conditions d'oxydation à haute température. Différents auteurs ont en effet cherché à démontrer l'intérêt d'un tel traitement d'oxydation préalable au placement des systèmes dans un environnement agressif. Dans le cas des matériaux aluminiformeurs, l'étape de pré-oxydation conduit au développement d'une couche d'alumine protectrice contre la corrosion de type II [55], la carburation [56] et le métal « dusting » [57], ou encore l'érosion [58]. Une étape de pré-oxydation a, par exemple, permis d'augmenter la durée de vie d'un système NiCoCrAlY + YSZ [59] alors que de faibles cinétiques d'oxydation ont été obtenues pour un aluminure modifié platine pré-oxydé avant le dépôt de la barrière thermique en zircone yttrée [60].

Dans la mesure où une étape de pré-oxydation est généralement réalisée sous atmosphère sèche (air, argon, vide) pour la plupart des systèmes barrières thermiques [32], il semble intéressant de déterminer l'effet éventuel de la vapeur d'eau sur la TGO ainsi formée, d'autant plus que la porosité des barrières thermiques, destinée à diminuer leur conductivité thermique, peut favoriser la pénétration de la vapeur d'eau jusqu'à l'interface BT/TGO (via les porosités ouvertes).

Saunders et al. [1] ont suggéré que la présence à la surface du substrat d'une couche adhérente et continue de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pourrait limiter l'influence de la vapeur d'eau. Une étude très récente (2013), portant sur un substrat NiAl dopé ou non par Hf [13], a montré que les couches d'oxydes se comportaient de manière similaire en présence d'une atmosphère comportant ou non de la vapeur d'eau. D'autres études portant sur des systèmes barrière thermique complets ont été réalisées, sans pour autant s'intéresser aux premiers instants de l'oxydation et à la stabilité des aluminures.

## A.3 Objectifs du chapitre 3

Ce chapitre s'intéresse, dans une première partie, à l'influence de la vapeur d'eau lors des premiers instants (10h) de l'oxydation isotherme à haute température de différents revêtements « aluminiformeurs » élaborés par procédé APV (basse activité), sur substrat modèle nickel puis sur superalliage base nickel CM247. La première étape a consisté en l'étude des cinétiques de croissance des couches d'oxydes et en la caractérisation des oxydes développés en surface des aluminures de nickel (phases, morphologie). Ces systèmes ont ensuite été pré-oxydés sous atmosphère sèche afin de favoriser le développement, en surface des aluminures, d'une couche d'alumine  $\alpha$  de faible épaisseur. L'effet de la vapeur d'eau sur ces systèmes a alors été testé. Les résultats ont été discutés sur la base d'analyses combinées MEB/EDS et micro-spectrométrie Raman locale.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée au comportement sous atmosphère humide de deux nouveaux revêtements récemment développés au laboratoire LaSIE. Le premier système, de type « barrière thermique » [61], a été élaboré à partir d'une barbotine contenant des particules d'aluminium. Pour le second, un film superficiel de céline a été déposé par voie électrochimique [62]. Dans les deux cas, la barrière thermique est constituée d'une céramique très poreuse ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et

$CeO_2$  respectivement) qui autorise un accès facile de la vapeur d'eau à la surface de la couche d'alumine interfaciale préalablement formée (TGO).

Remarque : on fera dans ce chapitre abstraction de l'effet du soufre, considéré comme négligeable en régime isotherme. Celui-ci sera abordé plus tard, pour le régime cyclique.

## **B. Oxydation isotherme de systèmes alumino-formeurs pré-oxydés ou non**

### **B.1 Caractérisation avant oxydation**

#### **B.1.1 Systèmes aluminisés**

Les systèmes destinés à être oxydés sous atmosphère enrichie en vapeur d'eau ont d'abord été caractérisés avec soin. Les premiers instants de l'oxydation dépendent en effet fortement de l'état initial de l'aluminure de nickel, en particulier de la taille des grains [63] et de la quantité d'aluminium [64] disponible pour former une couche d'alumine.

Les surfaces des aluminures élaborés par APV sur les substrats nickel pur et superalliage CM247 sont présentées sur les figures 4.a et 4.b, respectivement. On remarque la présence aux joints de grains de « ridges », microstructure typique des revêtements d'aluminures de nickel basse activité obtenu par « out of pack » [65, 66]. La morphologie des grains des aluminures de nickel a été mise en évidence à l'aide d'une préparation métallographique à l'OPS des coupes transverses (fig. 4.c et 4.d). La zone additive du revêtement NiAl présente une microstructure de type colonnaire, avec une taille moyenne des grains (x,y) de  $58 \pm 10 \mu m$  pour le nickel et  $33 \pm 9 \mu m$  pour le superalliage CM247. Les analyses chimiques (par fenêtre) réalisées en surface des deux aluminures de nickel montrent (tableau 2) des teneurs en aluminium similaires et proches de 54 at.%. Dans le cas du superalliage, les éléments chrome et cobalt ont également été détectés à des teneurs respectives de 2,1 et 1,4 at.%, ainsi que du titane et du molybdène comme impuretés.



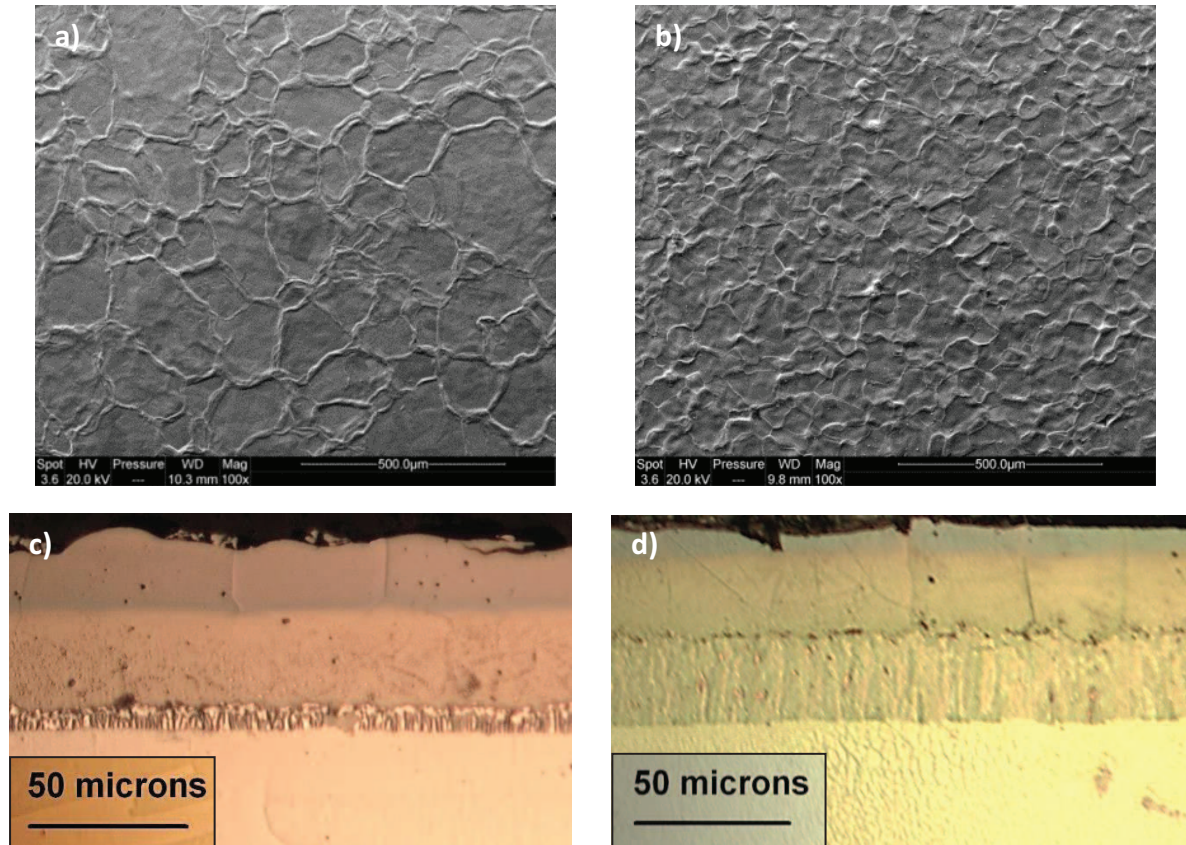


Figure 4 : Images MEB et optiques des aluminures de nickel élaborés par APV sur substrat (a, c) nickel et (b, d) CM247.

Tableau 2 : Analyses EDS (at.%) par fenêtre (1000x) en surface des aluminures de nickel élaborés par APV.

Elément	Al	Ni	Cr	Co	Ti	W	Mo	Hf	Ta
Ni	53,7 ± 0,2	46,3 ± 0,2	0	0	0	0	0	0	0
CM247	54,2 ± 0,6	43,1 ± 0,4	2,1 ± 0,8	1,4 ± 0,5	< 0,1	0	< 0,1	0	0

### B.1.2 Systèmes à $t_0$ à 1100°C (avant introduction du mélange air + x vol. % $H_2O$ )

L'ajout de la vapeur d'eau sera effectué une fois la température d'oxydation atteinte (1100°C), après montée en température à 10°C/min sous atmosphère neutre d'argon. Il apparaît cependant pertinent de caractériser les systèmes à ce temps «  $t_0$  » en effectuant une « trempe » des échantillons par refroidissement rapide à 50°C/min, toujours sous Ar. En effet, d'après les données fournisseur (Messer), l'argon utilisé contient quelques impuretés d'espèces oxydantes (2 vpm  $O_2$  et 5 vpm  $H_2O$ ), suffisantes pour oxyder les surfaces métalliques lors de la montée en température.

Les échantillons sont alors caractérisés par les signaux de fluorescence obtenus à l'aide d'un spectromètre  $\mu$ -Raman, qui permettent de différencier les phases de l'alumine [67].



Afin d’obtenir une information représentative de la surface globale, une analyse locale est effectuée tous les 200  $\mu\text{m}$  en suivant une ligne imaginaire allant du centre de l’échantillon vers les bords (diamètre théorique du faisceau laser proche de 1,4  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  et grossissement 50x [68]).

Dans le cas du nickel pur, une couche d’oxyde très fine s’est formée en surface du revêtement NiAl (fig. 5.a). Le signal de fluorescence est en effet très faible et bruité et révèle la présence de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et, dans une moindre mesure, de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Le bruit de fond important provient de l’effet de la matrice métallique sous-jacente. En revanche, dans le cas du superalliage (fig. 5.b), les oxydes d’aluminium ( $\theta$ ,  $\alpha$ ) se sont beaucoup plus développés. La signature de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apparaît clairement, provenant soit de la transformation, rapide à  $1100^\circ\text{C}$ , de  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [69, 70] soit de la faible teneur en dioxygène permettant la formation directe de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous sa forme la plus thermodynamiquement stable  $\alpha$  [71].

Ces résultats semblent confirmer que les éléments d’alliage notamment le chrome [72, 73], et/ou la taille des grains influent sur les mécanismes de nucléation et croissance des alumines de transition.

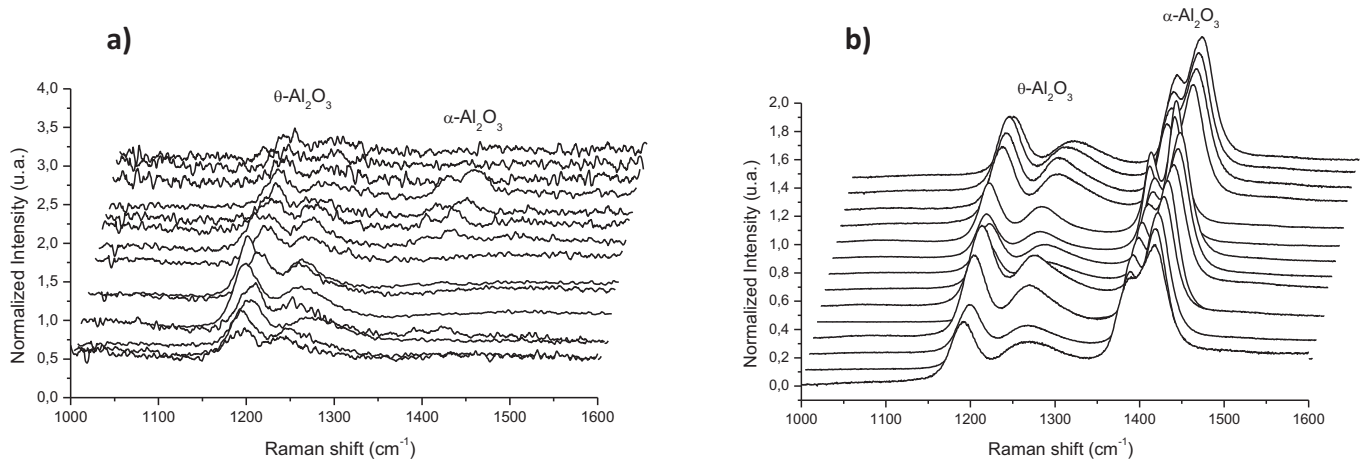


Figure 5 : Spectres de fluorescence (Raman) des revêtements d’aluminures de nickel à  $t_0$ , après montée à  $1100^\circ\text{C}$  sous argon et avant introduction du mélange air + vol.%  $H_2O(g)$  : a) substrat nickel ; b) substrat CM247.

### B.1.3 Etape de pré-oxydation

Afin de confirmer ou d’infirmer l’hypothèse de Saunders et al. [1], selon laquelle la vapeur d’eau n’aurait pas d’effet sur des couches d’aluminures alpha stabilisées, une pré-oxydation de NiAl a été réalisée sous atmosphère neutre d’argon, une très faible pression partielle de dioxygène favorisant en effet le développement de la phase alpha de l’alumine ( $2,7 \cdot 10^{-47} \text{ atm}$ ) [71].

Les conditions de pré-oxydation utilisées (fig. 6) dans cette étude (2h à  $1100^\circ\text{C}$  sous atmosphère d’argon après purge jusqu’à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ ) ont été définies en s’inspirant des paramètres fixés pour le traitement thermique du système TBC obtenu à partir de barbotine. L’objectif était d’obtenir des épaisseurs et des compositions similaires pour les couches d’oxyde développées sur les aluminures de nickel et ultérieurement sur les échantillons revêtus  $\text{CeO}_2$ .

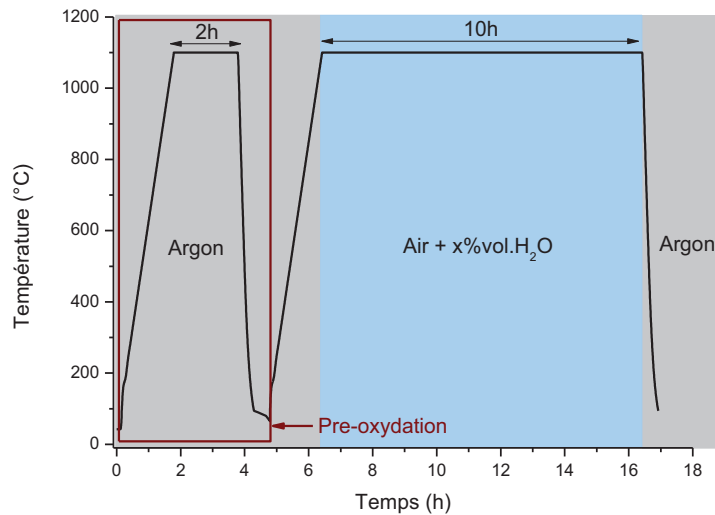


Figure 6 : Profil de température/atmosphère utilisé lors de l'oxydation de systèmes pré-oxydés.

La figure 7 rassemble les images MEB (électrons secondaires ou rétrodiffusés) des surfaces des aluminures après pré-oxydation. Différents comportements sont observés selon le type de substrat. Dans le cas du nickel (fig. 7.a), on note une croissance non homogène des oxydes (nuances de gris) ainsi que l'existence de zones écaillées (fig. 7.b). De nombreux pores sont également visibles (petits points noirs). La pré-oxydation du système CM247 aluminisé conduit en revanche à une surface d'aspect très homogène (fig. 7.c), sans écaillage (fig. 7.d).

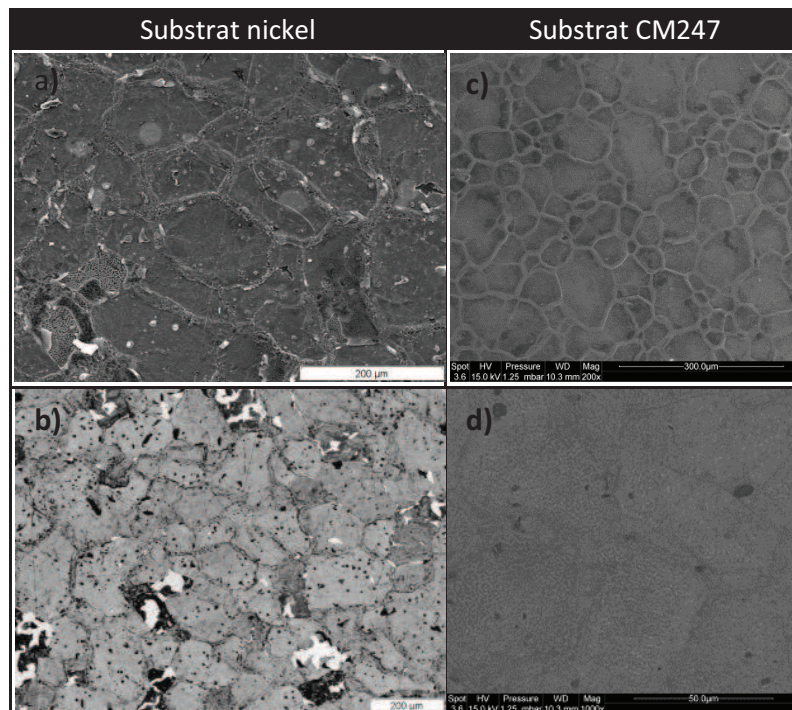


Figure 7 : Images MEB des surfaces des aluminures de nickel APV pré-oxydés à  $1100^{\circ}\text{C}$  sous argon pendant 2h : (a, b) mode électrons secondaires et (c, d) mode électrons rétrodiffusés.

Dans le cas du substrat nickel, la coexistence des alumines  $\theta$  et  $\alpha$ , révélée par fluorescence (fig. 8.a), pourrait permettre de justifier les écaillages observés. En effet, le mode de croissance de l'alumine  $\theta$ , majoritairement par diffusion externe des cations, génère de nombreuses lacunes à l'interface interne dont la coalescence produit des porosités défavorables à l'adhérence de la couche d'oxyde.

Pour le superalliage, seuls les signaux de l'alumine  $\alpha$  sont détectés (fig. 8.b), ce qui confirme que le système est stable après pré-oxydation. Le mécanisme de croissance des couches est alors majoritairement anionique ou mixte, ce qui limite la formation de pores à l'interface métal/oxyde et améliore l'adhérence des couches d'oxyde.

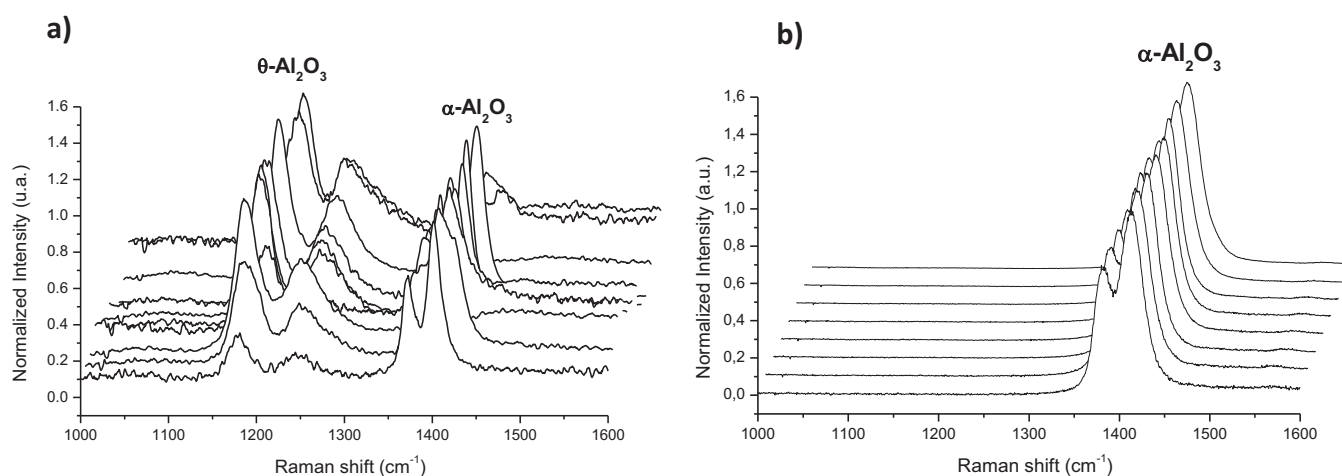


Figure 8 : Spectres de fluorescence (Raman) des revêtements d'aluminures de nickel après pré-oxydation de 2h sous argon à 1100°C : a) substrat nickel ; b) substrat CM247.

#### B.1.4 Nouveaux systèmes pré-oxydés sous atmosphère sèche (substrat CM247)

Le premier système considéré est le système barrière thermique complet élaboré à partir d'une barbotine contenant des microparticules d'aluminium (fig. 9.a). Il comporte en surface une « mousse » constituée de sphères creuses d'alumine (fig. 9.b). Celle-ci recouvre une sous-couche de diffusion (aluminure de nickel) de 50  $\mu m$  d'épaisseur, la liaison étant assurée par une couche également en alumine (TGO) (chapitre 2, page 46) [61]. Les analyses DRX effectuées montrent que ni la mousse ni le TGO ne contiennent d'oxydes riches en nickel [61]. L'aluminure est formé de grains dont la taille moyenne est de 10  $\mu m$  (méthode par interception au moyen de lignes verticales et horizontales). A la surface de l'aluminure, la teneur en aluminium est de 49 at.%.

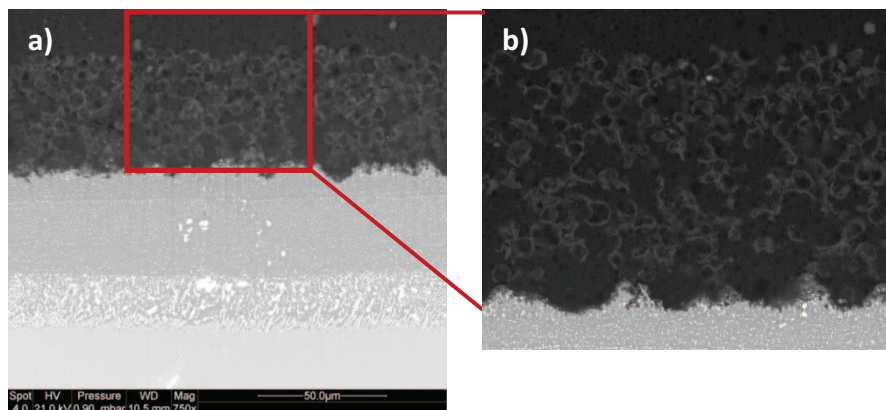


Figure 9 : Images MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'une coupe transverse du système barrière thermique complet élaboré à partir d'une barbotine contenant des microparticules d'aluminium : a) vue générale ; b) « mousse » de sphères d'alumine.

Le second revêtement considéré est un « overlay » d'oxyde de cérium de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Un film d'hydroxyde de cérium est d'abord obtenu à la surface du superalliage par électrodéposition cathodique [74]. Un traitement thermique, identique à l'étape de pré-oxydation (2h à 1100°C, Ar), permet ensuite d'obtenir une couche d'oxyde de cérium multi-fissurée (fig. 10.a), structure qui permet de mieux accommoder les contraintes lors d'une oxydation cyclique à haute température [75]. De plus, sous l'oxyde de cérium, on observe une couche d'oxyde d'épaisseur 2 à 3  $\mu\text{m}$  (fig. 10.b). Les pointés EDS réalisés (fig. 10.b et tableau 3) montrent que cette couche est composée d'aluminium et d'oxygène dans sa partie interne (proche du substrat, pointé 6) et d'un oxyde spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  dans sa partie externe (pointés 2,3). On note également, sous la cérine, la présence régulière de nodules d'une vingtaine de  $\mu\text{m}$ . Ceux-ci sont majoritairement composés du spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  (pointés 4,5). Les signaux du spectre de fluorescence (Raman) confirment la présence systématique d'alumine alpha et sur plusieurs spectres, d'alumine thêta (fig. 11). En revanche, deux pics en forme de bosse, centrés sur 1190  $\text{cm}^{-1}$  et 1460  $\text{cm}^{-1}$  n'ont pas pu être identifiés mais ont déjà été observés lors d'une forte dérive de la ligne de base [76]. L'absence de base de données complique en effet l'interprétation des vibrations peu connues de la littérature.

Les vingt premiers microns du superalliage sous-jacent sont caractérisés par pointés EDS afin de déterminer la quantité d'aluminium disponible (fig. 10.c, tableau 3, pointés 7-10). Contrairement au cas des dépôts  $\text{CeO}_2$  élaborés sur René N5, pour lequel on trouvait pour les cinq premiers microns du superalliage uniquement la phase  $\gamma\text{-Ni}$  (Al), l'aluminium ayant été consommé par la formation d'une couche d'alumine [74], on retrouve ici la phase  $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}/\gamma\text{-Ni}$ , le pourcentage d'aluminium disponible étant supérieur et se situant entre 10 et 20 at.%.



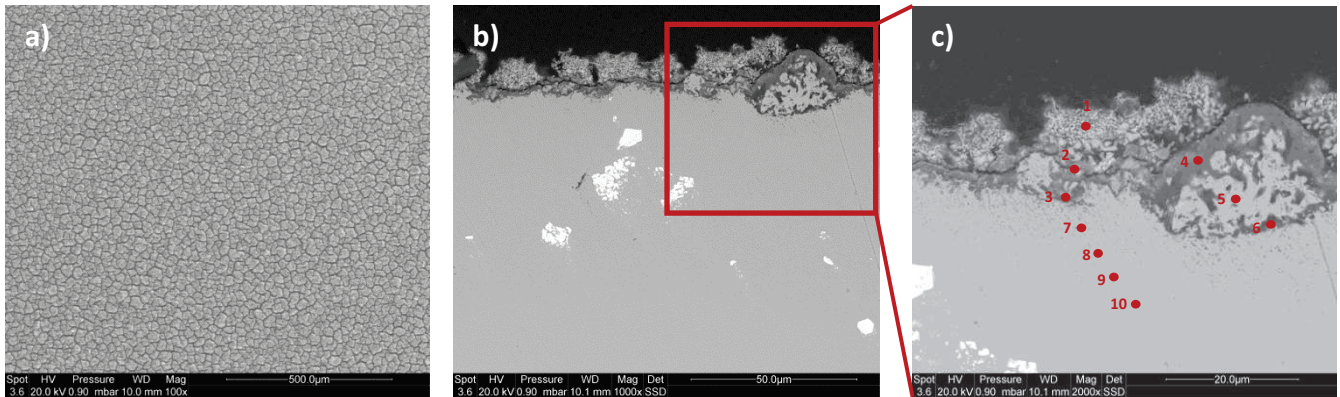


Figure 10 : MEB en surface (a) et coupe transverse (b et c) du revêtement CeO<sub>2</sub> électrodéposé sur CM247.

Tableau 3 : Pointés EDS (%at.) sur les zones 1 à 10 du revêtement CeO<sub>2</sub> sur CM247.

Pointé EDS	Ce	O	Al	W	Co	Ni	Ti	Cr	Hf	Ta
1	35,8	51,8	4,6	3,2	0	4,6	0	0	0	0
2	7,6	49,5	16,7	2,5	0	12,2	2,1	9,4	0	0
3	0	45,5	5,7	7,3	0	35,6	1,4	4,4	0	0
4	0	48,5	11,5	2,1	4,6	24,1	0,7	7,2	0,5	0,7
5	0	60,7	19,3	0,7	1,3	7,8	1,0	8,4	0,3	0,3
6	0	55,4	26,2	1,4	1,4	8,6	1,5	3,5	0,5	1,5
7	0	0	18,3	5,1	10,1	56,6	0,8	7,2	0,8	1,0
8	0	0	15,3	7,0	9,3	51,4	3,0	7,9	1,8	4,3
9	0	0	9,8	7,9	10,2	58,1	2,7	6,4	1,7	3,3
10	0	0	10,4	5,3	9,7	63,6	0,3	9,0	0,5	1,2

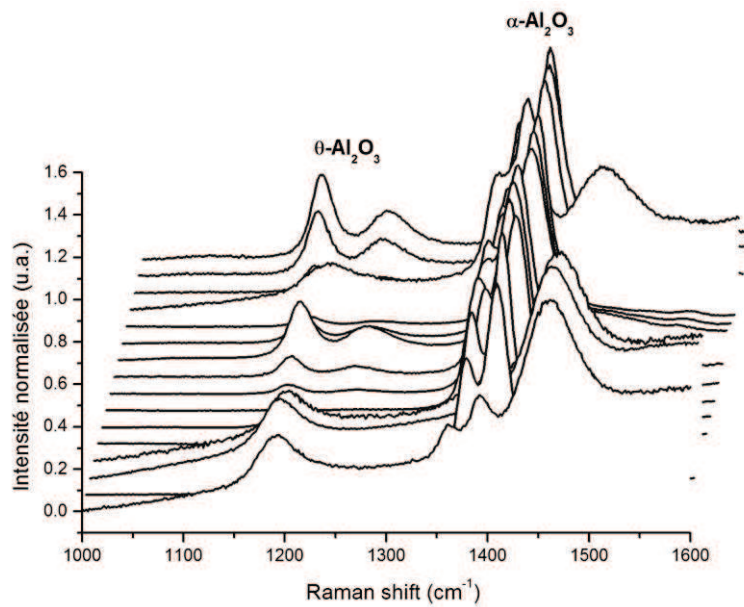


Figure 11 : Spectre de fluorescence (Raman) du revêtement CeO<sub>2</sub> électrodéposé sur superalliage CM247.

## C. Oxydation isotherme sous atmosphère chargée de vapeur d'eau : cas d'un substrat modèle en nickel pur

### C.1 Etude cinétique des systèmes aluminisés avec ou sans pré-oxydation

Les courbes de la figure 12 représentent les variations de masse par unité de surface des aluminures de nickel élaborés sur substrat nickel au cours d'une oxydation de 10h à 1100°C sous air « sec » (bouteille d'air synthétique) et sous air chargé en vapeur d'eau (5 et 10 vol.%  $H_2O$ ). Les courbes bleues correspondent aux échantillons non pré-oxydés, les courbes vertes à ceux préalablement soumis à 2h de pré-oxydation à 1100°C sous argon.

Les échantillons non pré-oxydés présentent des prises de masse importantes pendant les 2 premières heures de l'oxydation, puis on observe une stabilisation progressive. La prise de masse est plus faible lorsque l'oxydation est réalisée sous atmosphère sèche, comparativement aux systèmes oxydés en présence de vapeur d'eau (5 et 10 vol.%  $H_2O$ ).

L'étape de pré-oxydation conduit à une diminution importante des prises de masse, que l'atmosphère soit sèche ou humide. Après 10h d'oxydation, les valeurs des prises de masse sont très proches. La stabilisation de la prise de masse est à nouveau plus rapide quand l'échantillon est oxydé sous air sec. Dans tous les cas, aucun écaillage ne peut être décelé sur les courbes de prise de masse.

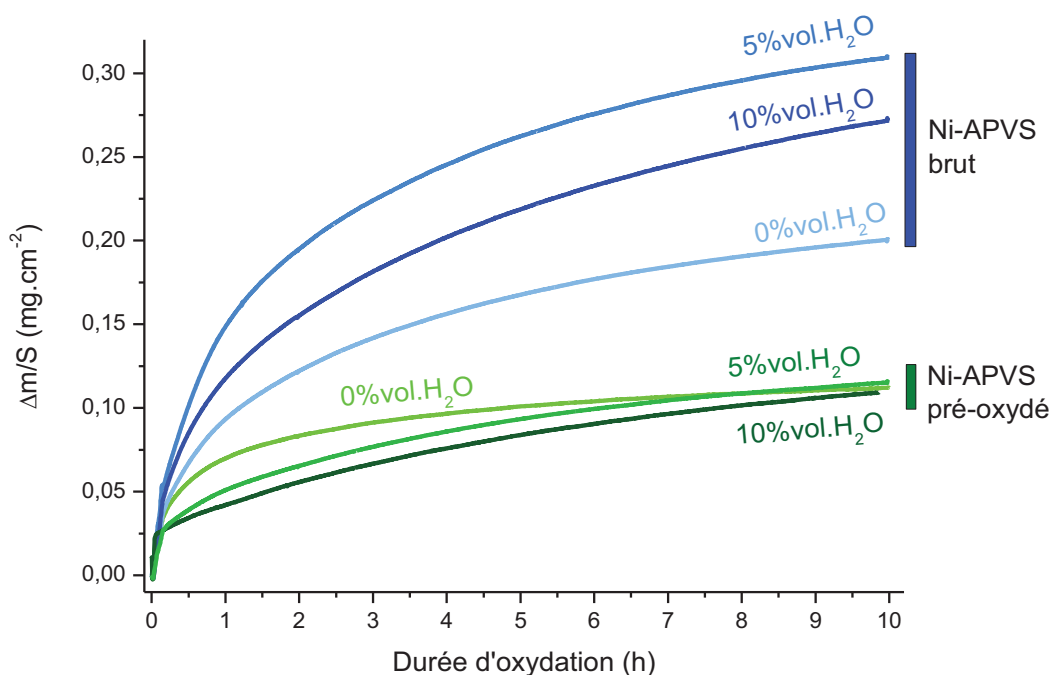


Figure 12 : Variations de masses au cours de l'oxydation (10h) à 1100°C sous différents taux de vapeur d'eau des systèmes Ni-APV bruts et pré-oxydés.

Les constantes de vitesse paraboliques  $k_p$  ont été calculées pour les différents systèmes et ont été comparées aux valeurs fournies par la littérature dans le cas de NiAl massif oxydé sous air sec [37]. Une attention particulière sera portée aux quatre premières heures de l'oxydation, pour lesquelles les prises de masse augmentent rapidement avant stabilisation.

La détermination des constantes paraboliques  $k_p$  a été réalisée en ajustant les données expérimentales avec une loi complète du type «  $t = A + B\Delta m + C\Delta m^2$  » avec C directement proportionnel à  $1/k_p$  (A et B dépendent de  $k_p$ ,  $k_i$ ,  $\Delta m_i$  et  $t_i$ ) [77]. Cette expression permet d'obtenir  $k_p$  indépendamment du mécanisme d'oxydation (anionique, cationique ou mixte) et/ou de la présence d'un régime d'oxydation transitoire, contrairement à une loi du type «  $(\Delta m/S)^2 = k_p \cdot t$  ». Pour les quatre premières heures (période de transition), les constantes paraboliques ont été déterminées heure par heure par un ajustement local de la loi complète. Après stabilisation des courbes (période 4-10h), un seul  $k_p$  est calculé (fig. 13). On considère ici que l'alumine est l'unique oxyde formé au cours de l'oxydation, ce qui est généralement le cas lorsque la quantité d'aluminium disponible à la surface de l'aluminure de nickel est assez élevée [78], ce qui a été confirmé par fluorescence.

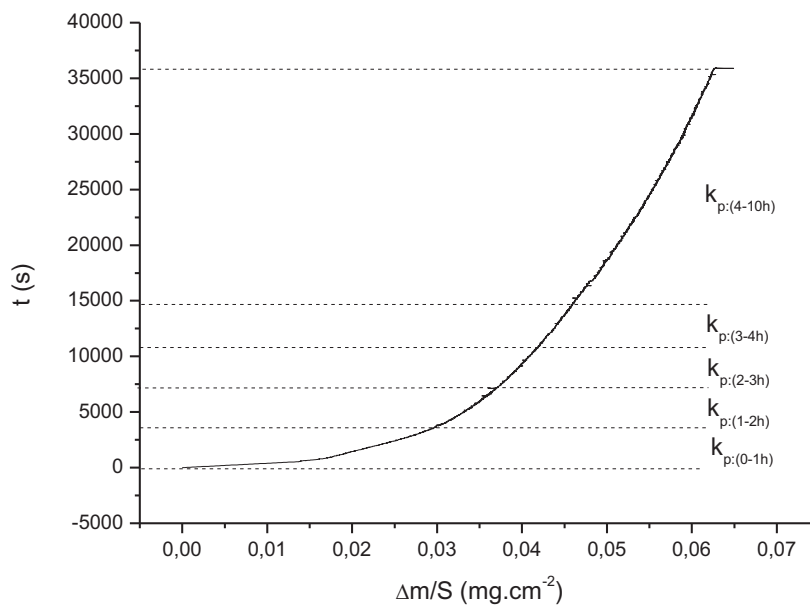


Figure 13 : Méthodologie utilisée pour ajuster localement les données de prises de masse par une loi complète du type :  $t = A + B\Delta m + C\Delta m^2$  avec  $C = 1/k_p$ .

L'évolution des constantes paraboliques en fonction du temps est représentée figure 14 pour les aluminures de nickel bruts et pré-oxydés.



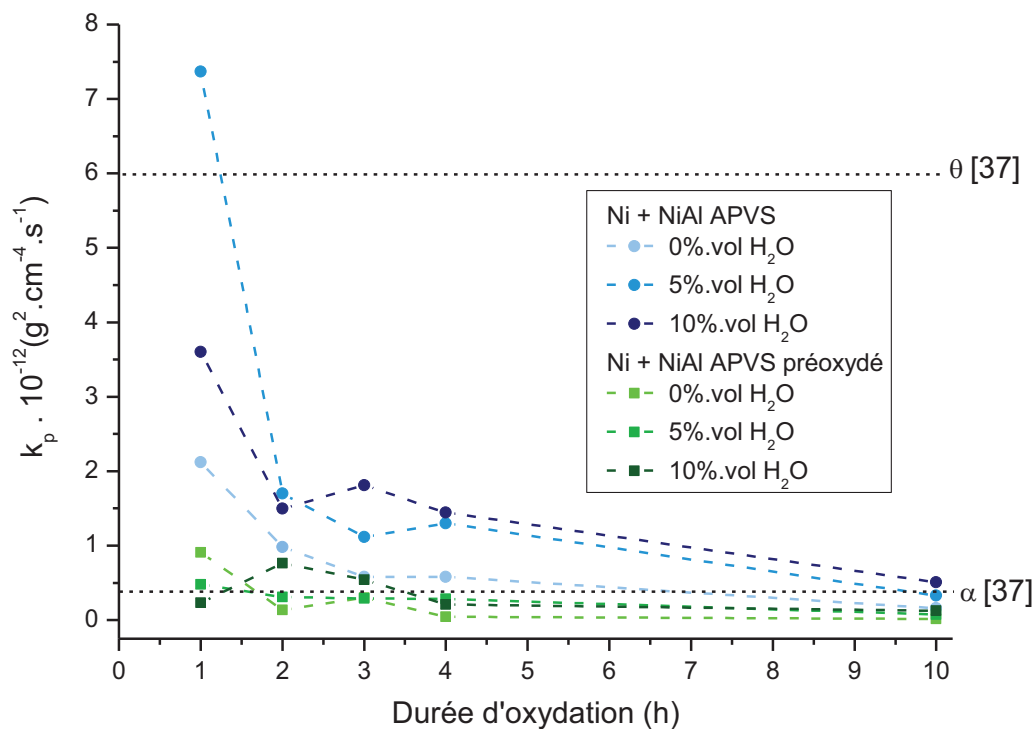


Figure 14 : Evolution des constantes paraboliques  $k_p$  au cours de l'oxydation à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$  des systèmes Ni-APV bruts et pré-oxydés.

Les constantes cinétiques de formation à 1100°C des aluminures  $\alpha$  ( $k_p = 4,5 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $\theta$  ( $k_p = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur des massifs NiAl sont reportées sur ces graphes (d'après le diagramme d'Arrhenius [37]), à la manière de Vialas et al. [79] (les abscisses étant représentées en heures et non en secondes pour faciliter la lecture). La constante cinétique de formation de l'alumine thêta est extrapolée à partir de la valeur calculée par Brumm et al. [37] à 1000°C. En effet, à 1100°C, la transformation de phase  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se produisant rapidement, les deux stades d'oxydation sont difficilement séparables.

Les résultats obtenus avec les échantillons pré-oxydés ou non sont clairement différents. En effet, pour les aluminures non pré-oxydés (en bleu), les constantes paraboliques ont, après 1h d'oxydation, des valeurs plus élevées qui se rapprochent de la valeur de  $k_p [\theta]$ , notamment sous air chargé en vapeur d'eau. Les valeurs des  $k_p$  diminuent ensuite lentement pour finalement atteindre, après 10h d'oxydation, une valeur légèrement supérieure à la valeur du  $k_p [\alpha]$  de NiAl. En revanche, sous atmosphère sèche, la stabilisation est plus rapide. Dans le cas des systèmes pré-oxydés, une stabilisation rapide est observée dès 1h d'oxydation, avec des valeurs de  $k_p$  inférieures à  $1 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ . Après 10h d'oxydation, les valeurs sont légèrement inférieures à la valeur du  $k_p [\alpha]$ , ce qui laisse supposer la formation exclusive d'alumine  $\alpha$ . Cependant, il est important de noter que les valeurs des constantes paraboliques  $k_p$  calculées par Brumm et al. [37] ont été obtenues pour NiAl monocristallin et que la taille des grains de l'aluminure peut jouer un rôle sur la stabilisation des aluminures de transition [80]. Ainsi, Mröwec et al. [81, 82] ont mis en évidence que la présence de joints de grains dans le substrat accélérât les cinétiques d'oxydation d'un facteur deux ( $k_p [\alpha] = 8,6 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

D'après les valeurs de constantes paraboliques obtenues pour les deux systèmes, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle la formation préférentielle des oxydes se fait, pendant les premières heures de l'oxydation, aux joints de grains par diffusion cationique, puis la diminution progressive des valeurs de  $k_p$  vers la valeur de l'alumine  $\alpha$  laisse envisager un changement de mécanisme de croissance (diffusion anionique/mixte à l'intérieur des grains). Cette transformation de phase semble se produire plus rapidement dans le cas d'une atmosphère sèche. La pré-oxydation permet de diminuer drastiquement les constantes paraboliques et ce dès le début de l'oxydation, l'atmosphère étant ou non chargée de vapeur d'eau. Dans ce cas, il semblerait que le mécanisme de croissance ait déjà été modifié grâce à l'étape de pré-oxydation. Ces hypothèses seront approfondies à l'aide de caractérisations microstructurales réalisées en surface (section C.2, page 90).

Il est ici important de préciser que les quinze premières minutes de l'oxydation sont très certainement perturbées par les changements de gaz et les variations du taux d'humidité relative délivré par le générateur de vapeur. En effet, la procédure utilisée débute par une montée en température sous atmosphère inerte (Ar). Un vide partiel est ensuite réalisé pendant 8s pour « évacuer » l'argon de la chambre réactionnelle, qui permet également un remplissage rapide avec le mélange air + x vol.%  $H_2O$  (fig. 15.a). Cette procédure provoque des perturbations de la pression et surtout de l'humidité relative qui ne peut être régulée que lorsque la vanne du générateur d'eau est ouverte, i.e. après la phase de vide partiel. Quinze minutes sont alors nécessaires pour stabiliser le taux d'humidité relative dans l'enceinte (fig. 15.b). Il a toutefois été décidé de tarer la thermo-balance deux minutes après introduction du mélange air + x vol.%  $H_2O$  de façon à perdre le moins possible d'information concernant la germination/croissance des alumines de transition, très rapide à  $1100^\circ\text{C}$ .

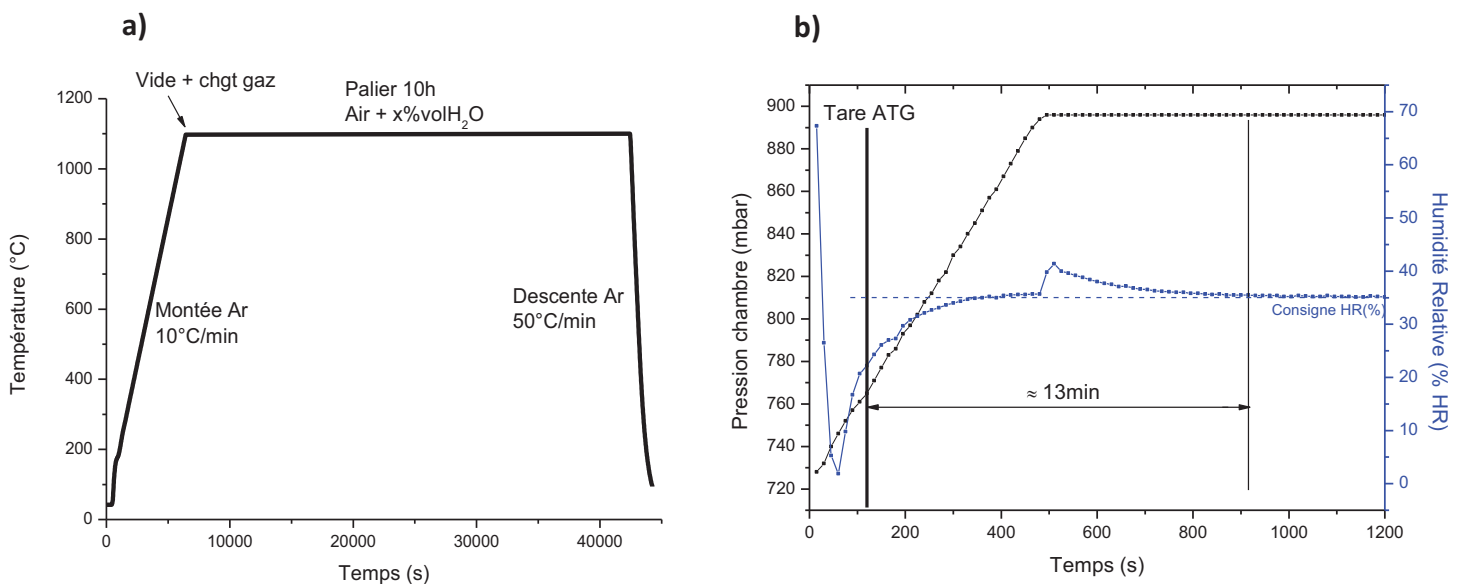


Figure 15 : a) Profil de température et changement de gaz lors de l'oxydation en thermobalance ;  
 b) Profil de pression dans la chambre d'analyse et humidité relative délivrée par le générateur de vapeur d'eau lors de l'introduction du mélange air + x vol.%  $H_2O$ .

Une autre procédure pourrait consister à introduire le mélange (air + vapeur d'eau) pendant la montée en température, aussitôt atteinte une température suffisante pour ne pas risquer une condensation de l'eau dans l'appareillage, afin d'éviter de changer de gaz au début du palier isotherme.

La reproductibilité des expériences serait certainement bien meilleure, même si l'oxydation des échantillons serait alors susceptible de débiter au cours de la montée en température. Le remplacement de l'argon par un gaz plus léger (hélium) pourrait également diminuer les perturbations dans la chambre d'analyse. L'argon, qui protège la tête de colonne (gaz de protection) est aussi partiellement introduit dans la chambre d'analyse au cours de l'oxydation. Un montage en flux inverses est en effet nécessaire pour s'assurer que la vapeur d'eau n'atteint pas la tête de colonne. Cependant, la densité importante de l'argon peut perturber le flux de gaz du mélange air + vapeur d'eau. L'utilisation d'un by-pass pourrait également limiter l'oxydation pendant la phase de montée en température.

## C.2 Caractérisations microstructurales

Les surfaces des échantillons oxydés ont été analysées par microscopie électronique (en modes électrons secondaires et électrons rétrodiffusés) et par spectroscopie Raman. Ces deux techniques se sont en effet révélées être les plus adaptées à l'étude des surfaces d'échantillons soumis à de courtes durées d'oxydation. La diffraction des rayons X, technique disponible au laboratoire LaSIE, s'est montrée insuffisamment performante pour détecter les alumines de transition, même en incidence rasante. Les épaisseurs des couches d'oxyde avoisineraient en effet le  $\mu m$ , d'après les courbes de prise de masse.

Après 10h d'oxydation, l'observation des surfaces en mode électrons rétrodiffusés permet de recueillir une information sur l'adhérence des couches d'oxyde car les contrastes sont différents pour le substrat, constitué d'éléments plus lourds (Ni, Al) (contraste blanc/gris clair), et l'oxyde formé ( $Al_2O_3$ ) (contraste gris foncé/noir). La figure 16 rassemble les observations de surface des aluminures pré-oxydés ou non après oxydation sous (air + x vol.%  $H_2O$ ). L'écaillage observé dans chacun des cas se produit au cours du refroidissement des échantillons puisque les courbes de variations de masse n'indiquent pas de perte de masse au cours de l'enregistrement à chaud et que les zones écaillées ne sont pas ré-oxydées.

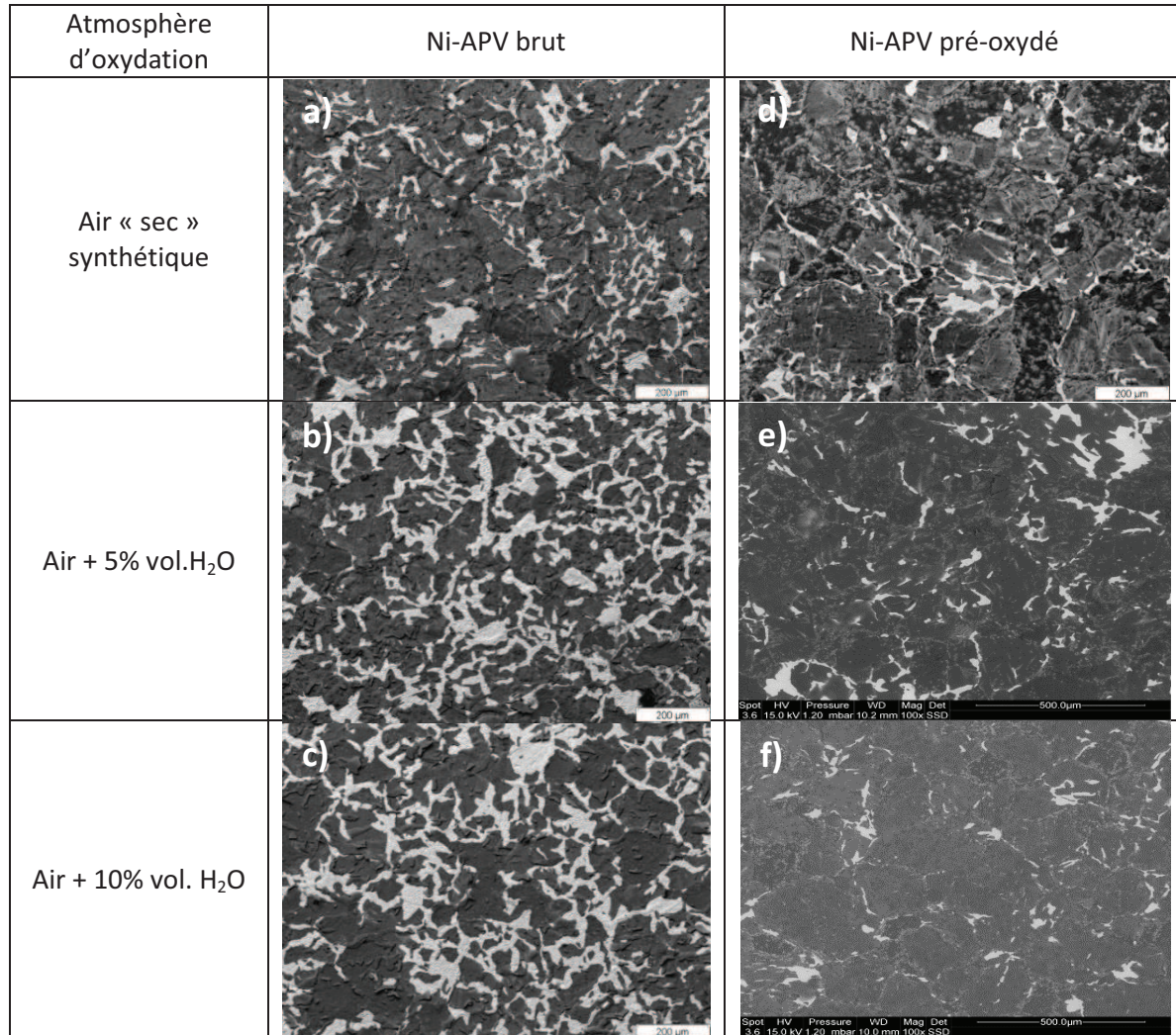


Figure 16 : Images MEB en surface (mode électrons rétrodiffusés, 100x) des systèmes Ni-APV bruts et pré-oxydés, oxydés 10h à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .

Les échantillons non pré-oxydés montrent, après oxydation et retour à température ambiante, un fort écaillage probablement lié aux contraintes générées par la croissance rapide des alumines (fig. 16.a-c). Cet effet est plus marqué lorsque l'atmosphère est chargée en vapeur d'eau (fig. 16.b-c), comparativement à l'oxydation sous air (fig. 16.a).

Les joints de grains semblent être le siège d'un écaillage préférentiel, comme observé lors de l'oxydation sèche d'un système DSR142-NiAl [66]. En revanche, les échantillons pré-oxydés présentent des surfaces moins écaillées, notamment dans le cas d'une oxydation sous air humide (fig. 16.d-f).

Le taux d'écaillage a pu être quantifié par analyse d'images en discernant les zones métalliques des zones oxydées. Les résultats confirment qu'une pré-oxydation permet une amélioration notable de la résistance des couches (fig. 17), en particulier lorsque l'oxydation est effectuée en atmosphère humide. Le taux d'écaillage est alors de 10 à 15 % contre 25 % pour les échantillons non pré-oxydés.

L'effet bénéfique de la pré-oxydation sur l'écaillage est plus limité dans le cas d'une oxydation sous atmosphère sèche.

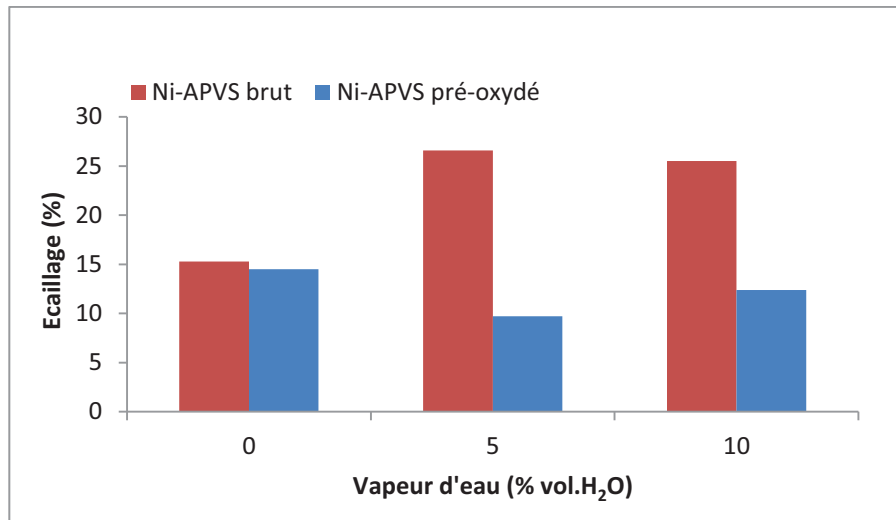


Figure 17 : Estimation du taux d'écaillage par analyse d'images des couches d'oxydes développées sur les systèmes Ni-APV bruts et pré-oxydés après 10h d'oxydation à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .

L'analyse globale (grossissement x 1000, électrons secondaires) montre que les surfaces des aluminures non pré-oxydés (fig. 18.a-c) sont très écaillées quelles que soient les conditions d'oxydation. Les surfaces des zones écaillées présentent d'importantes porosités après oxydation sous air + 5 vol.%  $H_2O$ . On devine également la présence de cavités sous la couche d'oxyde développée sous air + 10 vol.%  $H_2O$ . Ces cavités résultent a priori de la coalescence des lacunes d'aluminium, élément consommé très rapidement pour former, principalement par croissance cationique, les alumines de transition [83]. Elles doivent réduire l'adhérence des couches à l'interface oxyde/substrat et donc favoriser l'écaillage. Lorsque l'oxydation est réalisée en atmosphère sèche, ces porosités apparaissent beaucoup moins importantes.

A plus fort grossissement (x 4000), on relève la présence de cristaux en forme d'aiguilles, morphologie généralement associée à la phase  $\theta-Al_2O_3$  [43, 53, 54]. Cette morphologie semble particulièrement développée sous atmosphère humide (fig. 19.b-c) et beaucoup moins sous air sec (fig. 19.a). On trouve dans la littérature l'hypothèse que la pointe des aiguilles en croissance constituerait un site catalytique pour la dissociation de  $H_2O$  [1], ce que les observations présentes pourraient corroborer.



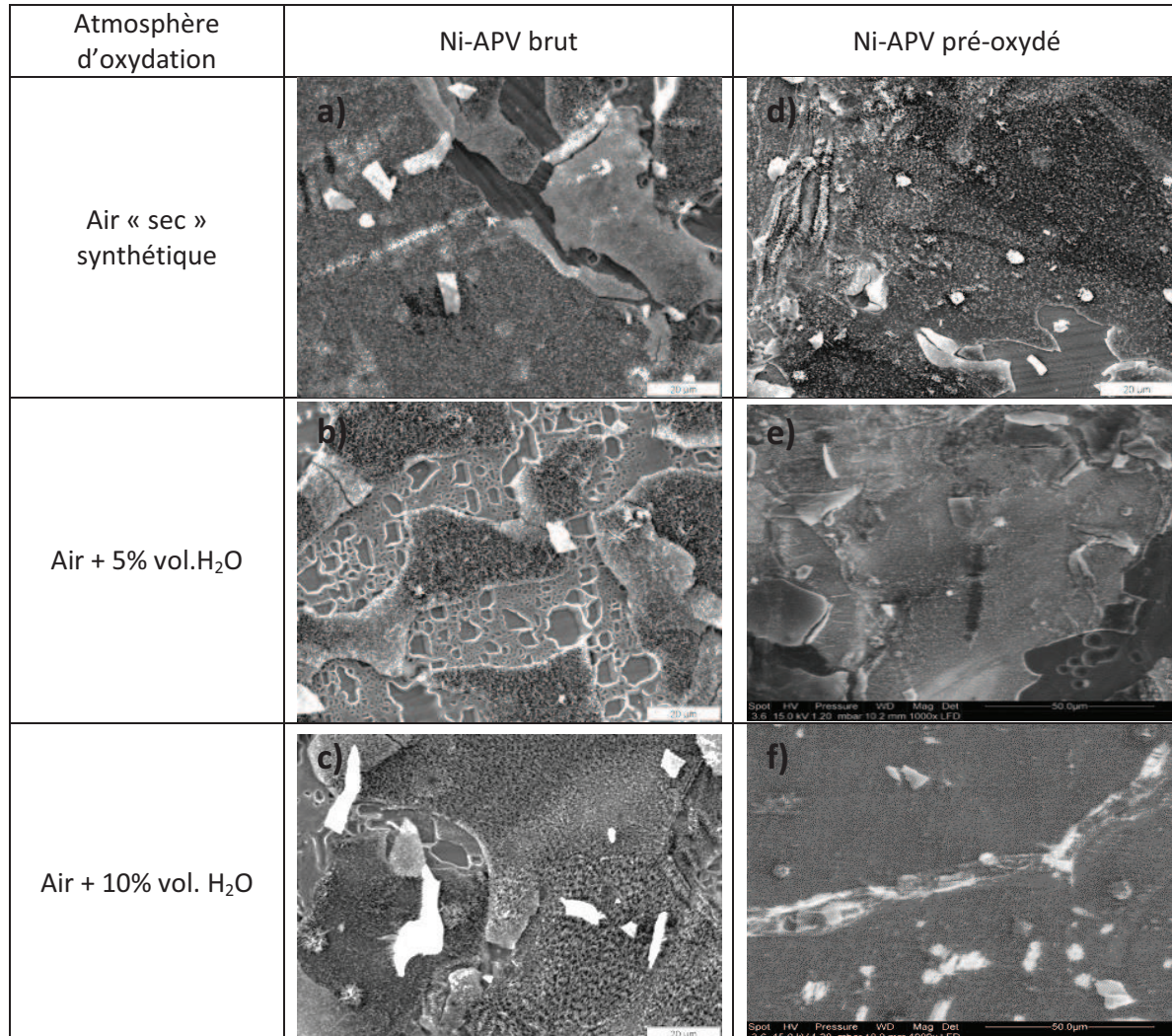


Figure 18 : Images MEB en surface (mode électrons secondaires, 1000x) des systèmes Ni-APV bruts et pré-oxydés, oxydés 10h à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .

Pour les échantillons pré-oxydés, on n'observe pratiquement aucune cavité, ce qui est cohérent avec la diminution de l'écaillage observé précédemment en mode électrons rétrodiffusés. En effet, un changement de mécanisme de croissance de l'extérieur vers l'intérieur pourrait expliquer le renforcement de l'interface métal/oxyde en limitant la création de cavités interfaciales. Les images réalisées en mode électrons secondaires montrent la présence de nombreux points blancs, correspondant probablement à des sites de nucléation de l'alumine alpha, et de quelques amas d'aiguilles isolés (fig. 19.d-f). Le développement d'aiguilles ou « whiskers » (fig. 19.e) semble confirmer la présence d'alumine thêta même si certains auteurs ont déjà observé de l'alumine alpha sous cette morphologie aciculaire [67]. Les signaux de fluorescence obtenus en spectrométrie Raman devraient permettre d'identifier la nature des oxydes présents en surface. La méthodologie employée a consisté à analyser la surface des aluminures oxydés en partant du bord de l'échantillon vers son centre, une acquisition étant réalisée tous les 200  $\mu m$ . Ce balayage montre la présence des aluminures  $\theta$  (doublet autour de 1170-1235  $cm^{-1}$ ) et  $\alpha$  (doublet autour de 1370-1405  $cm^{-1}$ ).

L'atmosphère d'oxydation semble ne pas avoir d'effet majeur sur la répartition de ces phases (fig. 20.a-c). Sur les échantillons pré-oxydés, l'alumine thêta est moins présente et les systèmes semblent plus stables, en relation avec la formation majoritaire de la phase  $\alpha$  de l'alumine (figure 20.d-f).

Ces analyses sont en accord avec les observations précédentes (réduction de l'écaillage et transformation progressive des « whiskers »).

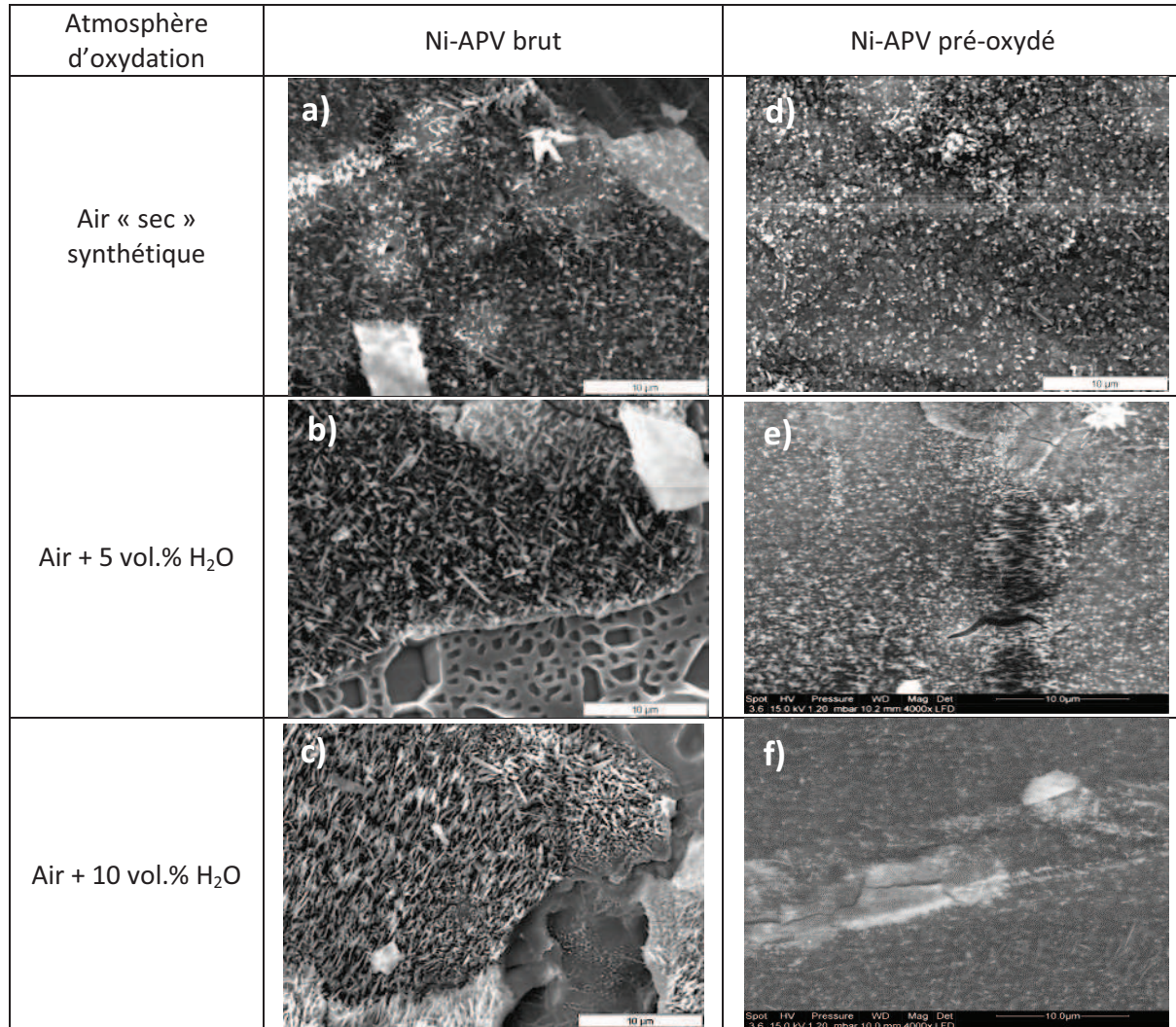


Figure 19 : Images MEB en surface (mode électrons secondaires, 4000x) des systèmes Ni-APV bruts et pré-oxydés, oxydés 10h à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .



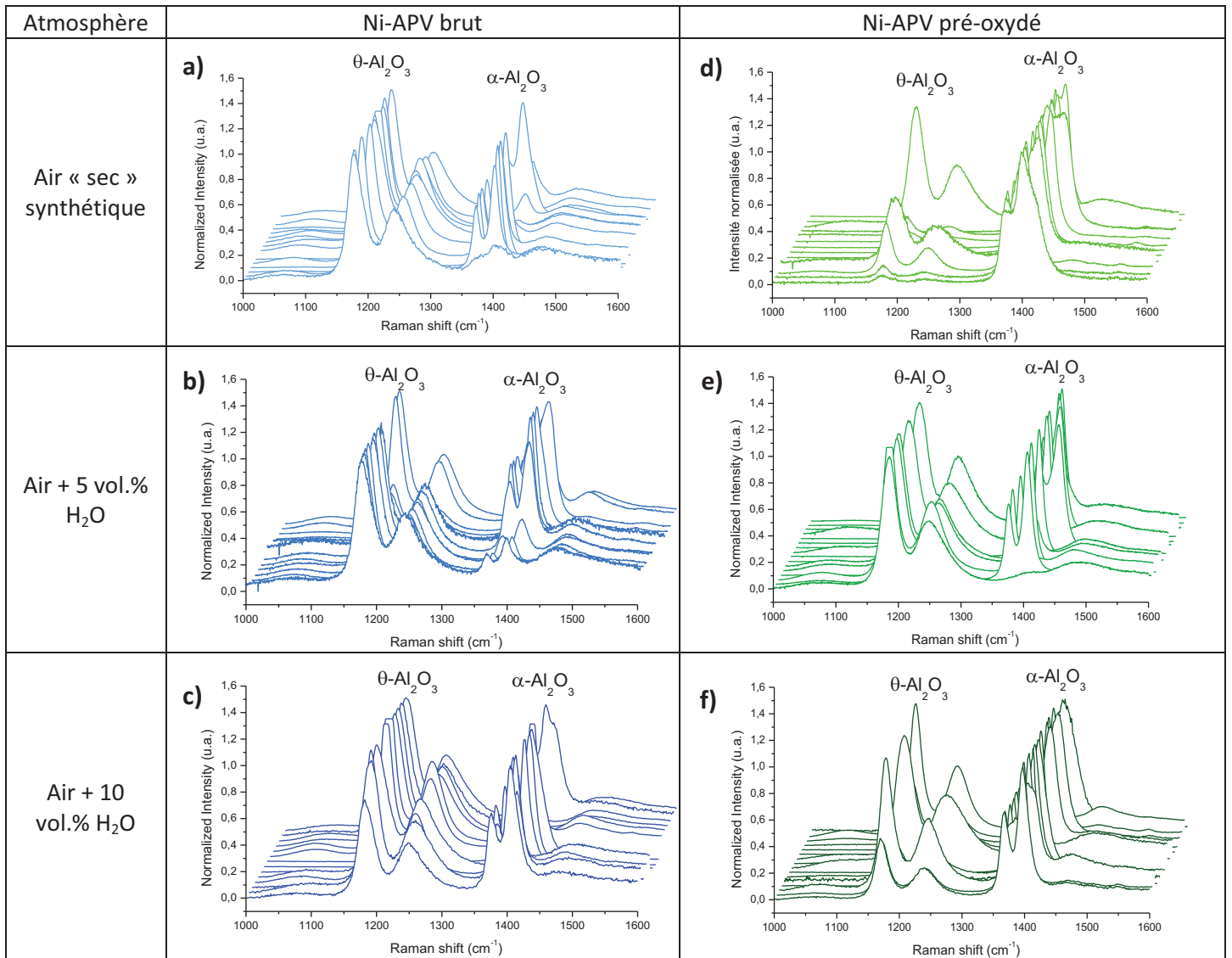


Figure 20 : Spectres de fluorescence (Raman) des revêtements Ni-APV bruts et pré-oxydés, après oxydation de 10h à 1100°C sous air + x vol.% H<sub>2</sub>O.

Afin de mieux visualiser les résultats, une étude statistique de la répartition des phases a été réalisée à partir des analyses en ligne (fig. 21). La fluorescence et le Raman étant des techniques non quantitatives, les données ont été classées selon la « quantité de présence » de l'alumine thêta seule, de l'alumine alpha seule, ou des deux phases simultanément.

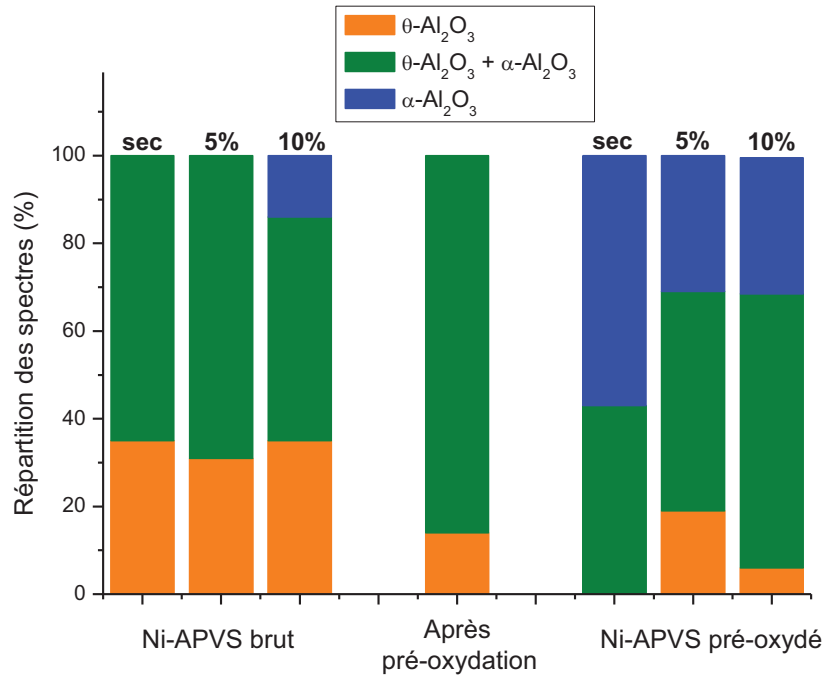


Figure 21 : Répartition statistique, après 10h d'oxydation à 1100°C sous (air + x vol.% H<sub>2</sub>O), des systèmes Ni-APV pré-oxydés ou non, déterminée à partir des spectres de fluorescence (Raman) :  $\theta-Al_2O_3$  uniquement,  $\alpha-Al_2O_3$  uniquement, les deux phases simultanément.

Les histogrammes mettent en évidence le peu d'effet de la vapeur d'eau sur les aluminures non pré-oxydés, puisqu'ils sont assez semblables quel que soit le taux de vapeur d'eau dans l'air. L'alumine thêta est dans ce cas toujours présente, seule (orange) ou accompagnée d'alumine alpha (vert).

La pré-oxydation sous atmosphère d'argon semble favoriser la transformation de la phase  $\theta$  en alumine  $\alpha$  stable. Quelle que soit l'atmosphère ultérieure d'oxydation, la proportion d'alumine  $\alpha$  est plus importante et les zones où la phase  $\theta$  apparaît seule sont en forte régression.

L'effet de l'introduction de vapeur d'eau dans l'atmosphère d'oxydation (air synthétique) sur les proportions des aluminures  $\alpha$  et  $\theta$  dans la couche d'oxyde apparaît donc assez peu marqué, que les échantillons aient ou non été pré-oxydés. Une étude a donc été réalisée sous atmosphère Ar/5% H<sub>2</sub>, avec pour objectif de dissocier l'effet du dioxygène de celui de la vapeur d'eau.

### C.3 Oxydation par $H_2O$ sous faible pression partielle de dioxygène

Afin de dissocier la contribution de la vapeur d'eau de celle du dioxygène, des tests ont été réalisés sous atmosphère Ar/5 vol.%  $H_2$ , l'hydrogène permettant de travailler sous très faible pression partielle de dioxygène ( $O_2$  en impureté à hauteur de 2 vpm,  $H_2O$  à 3 vpm, d'après les données fournisseur (Messer)), en raison de l'équilibre <3.2>, avec un excès de dihydrogène relativement à l'impureté dioxygène.



En considérant le volume de la chambre d'analyse, i.e. du tube d'alumine de la thermobalance, égal à  $V = 244$  mL ( $\phi = 1,8$  cm et  $L = 24$  cm), il est possible d'estimer la pression partielle résiduelle de vapeur d'eau, provenant soit de la réaction <3.2>, soit initialement présente comme impureté. Les calculs ont été effectués en considérant les gaz comme parfaits, pour une pression de 1 atmosphère et une température de  $1100^\circ\text{C}$ .

D'après les équations <3.3> à <3.11>, la pression partielle de vapeur d'eau à considérer dans la chambre d'analyse s'élève à 23,7 Pa (3,8 + 19,9), pression très inférieure à la pression atmosphérique et aux valeurs de pression partielle impliquées lors de l'ajout de 5 ou 10 vol.%  $H_2O$  (respectivement 5300 et 10900 Pa). Les expériences étant réalisées sous flux de gaz continu (20 mL/min), on considère la teneur en vapeur d'eau comme constante dans l'enceinte.

- **Conversion vpm  $\rightarrow$  ppm molaire (impuretés bouteille) :**

$$ppm (molaire)O_2 = \frac{vpm \cdot \rho_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{2 \cdot 1,225}{32 \cdot 10^{-3}} = 76,6 \text{ ppm} \quad <3.3>$$

$$ppm (molaire)H_2O = \frac{vpm \cdot \rho_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{3 \cdot 1,18}{18 \cdot 10^{-3}} = 196 \text{ ppm} \quad <3.4>$$

- **Calcul de  $n_{tot}$ , nombre total de moles dans l'enceinte :**

$$p_{tot} \cdot V_{tot} = n_{tot} \cdot R \cdot T \quad <3.5>$$

$$n_{tot} = \frac{P_{tot} \cdot V_{tot}}{R \cdot T} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 244 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 1373,15} = 2,165 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad <3.6>$$

- **Calcul de  $n_{O_2}$ , nombre de moles de  $O_2$  :**

$$n_{O_2} = ppm (molaire)O_2 \cdot n_{tot} = \frac{76,6 \cdot 2,165 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^6} = 1,66 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad <3.7>$$

D'après la réaction <3.2> :

$$\frac{1}{2} n_{O_2} = n_{H_2O} \quad <3.8>$$

• **Calcul de  $p_{H_2O}$ , pression partielle de  $H_2O$  :**

1) Provenant de la réaction oxygène-hydrogène :

$$p_{H_2O} = \frac{1}{2} n_{O_2} \cdot \frac{R \cdot T}{V_{tot}} = \frac{1}{2} \cdot 1,66 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{8,314 \cdot 1373,15}{244,6 \cdot 10^{-6}} = 3,8 \text{ Pa} \quad <3.9>$$

2) Provenant de la valeur d'impureté de la bouteille :

$$n_{H_2O} = ppm \text{ (molaire)}_{H_2O} \cdot n_{tot} = \frac{196 \cdot 2,165 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^6} = 4,26 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad <3.10>$$

$$p_{H_2O} = n_{H_2O} \cdot \frac{R \cdot T}{V_{tot}} = 4,26 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{8,314 \cdot 1373,15}{244,6 \cdot 10^{-6}} = 19,9 \text{ Pa} \quad <3.11>$$

La figure 22 montre les variations de masse, ramenées à une unité de surface, enregistrées au cours de l'oxydation à 1100°C du nickel aluminisé sous  $Ar/5\%H_2 + x \text{ vol.}\% H_2O$  (courbes rouges). Les courbes correspondant aux résultats obtenus sous (air + x vol.%  $H_2O$ ) sont reportées à titre de comparaison (courbes bleues).

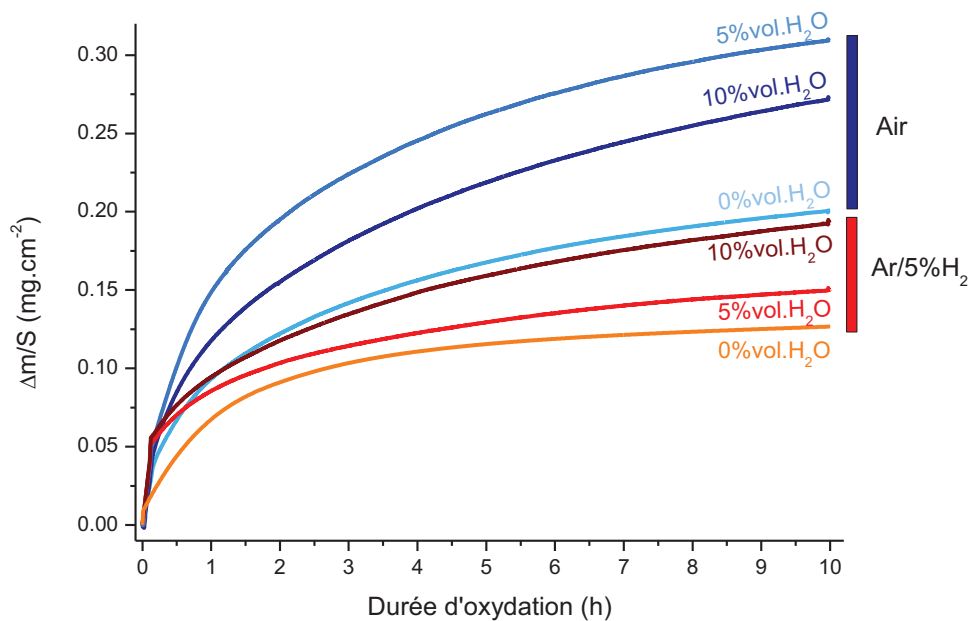


Figure 22 : Variations de masses au cours de l'oxydation de Ni-APV bruts pendant 10h à 1100°C sous  $Ar/5 \text{ vol.}\% H_2 + x \text{ vol.}\% H_2O$  (courbes rouges) et comparaison avec une atmosphère air + x vol.%  $H_2O$  (courbes bleues).

Lorsque l'aluminure est oxydé sous Ar/5%  $H_2$ , la stabilisation de la courbe de prise de masse intervient moins rapidement, par rapport à une atmosphère « sèche », lorsque de la vapeur d'eau a été ajoutée, notamment au cours de la première heure d'oxydation. La faible quantité de vapeur d'eau contenue dans Ar/5%  $H_2$  « sec » semble suffisante pour provoquer une oxydation de l'aluminure. L'ajout de 5 ou 10 vol.%  $H_2O$  dans l'atmosphère ne provoque qu'une légère augmentation de la prise de masse.

Le rôle d'oxydant de la vapeur d'eau a déjà été étudié par différents auteurs dans des atmosphères  $H_2/H_2O$  [11, 84]. Xing et al. [84] ont observé la formation de couches d'alumine avec apparition de pores à l'interface métal/oxyde. Le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature débute par une dissociation partielle de  $H_2O$  en hydroxyde et en proton, avec un effet catalytique de la pointe des « whiskers » développés en surface [1]. Les hydroxydes s'adsorbent et se dissocient ensuite en ions oxyde (et en hydrogène) susceptibles d'oxyder la surface métallique. Pour Leyens et al. [11], la conséquence principale est l'apparition de défauts de Frenkel provoquée par les  $H^+$  provenant de la dissociation de  $H_2O$  et venant se placer en position interstitielle, qui vont modifier le mode de croissance des couches d'oxydes.

L'effet de  $H_2O$  paraît s'estomper lorsque Ar/5%  $H_2$  est remplacé par l'air. Ainsi, la prise de masse atteint  $0,2 \text{ mg/cm}^2$  sous conditions sèches et augmente en présence additionnelle de vapeur d'eau, sans pour autant être proportionnelle à la quantité d'eau (courbes 5 et 10 % vol.  $H_2O$  inversées).

La présence de  $O_2$  dans l'atmosphère d'oxydation conduit à des prises de masse plus importantes que celles observées sous Ar/5%  $H_2$  avec ou sans vapeur d'eau, au moins pour les teneurs étudiées ici.

L'observation au MEB (électrons rétrodiffusés) met en évidence une réduction de l'écaillage des couches d'oxyde développées sous faible pression partielle de  $O_2$  (fig. 23.a, 23.b, 23.c) par rapport à l'oxydation sous air (fig. 23.d, 23.e, 23.f). Comme sous air, l'écaillage se produit au cours du refroidissement puisqu'on n'observe pas de pertes de masse lors de la phase à haute température. Différents contrastes de gris sont visibles, notamment à 0 et 10 vol.%  $H_2O$ . Les zones gris clair représentent les zones métalliques mises à nu tandis que les contrastes légèrement plus foncés peuvent correspondre à des zones où l'oxyde est légèrement détaché, ou à des différences de hauteur. Pour l'ajout de 5 vol.%  $H_2O$ , deux contrastes de gris sont observés. Le métal à nu apparaît brillant et la couche en gris foncé. L'écaillage semble plus important dans ce dernier cas mais la comparaison s'avère peu évidente.

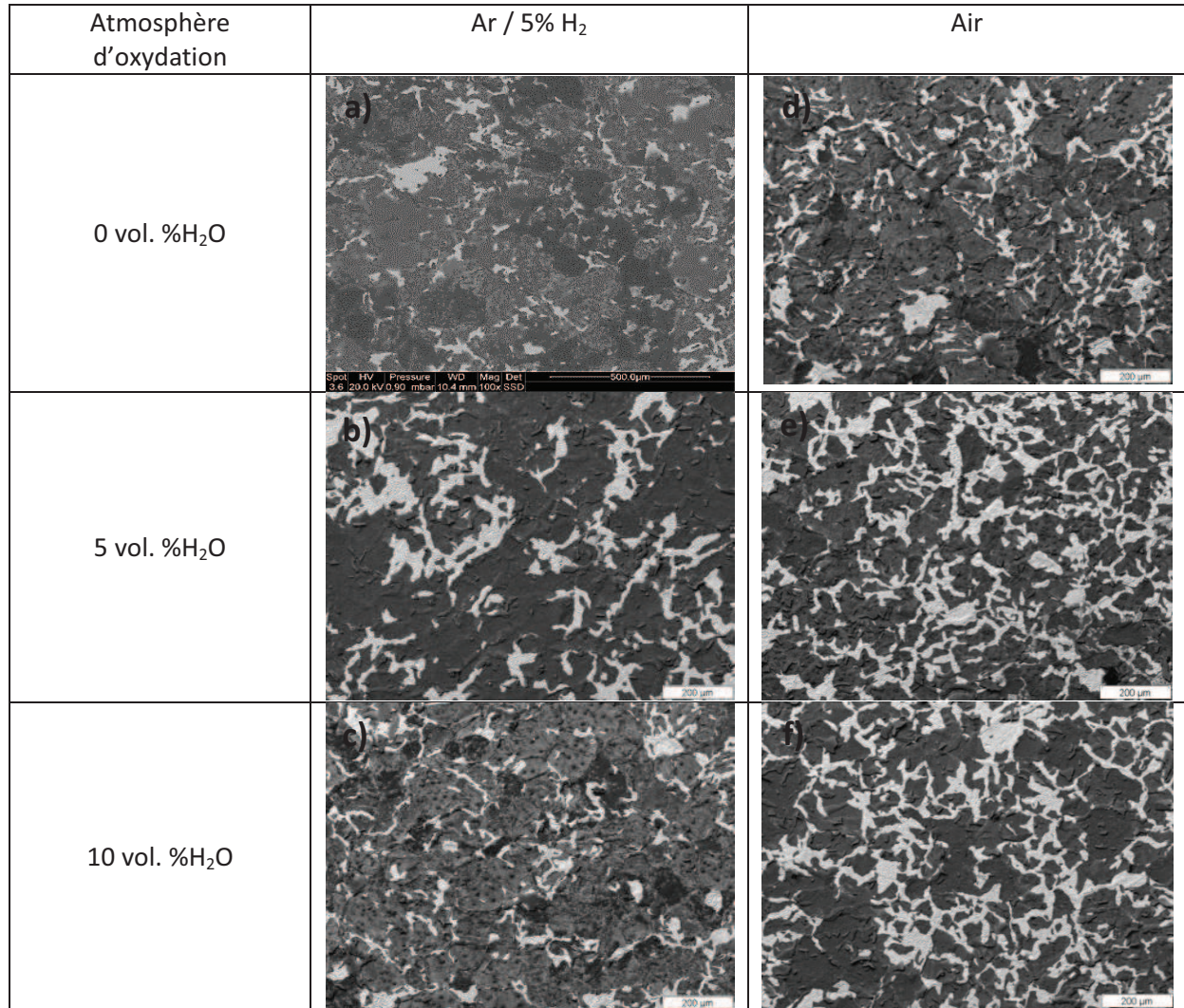


Figure 23 : Images MEB en surface (mode électrons rétrodiffusés, 100x) des systèmes Ni-APV bruts oxydés 10h à 1100°C sous Ar/5%  $H_2$ + x vol.%  $H_2O$  (a,b) et sous air + x vol.%  $H_2O$  (c,d).

Sous Ar/5% $H_2$  « sec » (fig. 24.a), les couches d'oxyde présentent une morphologie aciculaire aplatie. Elles semblent couvrantes mais de nombreuses fissures sont visibles. Les zones écaillées ne révèlent aucune porosité à l'interface métal/oxyde. L'ajout de vapeur d'eau conduit à une morphologie similaire à celle observée après oxydation sous air chargé en vapeur d'eau. En effet, des porosités plus (fig. 24 .b) ou moins (fig. 24.c) larges sont observées dans les zones écaillées lors de l'oxydation sous vapeur d'eau. Des aiguilles se développent en surface des aluminures comme c'était le cas lors d'une oxydation sous air.



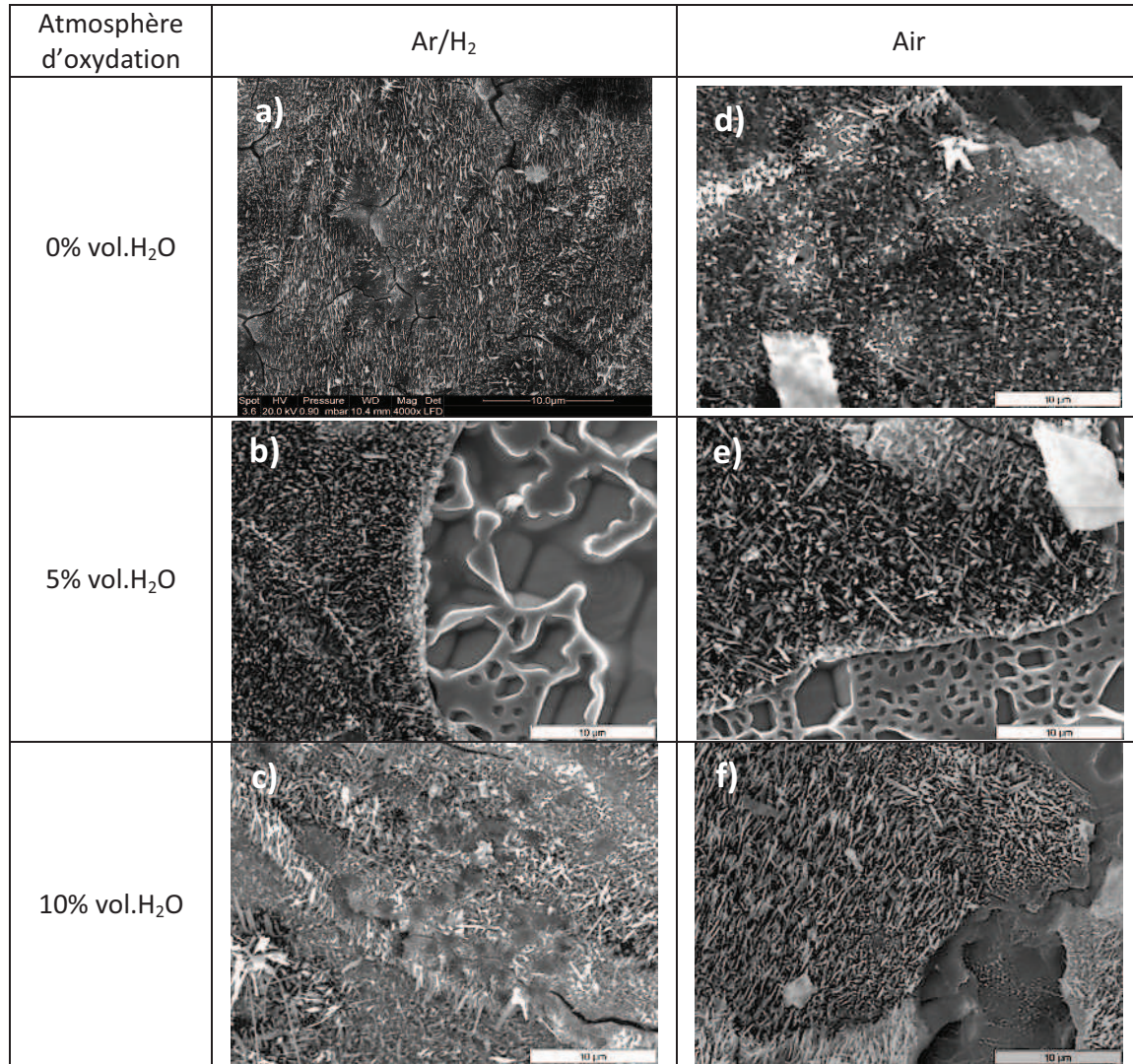


Figure 24 : Images MEB en surface (mode électrons secondaires, 4000x) des systèmes Ni-APV bruts oxydés 10h à 1100°C sous Ar/5%  $H_2$ + x vol.%  $H_2O$  (a,b) et sous air + x vol.%  $H_2O$  (c,d).

Comme précédemment, des analyses Raman ont été effectuées en allant du centre vers les bords des échantillons, afin de recueillir des informations sur les phases d'alumine présentes dans les couches développées lors de l'oxydation sous faible pression partielle de dioxygène. Une étude statistique a été de même réalisée à partir des différents spectres enregistrés le long de la surface (fig. 25).

Lorsque l'oxydation est menée sous Ar/ 5%  $H_2$  « sec », 90% des spectres ne mettent en évidence que la phase alpha de l'alumine (en bleu). Ces résultats confirment que cette phase prédomine lorsque l'oxydation est réalisée sous faible pression partielle du gaz oxydant [71]. Les résultats obtenus confirment ceux des travaux précédents, qui ont montré que l'alumine alpha peut conserver, pendant un certain temps, une morphologie aciculaire (ici aplatie) avant d'adopter la forme cellulaire classique [85-87].



A contrario, lorsque de la vapeur d'eau a été ajoutée, la majorité des spectres montre la présence simultanée des phases alpha et thêta (en vert), ou même uniquement de la phase thêta (en orange), 30% de la surface seulement ne comportant que la phase alpha (en bleu). Ces résultats plaident en faveur d'une transformation  $\theta \rightarrow \alpha$  retardée lorsque la vapeur d'eau est la seule espèce oxydante.

La vapeur d'eau semble stabiliser plus rapidement les alumines de transition sous faible pression partielle de dioxygène alors que dans une atmosphère air + vapeur d'eau, l'oxygène semble contrôler majoritairement les phénomènes de germination et de croissance des alumines.

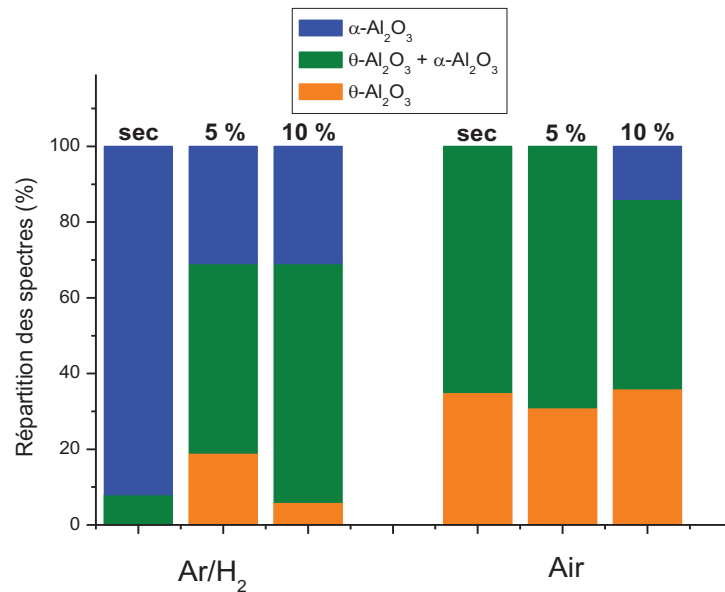


Figure 25 : Répartition statistique des spectres de fluorescence (Raman) selon la présence de  $\theta-Al_2O_3$  uniquement, la présence des alumines  $\theta-Al_2O_3$  et  $\alpha-Al_2O_3$ , et la présence  $\alpha-Al_2O_3$  uniquement, pour les systèmes Ni-APV bruts oxydés 10h à 1100°C sous vapeur d'eau partielle (x vol. %H<sub>2</sub>O) avec (air) ou sans apport d'oxygène (Ar/H<sub>2</sub>).

#### D. Oxydation isotherme sous atmosphère chargée de vapeur d'eau : cas d'un superalliage à base nickel (CM247)

Après avoir étudié, sur une courte durée, l'oxydation isotherme d'aluminures de nickel élaborés sur du nickel pur, un superalliage à base nickel (CM247) a ensuite été utilisé comme substrat, en vue de préciser l'influence des éléments d'alliage, et celle de la taille des grains de l'aluminure, sur la transformation des alumines de transition. Les résultats précédemment obtenus ont montré que l'ajout de 5 et 10 vol.% H<sub>2</sub>O dans l'air ne modifie pas significativement le comportement en oxydation des systèmes aluminisés. Dans cette partie, le choix a donc été fait d'augmenter la teneur en vapeur d'eau jusqu'à 20 vol.%, valeur limite pour le générateur de vapeur utilisé. L'étude du comportement en oxydation des aluminures de nickel pré-oxydés ou non sera suivie de celle des cinétiques et des morphologies des couches d'oxyde en croissance.

## D.1 Etude cinétique de systèmes aluminés avec ou sans pré-oxydation

Les courbes de variation de masse du superalliage CM247 aluminisé au cours d'une oxydation à 1100°C sous atmosphère sèche ou humide sont présentées figure 26.

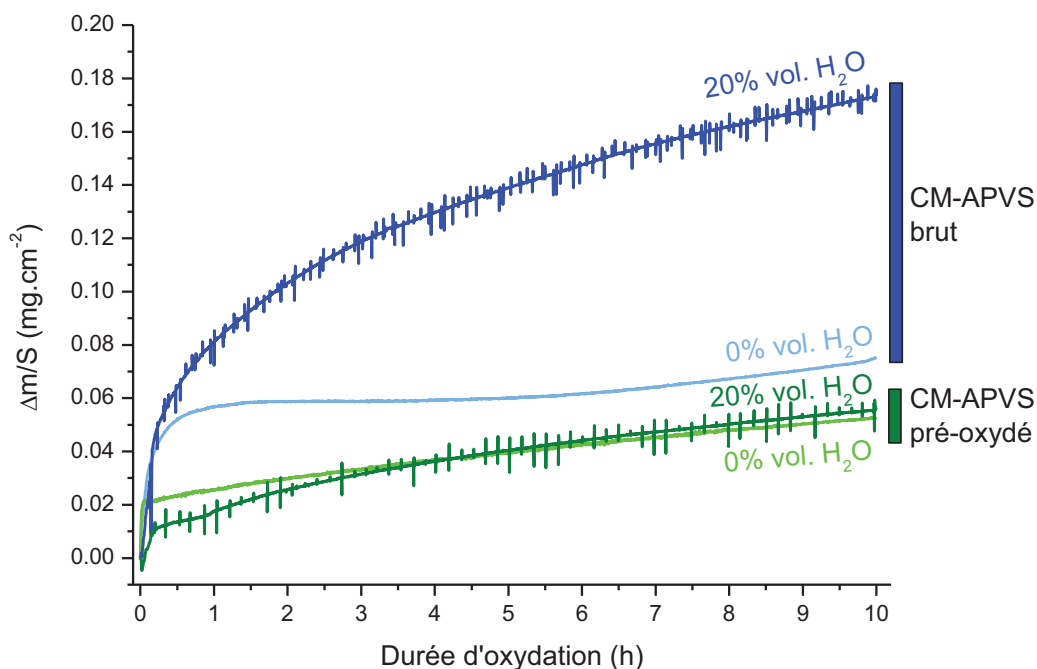


Figure 26 : Variations de masses au cours de l'oxydation de 10h à 1100°C sous différents taux de vapeur d'eau des systèmes CM247-APV bruts et pré-oxydés.

Dans le cas des échantillons non pré-oxydés, l'ajout en quantité importante de vapeur d'eau dans l'air (20 vol.%  $H_2O$ ) provoque une forte augmentation de la prise de masse de l'aluminure par rapport à l'oxydation sèche.

En effet, sous air sec, un palier quasi horizontal est atteint après seulement 30 minutes d'oxydation, la courbe pour l'air humide présentant une allure parabolique. Les prises de masse après 10h d'oxydation sont de  $0,07 \text{ mg.cm}^{-2}$  contre  $0,17 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Il est important de noter que les artefacts d'amplitude  $0,01 \text{ mg}$  observés périodiquement sur les courbes à 20 vol.%  $H_2O$  proviennent de la condensation partielle de l'eau qui perturbe alors le flux de gaz en entrée (point froid en bas de colonne de la thermobalance), malgré la présence d'un cordon chauffant reliant le générateur d'humidité à la thermobalance. Ceci se répercute alors sur le signal électrique lorsque la teneur en vapeur d'eau devient proche de la limite d'utilisation. La taux de vapeur d'eau est alors minoré.

Lorsque les échantillons ont été pré-oxydés, les courbes de prise de masse sont, à l'exception des trois premières heures, quasiment confondues, que l'oxydation ait été réalisée sous air sec ou humide. Après 10h d'oxydation, les prises de masse sont très faibles ( $0,05 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) et inférieures à celles enregistrées pour les échantillons non pré-oxydés.

Cette différence est certainement liée à la nature des phases formées avant introduction du mélange air/vapeur d'eau. En effet, l'étape de pré-oxydation conduit au développement à la surface du superalliage d'une couche uniquement constituée d'alumine alpha (fig. 8.b, page 83). Dans le cas des aluminures non pré-oxydés, la présence d'alumine thêta  $\alpha$ , au contraire, été identifié à  $t_0$ , juste après la montée à  $1100^\circ\text{C}$  (fig. 5.b, page 81). La transformation de cette alumine thêta en alpha pourrait être ralentie en présence de vapeur d'eau.

L'évolution des constantes paraboliques au cours de l'oxydation a été obtenue en appliquant la même méthodologie que celle mise en œuvre pour le substrat nickel (fig. 27).

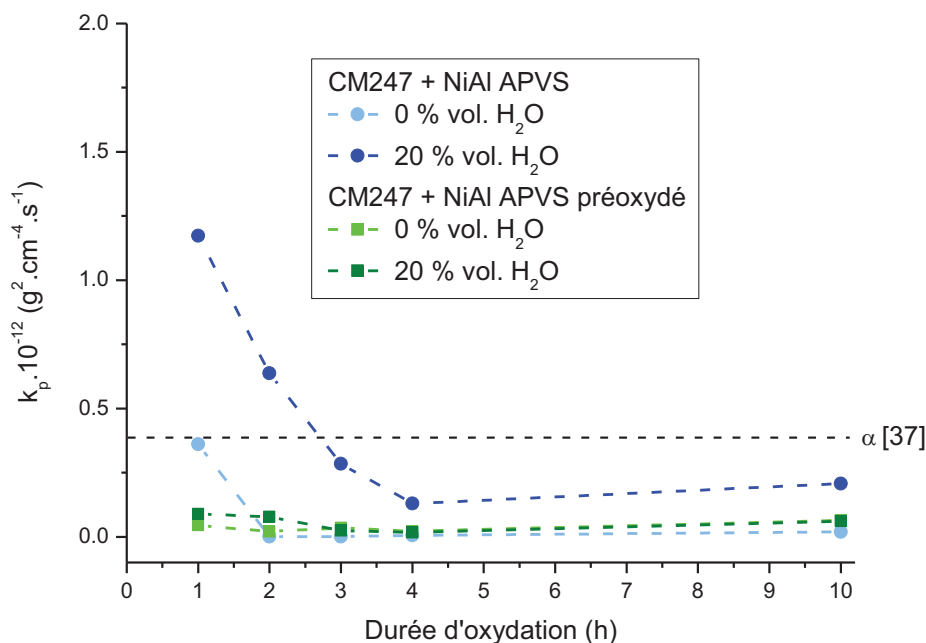


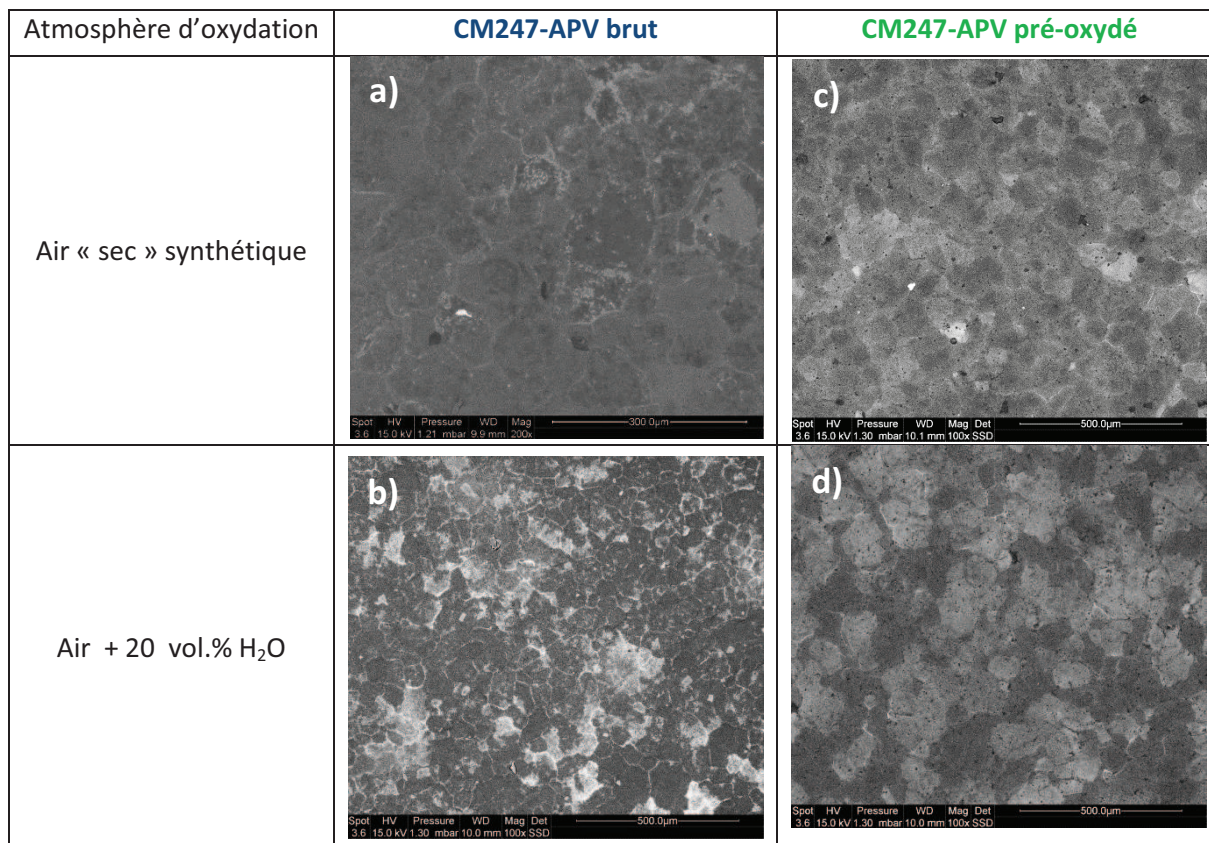
Figure 27 : Evolution des constantes paraboliques  $k_p$  au cours de l'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$  sous air + x vol.%  $H_2O$  des systèmes CM247-APV bruts et pré-oxydés.

Après une heure d'oxydation, on note que les échantillons non pré-oxydés présentent les valeurs les plus élevées de constante parabolique, la plus importante étant obtenue dans le cas de l'aluminure oxydé sous air + 20 vol.%  $H_2O$  :  $k_p$  légèrement supérieure à  $1.10^{-12} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ . Cette valeur semble confirmer la présence d'une alumine de transition, en comparaison avec la valeur de  $k_p [\alpha]$  obtenue par Grabke et al. [37] avec NiAl massif. A la fin de l'expérience (10 h), les aluminures pré-oxydés ou non présentent des valeurs de  $k_p$  inférieures à celle issue des travaux réalisés sur NiAl massif ( $k_p = 4,5.10^{-13} \text{ g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ ).

D'un point de vue cinétique, la nature du substrat semble exercer une influence sur le développement des couches d'oxyde. Les valeurs de  $k_p$  sont en effet toujours plus faibles pour le superalliage que pour le nickel. Parmi les éléments de l'alliage, le chrome pourrait stabiliser la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  via la formation préalable de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de structure hexagonale compacte similaire à l'alumine. De même, la taille des grains de l'aluminure pourrait accélérer la stabilisation de la phase  $\alpha$  grâce à une croissance latérale des couches plus rapide. Une caractérisation microstructurale plus approfondie a donc été réalisée pour vérifier ces hypothèses.

## D.2 Caractérisations microstructurales

Les oxydes formés en surface ont tout d’abord été caractérisés par MEB (mode électrons rétrodiffusés) (fig. 28).



**Figure 28 :** Images MEB en surface (électrons rétrodiffusés, 100x) des systèmes CM247-APV pré-oxydés ou non, après 10h d’oxydation à 1100°C sous (air + x vol.%  $H_2O$ ).

L’échantillon non pré-oxydé montre après 10h d’oxydation sous air « sec » une surface recouverte d’une couche d’oxyde homogène et non écaillée, toute la surface apparaissant gris foncé (fig. 28.a). En revanche, l’ajout de vapeur d’eau dans l’air (fig. 28.b) conduit à l’apparition de zones de contraste gris clair, caractéristique du revêtement NiAl (confirmé par analyses EDS), révélant que de l’écaillage s’est produit à hauteur de 15% de la surface d’après l’analyse d’images. Cet écaillage semble se produire plus particulièrement au niveau des joints de grains, d’après la brillance observée, et vraisemblablement au cours du refroidissement.

En ce qui concerne les aluminures pré-oxydés (fig. 28.c, 28.d), aucun écaillage n’est relevé en fin d’oxydation quelle qu’ait été l’atmosphère d’oxydation. La surface de la couche d’oxyde présente un aspect homogène, le substrat sous-jacent n’étant nulle part visible. De plus, aucune écaille ne surmonte l’oxyde développé. Ce résultat démontre l’importance de l’étape de pré-oxydation pour limiter l’écaillage des couches d’oxydes en croissance en présence de vapeur d’eau.



La morphologie de surface des oxydes formés est mieux mise en évidence grâce au microscope électronique, en mode électrons secondaires (fig. 29).

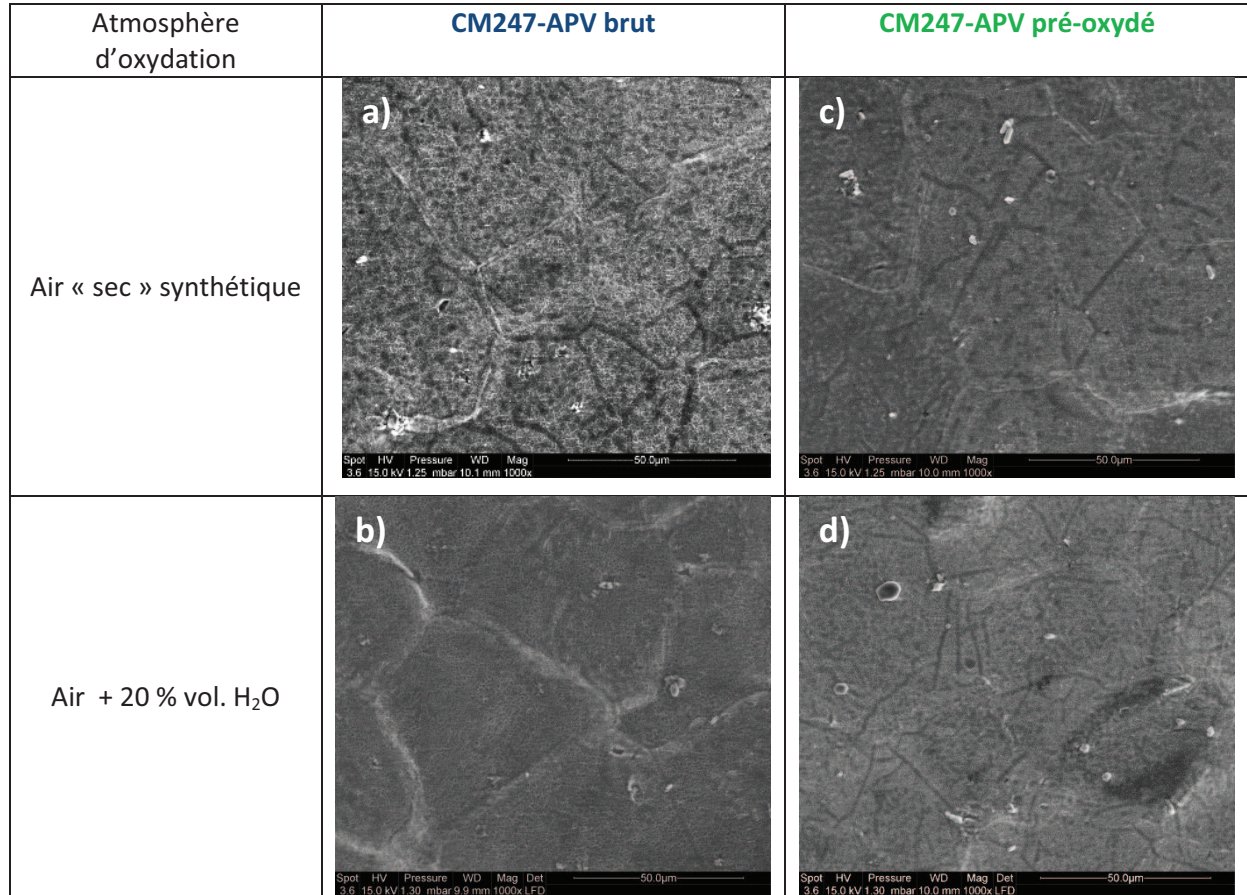


Figure 29 : Images MEB en surface (mode électrons secondaires, 1000x) des systèmes CM247-APV bruts et pré-oxydés, oxydés 10h à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .

On retrouve la surface homogène et régulière observée précédemment (électrons rétrodiffusés) mais il s'avère délicat de conclure quant à l'effet de  $H_2O$  ou de la pré-oxydation sur la morphologie des couches d'oxyde développées. Une observation à plus fort grossissement révèle la présence d'une morphologie cellulaire, caractéristique de  $\alpha-Al_2O_3$  [53], pour chacun des systèmes oxydés (fig. 30).

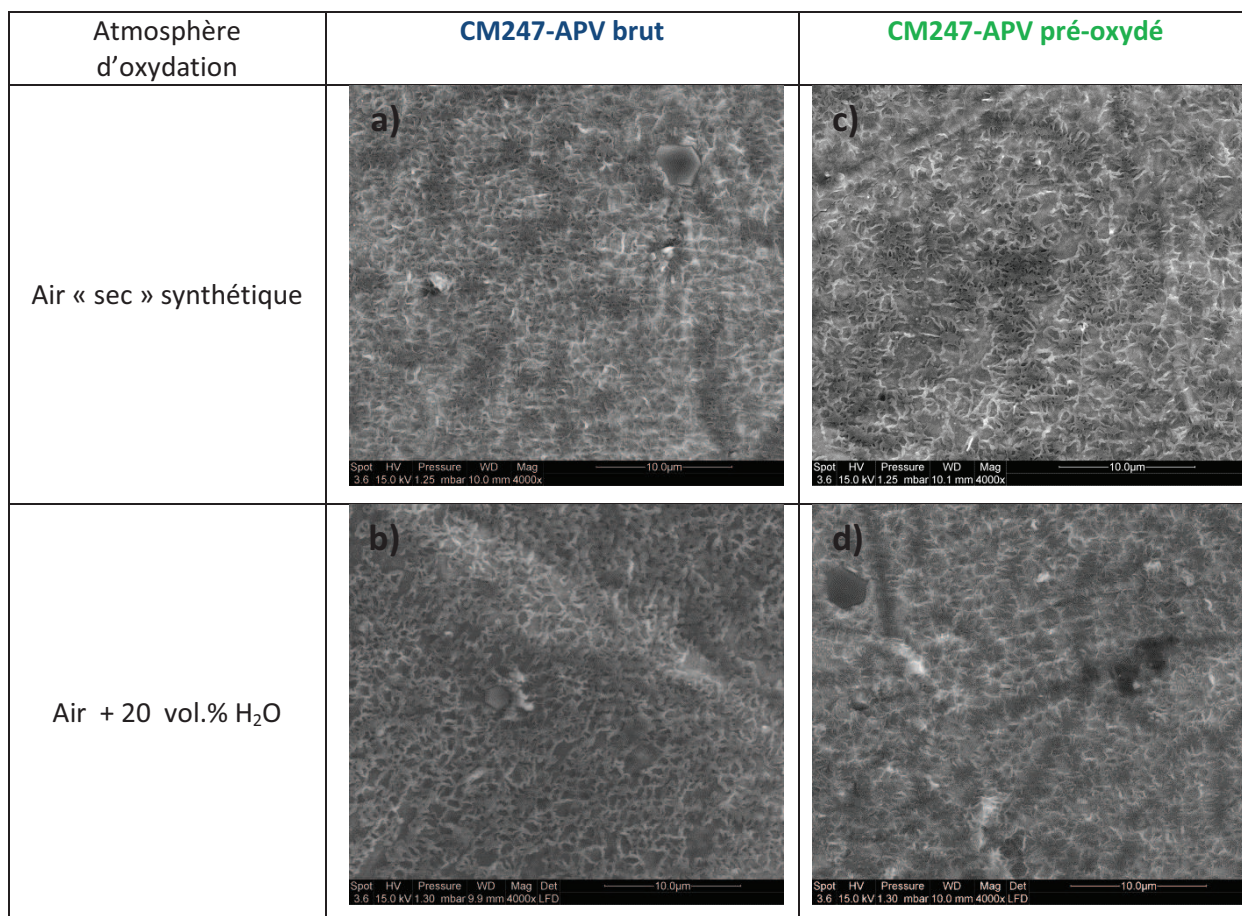


Figure 30 : Images MEB en surface (mode électrons secondaires, 4000x) des systèmes CM247-APV bruts et pré-oxydés, oxydés 10h à 1100°C sous air + x % vol.H<sub>2</sub>O.

Les analyses réalisées en ligne par fluorescence (spectrométrie Raman) confirment la présence exclusive de la phase alpha de l'alumine (fig. 31).

Aucune différence notable de morphologie n'est enregistrée quelles que soient les conditions d'oxydation. Il est bien entendu possible de comparer le comportement de ces systèmes avec celui des aluminures développés sur substrat nickel. Ces derniers développent des couches d'oxyde peu adhérentes, avec de nombreuses cavités à l'interface métal/oxyde. Le superalliage conduit en revanche à la formation de couches d'oxyde stables, présentant peu d'écaillage et une morphologie typique d'une alumine alpha. Les teneurs en aluminium disponible en surface étant très proches pour les deux substrats, les différences observées pourraient être dues aux éléments d'alliage.

Le chrome (2,1 ± 0,8 at.% de chrome détectés en EDS avant oxydation, cf. tableau 2, page 80) est en particulier souvent cité comme « promoteur » de la réaction  $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [37, 53, 72] car l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente la même structure hexagonale que l'alumine alpha et pourrait agir comme site de nucléation préférentielle pour celle-ci. Le hafnium (0,5 at.%) aurait également un effet bénéfique car susceptible de favoriser le développement de la phase stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [41]. Cet élément n'a cependant pas été détecté lors de l'analyse EDS préliminaire (tableau 2, page 80). La taille des grains de l'aluminure initial peut également avoir une influence sur la modification des cinétiques de nucléation et croissance des couches d'oxyde. La présence d'un plus grand nombre de grains, et donc



de joints de grains, dans le cas du superalliage (par rapport au nickel) pourrait expliquer l'accélération de la formation de l'alumine en début d'oxydation (croissance latérale des couches plus rapide), en accord avec les observations de Mrövec et al. [81, 82].

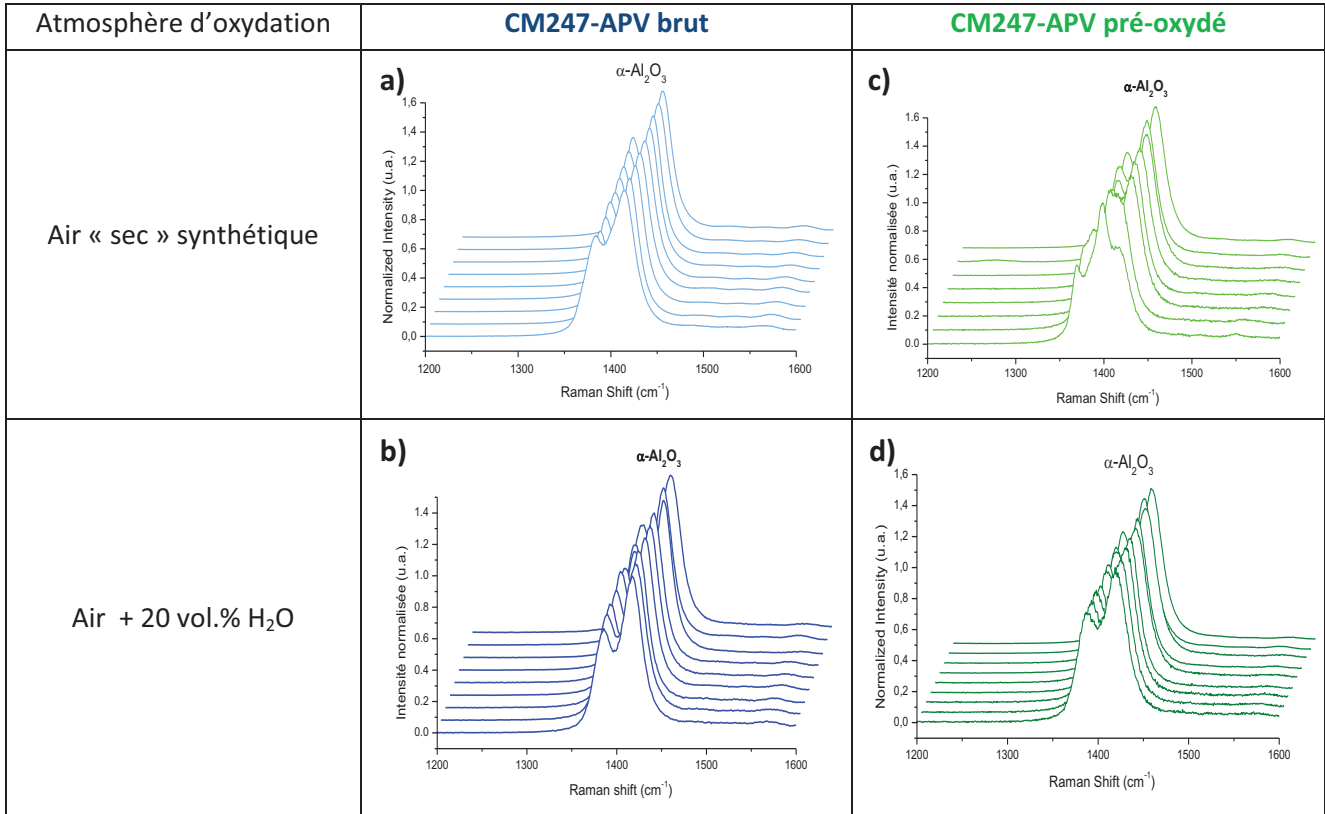


Figure 31 : Spectres de fluorescence (Raman) des revêtements CM247-APV bruts et pré-oxydés, après oxydation de 10h à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .

Si les courbes thermogravimétriques montrent une prise de masse clairement supérieure lors de l'ajout de 20 vol.%  $H_2O$  dans l'air, ainsi qu'un écaillage important des couches d'oxydes, la présence de vapeur d'eau dans l'air ne modifie pas significativement la nature des oxydes développés sur des aluminures de nickel synthétisés sur le superalliage CM247. La réalisation d'une pré-oxydation sous air sec supprime tout effet visible de la vapeur d'eau aussi bien au niveau cinétique que morphologique (écaillage, type d'oxyde formé).

Dans toutes les conditions (avec ou sans vapeur d'eau, avec ou sans pré-oxydation), on observe le développement exclusif d'alumine alpha (signal de fluorescence, morphologie cellulaire), très probablement grâce aux effets combinés des éléments d'alliage (Cr, Hf) et de la réduction de la taille moyenne des grains (augmentation de la proportion de joints de grains).

### D.3 Oxydation de nouveaux systèmes (pré-oxydés) développés au LaSIE

Les nouveaux systèmes protecteurs développés au LaSIE [61, 74] ont été transposés sur le substrat CM247. Les procédures utilisées (cf. section B.1.4, page 83) comportent une étape similaire à la pré-oxydation réalisée sur CM247 aluminisé ou non (conditions : 2h, 1100°C, atmosphère d'argon). L'intérêt est ici d'évaluer l'influence des revêtements de type « overlay » (mousse  $Al_2O_3$ , nano-grains de  $CeO_2$ ) sur le comportement à haute température en oxydation sous air chargé en vapeur d'eau. Une attention particulière sera portée au comportement de la couche d'oxyde TGO formée entre la couche en céramique poreuse et l'aluminure (système TBC barbotine) ou entre la céramique et le substrat (système « overlay »  $CeO_2$ ).

#### D.3.1 Variations de masse

La figure 32 donne les courbes thermogravimétriques pour le substrat CM247 pré-oxydé, ou comportant un overlay ( $CeO_2$  et mousse  $Al_2O_3$ ), dans le cas d'une oxydation sous air sec ou humide.

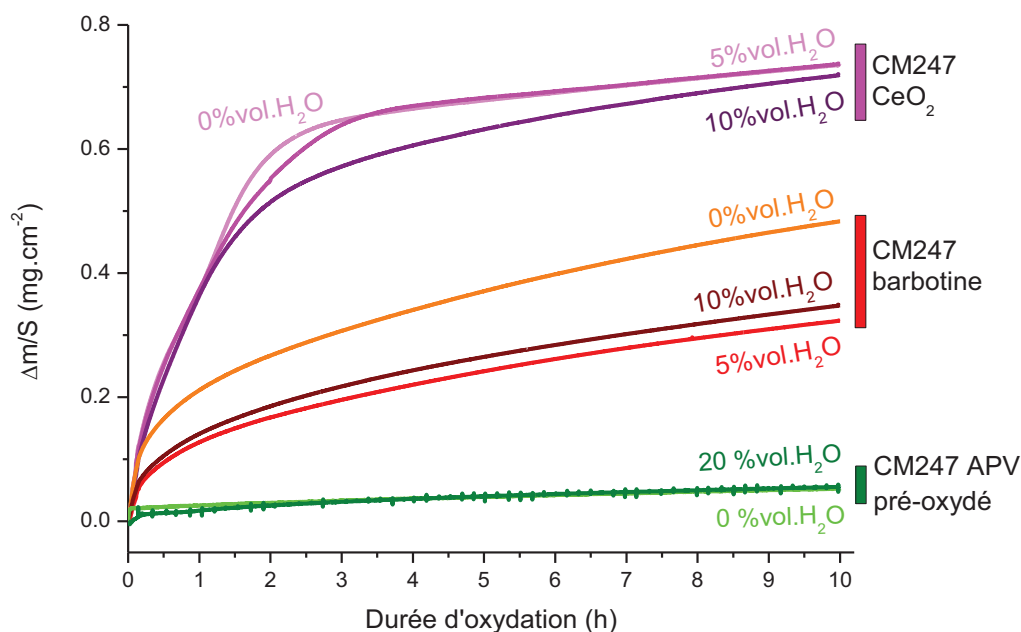


Figure 32 : Variations de masse au cours de l'oxydation à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$  du système barrière thermique complet élaboré par barbotine (en rouge) et du revêtement « overlay » de  $CeO_2$  comparé à un aluminure de nickel pré-oxydé (en vert) dans les mêmes conditions (substrat CM247).

Les échantillons revêtus présentent, quelle que soit l'atmosphère, des prises de masse beaucoup plus importantes que celles observées avec les échantillons pré-oxydés. Cet écart a déjà été observé lors de l'oxydation sous air du système TBC élaboré sur nickel pur à partir de barbotine [88]. Il avait été attribué à la présence, à l'issue du traitement thermique, d'aluminium résiduel dans la mousse d'alumine préalablement réduite en poudre (fig. 33), dont l'oxydation ajoutait à la prise de masse.

La quantité d'aluminium non diffusée dépend de la quantité de dépôt ( $9-11 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) et de l'efficacité du traitement thermique de diffusion. Les différences de prises de masse de ce système TBC en fonction de l'atmosphère sèche ou humide, pourraient donc être masquées par les phénomènes se produisant dans la mousse. La présence de Ni remonté dans la mousse pendant le traitement thermique et oxydé pourrait également expliquer les différences entre barbotine et APV pré-oxydé.

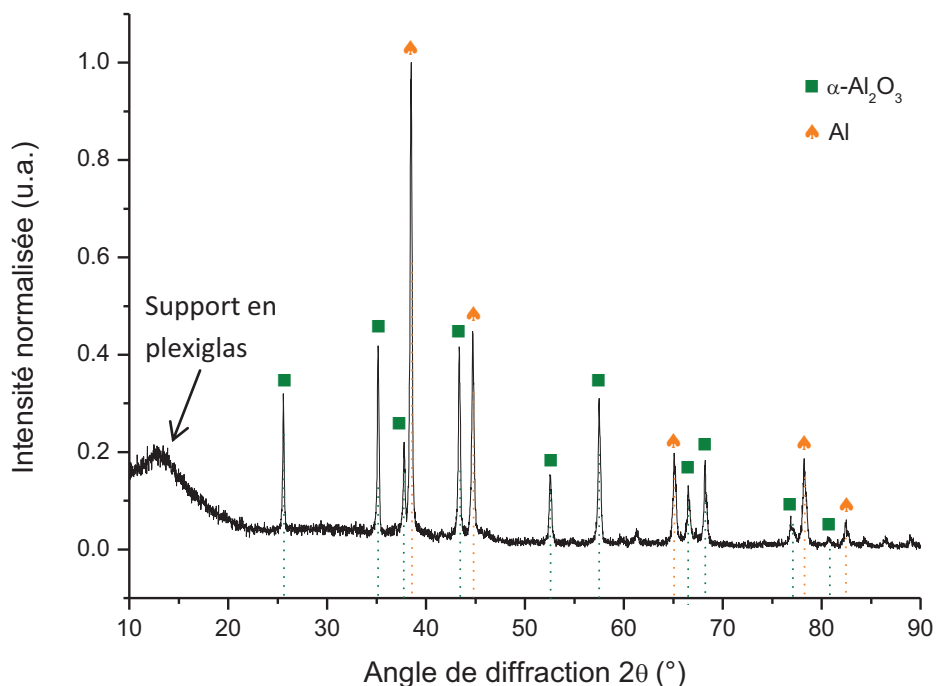


Figure 33: Diffractogramme de la mousse (réduite en poudre) servant de barrière thermique au système TBC complet.

Dans le cas du superalliage CM247 revêtu par  $\text{CeO}_2$ , les prises de masse, particulièrement importantes en début d'oxydation, pourraient être attribuées à la croissance rapide d'oxydes peu protecteurs. Les observations réalisées en coupe transverse après traitement thermique montraient en effet la présence, sous la couche de  $\text{CeO}_2$ , d'un oxyde de type spinelle en plus d'alumine alpha (fig. 10.b, page 83). Des caractérisations microstructurales ont été effectuées par la suite pour tenter d'expliquer ces différences.

### D.3.2 Caractérisations microstructurales

Les figures 34.a, 34.b, 34.c présentent les morphologies (MEB, électrons rétrodiffusés) des surfaces des « overlays » de  $\text{CeO}_2$  après 10h d'oxydation sous (air + x vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ , x = 0, 5 et 10). On observe que la surface multi-fissurée du revêtement d'oxyde de cérium est, dans tous les cas, parsemée de cloques d'un diamètre d'environ  $100 \mu\text{m}$ . Certaines de ces cloques (fig. 34.d, 34.e, 34.f) ont laissé place à des zones écaillées (fig. 34.d), dans lesquelles les analyses EDS donnent les éléments O (51 at.%), Al (20 at.%) et Ni (14 at.%). Les pourcentages de zones écaillées ou cloquées, déterminés par analyse d'images, s'élèvent à 4,5 %, 8,9 % et 4,8 % pour respectivement x = 0 ; 5 et 10 vol.%  $\text{H}_2\text{O}$ . Aucune tendance nette concernant un effet de la teneur en vapeur d'eau ne peut donc être dégagée.

La mise en évidence, sur les coupes transverses effectuées à l'issue du traitement thermique (fig. 10.c), de nodules de 20  $\mu m$  de diamètre pourrait constituer une explication à la formation, au cours de l'oxydation (avec ou sans  $H_2O$ ), des cloques observées. Ces nodules, composés d'oxyde  $(Ni,Cr)Al_2O_4$ , pourraient en effet se développer rapidement au cours de l'oxydation.

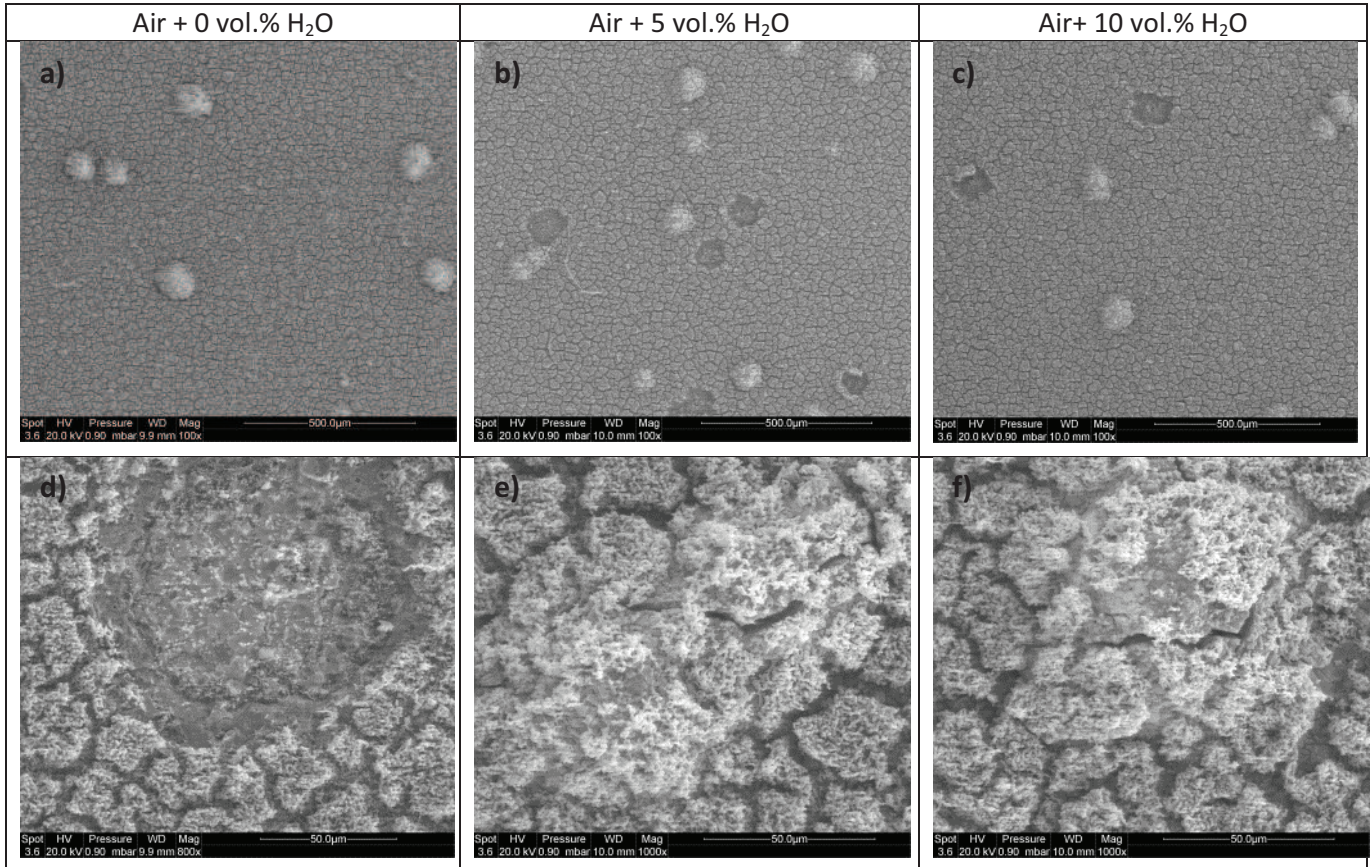


Figure 34 : Images MEB en surface des systèmes CM247 +  $CeO_2$  pré-oxydé 2h à  $1100^\circ C$  sous argon puis oxydé 10h à  $1100^\circ C$  sous air + x vol.%  $H_2O$ .

Des analyses par spectroscopie Raman ont ensuite été réalisées pour définir la composition de l'oxyde thermique sous la couche « overlay » de  $CeO_2$  (fig. 35). Cette analyse est possible en surface car la cérame présente une faible épaisseur (10  $\mu m$ ) et un aspect craquelé, ce qui laisse accès à un signal caractéristique de la TGO (signal de fluorescence lié à l'alumine).

Pour chacune des atmosphères oxydantes, le doublet situé autour de  $1400\text{ cm}^{-1}$  confirme la présence d'alumine alpha (cf. fig. 35.a, 35.b, 35.c). La phase thêta de l'alumine n'est pas détectée après 10h d'oxydation à  $1100^\circ C$  alors qu'elle était caractérisée après le traitement thermique appliqué au revêtement de  $CeO_2$  électrodéposé (fig. 11, page 85). Les deux pics situés vers  $1170\text{ cm}^{-1}$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$ , déjà présents après traitement thermique, n'ont pas pu être identifiés mais ont déjà été observés pour l'alumine alpha lors d'une forte dérive de la ligne de base [76].

Ces résultats montrent que, même dans le cas d'un système partiellement pré-oxydé, donc avec une sub-surface du substrat appauvrie en Al (couche d'alumine alpha discontinue), la présence de vapeur d'eau ne semble pas provoquer de perturbations supplémentaires (cloquage et écaillage) lors de la croissance de la couche d'oxyde, majoritairement composée d'alumine  $\alpha$  et de spinelle  $NiAl_2O_4$ .

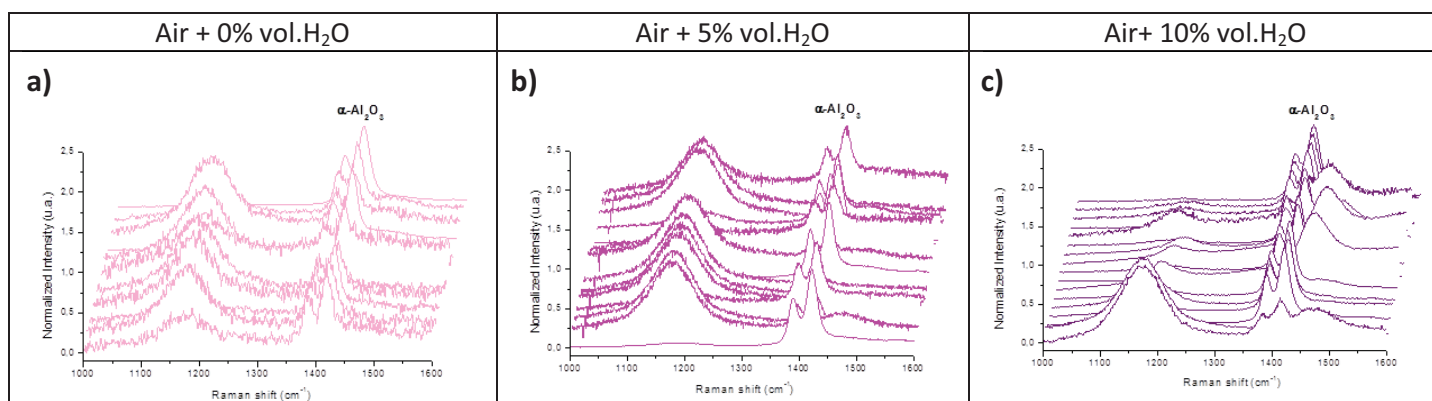


Figure 35 : Spectres de fluorescence (Raman) des revêtements « overlay » de  $CeO_2$  oxydés 10h à 1100°C sous air + x vol.%  $H_2O$ .

A contrario, les analyses par fluorescence de la surface du revêtement TBC complet ne permettent pas de déterminer la composition de la TGO, la partie supérieure du revêtement (sphères creuses) étant en effet trop épaisse (50  $\mu m$ ). Il serait de plus difficile de distinguer l'alumine constituant la mousse de celle du TGO.

Une solution pour les discriminer pourrait être de mesurer le décalage du doublet des alumines obtenu par fluorescence [89]. Les signaux de la mousse d'alumine alpha devraient correspondre à ceux d'une poudre d' $Al_2O_3$  libre de contraintes, tandis que les signaux de la couche d'oxyde en croissance devraient être décalés en raison de la génération de contraintes (de croissance et thermiques). La différence calculée ( $\Delta\sigma \approx -0,3$  GPa) s'est toutefois révélée trop faible pour pouvoir distinguer les deux alumines concernées. Ce faible écart pourrait provenir de la préparation métallographique susceptible de provoquer la décohésion substrat/TGO et donc, la relaxation des contraintes dans le TGO. Des analyses ont par conséquent été réalisées en coupe transverse par fluorescence (Raman), en parcourant, avec un faible pas de mesure (0,2  $\mu m$  pour une zone analysée de diamètre 1,4  $\mu m$ ), les échantillons du substrat vers la mousse d'alumine, via le TGO (fig. 36).

L'analyse des images a par ailleurs permis de déterminer l'épaisseur des oxydes thermiques après traitement thermique et après 10h d'oxydation sous (air + x vol.%  $H_2O$ ).



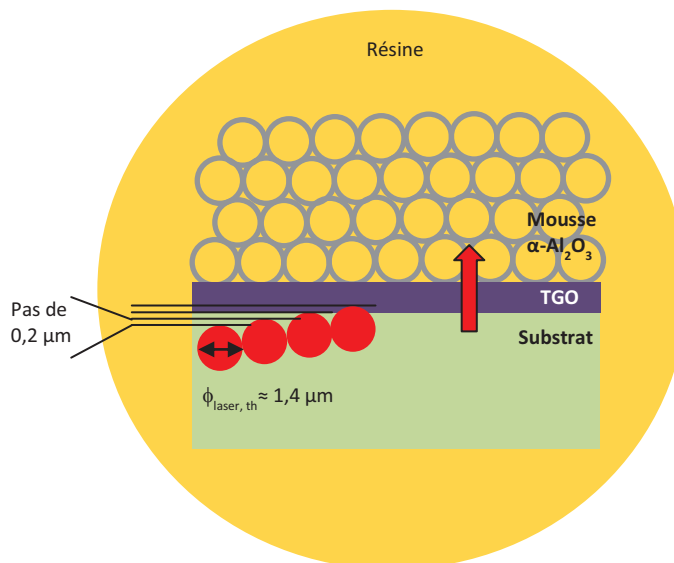


Figure 36 : Méthodologie appliquée pour différencier l'alumine du top-coat de l'alumine de l'oxyde en croissance : fluorescence (Raman) en coupe transversale.

Les résultats obtenus sont similaires pour toutes les atmosphères ( $x = 0, 5$  ou  $10$  vol.% H<sub>2</sub>O) et seuls ceux correspondant au système oxydé sous (air + 5 vol.% H<sub>2</sub>O) sont présentés. Les épaisseurs figurant dans le tableau 4 sont des moyennes sur 10 mesures. Sachant que le pas de la mesure par fluorescence est de  $0,2 \mu\text{m}$ , il est possible d'estimer le nombre de spectres correspondant à la traversée de la TGO. Ainsi, à partir du moment où un signal sera détecté (le substrat métallique n'émet pas de signal de fluorescence), les  $X$  spectres suivants correspondent à l'oxyde thermique, avant d'atteindre la mousse. A cet instant, on enregistre toujours la contribution du laser sur quelques spectres à cause du diamètre du spot laser ( $1,4 \mu\text{m}$ ).

Tableau 4 : Calcul des épaisseurs de TGO et du nombre de spectres théorique de fluorescence incluant la contribution exclusive ou non du TGO.

Système étudié	Épaisseur moyenne TGO	Nombre de spectres TGO
CM247 + système TBC après traitement thermique	$e_{0h} = 2,2 \pm 0,5 \mu\text{m}$	$N_{0h} = 11 \pm 3$
CM247 + système TBC après 10h d'oxydation sous air + 5 vol.%H <sub>2</sub> O	$e_{10h} = 3,6 \pm 0,6 \mu\text{m}$	$N_{10h} = 18 \pm 3$

Les figures 37 et 38 illustrent cette méthodologie, respectivement sur le système TBC complet après traitement thermique et après 10h d'oxydation sous air + 5 vol.% H<sub>2</sub>O. Dans le premier cas, le nombre de spectres correspondant à l'oxyde thermique est de 11 et il augmente logiquement à 18 au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit (croissance du TGO).

Dans chacune des analyses en ligne, aucune différence de composition n'est discernable entre la couche d'oxyde thermique et la mousse en alumine. Ce résultat montre que même sous conditions humides, l'établissement d'une couche d'alumine alpha annihile l'effet de la vapeur d'eau, jusqu'à 10 vol.% H<sub>2</sub>O, et ce même lorsque la vapeur d'eau peut facilement accéder à la TGO via la grande porosité de la mousse céramique. Ceci confirme l'inertie chimique du TGO vis-à-vis de la vapeur



d'eau, une fois une couche exclusivement constituée d'alumine alpha établie, comme dans le cas d'un aluminure pré-oxydé sur superalliage.

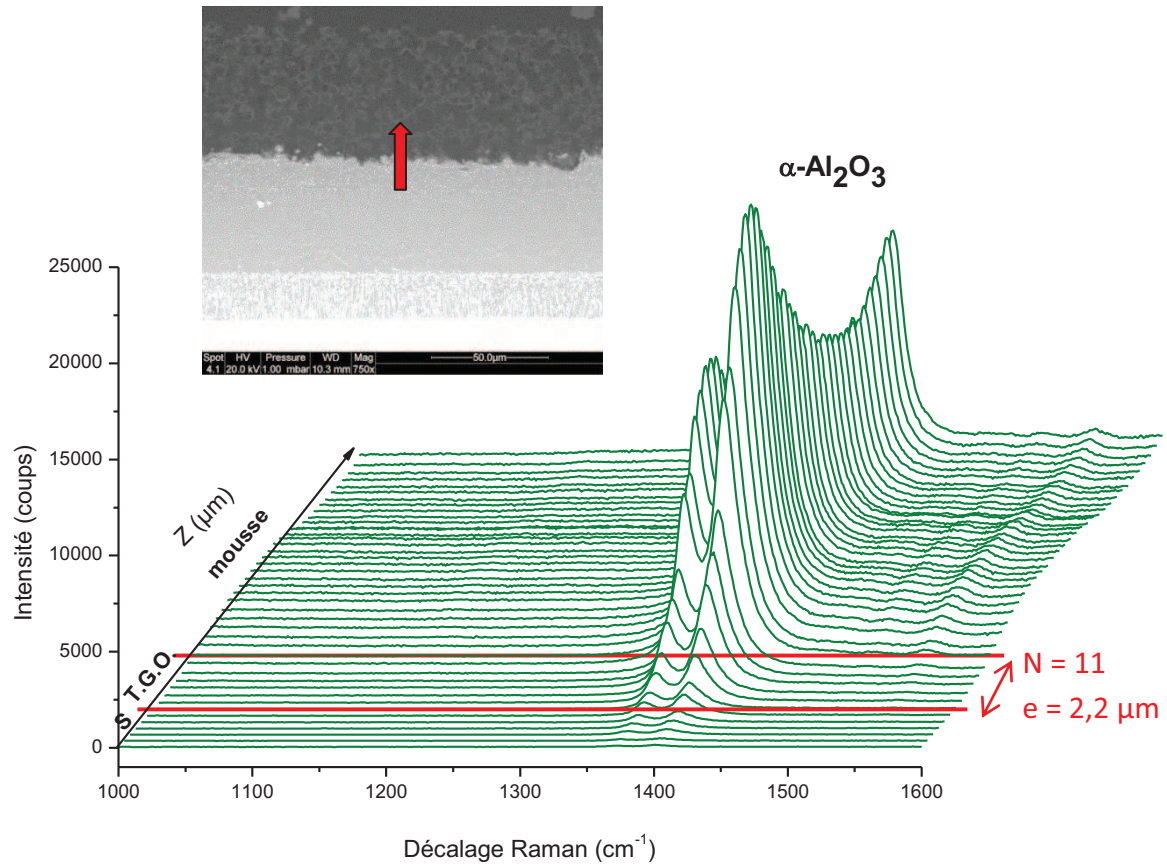


Figure 37 : Analyse en ligne par fluorescence (Raman) en coupe transverse du système TBC complet après traitement thermique.

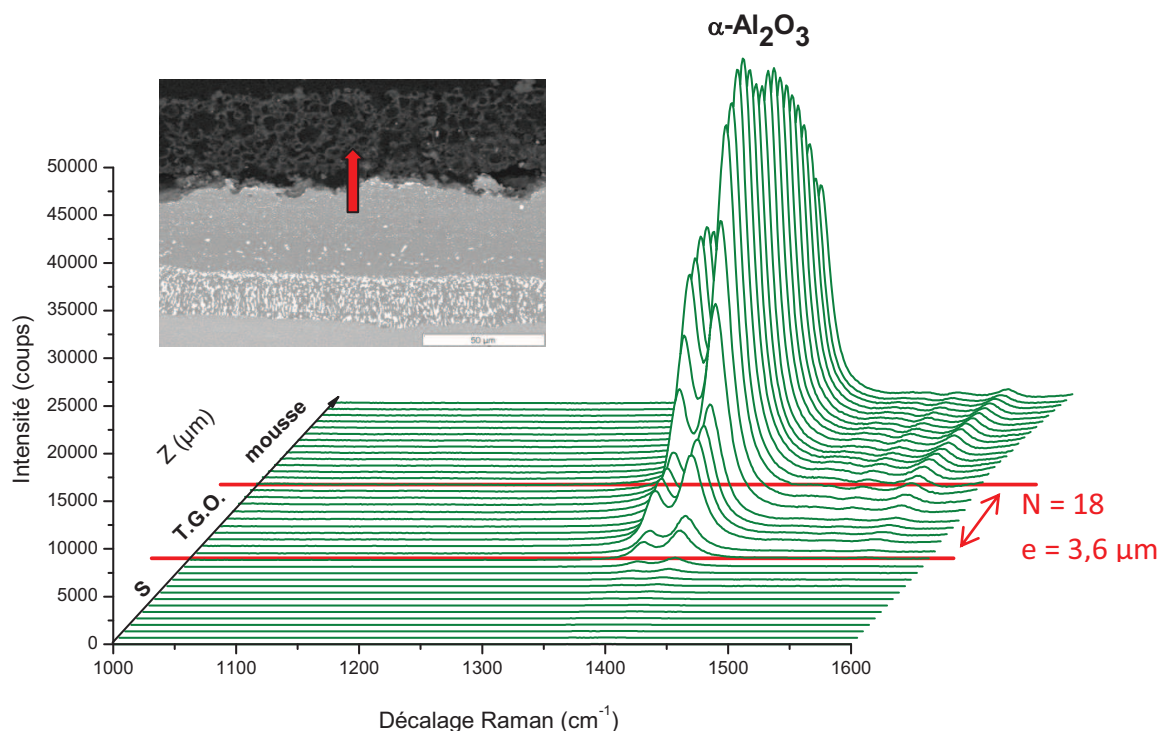


Figure 38 : Analyse en ligne par fluorescence en coupe transverse du système TBC complet après 10h d'oxydation à 1100°C sous air + 5vol.% $H_2O$ .

## E. Résumé et conclusion intermédiaire

L'étude décrite dans ce chapitre portait sur le comportement de revêtements alumino-formeurs lors des premiers instants de l'oxydation sous air chargé en vapeur d'eau (20 vol.%  $H_2O$  maximum). En particulier, des échantillons pré-oxydés sous atmosphère sèche (argon) ont ensuite été oxydés sous air humide afin de vérifier l'hypothèse de Saunders [1] selon laquelle l'établissement d'une couche d'alumine alpha en surface des alliages serait susceptible d'empêcher la vapeur d'eau de provoquer une dégradation de cette couche.

Différents systèmes ont été testés en condition d'oxydation à 1100°C sous atmosphère humide (cf. tableau 5). Des aluminures de nickel ont été élaborés par APV sur les deux substrats Ni et CM247. Ceux-ci ont ensuite été pré-oxydés sous argon et leur comportement en oxydation sous air humide a été comparé à celui de nouveaux systèmes protecteurs préparés au LaSIE suivant des procédures incluant une étape similaire à l'étape de pré-oxydation, i.e. un système barrière thermique complet élaboré à partir d'une barbotine et un revêtement « overlay » de  $CeO_2$ .

Tableau 5 : comparaison des différents systèmes étudiés sous oxydation à 1100°C sous air + x vol.% H<sub>2</sub>O.

Substrat	APVS brut		APVS pré-oxydé		BT barbotine	"Overlay" CeO <sub>2</sub>
	Ni	CM247	Ni	CM247	CM247	CM247
Cinétiques	> si H <sub>2</sub> O (g)	Similaire ∇ H <sub>2</sub> O (g)	Similaire ∇ H <sub>2</sub> O (g)	Similaire ∇ H <sub>2</sub> O (g)	< si H <sub>2</sub> O (g)	Similaire ∇ H <sub>2</sub> O (g)
Phase TGO	$\theta > \alpha \nabla$ H <sub>2</sub> O (g)	$\alpha \nabla$ H <sub>2</sub> O (g)	$\alpha > \theta \nabla$ H <sub>2</sub> O (g)	$\alpha \nabla$ H <sub>2</sub> O (g)	$\alpha \nabla$ H <sub>2</sub> O (g)	$\alpha$ + spinelle ∇ H <sub>2</sub> O (g)
Morphologie de surface	Aciculaire	Cellulaire	Cellulaire + aciculaire	Cellulaire		
Ecaillage	15-25 %	0%	10-15 %	0%	0%	4-9 %

Dans le cas des aluminures bruts, la nature du substrat semble exercer une certaine influence sur la formation au cours de l'oxydation d'une ou de plusieurs phases de l'alumine. Si la vapeur d'eau semble finalement avoir peu d'effet aux teneurs mises en œuvre, les éléments d'alliage (en particulier Cr) et la taille (plus petite) des grains de l'aluminure formé sur le superalliage favorisent la formation de la phase  $\alpha$  de l'alumine par rapport au substrat nickel.

La réalisation d'une pré-oxydation sur le système Ni-NiAl (APV) conduit à une diminution considérable des cinétiques d'oxydation et du phénomène d'écaillage, indépendamment de l'atmosphère utilisée. Ce pré-traitement a, en revanche, peu d'influence sur le comportement du superalliage aluminisé par APV, pour lequel la seule alumine  $\alpha$  est détectée à l'issue du traitement de pré-oxydation sous Ar.

La cinétique d'oxydation du nouveau système barrière thermique élaboré par barbotine s'avère plus lente lorsque l'atmosphère contient de la vapeur d'eau. Ce résultat doit cependant être considéré avec précaution car une quantité non contrôlée d'aluminium métallique reste présente dans la partie supérieure du revêtement (mousse d'alumine alpha), ce qui pourrait être à l'origine des différences de prises de masse.

Une méthode originale (sondage par fluorescence des échantillons en coupe transverse) a été appliquée afin de différencier, le cas échéant, les phases de l'alumine (alpha ou thêta) constituant le TGO et la mousse. La détermination préalable par analyse d'images de l'épaisseur des TGO a permis d'attribuer les spectres à chacune des couches. L'alumine alpha formée lors du traitement thermique de pré-oxydation n'est pas affectée par la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère d'oxydation ultérieure.

Enfin, les analyses effectuées sur le dernier système étudié, revêtement « overlay » de CeO<sub>2</sub> directement électro-déposé sur substrat superalliage puis pré-oxydé, ont montré la présence d'alumine alpha et de spinelle NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, oxyde à croissance plus rapide, jugé responsable d'une partie de l'écaillage/cloquage du top-coat de cérine. Aucune influence particulière de la vapeur d'eau n'a pu être mise en évidence concernant les cinétiques d'oxydation ou la microstructure issue de l'oxydation, du moins pour les faibles teneurs testées ici (5 ou 10 vol.% H<sub>2</sub>O).

Aux teneurs mises en œuvre, et pour une oxydation isotherme de courte durée, l'ajout de vapeur d'eau n'a entraîné que peu d'effets sur les systèmes étudiés. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse que les effets de  $H_2O$  sont limités lors d'une oxydation isotherme à haute température, même pour les teneurs les plus élevées [1].

Le couplage cyclage thermique/vapeur d'eau s'est en revanche révélé plus néfaste sur la durée de vie des systèmes « alumino-formeurs » [10, 22, 24]. En effet, ce régime d'oxydation va, à plus long terme, impliquer une ségrégation progressive du soufre à l'interface métal/oxyde [10, 24], l'épaississement des couches d'oxyde et leur fissuration, puis la formation d'oxydes moins protecteurs, moins stables vis-à-vis de la vapeur d'eau en comparaison de l'alumine alpha [24]. Les études précédentes ont mis en évidence une forte influence de la microstructure et de la composition du revêtement ou du substrat sur le comportement en oxydation sous air chargé en vapeur d'eau, notamment sur des aluminures haute et basse activité [24]. L'affaiblissement de l'interface peut, *in fine*, favoriser la pénétration de l'eau jusqu'à l'interface métal/oxyde et, ainsi, provoquer des dégradations proches de celles résultant d'une corrosion sous contrainte [29, 90].

En conséquence, dans la suite de cette étude, les échantillons seront soumis à différents régimes d'oxydation cyclique de longue durée (1000h), afin d'accroître les contraintes générées dans les couches et leur dégradation.

De nombreuses études de cyclage en présence de vapeur d'eau ayant déjà été effectuées à chaud, le choix a été fait d'une introduction de l'eau au cours de la période de refroidissement des cycles thermiques, ou bien une fois les échantillons refroidis. Cette méthodologie originale est destinée à mieux simuler les phénomènes se produisant lors de l'arrêt des turboréacteurs d'avion, sous atmosphères humides, notamment à température ambiante, comme par exemple le « MIDS » (Moisture Induced Delayed Spallation) [90].

## F. Références

- [1] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 775-837.
- [2] E.J. Opila, D.L. Myers, *Journal of the American Ceramic Society*, 87 (2004) 1701-1705.
- [3] E.J. Opila, N.S. Jacobson, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 31 (2010) 63-79.
- [4] E.J. Opila, N.S. Jacobson, D.L. Myers, E.H. Copland, *JOM*, 58 (2006) 22-28.
- [5] E.J. Opila, D.S. Fox, N.S. Jacobson, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1997) 1009-1012.
- [6] A. Rahmel, J. Tobolski, *Corrosion Science*, 5 (1965) 333-340, IN331-IN334, 341-346.
- [7] S.M. Wiederhorn, *International Journal of Fracture Mechanics*, 4 (1968) 171-177.
- [8] I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, *Corrosion Science*, 17 (1977) 237-252.
- [9] P. Kofstad, *Microscopy of oxidation*, The Institute of Metals, 1991.
- [10] M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 2609-2619.
- [11] C. Leyens, K. Fritscher, R. Gehrling, M. Peters, W.A. Kaysser, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1996) 133-144.
- [12] Z. Zhou, H. Guo, M. Abbas, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2943-2947.
- [13] K. Yan, H. Guo, S. Gong, *Corrosion Science*, 75 (2013) 337-344.
- [14] H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour, J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, 47 (1997) 445-464.
- [15] J.R. Regina, J.N. DuPont, A.R. Marder, *Oxidation of Metals*, 61 (2004) 69-90.
- [16] A. Zeller, F. Dettenwanger, M. Schütze, *Intermetallics*, 10 (2002) 33-57.
- [17] R. Kremer, W. Auer, *Materials and Corrosion*, 48 (1997) 35-39.
- [18] S. Chevalier, P. Juzon, K. Przybylski, J.P. Larpin, *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (2009).
- [19] H. Götlind, F. Liu, J.E. Svensson, M. Halvarsson, L.G. Johansson, *Oxidation of Metals*, 67 (2007) 251-266.
- [20] S. Canovic, J. Engkvist, F. Liu, H. Lai, H. Götlind, K. Hellström, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Olsson, M. Halvarsson, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010) C223-C230.
- [21] F. Liu, H. Götlind, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Halvarsson, *Oxidation of Metals*, 74 (2010) 11-32.
- [22] K. Onal, M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Materials at High Temperatures*, 20 (2003) 327-337.
- [23] D. Oquab, M.C. Lafont, B. Viguier, D. Poquillon, D. Monceau, *Materials Science Forum*, 461-464 (2004) 289-296.
- [24] R. Janakiraman, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 2905-2913.
- [25] R. Kartono, D.J. Young, *Materials and Corrosion*, 59 (2008) 455-462.
- [26] B.A. Pint, J.A. Haynes, Y. Zhang, K.L. More, I.G. Wright, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3852-3856.
- [27] B.A. Pint, J.A. Haynes, B.L. Armstrong, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 90-95.
- [28] J.L. Smialek, *NASA/TM—2010-216260*, 2010.
- [29] I.E. Reimanis, B.J. Dalglish, M. Brahy, M. Rühle, A.G. Evans, *Acta Metallurgica Et Materialia*, 38 (1990) 2645-2652.
- [30] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, H. Xu, *Surface and Coatings Technology*, 161 (2002) 86-91.
- [31] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, H. Xu, *Journal of Materials Science and Technology*, 20 (2004) 38-40.
- [32] Z. Zhou, H. Guo, J. Wang, M. Abbas, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2630-2635.
- [33] B.A. Pint, G.W. Garner, T.M. Lowe, J.A. Haynes, Y. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1566-1570.
- [34] J.A. Haynes, K.A. Unocic, B.A. Pint, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 39-45.
- [35] K.A. Unocic, B.A. Pint, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 30-38.

- [36] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 325-336.
- [37] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 33 (1992) 1677-1690.
- [38] M.W. Brumm, H.J. Grabke, *Corrosion Science*, 34 (1993) 547-553.
- [39] D.M. Lipkin, D.R. Clarke, M. Hollatz, M. Bobeth, W. Pompe, *Corrosion Science*, 39 (1997) 231-242.
- [40] M.A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, E.L. Dreizin, *Combustion and Flame*, 140 (2005) 310-318.
- [41] B.A. Pint, A. Jain, L.W. Hobbs, *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 288 (1993) 1013-1018.
- [42] J. Stringer, *Materials Science and Engineering A*, 120-121 (1989) 129-137.
- [43] B.A. Pint, J.R. Martin, L.W. Hobbs, *Solid State Ionics*, 78 (1995) 99-107.
- [44] J.L. González-Carrasco, P. Pérez, P. Adeva, J. Chao, *Intermetallics*, 7 (1999) 69-78.
- [45] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 311-318.
- [46] S. Braun, L.G. Appel, L.B. Zinner, M. Schmal, *British Ceramic Transactions*, 98 (1999) 77-80.
- [47] K.M.N. Prasanna, *Oxidation of Metals*, 46 (1996) 465-480.
- [48] I. Rommerskirchen, V. Kolarik, *Materials and Corrosion*, 47 (1996) 625-630.
- [49] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Oxidation of Metals*, 58 (2002) 439-455.
- [50] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1815-1831.
- [51] C.D.N. Chan, C. Huvier, J.F. Dinhut, *Intermetallics*, 9 (2001) 817-826.
- [52] S. Hayashi, T. Narita, *Oxidation of Metals*, 56 (2001) 251-270.
- [53] J. Doychak, J.L. Smialek, T.E. Mitchell, *Metallurgical Transactions A*, 20 (1989) 499-518.
- [54] J.C. Yang, E. Schumann, I. Levin, M. Rühle, *Acta Materialia*, 46 (1998) 2195-2201.
- [55] M.N. Task, B. Gleeson, F.S. Pettit, G.H. Meier, *Oxidation of Metals*, 80 (2013) 125-146.
- [56] J. Yan, Y. Gao, F. Yang, Y. Bai, Y. Liu, C. Yao, S. Hou, G. Liu, *Corrosion Science*, 67 (2013) 161-168.
- [57] P. Speck, D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 76 (2011) 287-305.
- [58] M.M. Stack, F.H. Stott, G.C. Wood, *Corrosion Science*, 33 (1992) 965-983.
- [59] T.J. Nijdam, W.G. Sloof, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3894-3900.
- [60] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 1276-1281.
- [61] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 700-705.
- [62] B. Bouchaud, *Electrosynthèse de nouveaux revêtements à base d'éléments de terres rares destinés à accroître la durabilité à haute température des matériaux des turbines*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2009).
- [63] F.H. Stott, *Materials Science Forum*, 251-254 (1997) 19-32.
- [64] H.J. Grabke, M. Brumm, M. Steinhorst, *Materials Science and Technology*, 8 (1992) 339-366.
- [65] J. Angenete, K. Stiller, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 107-118.
- [66] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Oxidation of Metals*, 69 (2008) 193-210.
- [67] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperatures*, 17 (2000) 59-70.
- [68] [www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-analysis-spot-or-laser-spot-size-is-used-for-a-raman-microscope/](http://www.horiba.com/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-analysis-spot-or-laser-spot-size-is-used-for-a-raman-microscope/)
- [69] T.F. An, H.R. Guan, X.F. Sun, Z.Q. Hu, *Oxidation of Metals*, 54 (2000) 301-316.
- [70] F.J. Pérez, F. Pedraza, M.P. Hierro, J. Balmain, G. Bonnet, *Oxidation of Metals*, 58 (2002) 563-588.
- [71] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1979.
- [72] R. Klumpes, C.H.M. Marée, E. Schramm, J.H.W. De Wit, *Materials and Corrosion*, 47 (1996) 619-624.
- [73] Z. Liu, W. Gao, *Oxidation of Metals*, 54 (2000) 189-209.
- [74] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, *Applied Surface Science*, 268 (2013) 218-224.
- [75] M. Brossard, B. Bouchaud, G. Bonnet, B. Rannou, F. Pedraza, *Oxidation of Metals*, 81 (2014) 95-104.



- [76] E. Alija Martinez, Analisis de las capas de alumina formadas a elevada temperatura sobre aleaciones MCrAlY y barreras térmicas (TBC), thèse de doctorat, Université Complutense de Madrid (2010).
- [77] D. Monceau, B. Pieraggi, Oxidation of Metals, 50 (1998) 477-493.
- [78] D. Caplan, M.J. Graham, M. Cohen, Journal of Electrochemical Society 119 (1972) 1205.
- [79] N. Vialas, Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtement/superalliage à base de nickel. Prévisions de durée de vie, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2004).
- [80] B.A. Pint, J. Leibowitz, J.H. DeVan, Oxidation of Metals, 51 (1999) 181-197.
- [81] J. Jedliński, S. Mrowec, Materials Science and Engineering, 87 (1987) 281-287.
- [82] S. Mrowec, A. Gil, A. Jedlinski, Werkstoffe und Korrosion, 38 (1987) 563-574.
- [83] H. El Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, M.F. Horstemeyer, Oxidation of Metals, 64 (2005) 63-97.
- [84] L. Xing, Y. Zheng, L. Cui, M. Sun, M. Shao, G. Lu, Corrosion Science, 53 (2011) 3978-3982.
- [85] S. Chevalier, Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température, Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [86] P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy, G. Tappin, Corrosion Science, 24 (1984) 547-565.
- [87] F.S. Pettit, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239 (1967) 1293-1305.
- [88] M. Mollard, B. Rannou, B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, Corrosion Science, 66 (2013) 118-124.
- [89] V.K. Tolpygo, J.R. Dryden, D.R. Clarke, Acta Materialia, 46 (1998) 927-937.
- [90] J.L. Smialek, JOM, 58 (2006) 29-35.

# Chapitre IV - Corrosion atmosphérique de revêtements aluminiformes oxydés à haute température

Assez peu d'auteurs se sont intéressés aux phénomènes de dégradation des couches protectrices provoqués par l'eau à l'état liquide ou vapeur (humidité relative), après oxydation à haute température puis refroidissement jusqu'à température ambiante de systèmes aluminiformes. Quelques résultats intéressants ont cependant été publiés ces dernières années, mettant en évidence le rôle de l'eau sur la durée de vie des systèmes étudiés. L'objectif du présent chapitre sera donc de préciser le mode d'action de l'eau sous ses formes liquide et vapeur. Ces différents états sont en effet susceptibles d'intervenir lors de l'utilisation des turbines aéronautiques dans des conditions réelles, les moteurs connaissant successivement des phases de fonctionnement et d'arrêt. Dans le dernier cas, on peut effectivement observer la présence d'eau liquide, résultant de la liquéfaction de la vapeur d'eau présente dans la chambre de combustion (produite par la réaction oxygène-kérosène), ou provenant de l'environnement : pluies, éclaboussures en mode aérofrein ...

## Table des matières

<b>A.</b>	<b>ETAT DE L'ART</b> .....	<b>123</b>
A.1	EFFET DE L'EAU SUR LES SUPERALLIAGES ET COUCHES DE LIAISON .....	123
A.1.1	<i>Mise en évidence du phénomène</i> .....	123
A.1.2	<i>Importance du taux de soufre initial</i> .....	124
A.1.3	<i>Quantification de l'écaillage retardé (ou « delayed spallation »)</i> .....	125
A.2	INFLUENCE DE L'EAU SUR LES SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE COMPLETS A TEMPERATURE AMBIANTE .....	126
A.2.1	<i>Observation du phénomène</i> .....	127
A.2.2	<i>Seuil critique d'observation de l'écaillage retardé</i> .....	129
A.3	INFLUENCE DU TEMPS D'EXPOSITION ET DU TAUX D'HUMIDITE .....	130
A.4	MOTIVATIONS DE L'ETUDE .....	132
<b>B.</b>	<b>OXYDATION DE SYSTEMES ALUMINO-FORMEURS SOUS ATMOSPHERE SECHE</b> .....	<b>133</b>
B.1	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	133
B.1.1	<i>Oxydation à 1100°C pour différentes fréquences de cyclage thermique</i> .....	133
B.1.2	<i>Détermination des épaisseurs des couches d'oxydes</i> .....	135
B.1.3	<i>Viellissement des systèmes à température ambiante</i> .....	136
B.2	OXYDATION CYCLIQUE SOUS AIR LABORATOIRE .....	138
B.2.1	<i>Aluminures de nickel</i> .....	138
B.2.2	<i>Système barrière thermique élaboré à partir de microparticules d'Al</i> .....	140
<b>C.</b>	<b>CORROSION ATMOSPHERIQUE HUMIDE</b> .....	<b>141</b>
C.1	INFLUENCE D'UNE GOUTTE D'EAU (ANGLE DE CONTACT) .....	141
C.2	CINETIQUE D'ECAILLAGE .....	144
C.2.1	<i>Influence de l'atmosphère de vieillissement</i> .....	145
C.2.2	<i>Influence de la durée d'oxydation</i> .....	146
C.3	CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE .....	150
C.3.1	<i>500h d'oxydation</i> .....	150
C.3.2	<i>1000h d'oxydation</i> .....	155
<b>D.</b>	<b>RESUME ET CONCLUSION INTERMEDIAIRE</b> .....	<b>162</b>
<b>E.</b>	<b>REFERENCES</b> .....	<b>165</b>

## A. Etat de l'art

### A.1 Effet de l'eau sur les superalliages et couches de liaison

#### A.1.1 Mise en évidence du phénomène

Lors d'un cyclage thermique, les systèmes comportant un revêtement aluminiforme et une barrière thermique sont, d'une part, le siège de contraintes liées à la croissance des oxydes (palier isotherme) et, d'autre part, de contraintes thermiques (montées et descentes en température) dues à la différence des coefficients d'expansion thermique des différents éléments constitutifs (superalliage, revêtement de diffusion, couche d'oxyde de liaison, barrière thermique) [1]. Lors du refroidissement brutal des échantillons, le revêtement de diffusion et le superalliage se contractent plus que l'oxyde formé en surface, qui se retrouve alors en compression [1, 2].

A partir d'une durée critique d'oxydation, ces effets thermomécaniques peuvent provoquer la mise à nu de la couche de diffusion par un écaillage plus ou moins important de la couche d'oxyde, avec pour corollaire un endommagement de la barrière thermique [3]. Si on considère, par exemple, le cas d'une couche d'alumine en croissance à 1100°C sur un revêtement d'aluminure de nickel conventionnel, la contrainte thermique dans l'oxyde est maximale ( $\sigma_{th} = -1,8$  GPa) lorsque la température est revenue à l'ambiante (équation <4.1>) :

$$\sigma_{th} = \frac{\alpha_{Al_2O_3} - \alpha_{NiAl}}{1 - \nu_{Al_2O_3}} \cdot \Delta T \cdot E_{Al_2O_3} \quad <4.1>$$

Avec :

$\alpha_{Al_2O_3} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  : coefficient d'expansion thermique de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 1100°C

$\alpha_{NiAl} = 13,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  : coefficient d'expansion thermique de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 1100°C

$E_{Al_2O_3} \approx 390$  GPa : module d'Young de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\nu_{Al_2O_3} = 0,24$  : coefficient de Poisson de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\Delta T = T - T_{amb} = 1100 - 20^\circ\text{C} = 1080^\circ\text{C}$  : amplitude thermique subie pendant le refroidissement à l'air

Cependant, il a souvent été observé que la « ruine » des systèmes aluminiformes n'intervenait pas directement après le cyclage thermique, une fois les échantillons revenus à température ambiante ( $\Delta\text{CTE}$  maximale), mais se produisait après une période « d'incubation » de durée variable (minutes, heures, jours). Ainsi, Sigler a reporté, pour la première fois, l'influence de l'humidité de l'air ambiant sur l'augmentation de l'écaillage de couches d'alumine formées à haute température sur des alliages FeCrAl, après 24h sous atmosphère  $\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  [4]. Une autre étude a montré que l'humidité exerçait une influence sur le taux d'écaillage des couches d'oxydes après tests de pliage, dans le cas de superalliages à base nickel à forte teneur en soufre [5]. Par ailleurs, il a été observé que le dépôt, après oxydation, d'une goutte d'eau à la surface de systèmes aluminiformes pouvait provoquer un écaillage massif des couches d'alumine [6].

Enfin, Tolpygo et Clarke ont relevé que la relaxation des contraintes dans les couches d'oxydes s'étendait sur plusieurs jours et ont relié ce phénomène à l'humidité ambiante [7, 8]. Ces études semblent donc montrer que la présence d'eau (état liquide, humidité relative) comme les conditions physico-chimiques à l'interface oxyde-métal, en particulier la ségrégation de soufre, jouent un rôle essentiel sur la tenue mécanique des couches d'oxyde thermique développées sur les substrats métalliques (revêtement ou superalliage).

### A.1.2 Importance du taux de soufre initial

Smialek et Morscher sont les premiers à avoir étudié, dans le cas du superalliage René N5 dopé à l'yttrium et recuits sous H<sub>2</sub>, l'influence du taux de soufre, en réalisant des oxydations de différentes durées puis en immergeant les échantillons oxydés dans l'eau [9]. Comme dans le cas de l'oxydation à haute température sous vapeur d'eau [10], la résistance des couches à l'écaillage en présence d'eau et à température ambiante semble dépendre de la cohésion de l'interface métal/oxyde. En effet, l'humidité n'aurait que très peu d'effet sur le comportement des couches formées sur des superalliages désulfurés et dopés à l'yttrium, contrairement aux systèmes présentant une plus forte concentration de soufre à l'interface. Cet élément est supposé provoquer l'allongement et l'affaiblissement des liaisons Al-O [11], ce qui faciliterait la pénétration des molécules d'eau dans les régions contaminées par le soufre, entraînant la formation de liaisons faibles Al-OH, réduisant la cohésion et favorisant ainsi l'écaillage des couches d'oxydes [9].

L'effet du soufre a été étudié en détail sur un superalliage PWA 1480 soumis à une oxydation cyclique à 1100°C pendant différents temps (fig. 1) [12]. Différents traitements thermiques de recuit sous hydrogène avaient permis de désulfurer à des degrés divers le matériau (la désulfuration est caractérisée par le rapport  $\frac{4D_{S,t}}{x^2}$ , avec  $D_S$  le coefficient de diffusion du soufre à une température donnée,  $t$  le temps et  $x$  l'épaisseur de l'échantillon).

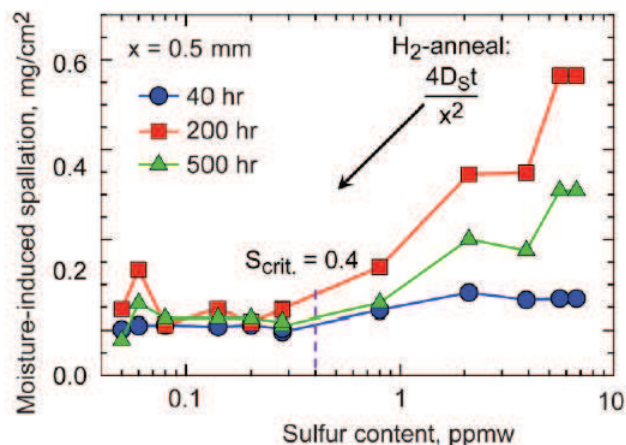


Figure 1 : Effet du taux de soufre sur l'écaillage des couches d'oxydes en relation avec l'humidité ambiante, après oxydation cyclique à 1100°C d'un alliage PWA 1480 pour différents temps d'oxydation [12].

En dessous d'un seuil critique évalué à 0,4 ppm (correspondant à une monocouche de soufre ségrégué), aucun écaillage retardé (« delayed spallation ») n'a pu être observé, quel que soit le temps d'oxydation. En revanche, lorsque le taux de soufre augmente et que les couches d'oxydes atteignent de plus grandes épaisseurs, des écaillages importants se produisent [12].

Les observations micrographiques réalisées confirment l'effet de l'immersion dans l'eau sur le comportement des couches d'oxyde formées sur le superalliage, en relation avec la teneur en soufre (fig. 2). Une grande partie de la couche d'oxyde est en effet écaillée pour le superalliage contenant 1,2 ppm de soufre alors qu'aucun écaillage ne se produit si  $[S] \leq 0,01$  ppm.

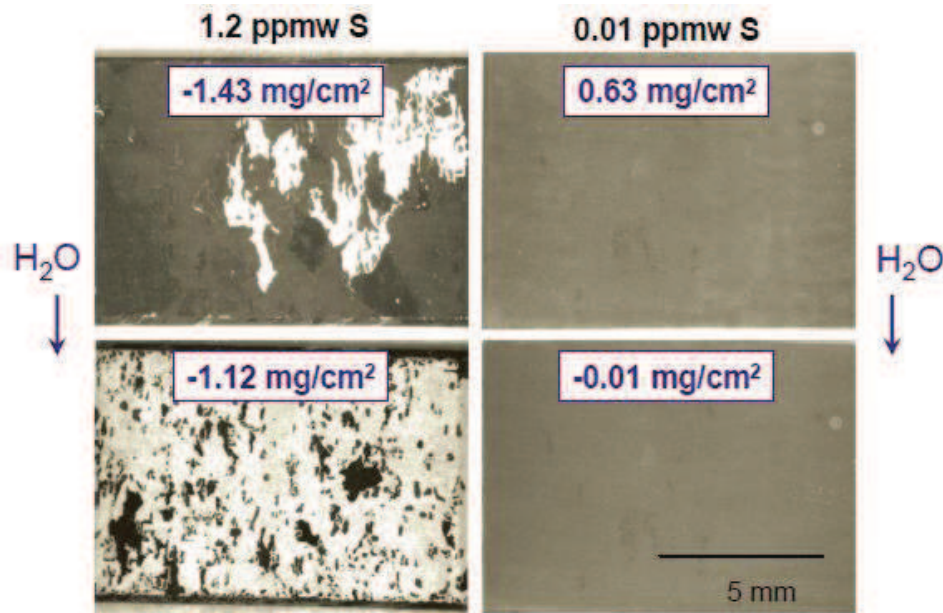


Figure 2 : Macrographie avant (en haut) et après (en bas) immersion dans de l'eau liquide, montrant l'augmentation de l'écaillage des couches d'oxyde formées sur un superalliage PWA 1484 brut (à gauche) et désulfuré (à droite), après 800 cycles à 1100°C sous air sec [12].

### A.1.3 Quantification de l'écaillage retardé (ou « delayed spallation »)

Comme on l'a vu précédemment, laisser un matériau oxydé au contact de l'humidité ambiante ou dans l'eau peut provoquer la délamination progressive de la couche d'alumine formée [9, 11]. Smialek [13] a alors proposé une méthode originale destinée à quantifier l'influence de l'humidité ambiante sur l'écaillage des couches d'alumine développées sur un revêtement Ni(Pt)Al. Il a comparé les résultats obtenus pour une oxydation cyclique classique (1h à 1150°C, 20 min à température ambiante) à ceux d'une oxydation incluant, après le palier haute température de chacun des cycles, un maintien de 24h à l'air ambiant du laboratoire. Les courbes données (fig. 3) démarrent à 750 cycles, moment à partir duquel les couches s'écaillent spontanément. Dans le cas du cyclage « classique » (fig. 3.a), l'écaillage des couches reste négligeable.



En revanche, lorsque les échantillons sont laissés 24h à l'air ambiant après chaque période à chaud (fig. 3.b), on observe un taux d'écaillage constant pour l'échantillon non désulfuré (1150-2), phénomène non observé sur l'échantillon désulfuré (1150-4). Après 2000 cycles, une immersion dans l'eau liquide provoque pour les deux types de cyclage un écaillage supplémentaire.

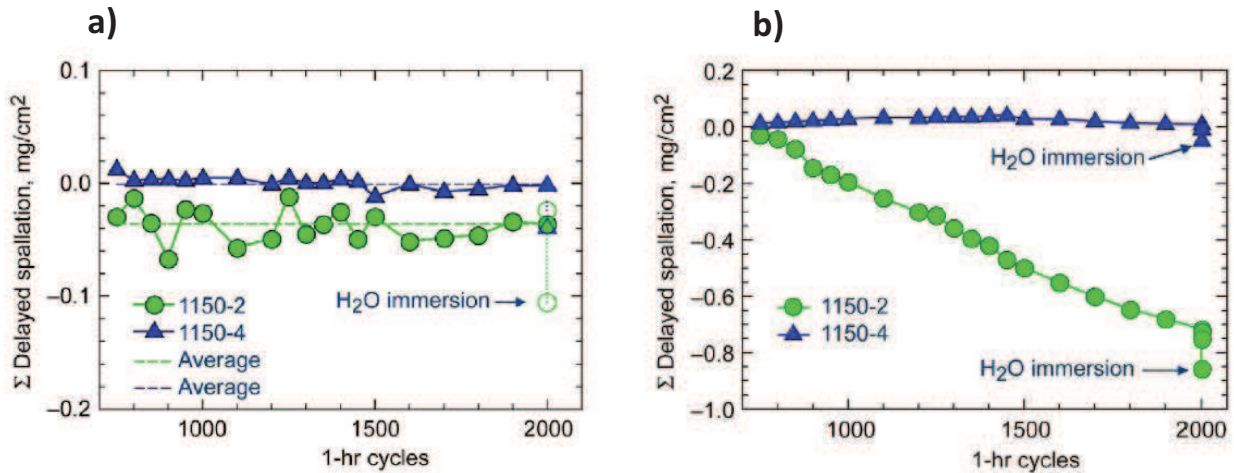


Figure 3 : Écaillage retardé cumulé lors de l'oxydation cyclique (1h/1150°C et 20min/ $T_{amb}$ ) d'un revêtement Ni(Pt)Al brut (1150-2) et désulfuré (1150-4) : a) Sans période de vieillissement ; b) Après un vieillissement de 24h à l'air humide du laboratoire [13].

Cette expérience a permis de montrer que les résultats d'un cyclage thermique peuvent varier selon le protocole expérimental mis en œuvre : **la température atteinte pour chaque période « froide » d'un cycle conditionne en effet le taux d'humidité « vu » par les échantillons, la durée de cette période où les échantillons sont dans les conditions ambiantes peut conduire à une augmentation du taux d'écaillage des couches et donc à des pertes de masse plus importantes.** Une attention particulière sera donc portée à cette problématique dans le paragraphe A.3 (« influence du temps d'exposition et du taux d'humidité »).

## A.2 Influence de l'eau sur les systèmes barrière thermique complets à température ambiante

Après avoir considéré les superalliages bruts et aluminisés, notre intérêt s'est porté sur l'effet chimique potentiel de H<sub>2</sub>O sur la durée de vie des systèmes barrière thermique complets. Ces revêtements, présents dans les parties les plus chaudes des turbines aéronautiques, sont en effet confrontés à la présence d'eau, sous formes vapeur (humidité de l'atmosphère environnante) ou liquide (liquéfaction) après retour des moteurs à température ambiante.

### A.2.1 Observation du phénomène

Le phénomène d'écaillage des couches d'alumine influe directement sur la durée de vie des systèmes barrière thermique. De nombreux facteurs peuvent en effet conduire à la dégradation de tels systèmes : contraintes générées par les différences des coefficients d'expansion thermiques [1], ou par la croissance des couches d'oxyde elles-mêmes [14], ou encore présence d'une impureté comme le soufre, ségrégant à l'interface métal/oxyde [5, 15]. Ces facteurs favorisent l'écaillage des couches d'oxyde formées sur la couche de diffusion, conduisant du même coup à la perte de la barrière thermique [16].

Comme exposé précédemment (§ A.1.1), la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant est susceptible d'intervenir sur le vieillissement d'un système barrière thermique ayant été soumis à une oxydation puis laissé à l'air libre sur un « coin de bureau » [17]. L'origine de ce phénomène, nommé « Desk Top Spallation » (DTS), semble la même que celle du phénomène d'écaillage retardé des couches d'alumine relaté dans le paragraphe précédent (A.1.3), appelé « Moisture Induced Delayed Spallation » (MIDS) d'après Smialek [17].

La ruine totale d'un système barrière thermique oxydé a récemment été déclenchée à température ambiante par dépôt d'une goutte d'eau. La propagation de la zone écaillée a d'ailleurs pu être enregistrée par vidéo [18-20]. La figure 4 montre un exemple de ce type d'écaillage catastrophique pour un revêtement YSZ élaboré par EB-PVD, intervenant en l'espace de 1s à la suite d'un temps d'incubation de 21,5 s (21,2+0,3 s), après dépôt d'une goutte d'eau sur la surface de l'échantillon.

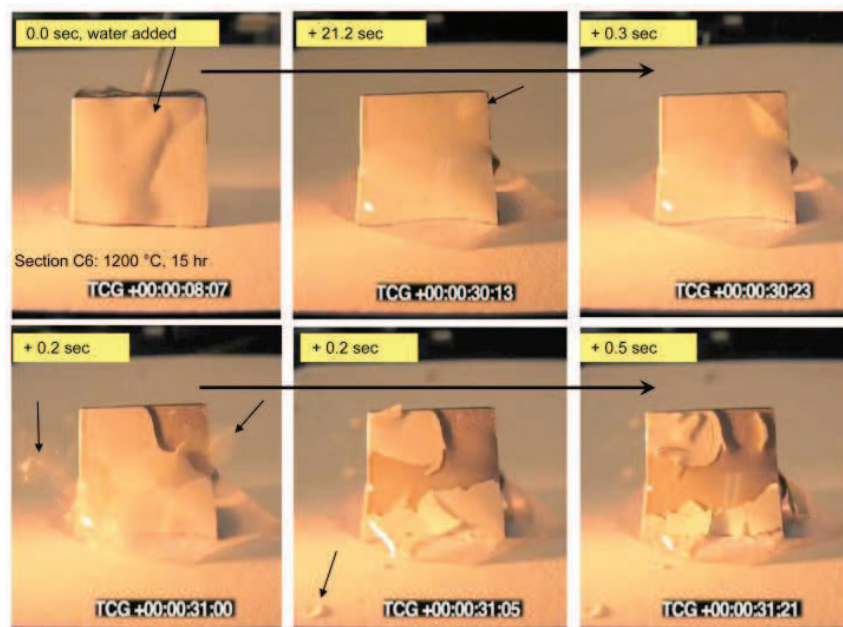


Figure 4 : Ecaillage d'un système barrière thermique YSZ élaboré par EB-PVD sur un superalliage DS revêtu Ni(Pt)Al, retiré du service, oxydé à 1200°C pendant 15h , puis placé sur un bureau à l'air ambiant après application d'eau [19].

Une autre étude a permis de coupler ce type d'enregistrements vidéo avec une analyse des émissions acoustiques (AE), qui correspondent aux énergies libérées par la fissuration et l'écaillage des couches d'oxyde (TGO et/ou BT) [20], pour un système barrière thermique élaboré par projection plasma atmosphérique (fig. 5). Après 310h de pré-oxydation à 1050°C, l'échantillon a été laissé une demi-heure à l'air ambiant. Des événements acoustiques ont été enregistrés mais aucune délamination n'a pu être observée. Il y a effectivement initiation et croissance de microfissures dans la couche d'oxyde et/ou dans le top-coat mais ces événements ne suffisent pas à provoquer l'écaillage du système. L'intensité des signaux recueillis augmente suite au dépôt d'une goutte d'eau et la délamination des couches d'oxyde intervient alors 15 minutes plus tard.

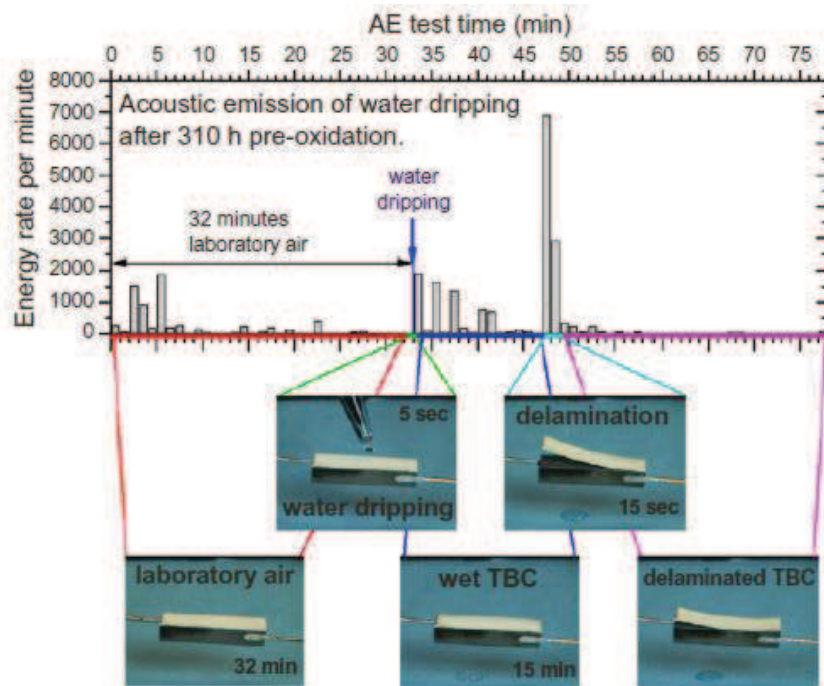


Figure 5 : Suivi par Emission Acoustique (AE) de l'évolution d'un système barrière thermique (substrat Haynes 214 avec sous-couche NiCoCrAlY élaborée par projection plasma atmosphérique) pré-oxydé 310h à 1050°C puis vieilli 32 minutes sous air ambiant avant addition d'une goutte d'eau [20].

Une étude similaire, réalisée sur des revêtements YSZ sur NiPtAl ayant subi un cyclage thermique à 1150°C [21], a permis d'identifier clairement l'origine de la ruine du système, due à la propagation de fissures à l'interface TGO/couche de diffusion après exposition à l'air du laboratoire (fig. 6).

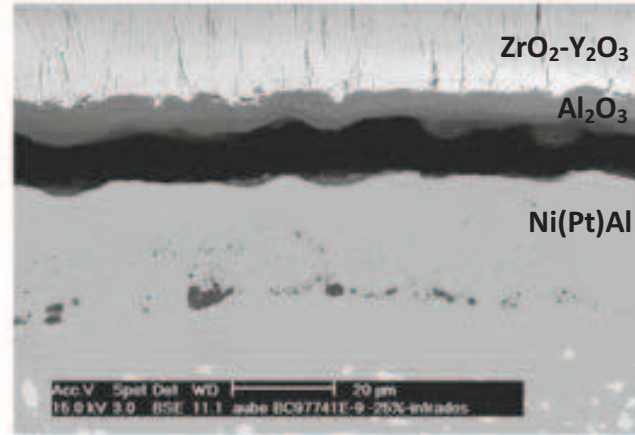
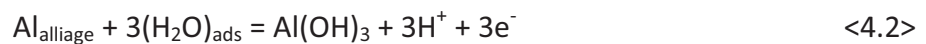


Figure 6 : Images MEB en coupe transverse (électrons rétrodiffusés) d'un système TBC (YSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni(Pt)Al-substrat) après 200 cycles à 1150°C puis exposition à l'air ambiant [21].

D'après Smialek, le mécanisme du phénomène « Moisture Induced Delayed Spallation » (MIDS) semble proche de celui de la corrosion sous contrainte, impliquant une fragilisation par l'hydrogène [17]. L'eau adsorbée en surface des couches d'oxyde pourrait en effet réagir avec l'aluminium de la couche de diffusion via les microfissures et les zones écaillées à l'interface métal/alumine selon l'équation <2> :



Cette réaction produit de l'hydrogène susceptible de ségréger à l'interface métal/oxyde, diminuant sa cohésion. Cet effet peut s'ajouter à celui du soufre, voire du carbone, selon le modèle proposé par Smialek [17]. Une étude particulière de la relation entre présence d'hydrogène et adhérence des couches d'oxyde sera envisagée dans le chapitre 6.

### A.2.2 Seuil critique d'observation de l'écaillage retardé

Déneux et al. [21] ont cherché à définir un seuil critique, en nombre de cycles à 1150°C, au-delà duquel le dépôt d'une goutte d'eau en surface est susceptible de provoquer la ruine des systèmes (fig. 8). Dans le cas du système barrière thermique considéré (EB-PVD YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiPtAl/substrat), et dans les conditions d'oxydation mises en œuvre, le seuil déterminé est de 170 cycles au minimum.

En effet, pour que le phénomène MIDS se manifeste, le niveau d'énergie emmagasinée, qui augmente avec l'épaisseur de la couche d'oxyde et/ou avec le niveau critique de défauts (fissures), doit être suffisant.

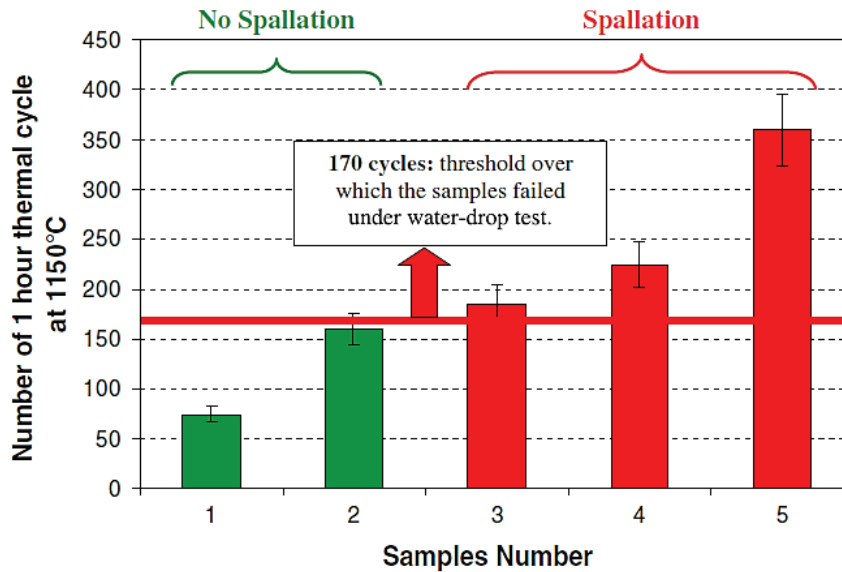


Figure 7 : Influence du nombre de cycles (1h/15min) à 1150°C sur l'écaillage post-oxydation des systèmes TBC en présence d'une goutte d'eau [21].

Ces auteurs ont ensuite proposé **une hypothèse plus générale, impliquant une épaisseur limite de la couche d'alumine (TGO) pour laquelle la présence d'eau modifierait le taux d'écaillage.**

Il convient toutefois de signaler que, dans le cas de pièces récupérées après service par la société SNECMA, ce phénomène d'écaillage n'a jamais pu être observé, même avec l'ajout volontaire de gouttes d'eau.

Les auteurs ont proposé que les différences rencontrées sont liées aux différentes épaisseurs de couche d'alumine qui ne sont que de 2 µm environ sur les pièces réelles, alors que, dans le cas de nos systèmes TBC, elles s'élèvent à au moins 5 µm après oxydation cyclique à 1150°C.

### A.3 Influence du temps d'exposition et du taux d'humidité

Le premier facteur responsable du phénomène « Moisture Induced Delayed Spallation » est indéniablement l'humidité ambiante. Les précédents tests impliquant l'eau sous l'état liquide (immersion, goutte d'eau) équivalaient à une humidité extrême de 100 %. Les forces de capillarité de l'eau liquide pourraient cependant exercer une certaine influence sur la fissuration [13].

Le temps d'exposition à une atmosphère humide à température ambiante semble également jouer un rôle sur les taux d'écaillage observés (cf. les travaux de Tolpygo et al. [22], Smialek [13] et Sniezewski [23]).

Par ailleurs, une étude réalisée sur un revêtement organique déposé sur une fibre de verre a montré que le taux de cisaillement polymère/matrice dépendait du temps de vieillissement sous humidité contrôlée [24] : la décohésion augmente exponentiellement avec le temps et l'humidité relative selon une loi du type :  $(R.H.)^{2/3}$ .

Cole [25] a associé ce phénomène de « corrosion atmosphérique » à un processus électrochimique pour lequel les couches d'eau adsorbées modifieraient les propriétés de surface des matériaux.

Dans une étude récente, Smialek a mis en évidence le « choc d'humidité » subi par les échantillons à leur sortie du four [26]. Les équations <4.3> à <4.6> permettent de calculer, à partir des valeurs des pressions de vapeur saturante fournies par les tables, les valeurs d'humidité relative à différentes températures, à partir d'une valeur d'humidité à température ambiante [27].

A 21°C, dans le cas d'une humidité relative, par exemple de 50 %, ou proche de la saturation (97%), il est possible de calculer les équivalences d'humidité à plus haute température (tableau 1). A 100°C, la valeur n'est plus que de quelques pourcents, alors qu'elle devient totalement négligeable à 1100°C (< 10<sup>-4</sup> %).

$$P_{H_2O,sat'n}(T) = P_{H_2O,sat'n}(0^\circ) + k\left[\frac{T}{100^\circ C}\right]^n \quad \text{Equation <4.3>}$$

$$HR_{\text{ambiante}} = \frac{P_{H_2O,21^\circ C}}{P_{sat'n,21^\circ C}} \quad \text{Equation <4.4>}$$

$$HR_{\text{cycle froid}} = \frac{P_{H_2O,21^\circ C}}{P_{sat'n,100^\circ C}} \quad \text{Equation <4.5>}$$

$$HR_{\text{four HT}} = \frac{P_{H_2O,21^\circ C}}{P_{sat'n,1100^\circ C}} \quad \text{Equation <4.6>}$$

**Tableau 1 : Humidité relative ambiante de deux milieux et humidités relatives équivalentes de ces valeurs à 100°C et 1100°C.**

Température	H.R. 1	H.R. 2 (≈ saturation)
<b>Ambiante (21°C)</b>	50 %	97 %
<b>100°C</b>	1,1%	2,1%
<b>1100°C</b>	3,6.10 <sup>-5</sup> %	7.10 <sup>-5</sup> %

Le refroidissement des échantillons de la température d'oxydation à la température ambiante entraîne donc une augmentation massive du taux d'humidité à leur niveau. Or, la quantité d'eau adsorbée en extrême surface est directement liée à la valeur de l'humidité relative, avec environ 0,1 monocouche de molécules d'eau pour 2 % H.R. et jusqu'à 5-10 monocouches pour 80 % H.R. [28].

Ceci signifie que la quantité d'eau adsorbée en surface des couches d'oxydes serait 50 à 100 fois plus importante pour une température de la période froide passant de 100°C à l'ambiante [13], provoquant ainsi une forte augmentation en [H<sup>+</sup>] potentiellement susceptible de fragiliser le système.

Cet important effet de l'humidité, donc de la vapeur d'eau ambiante, a été démontré par Déneux et al. [21]. Lorsque leurs échantillons sont stockés dans des conditions sèches à l'ambiante, le système barrière thermique conserve son intégrité. Lors du transfert dans l'air laboratoire (choc d'humidité), quelques minutes suffisent pour observer la délamination des revêtements (fig. 9).



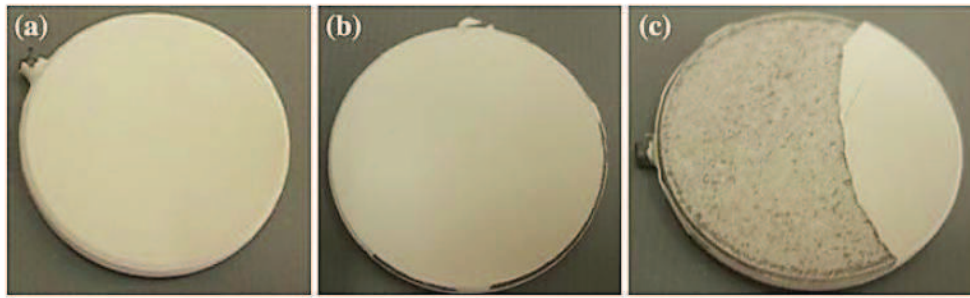


Figure 8 : Observation macrographique d'échantillons revêtus par TBC à température ambiante : a) Après 200 cycles à 1150°C ; b) après vieillissement de 48h sous air sec (boîte hermétique) ; c) Après vieillissement de 48h sous air sec puis vieillissement de quelques minutes sous air ambiant.

#### A.4 Motivations de l'étude

La synthèse des études disponibles dans la littérature laisse apparaître que la valeur de l'humidité relative exerce une influence sur la fragilisation des systèmes et l'écaillage des couches d'oxydes. Le taux d'humidité relative joue ainsi un rôle non négligeable dans le phénomène MIDS comme déjà observé pour le rapport  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{O}_2)$  à haute température [10]. Différentes questions se posent alors :

- l'humidité relative (pression partielle de vapeur d'eau) contrôle-t-elle l'activité de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbée en surface des couches d'oxyde ?
- existe-t-il une épaisseur critique de TGO susceptible d'influer sur la durée de vie des barrières thermiques, comme Déneux et al. semblent le penser pour le système TBC particulier (EB-PVD YSZ/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiPtAl/substrat) [21] ? Cette hypothèse est-elle vérifiée pour n'importe quel système TBC (ou à architecture assimilable à une TBC) et/ou couche de liaison ?

Dans ce chapitre, on se propose donc, dans un premier temps, d'étudier l'influence du taux d'humidité sur le comportement de revêtements alumino-formeurs préalablement oxydés sous air « sec ». Deux milieux de vieillissement post-oxydation ont été retenus :

- un milieu « air laboratoire » à  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ , dont le taux d'humidité varie entre 30 et 50 % H.R. (mesurée à l'aide d'une sonde thermo-hygrométrique),
- un milieu « air quasi saturé » à  $T = 21 \pm 1^\circ\text{C}$ , dont le taux d'humidité est fixe (97 % H.R.) et proche de la saturation.

Dans ce dernier milieu, on se place volontairement avant la saturation pour limiter les effets de capillarité liés à l'eau liquide [13], qui pourraient influencer sur le taux d'écaillage.

Au cours de ce chapitre, deux types de revêtements alumino-formeurs ont été testés :

- Un revêtement  $\beta$ -NiAl classique, élaboré par APV (sans dopage ni désulfuration).
- Un nouveau type de revêtement (système barrière thermique complet), élaboré à partir d'une barbotine. Ce revêtement comprend un « top-coat » en « mousse d'alumine » d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Une telle structure en mousse est supposée permettre une bonne accommodation des contraintes thermiques [29]. Le caractère poreux de la mousse laisse également supposer une circulation aisée de l'eau entre l'environnement extérieur et le substrat. De plus, il est envisageable d'étudier l'influence de l'épaisseur du top-coat, susceptible de modifier les contraintes et les épaisseurs des TGO, celle du système étudié (50  $\mu\text{m}$ ) étant inférieure à celle des revêtements barrière thermique conventionnels (de 150  $\mu\text{m}$  à 300  $\mu\text{m}$ ).

Les deux systèmes décrits ont été oxydés à 1100°C sous air « sec » (H.R. < 10<sup>-4</sup> %) pendant différents temps (500h, 1000h) et sous différents régimes (isotherme ; cyclique 23h/1h et cyclique 1h/15min), afin d'obtenir des couches d'oxyde de différentes épaisseurs et présentant des taux de contraintes résiduels différents.

Un vieillissement post-oxydation de longue durée (30 jours) a été réalisé à température ambiante dans différentes atmosphères humides afin d'observer et, si possible, de quantifier le phénomène MIDS sur les systèmes étudiés et de vérifier l'hypothèse émise par Déneux et al. [21] portant sur l'existence d'une épaisseur critique de la couche d'oxyde.

## B. Oxydation de systèmes alumino-formeurs sous atmosphère sèche

### B.1 Démarche expérimentale

#### B.1.1 Oxydation à 1100°C pour différentes fréquences de cyclage thermique

Dans cette étude, les cycles thermiques généralement mis en œuvre lors des études menées par Snecma (1h/15min) et par Siemens (23h/1h) pour tester les revêtements BT ont été appliqués avec une température d'oxydation de 1100°C. Les figures 9.a (23h/1h) et 9.b (1h/15min) donnent les profils température-temps obtenus. Les échantillons ont également été oxydés de manière isotherme, en vue de comparaison.

L'effet de la fréquence de cyclage a déjà été testée plusieurs fois pour divers matériaux alumino-formeurs [30-32]. Il apparaît que celui-ci dépend fortement de l'alliage utilisé et de l'adhérence des couches d'oxyde au substrat [30]. Si la consommation d'Al ne semble pas affectée [31], une fréquence élevée provoque en revanche un écaillage rapide des couches d'oxyde, probablement en raison des chocs thermiques ( $\Delta\text{CTE}$ ) successifs [32].

L'intérêt de faire varier la fréquence de cyclage réside en particulier dans la possibilité de moduler la durée des périodes froides, au cours desquelles l'humidité ambiante peut intervenir sur l'écaillage des couches.

Ainsi, le nombre d'heures cumulées « à froid » s'élève à 250h pour une fréquence de 1h/15min, alors qu'il n'est que de 44h pour une fréquence de 23h/1h et nul pour une oxydation isotherme de 1000h d'oxydation effective « à chaud ».

Le temps nécessaire pour passer de 1100°C à 100°C a été mesuré grâce à un thermocouple positionné à proximité des échantillons et est de 42s. Cette valeur doit être majorée en tenant compte du volume plus important des échantillons à refroidir. Un tel refroidissement rapide peut agir sur l'écaillage des couches d'oxyde [23, 33-35].

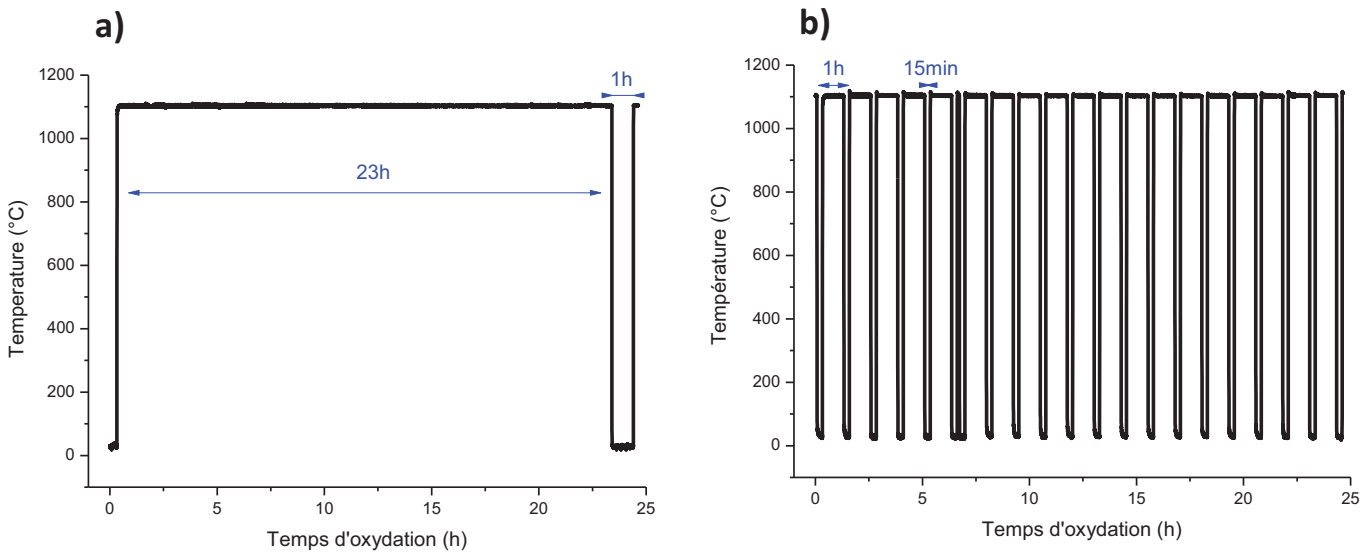


Figure 9 : Profils température-temps enregistrés lors du cyclage à 1100°C avec une fréquence de : a) 23h/1h ; b) 1h/15min.

Au cours de l'oxydation cyclique, les taux d'humidité correspondant aux périodes froides ont été mesurés grâce à un thermo-hygromètre positionné à 2 cm des buses de refroidissement fonctionnant à l'air comprimé. Ces taux apparaissent plus faibles que ceux fournis par le port de La Rochelle [36]. Les valeurs obtenues, différentes d'une journée à l'autre, sont comprises entre 20 et 40 % H.R. pour les cycles 23h/1h (fig. 10.a) et entre 30 et 50 % H.R. pour les cycles 1h/15min (fig. 10.b). Dans ce dernier cas, l'humidité relative a été mesurée en continu au cours du cyclage afin d'obtenir une valeur moyenne sur plusieurs périodes froides. Lorsque la sole est en position haute (1h à 1100°C), les valeurs enregistrées correspondent à l'air ambiant (environ 60 % H.R. à 25°C), qui s'avère plus humide que l'air comprimé servant à refroidir les échantillons.

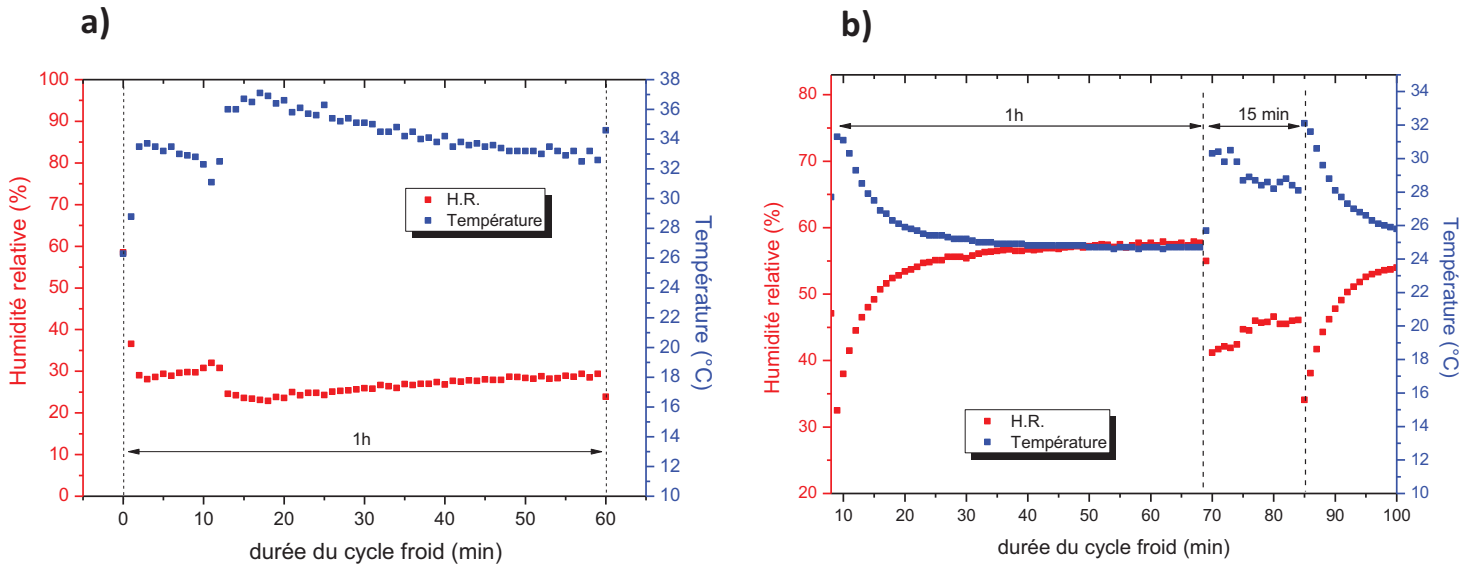


Figure 10 : Mesures hygrométriques lors du cyclage thermique des échantillons : a) cycle froid 23h/1h : b) cycle froid 1h/15min.

### B.1.2 Détermination des épaisseurs des couches d'oxydes

Afin de vérifier l'hypothèse de Déneux et al. [21] selon laquelle l'écaillage des systèmes barrière thermique se produisant sous air humide à température ambiante nécessiterait une épaisseur critique de la couche d'alumine, les épaisseurs des couches d'oxyde ont été mesurées après 500h et 1000h d'oxydation.

Deux méthodes ont été mises en œuvre pour déterminer ces épaisseurs (fig. 11). La première se fonde sur les valeurs de prise de masse et utilise la relation <4.7>, en supposant la formation d'une seule phase (i.e.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [37]:

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{e \cdot \rho \cdot y \cdot M_O}{M_{M_xO_y}} \quad (\text{en g.cm}^{-2}) \quad \text{Equation <4.7>}$$

Avec :

$e$  : épaisseur de l'oxyde (en cm)

$\rho$  : masse volumique théorique de l'alumine  $\alpha$  ( $3,98 \text{ g.cm}^{-3}$ )

$M_O$  : masse molaire de l'oxygène ( $16 \text{ g.mol}^{-1}$ )

$M_{Al_2O_3}$  : masse molaire de l'oxyde ( $101,96 \text{ g.mol}^{-1}$ )

$y$  : nombre de moles d'atomes d'oxygène pour former une mole d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $y = 3$ )

$S$  : aire de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ )

Cette méthode n'est pas très précise puisque la surface du revêtement n'est pas parfaitement plate et il est donc difficile de déterminer l'aire de l'échantillon. Le phénomène de « rumpling » modifie également cette aire, de même que l'écaillage et la reformation d'oxydes peu protecteurs à croissance plus rapide.

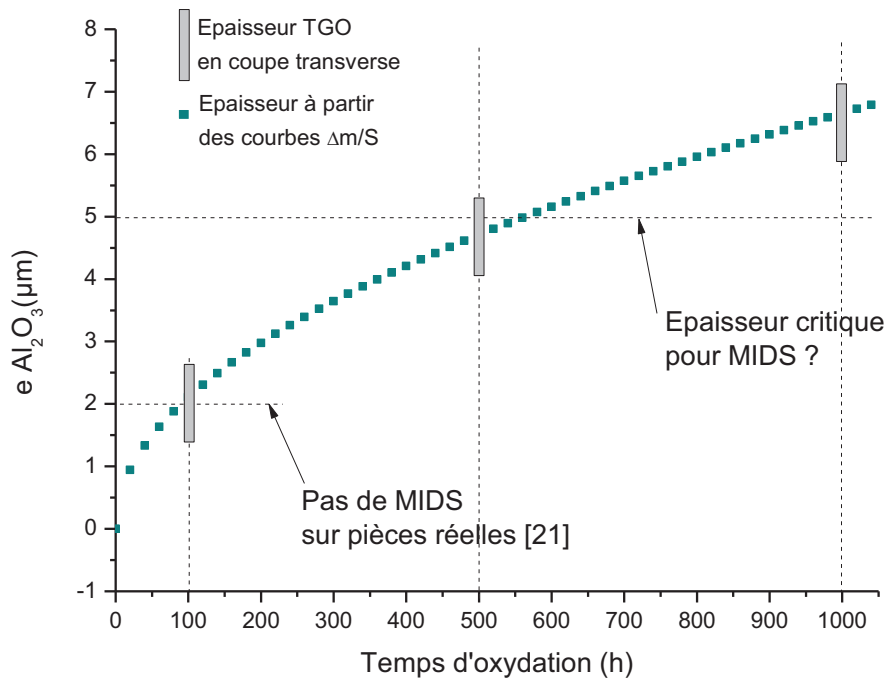


Figure 11 : Méthodologie appliquée pour mesurer les épaisseurs des couches d'oxyde en croissance : à partir des courbes de prises de masse ; à partir de 10 mesures des couches en coupe transverse.

La seconde méthode, plus proche de la réalité, consiste à établir une moyenne de 10 valeurs d'épaisseur déterminées à partir de l'observation des coupes transverses des systèmes d'étude, après différents temps d'oxydation.

### B.1.3 Vieillessement des systèmes à température ambiante

Après cyclage à 1100°C sous air du laboratoire aux différentes fréquences définies, les échantillons ayant subi une durée totale d'oxydation de 500h et 1000h sont laissés à vieillir dans les conditions ambiantes durant 30 jours, de façon à observer l'influence des paramètres temps et humidité sur l'occurrence du phénomène MIDS.

Une partie des échantillons oxydés est simplement posée sur un « coin de bureau ». Toutefois, dans une telle configuration, l'humidité relative varie (30 à 60 %), notamment la nuit avec la diminution de la température ambiante (voir section C.2.1, page 145). Par conséquent, des expériences ont été menées avec un taux d'humidité fixé, en plaçant des échantillons dans une enceinte close et hermétique, en présence d'un sel saturé en eau (fig. 12), méthode utilisée pour calibrer les thermo-hygromètres industriels [38]. Le sel retenu est le sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) qui permet d'obtenir une valeur d'humidité relative proche de la saturation (97% H.R.) dans la gamme de température 15-25°C. L'absence d'eau sous forme liquide permettra de s'affranchir de l'influence des forces de capillarité sur l'écaillage des couches d'oxyde [13].

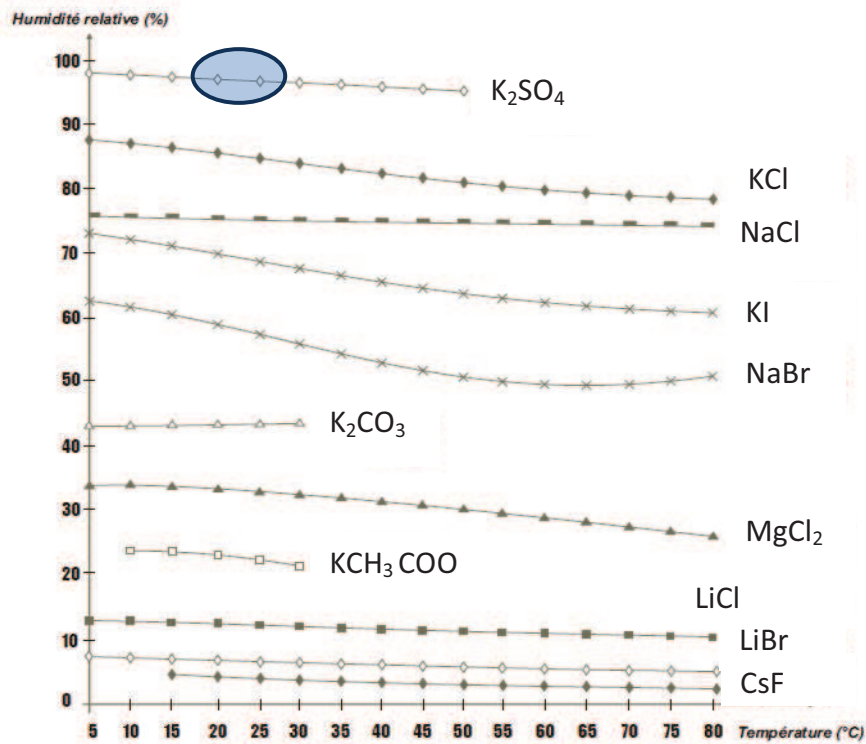


Figure 12 : Courbes des valeurs de l'humidité relative au-dessus de solutions salines saturées en fonction de la température [38].

L'enceinte en verre (de volume 0,5 L) utilisée pour le vieillissement des échantillons est schématisée figure 13. Les échantillons sont posés sur un support en plastique.

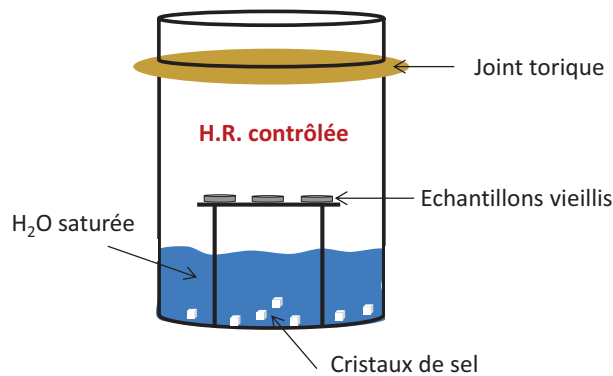


Figure 13 : Enceinte hermétique de vieillissement des échantillons préalablement oxydés : humidité relative contrôlée (97% R.H.) par l'ajout du sel  $K_2SO_4$  en saturation dans de l'eau ultra-pure.

N.B. : dans le chapitre 3, la teneur en vapeur d'eau est exprimée en pourcentage volumique d'eau lorsque celle-ci est introduite dans l'air à haute température. En effet, le pourcentage volumique d'eau dépend de la température du bain d'eau thermostaté qui permet de générer la vapeur (voir chapitre 2, fig. 12). A température ambiante (ici, 21°C), le taux de vapeur d'eau est généralement exprimé par l'humidité relative de l'air.



La connaissance de la pression de vapeur saturante à cette température ( $p_{H_2O,sat} = 2269 \text{ Pa}$ ) permet de convertir ces données en pressions partielles et pourcentage volumique de vapeur d'eau dans l'air (tableau 2). Dans la suite de ce chapitre, la teneur en eau de l'air ambiant sera exprimée en humidité relative (% H.R.).

Tableau 2 : Valeurs d'humidités, de pressions partielles et de pourcentage volumique d'eau des différents milieux de vieillissement.

Température	Milieu de vieillissement	Humidité relative (% H.R.)	Pression partielle H <sub>2</sub> O (Pa)	% vol. H <sub>2</sub> O (%)
21°C	Air + eau saturée K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97	2200	2,1
	Air laboratoire	30-50	681-1135	0,7-1,1

## B.2 Oxydation cyclique sous air laboratoire

### B.2.1 Aluminures de nickel

Le comportement en oxydation cyclique à 1100°C d'un aluminure de nickel élaboré par APV sur un substrat CM247 a été étudié pour des cycles de fréquences variables, à savoir 1h/15min, 23h/1h, et sous conditions isothermes en four tubulaire (fig. 14). Pour ce dernier cas, trois points seulement ont été placés sur la courbe, correspondant à des durées d'oxydation de 0, 500 et 1000h.

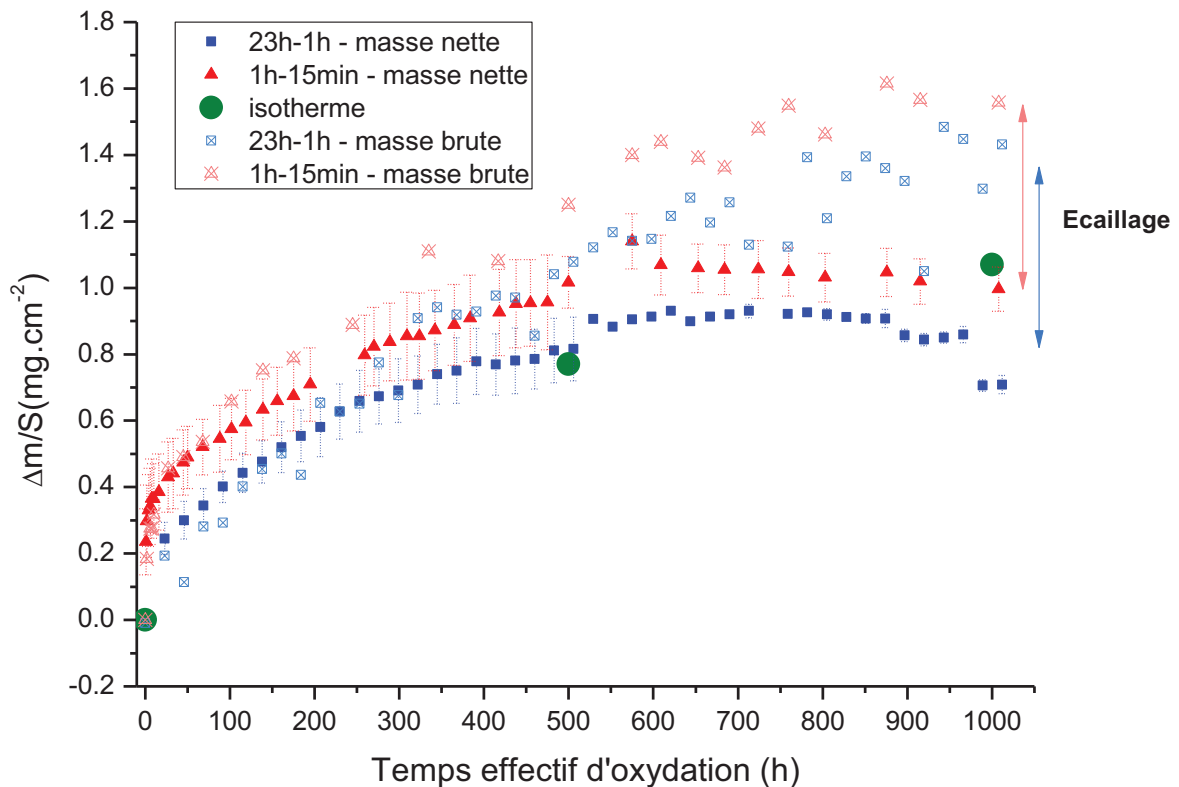


Figure 14 : Evolution de la masse spécifique d'un revêtement NiAl élaboré sur CM247 lors de l'oxydation à 1100°C sous air laboratoire pour différences fréquences de cyclage : 23h/1h, 1h/15min et en condition isotherme.

Dans le cas des cyclages thermiques, les prises de masse nettes montrent que les substrats aluminisés présentent des comportements similaires, avec une première phase de croissance rapide lors des vingt premières heures d'oxydation à 1100°C, durant laquelle les alumines de transition se transforment rapidement en alumine alpha (voir chapitre 3). Une fois la surface totalement recouverte d'oxyde protecteur, on observe un fort ralentissement des cinétiques d'oxydation, caractéristique d'un régime parabolique [39]. Les prises de masse semblent atteindre un maximum pour une durée d'oxydation comprise entre 500h et 600h, maximum proche de 1,1 mg.cm<sup>-2</sup> pour les cycles haute fréquence et de l'ordre de 0,9 mg.cm<sup>-2</sup> pour les cycles basse fréquence. Au-delà de cette durée, les prises de masse enregistrées décroissent progressivement. Pour l'oxydation isotherme, la masse des échantillons augmente entre 500h (0,8 mg.cm<sup>-2</sup>) et 1000h (1,1 mg.cm<sup>-2</sup>) et atteint des valeurs comparables à celles des échantillons cyclés. Des décollements avant pesée peuvent néanmoins sous évaluer ces valeurs.

Pour évaluer les pertes de masse des échantillons liées à d'éventuels écaillages, les masses brutes (masse des échantillons et des produits de l'écaillage dans le creuset support) ont également été représentées en plus des masses nettes [40]. Les écarts entre les deux courbes traduisent que les couches d'oxyde ont effectivement été sujettes à un phénomène d'écaillage partiel. Celui-ci semble débiter à partir du 500<sup>ème</sup> cycle, quelle que soit la fréquence considérée. Il convient de noter que les courbes de prise de masses brutes montrent une dispersion assez importante, très vraisemblablement parce qu'une partie des écailles produites peut ne pas tomber dans le creuset mais à l'extérieur de celui-ci. Certains auteurs ont en effet pu enregistrer des projections d'écailles jusqu'à une distance de 7 cm de l'échantillon [23]. Si les prises de masse enregistrées lors d'oxydations cycliques réalisées pour différentes fréquences de cyclage restent assez proches [31], les profils de concentrations et les microstructures ont en revanche révélé des dégradations plus prononcées des échantillons dans le cas d'une oxydation cyclique basse fréquence, en relation avec la plus longue durée d'exposition à haute température.

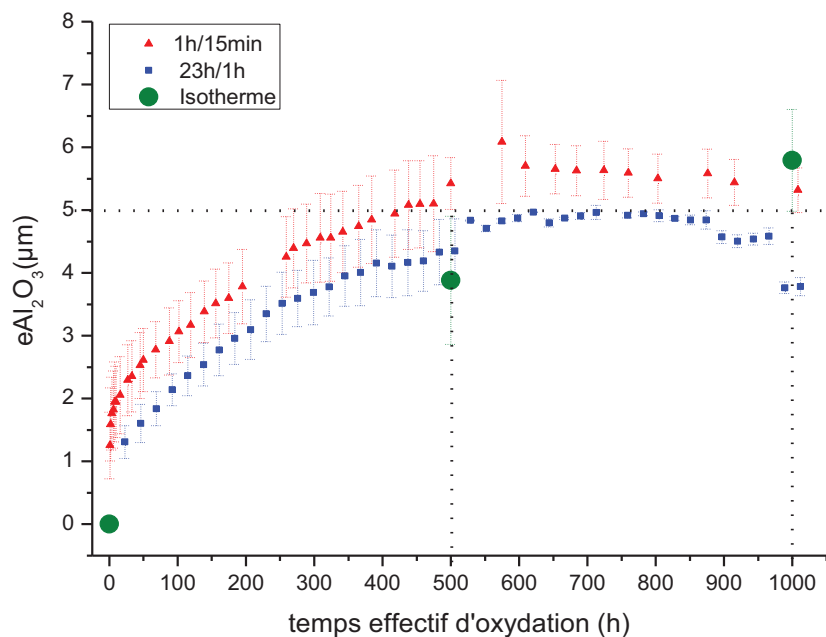


Figure 15 : Epaisseurs d'alumine équivalentes calculées à partir des prises de masse nette lors du cyclage à 1100°C d'aluminure de nickel sur substrat CM247, pour différentes fréquences.

Pour avoir une première idée des épaisseurs des couches d'alumine impliquées, un calcul théorique a été réalisé à partir des prises de masse nette selon l'équation <4.7> (fig. 15). La valeur critique de 5  $\mu\text{m}$  évoquée par Déneux et al. relativement au problème de l'écaillage des couches d'alumine [21] pourrait, dans notre cas, être atteinte après 500h d'oxydation, cette valeur étant à prendre avec précaution. En effet, étant donné que des écaillages interviennent au-delà de cette durée, les masses déterminées sont entachées d'une plus grande incertitude.

### B.2.2 Système barrière thermique élaboré à partir de microparticules d'Al

Le système barrière thermique complet élaboré sur le substrat CM247 a été testé en conditions d'oxydation cyclique et isotherme, parallèlement aux aluminures de nickel. Cependant, une seule face du superalliage ayant été revêtue, le comportement du système BT a été étudié via le suivi par analyse d'images du taux d'écaillage de la mousse d'alumine (cf. méthode décrite fig. 17 du chapitre 2).

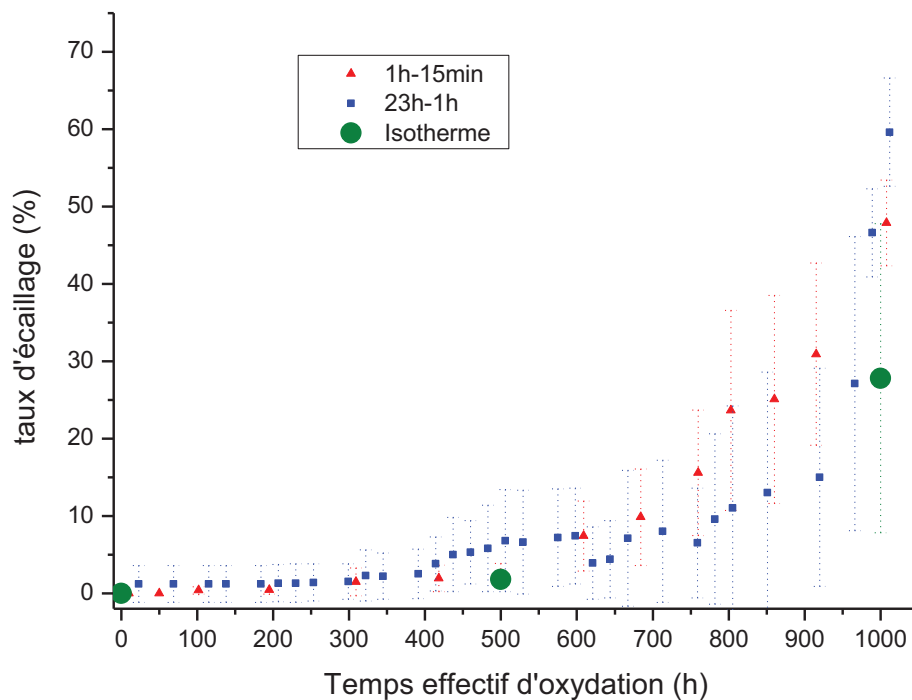


Figure 16 : Taux d'écaillage de la mousse d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  du système barrière thermique oxydé à  $1100^\circ\text{C}$  dans les conditions suivantes : 1h/15 min ; 23h/1h ; isotherme.

Durant les 400 premières heures d'oxydation, le système barrière thermique subit, quel que soit le régime d'oxydation, moins de 5% d'écaillage, celui-ci étant localisé aux bords de l'échantillon (fig. 16). Entre 350 et 600h, le taux d'écaillage augmente jusqu'à 10 %. A partir de 600h, le système soumis à un cyclage haute fréquence (1h/15min) s'écaille fortement pour atteindre 50 % après 1000h d'oxydation. Pour la fréquence plus faible (23h/1h), l'écaillage démarre vers 800h d'oxydation et atteint 65 % après 1000h.

On peut néanmoins souligner que les dispersions du taux d'écaillage sont très importantes à partir de 600h d'oxydation. Des portions de mousse d'alumine se détachent en effet sur certains des échantillons, notamment lorsque le « top-coat » était modérément adhérent après traitement thermique. Un tel comportement est également observé dans le cas d'une oxydation isotherme, où le taux d'écaillage est très dispersé (entre 10 et 50 %) après 1000h d'oxydation.

**Le taux d'écaillage final après oxydation sous air « sec » sera considéré comme le taux d'écaillage initial avant post-vieillessement et sera fixé à 0% pour une meilleure lisibilité des résultats.**

## C. Corrosion atmosphérique humide – effet d'un post-vieillessement

### C.1 Influence d'une goutte d'eau (angle de contact)

Une étude préliminaire a été réalisée sur des aluminures de nickel bruts et oxydés à 1100°C (100h, 500h) pour déterminer la mouillabilité de ces systèmes (dépôt de 10 µL d'eau ultra-pure). La figure 17 donne l'évolution des angles de contact après dépôt de la goutte jusqu'à évaporation/absorption de l'eau. Le comportement de ces aluminures est comparé à celui du polymère PTFE (Polytétrafluoroéthylène), plus connu sous l'appellation « Téflon ». Ce matériau possède une très bonne résistance chimique et un très faible coefficient d'absorption d'eau de 0,004 % à 23°C et 50% H.R. pour une durée de 24h [41] (on considère qu'il y a peu de porosités à la surface du polymère).

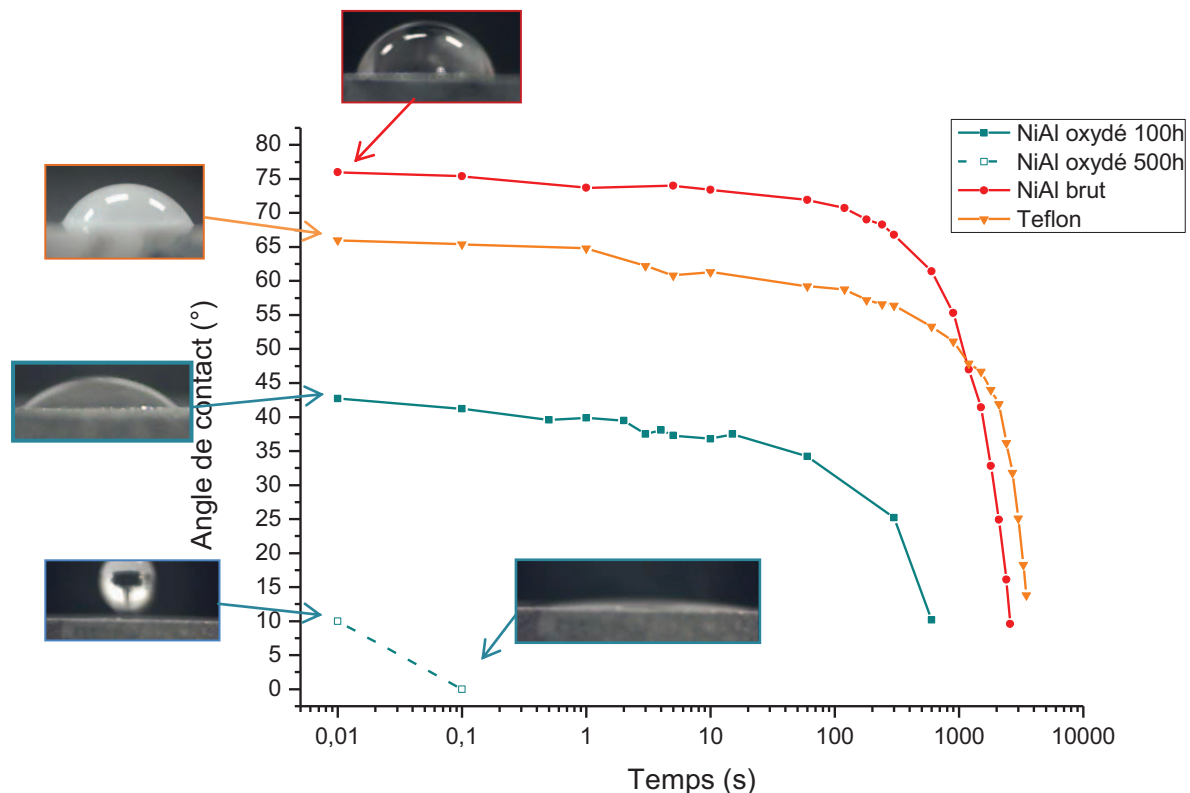


Figure 17 : Evolution de l'angle de contact lors du dépôt d'une goutte d'eau ultra-pure (10 µL) sur des substrats aluminisés et oxydés pour différents temps.

Lors de l'ajout de la goutte d'eau dans nos systèmes, différents comportements ont pu être observés. Tout d'abord, les valeurs d'angle de contact sont inférieures à 90°, ce qui suggère un caractère hydrophile des surfaces testées. Néanmoins, des paramètres tels la rugosité ou la structuration des surfaces sont déterminants pour les propriétés de mouillabilité des matériaux [42]. On se limitera donc ici à une étude comparative du comportement de ces systèmes vis-à-vis de la goutte d'eau, sans interprétation des valeurs des angles de contact.

Les surfaces du Téflon et de NiAl non oxydé présentent des comportements relativement similaires, avec un faible étalement des gouttes après dépôt (angles 65-75°) et une durée d'évaporation de l'eau importante (2500-3500s), en relation avec la faible surface de contact liquide (eau)/gaz (air ambiant). Le coefficient d'absorption de l'eau dans le Téflon étant connu pour être très faible, on peut conclure que l'aluminure brut n'absorbe pas d'eau.

L'évolution des angles de contact des aluminures oxydés est en revanche différente. En effet, pour une durée d'oxydation de 100h, on observe, lors de l'ajout d'une goutte d'eau de même volume, que la mouillabilité de la surface est supérieure à celle de l'aluminure brut (angle de 42°). De plus, la durée d'évaporation diminue (700 s), ce qui suggère qu'une partie de l'eau déposée est absorbée par l'oxyde formé. Après 500h d'oxydation, l'eau liquide s'étale en 0,1s sur la totalité de la surface et il n'est alors plus possible d'estimer un temps d'évaporation (angles trop faibles). Cette expérience suggère que, après 500h d'oxydation, la couche d'oxyde formée à la surface de l'échantillon possède une morphologie favorisant l'absorption rapide de l'eau déposée (porosités, zones écaillées, microfissures...). La couche d'oxyde développée après 100h d'oxydation semble au contraire beaucoup plus compacte puisqu'elle n'absorbe pas ou très peu d'eau.

Ces résultats sont en accord avec le fait que l'écaillage des couches d'oxydes devient important à partir d'environ 500h d'oxydation. Les observations macroscopiques et par MEB en électrons secondaires réalisées sur le matériau oxydé pendant 100h montrent que le dépôt de la goutte d'eau « repousse » les écailles qui étaient présentes au centre du matériau vers son pourtour, créant un « halo » visible à l'œil nu (fig. 18.a). Aucune différence de contraste n'est observée dans la zone entourée par ce halo, ce qui suggère que ces écailles se sont formées en début d'oxydation (croissance des aluminés de transition).

En revanche, aucun halo n'est visible à la surface des échantillons oxydés 500h (fig. 18.b) et cette absence pourrait être attribuée à l'absorption complète et rapide de l'eau par la couche d'oxyde.

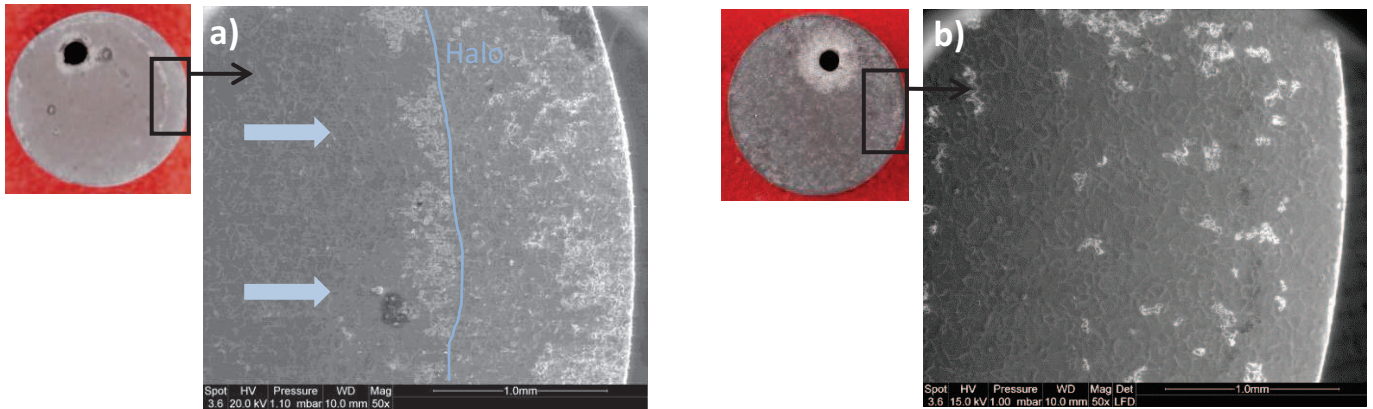


Figure 18 : Observations macroscopiques et MEB des surfaces NiAl oxydés après ajout d'une goutte d'eau ultrapure (10 µL): a) 100h d'oxydation ; b) 500h d'oxydation.

Afin d'estimer le temps nécessaire pour que la quantité d'eau éventuellement absorbée s'évapore, la variation de la masse (échantillon + goutte d'eau de 10 µl = 0,1 mg),  $\Delta m$ , a été suivie par pesée, puis ramenée à la masse initiale de l'échantillon sans eau ( $\Delta m/m_{\text{échantillon}} = (m_{\text{goutte d'eau}} - m_{\text{échantillon}}) / m_{\text{échantillon}}$ ) (fig. 19). Le Téflon, l'aluminure brut et l'aluminure oxydé 100h présentent des courbes d'allures similaires et les temps requis pour évaporer la goutte d'eau vont de 70 à 90 min. En revanche, dans le cas du système barrière thermique comportant une « mousse » d'alumine, l'évaporation se produit en seulement 20 min, probablement en raison d'une surface d'oxyde beaucoup plus grande.

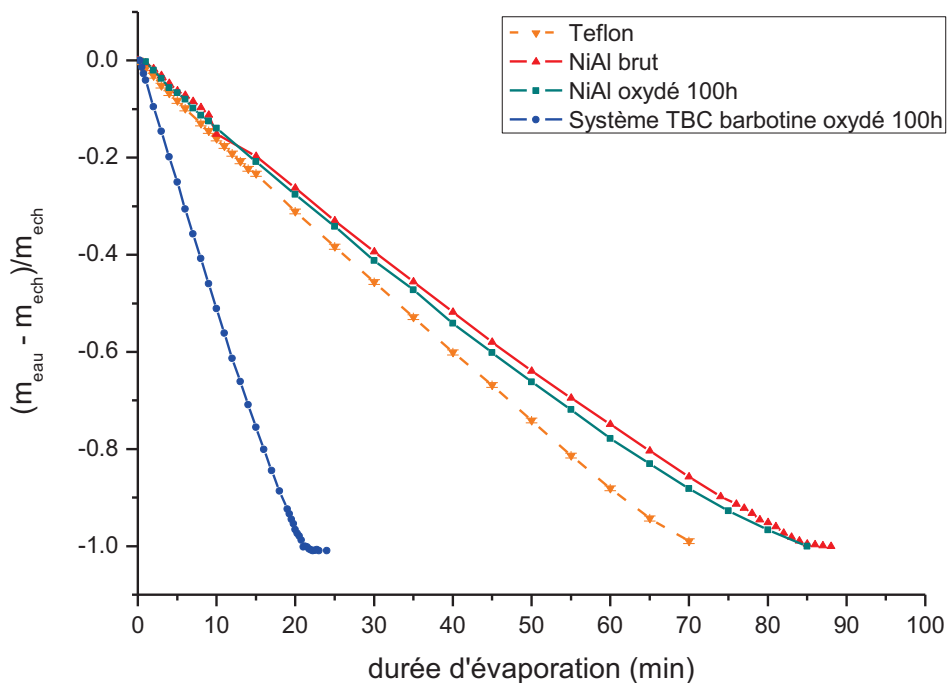


Figure 19 : Evolution du rapport  $\Delta m/m_{\text{échantillon}}$  après ajout d'une goutte d'eau (10 µL) sur la surface d'aluminures de nickel bruts et oxydés, d'un système barrière thermique avec mousse poreuse  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de Téflon ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).



Dans tous les cas, la valeur finale enregistrée est égale à -1 ce qui signifie que la goutte d'eau s'est a priori totalement évaporée. Cependant, le retour de la masse à  $m_{\text{échantillon}}$ , masse initiale avant le dépôt de la goutte, ne garantit pas l'absence totale d'eau adsorbée en surface si l'éventuelle masse restante est inférieure à la sensibilité de la balance. Par exemple, pour une monocouche de molécules d'eau adsorbées en surface, si on considère que la masse d'une molécule d'eau est de  $m(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-26}$  kg et que son diamètre moléculaire est de  $\phi_{\text{mol}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,343$  nm, on peut estimer la masse d'une monocouche d'eau adsorbée en surface :

$$S_1 = \text{surface estimée d'une molécule d'eau} = \frac{\pi \cdot \phi_{\text{mol}}^2}{4} = 9,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$\text{et } S_2 = \text{surface échantillon} = \pi \cdot \frac{d^2}{4} = 0,78 \text{ cm}^2$$

Une monocouche de molécules d'eau adsorbée correspond à :  $\Gamma = \frac{S_2}{S_1} = 8,48 \cdot 10^{14}$  molécules d'eau.

La masse d'une monocouche d' $\text{H}_2\text{O}$  adsorbée sur toute la surface de l'échantillon est donc :

$$m_{\text{ads}} = 8,48 \cdot 10^{14} \times 3 \cdot 10^{-26} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ kg} = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg}}$$

La masse obtenue est effectivement très faible eu égard à la limite de sensibilité de la balance utilisée (0,01 mg). Il peut donc rester de l'eau adsorbée à la surface mais en quantité non décelable. Par ailleurs, il a été montré que la simple exposition de surfaces métalliques à une humidité relative de 80% provoque l'adsorption de 5 à 10 monocouches d' $\text{H}_2\text{O}$  (soit  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mg} < m_{\text{ads}} < 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mg}$ ) [28]. Ainsi, même après évaporation de la goutte et exposition à l'air laboratoire (30-50 % H.R.), la quantité d'eau présente en surface ne peut être mesurée par pesée.

**Ajouter une goutte d'eau en surface des pions puis la laisser s'évaporer ne garantit donc aucun contrôle du nombre de molécules d'eau restant adsorbées.**

## C.2 Cinétique d'écaillage

Afin d'évaluer l'effet de l'humidité ambiante sur l'intégrité des couches d'oxydes après oxydation, un vieillissement de 30 jours est réalisé après refroidissement ( $t_0$  : 5 minutes après sortie du four), dans deux milieux présentant des taux d'humidité différents, à température ambiante. En effet, la dépendance des propriétés de surface des matériaux à l'humidité relative, i.e. au nombre et au mode d'empilement des molécules adsorbées en surface [43] a souvent été évoquée dans la littérature (e.g. [24, 44-46]). Le taux d'humidité pourrait donc avoir une influence sur les cinétiques d'écaillage des couches d'oxyde.

L'évolution des aluminures de nickel sera suivie par pesée tandis que l'analyse d'images sera mise en œuvre pour déterminer le taux d'écaillage du top-coat du système barrière thermique complet élaboré par barbotine.

### C.2.1 Influence de l'atmosphère de vieillissement

La figure 20 reporte les valeurs d'humidité relative à 21°C mesurées dans les 2 milieux de vieillissement pendant 4 jours. Il est à noter que le taux d'humidité de l'air ambiant du laboratoire fluctue au cours du temps.

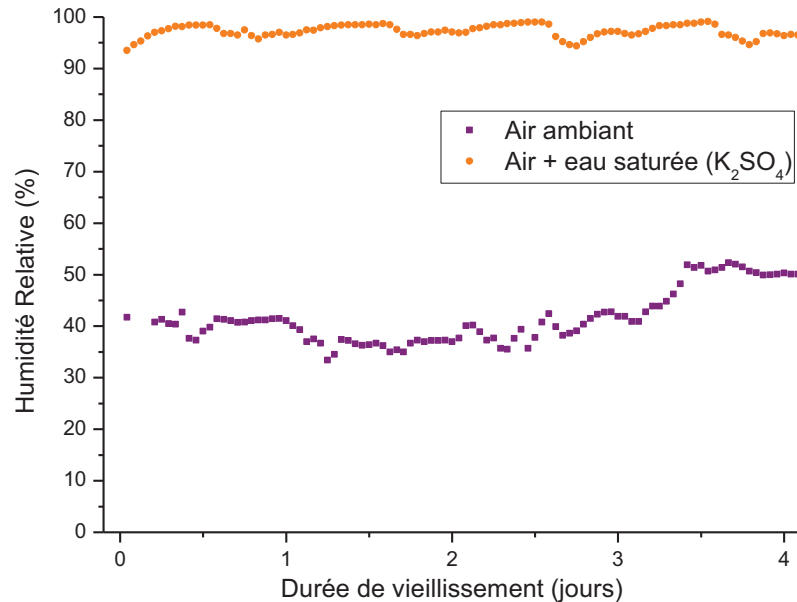


Figure 20 : Suivi de l'humidité relative sur 4 jours dans les 2 milieux de vieillissement à 21°C.

Cette fluctuation peut en particulier résulter de la diminution de température intervenant au cours de la nuit (voir chapitre 2, section B.2.1). De plus, le renouvellement d'air lié à l'ouverture des portes est un autre phénomène qui peut intervenir.

En revanche, lorsque les échantillons sont placés dans une enceinte hermétique (0,5 L) contenant de l'eau saturée en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les valeurs d'humidité relative sont beaucoup plus stables et oscillent entre 93 et 99 %.

Les pertes de masses se produisant, pour un aluminure de nickel préalablement oxydé 1000h (cyclage avec une fréquence de 23h/1h), dans chacun des deux milieux de vieillissement ont été reportées sur la figure 21. Les courbes obtenues montrent une décroissance rapide de la masse lors de la première journée, puis la cinétique d'écaillage décroît jusqu'à 30 jours de vieillissement. Les profils des courbes apparaissent similaires dans les deux milieux d'humidités différentes et les variations de masse enregistrées sont inférieures à 0,1 mg/cm<sup>2</sup>. Le taux d'humidité relative (30 % ou 99 % H.R.) semble donc n'avoir qu'assez peu d'influence sur l'écaillage.

Les disparités observées sur les courbes peuvent provenir des fluctuations de la balance lors de la pesée (résolution 0,01 mg). Par ailleurs, le temps nécessaire à la pesée sous air ambiant peut entraîner un changement ponctuel du taux d'humidité relative.

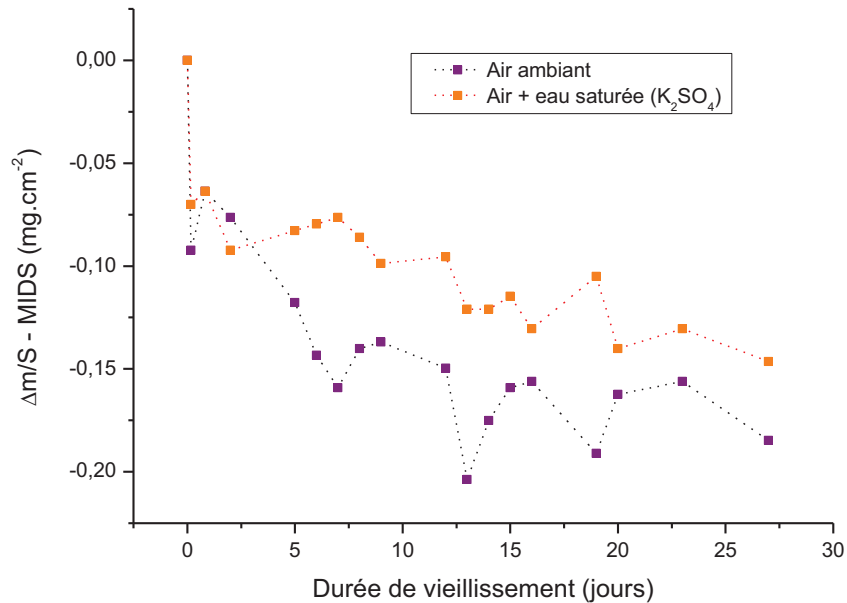


Figure 21 : Variations de masse lors du vieillissement sous air ambiant et sous air + eau saturée (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 30 jours à température ambiante d'aluminures de nickel oxydés cycliquement 1000h à 1100°C (23h/1h). Vieillissement

Compte tenu des résultats précédemment décrits, la suite de cette étude sera menée en utilisant le milieu hermétique qui permet de disposer d'une humidité relative stable.

### C.2.2 Influence de la durée d'oxydation

La durée de l'oxydation à haute température, i.e. l'épaisseur des couches d'oxyde, exerce une influence essentielle sur le phénomène d'écaillage « assisté par l'humidité ». Le temps d'oxydation minimum pour pouvoir observer un écaillage correspond à 750 cycles de 1h à 1100°C [13], ou bien encore à 170 cycles de 1h à 1150°C [21]. Ce paramètre dépend toutefois des conditions de cyclage et de la nature des échantillons oxydés. En considérant l'hypothèse de Déneux [21] selon laquelle une couche d'alumine d'épaisseur supérieure à 5 μm mène à l'écaillage des systèmes barrière thermique et en tenant compte des résultats précédents obtenus sur les systèmes étudiés [29, 47], les durées d'oxydation retenues pour la suite sont 500h et 1000h. La figure 15 montre d'ailleurs qu'une oxydation de 500h conduit, quelle que soit la fréquence de cyclage, à une épaisseur de la couche d'alumine formée comprise entre 4 et 6 μm.

#### a) Aluminures de nickel

Le phénomène « Moisture Induced Delayed Spallation » (MIDS) se produisant sur les aluminures de nickel a été suivi par analyse gravimétrique. Les échantillons oxydés 500h (cyclages thermiques à différentes fréquences) ont été vieillis sous 97% H.R. en moyenne et régulièrement pesés. La figure 22.a présente les variations de masse correspondant à un vieillissement de 30 jours. Force est de constater que, dans ce cas, la vapeur d'eau ambiante n'exerce que peu d'effet sur l'intégrité des couches d'oxyde. Quel qu'ait été le régime de cyclage, les pertes de masses dues à l'écaillage sont en effet inférieures à 0,1 mg.cm<sup>-2</sup>.

Les profils sont à nouveau susceptibles d'être perturbés par les fluctuations de la balance, qui dépendent des variations de température et d'humidité [26].

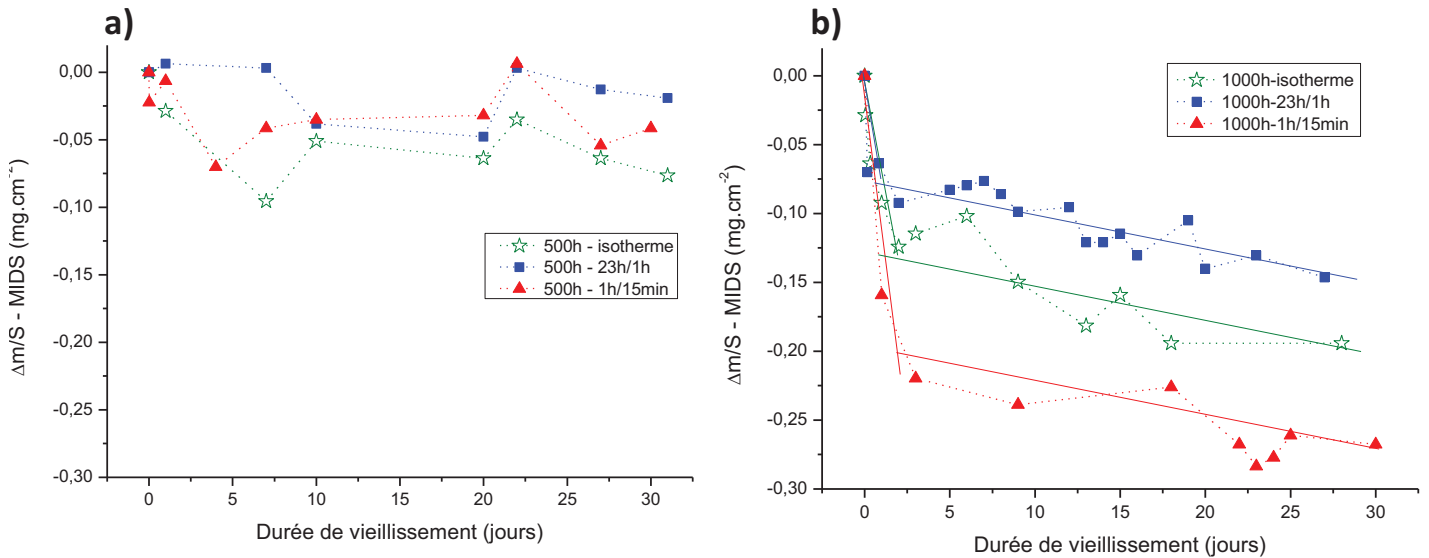


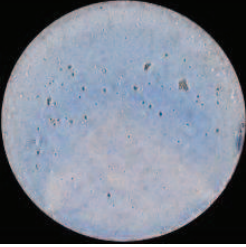
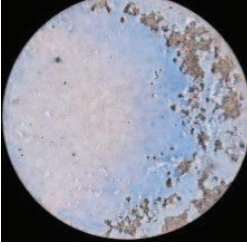
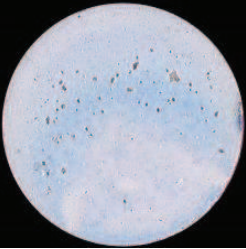
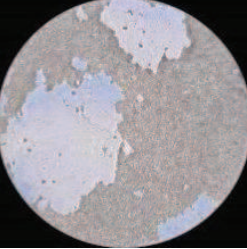
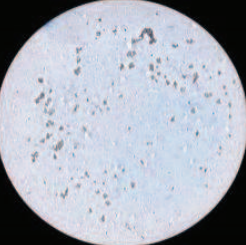
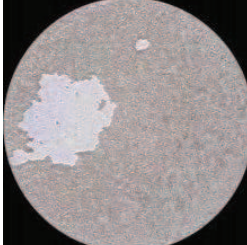
Figure 22 : Evolution de la masse spécifique d'aluminures de nickel vieillis 30 jours à température ambiante dans un mélange (air + eau saturée) après oxydation à haute température de : a) 500h ; b) 1000h.

En revanche, dans le cas du vieillissement des échantillons oxydés 1000h (fig. 22.b), l'écaillage des couches d'oxyde apparaît plus marqué, avec des pertes de masses plus conséquentes. Durant les deux premiers jours, les échantillons subissent des pertes de masses relativement « importantes », qui s'élèvent à  $0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$  pour le cyclage basse fréquence (23h/1h), à  $0,12 \text{ mg.cm}^{-2}$  après oxydation isotherme, et jusqu'à  $0,19 \text{ mg.cm}^{-2}$  pour le cyclage haute fréquence (1h/15min). La cinétique d'écaillage diminue ensuite fortement (de 2 à 30 jours) et, quel que soit le régime d'oxydation préalable, les pertes de masse augmentent de façon linéaire avec des pentes similaires, de valeurs proches de  $-0,0025 \text{ mg.cm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . Cette très faible valeur suggère que les écaillages deviennent négligeables après 48h de vieillissement.

Il convient de noter que le cyclage haute fréquence provoque un écaillage plus important, tout au moins lors des deux premiers jours du vieillissement en milieu humide. La perte de masse supérieure pourrait être expliquée par le phénomène de rumpling [48] et par les différences de CTE [32], qui diminuent la cohésion interfaciale métal/oxyde au cours du cyclage et lors du vieillissement, provoquant ainsi l'apparition de fissures dans la couche. Cette hypothèse sera étudiée plus loin dans ce chapitre, lors de la caractérisation microstructurale des échantillons.

**b) Système barrière thermique complet**

La dégradation du système barrière thermique sous atmosphère humide a été évaluée par suivi de l'écaillage de la mousse d'alumine jouant le rôle de « top-coat » (fig. 23).

Temps de vieillissement sous 97% RH	Oxydation isotherme de 500h	Oxydation isotherme de 1000h
<b>5 min</b>		
<b>11 jours</b>		
<b>28 jours</b>		

**Figure 23 : Observations macrographiques montrant l'évolution des zones écaillées de la mousse d'alumine (top-coat) d'un système barrière thermique lors d'un vieillissement de 30 jours sous 97% H.R.**

La figure 23 montre que la durée d'oxydation isotherme à 1100°C vue par les échantillons (500h ou 1000h) a un impact bien réel sur le comportement des couches d'alumine au cours du vieillissement à température ambiante sous 97% H.R..

On relève en effet que le taux d'écaillage reste relativement peu important à la fin des 30 jours de maintien en conditions humides à l'ambiante, dans le cas de l'échantillon oxydé 500h. En revanche, pour l'échantillon oxydé 1000h, ce taux, déjà plus important au début du vieillissement, augmente de façon considérable jusqu'à la fin des 30 jours. Ce système barrière thermique subit donc un écaillage progressif tout le long des 30 jours et non pas une « ruine » brutale (en quelques minutes voire secondes) comme reporté dans la littérature pour certains systèmes TBC en zircone stabilisée à l'yttrine [18-21, 49].

On peut supposer que ces différences de comportements sont dues à la morphologie type mousse, qui doit permettre une meilleure accommodation des contraintes au sein de la couche. La faible épaisseur de cette mousse (50  $\mu\text{m}$ ), comparativement à celle des barrières thermiques élaborées par APS ou EP-PBVD (200-300  $\mu\text{m}$ ), pourrait également jouer un rôle.

La figure 24 confirme la tendance observée précédemment et situe la fin de l'écaillage « assisté par l'humidité » vers 15 jours de vieillissement, quelle que soit la fréquence d'oxydation. De façon similaire au cas des aluminures de nickel, l'écaillage est important lors des deux premiers jours puis diminue progressivement.

On peut remarquer que l'échantillon oxydé en condition isotherme s'est plus dégradé (35% d'écaillage) que celui soumis à un cyclage haute fréquence (17 % d'écaillage). Ce résultat suggère que l'interruption, lors des périodes froides, de la diffusion des espèces, qui induit la modification de la composition des revêtements, pourrait jouer un rôle sur la tenue des couches formées lors de l'oxydation, ce que des analyses plus approfondies pourront peut-être permettre de vérifier (cf. section C.3, page 150). Il faut néanmoins tenir compte du fait que l'adhérence du top-coat après oxydation dépend fortement de ce qu'elle était à l'issue du traitement thermique. Les « effets de bord », c'est-à-dire, des homogénéités du revêtement sur ces zones, sont également susceptibles de favoriser l'écaillage du « top-coat » dans ces zones.

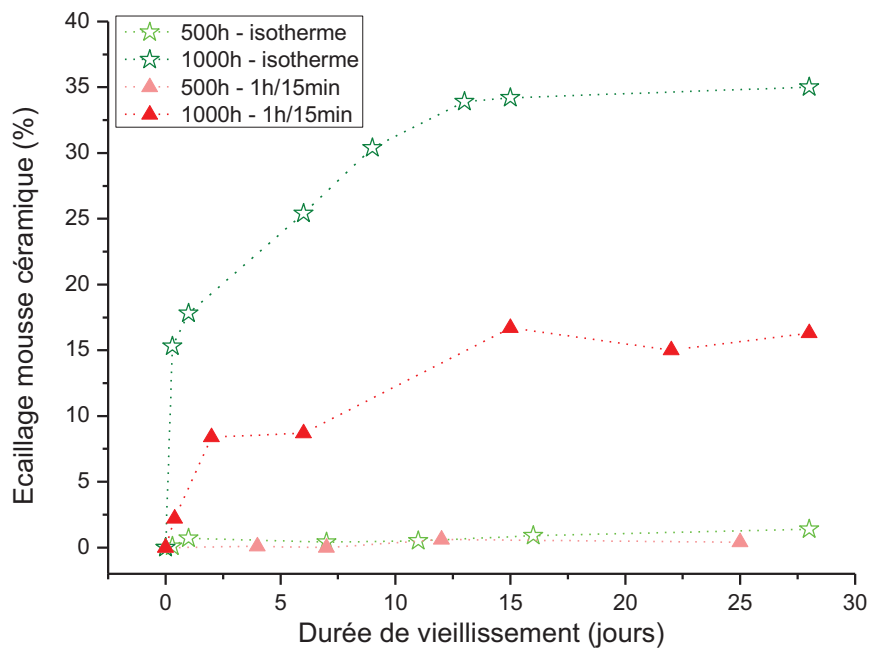


Figure 24 : Evolution du taux d'écaillage de la mousse d'alumine au cours d'un vieillissement de 30 jours sous 97% H.R. et T = 21°C, pour des systèmes barrière thermique oxydés 500h et 1000h en conditions isothermes et cycliques (1h/15min).



### C.3 Caractérisation microstructurale

Ayant constaté l'occurrence du phénomène MIDS pour les deux systèmes oxydés lors d'un vieillissement dans des conditions spécifiques (humidité contrôlée = 97 % H.R., durée d'exposition de 30 jours), il est intéressant de réaliser la caractérisation microstructurale des échantillons (surface et coupe transverse) pour essayer d'identifier l'origine des endommagements observés.

#### C.3.1 500h d'oxydation

L'observation MEB en mode électrons rétrodiffusés des aluminures de nickel après 500h d'oxydation montre que les surfaces présentent un aspect assez homogène quel que soit le type d'oxydation (fig.25.a, 25.b, 25.c). On peut noter la présence d'une faible proportion de zones écaillées dans le cas d'une oxydation isotherme (fig. 25.a). Pour les échantillons soumis à un cyclage basse fréquence (23h/1h), on observe une ségrégation de précipités des éléments lourds (effet de contraste) aux joints de grains (fig. 25.b). Dans le cas d'un cyclage haute fréquence, on n'observe ni écaillage, ni ségrégation (fig. 25.c).

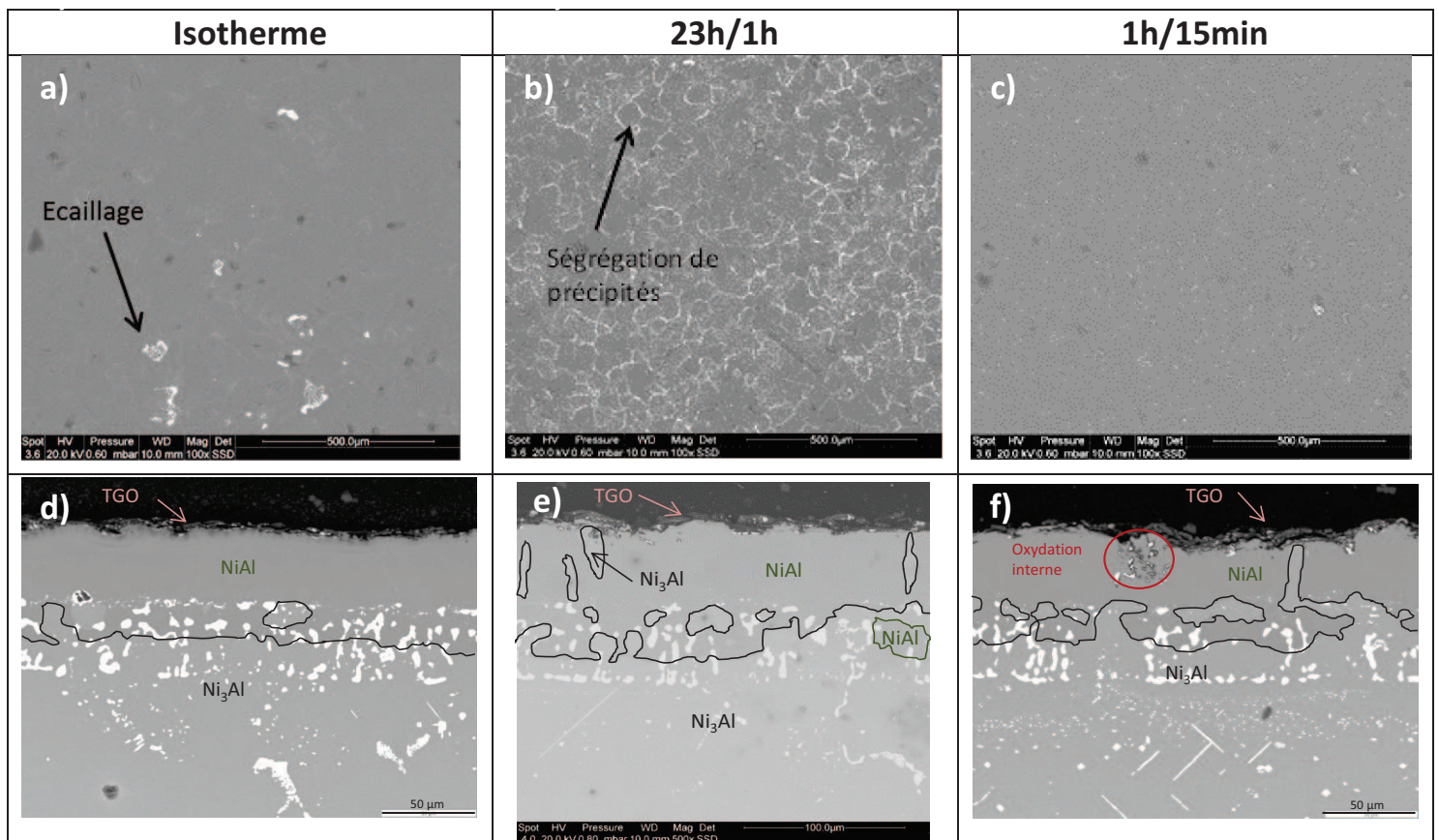


Figure 25 : Images MEB des aluminures de nickel oxydés 500h sous conditions isothermes (a, d), et sous conditions cycliques de 23h/1h (b, e) et de 1h/15 min (c, f).

En section transverse, la couche d'oxyde apparaît, dans le cas de l'oxydation isotherme, continue et plane (fig. 25.d), alors que pour les oxydations cycliques un phénomène d'ondulation de l'interface (« rumpling ») a commencé à se produire (fig. 25.e, 25.f), qui s'accompagne de disparités d'épaisseur et de formation de cavités. Cette ondulation de la surface du revêtement, attribuée aux différences des coefficients d'expansion thermique de l'oxyde et du métal [50], a déjà été observée par Bouchaud et al. après oxydation cyclique à 1100°C de systèmes NiAl sur alliage DSR142 [51]. Ce phénomène est attribué aux effets combinés de la relaxation des contraintes par fluage et des phénomènes d'inter-diffusion, ceux-ci étant influencés par la transformation de phase  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  et par la taille et la distribution des précipités TCP dans la zone d'inter-diffusion [52].

Des « poches » de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sont identifiées au sein de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  d'épaisseur initiale 70  $\mu\text{m}$ . Dans tous les cas, la diffusion de l'aluminium dans le substrat a provoqué la transformation de phase  $\beta\text{-NiAl}/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  et a fait remonter la limite  $\beta/\gamma'$  à 60  $\mu\text{m}$  de la surface externe. A l'issue de l'oxydation isotherme, la phase  $\beta\text{-NiAl}$  du revêtement a subi peu de transformations (fig. 25.d), contrairement à ce qui est observé pour les conditions cycliques (fig. 25.e, 25.f). La différence peut vraisemblablement être attribuée à la consommation d'aluminium provoquée par les écaillages successifs et la reformation des couches d'oxyde en résultant. Ces transformations de phase provoquent au sein des aluminures des changements de volumes [53], donc génèrent des contraintes susceptibles d'entraîner le rumpling [54-56].

Dans le cas d'une oxydation cyclique haute fréquence, des zones d'oxydation interne sont visibles. Ce phénomène provient très vraisemblablement d'une diffusion de l'oxygène dans la couche additive de NiAl, via les fissures et porosités de la couche d'oxyde, et de la réaction avec Al ou Ti, métaux possédant une grande affinité pour l'oxygène [51]. On note également une remontée de l'élément Hf dans ces zones d'oxydation interne et aussi dans la couche d'oxyde. Le fort contraste indique que cet élément est certainement présent sous forme métallique.

Pour le système barrière thermique, la surface présente des zones écaillées correspondant à une perte locale de la mousse d'alumine. Indépendamment du type d'oxydation (fig. 26 a-c), l'écaillage semble se produire d'une part à l'interface TGO/substrat (en rouge) et d'autre part à l'interface BT/TGO (en bleu). Ces résultats diffèrent de ceux reportés pour l'écaillage des barrières thermiques de zircone yttrée, cas où la « ruine » des systèmes avec  $\text{H}_2\text{O(l)}$  découle d'un écaillage ne se produisant qu'à l'interface TGO/substrat [20, 21]. Cependant, sachant que le refroidissement des échantillons par jet d'air comprimé provoque un écaillage de la mousse à l'interface BT/TGO, il est difficile de conclure de façon nette quant à l'interface à laquelle l'écaillage est induit par l'humidité.

Par ailleurs, la surface en mousse d'alumine du système barrière thermique peut présenter des porosités de diamètre 15-30  $\mu\text{m}$ , provenant du piégeage de bulles d'air lors de la projection de la barbotine sur les substrats.

La figure 26 (d-f) donne les images MEB des coupes transverses du système barrière thermique après 500h d'oxydation, en conditions isothermes et cycliques. Comparativement aux aluminures de nickel élaborés par APV, ce système développe, quel que soit le régime d'oxydation, des couches d'oxyde plus épaisses et moins homogènes.



La consommation d'aluminium, plus importante, augmente le taux de transformation de la phase  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, en particulier dans le cas du cyclage haute fréquence. Une partie de l'aluminium est en effet consommée pour reformer de l'alumine suite à l'écaillage, même assez peu important, des couches d'oxydes (inférieur à 10% correspondant à l'écaillage de la mousse, fig. 16), la majorité diffusant dans le substrat.

Quel que soit le régime d'oxydation, on observe, dans les premiers  $\mu\text{m}$  de l'aluminure de nickel, des zones d'oxydation interne. A 1100°C, l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former une couche d'alumine. Une partie de l'oxygène pourrait toutefois diffuser lentement au travers de la couche pour se retrouver au sein de la phase NiAl (ou Ni<sub>3</sub>Al) où il serait alors susceptible de réagir avec Al ou Hf. Une autre hypothèse serait que le diazote de l'atmosphère diffuse préférentiellement dans l'aluminure de nickel (à la place de l'oxygène) et forme du nitrure d'aluminium AlN. La formation d'AlN a été observée sur des aluminures de fer par diffusion interne d'aluminium dans l'acier P92 et par réaction avec l'azote présent dans le substrat [57], mais aussi par Pedraza et al.[58], la phase AlN précipitant sous forme aciculaire en dessous du revêtement (fig. 26 e-f).

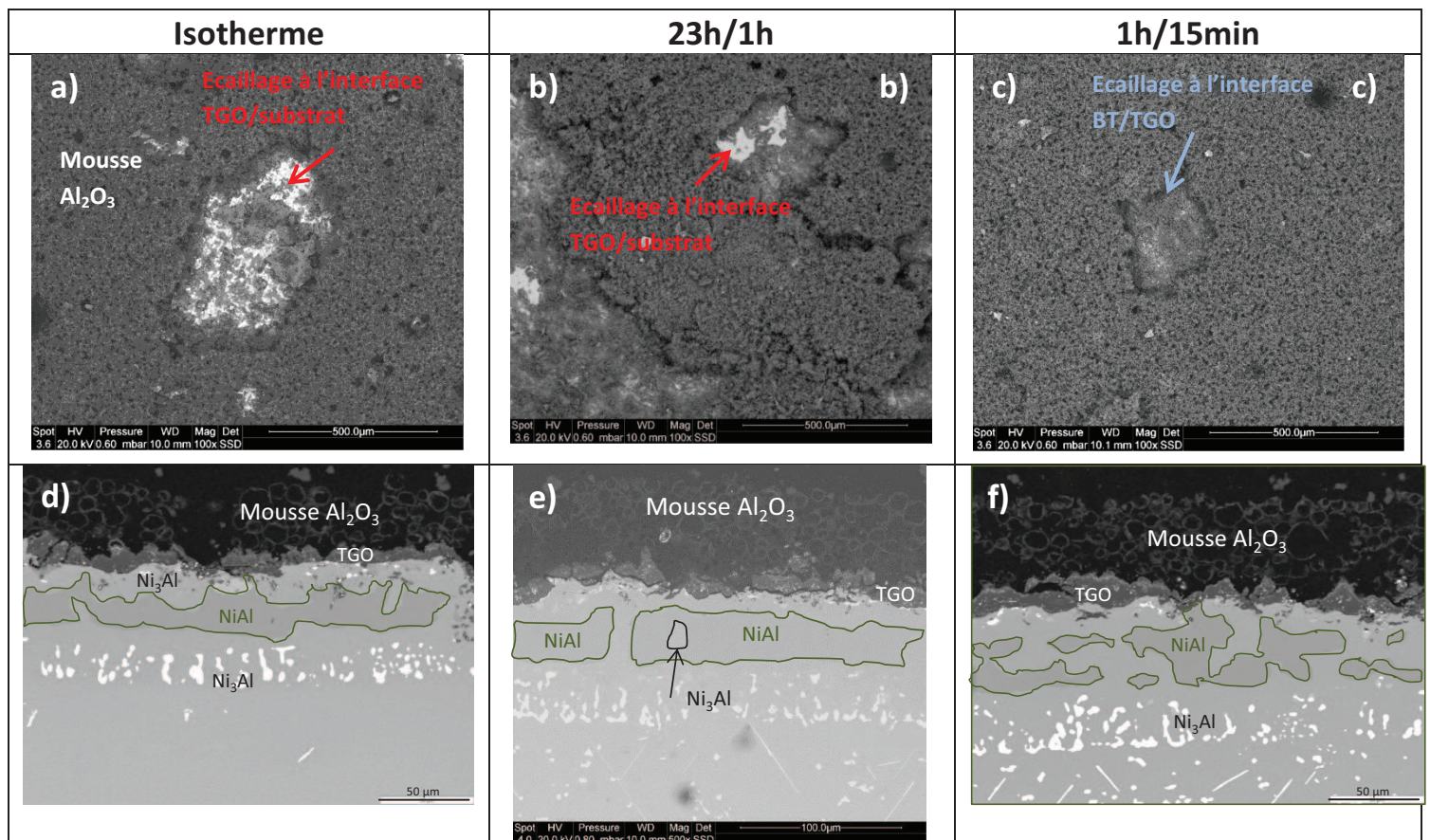


Figure 26 : Images MEB du système barrière thermique complet oxydé 500h en condition isotherme (a, d) et en conditions cycliques de 23h/1h (b, e) et de 1h/15min (c, f).

Les diffractogrammes des systèmes NiAl et barrière thermique complet oxydés selon un cyclage haute fréquence sont donnés figure 27. Les autres régimes de cyclage appliqués conduisent à des comportements similaires. Les deux systèmes présentent les phases  $\beta$ -NiAl et  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al mais aucune

conclusion ne peut être tirée concernant leurs proportions relatives, même si les coupes transverses faisaient état d’une transformation plus prononcée dans le cas du système BT.

Les pics de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont particulièrement intenses dans le système BT complet en raison de la présence en surface des 50  $\mu\text{m}$  de mousse d’alumine. Cette dernière conduit à une diminution des signaux des oxydes réfractaires ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , voire  $\text{Ta}_x\text{O}_y$ ) et des éléments d’alliages, qui étaient beaucoup plus intenses pour l’aluminure simple. Enfin, la phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  s’est formée de manière plus importante dans le système BT complet, résultat confirmé par une analyse réalisée en ligne par spectrométrie Raman dans la couche d’oxyde.

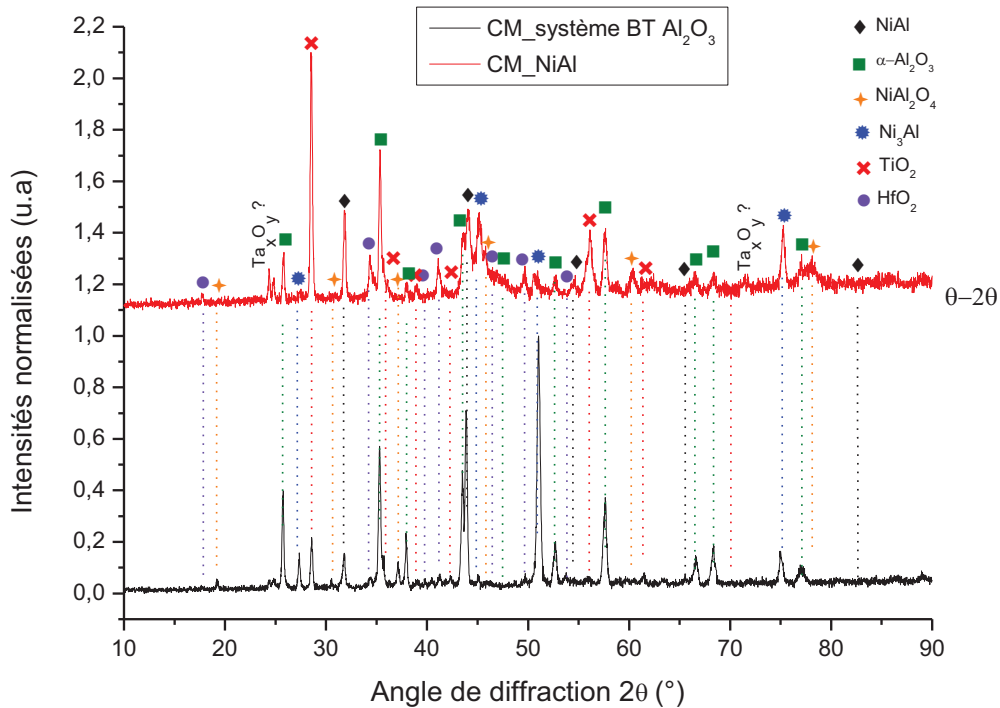


Figure 27 : Diffractogrammes des aluminures de nickels élaborés par APV (rouge) et du système BT complet (noir) après 500h d’oxydation à 1100°C, cyclage haute fréquence (1h/15min).

Le tableau 3 rassemble les données recueillies pour les systèmes oxydés pendant 500h puis vieillis sous humidité à température ambiante.

En ce qui concerne l’écaillage des couches d’oxyde formées sur l’aluminure, les taux calculés sont très faibles (< 2%) et sont en accord avec les observations effectuées par microscopie électronique. Pour le système barrière thermique complet, même s’il n’est pas possible de mesurer l’écaillage de la TGO qui se situe sous la mousse, le peu d’écaillage de cette dernière après 500h d’oxydation (< 4%) suggère que les couches d’oxydes formées, bien que plus épaisses que sur NiAl, restent adhérentes lors du vieillissement des échantillons sous humidité contrôlée.

Tableau 3 : Comparaison des systèmes NiAl et barrière thermique complet après 500h d'oxydation à 1100°C sous différents régimes cycliques et en isotherme.

500h d'oxydation	NiAl			Système barrière thermique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Isotherme	Cyclage 23h/1h	Cyclage 1h/15min	Isotherme	Cyclage 23h/1h	Cyclage 1h/15min
Ecaillage couche d'oxyde ou top coat (%)	2	< 1	1	1,8	3,7	3,5
Transformation β/γ' (%)	27	32	39	69	70	79
Epaisseur couche d'oxyde	4,1 ± 0,6	6,6 ± 2,1	5,8 ± 0,8	7 ± 1,3	9,1±2,7	10,3 ± 2,5
Composition couche d'oxyde par analyse DRX	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> + Ta <sub>x</sub> O <sub>y</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> > TiO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> + Ta <sub>x</sub> O <sub>y</sub>		

Le taux de transformation β/γ' a été déterminé à partir d'une analyse d'images effectuée sur une zone étendue du revêtement, l'information obtenue ayant été jugée plus représentative par rapport à une analyse EDS en ligne.

Comme observé en coupe transverse, les transformations de phase β/γ' sont plus importantes pour l'oxydation réalisée en régime isotherme qu'en régime cyclique, indépendamment du système étudié. En revanche, la consommation d'aluminium s'avère beaucoup plus importante pour l'aluminure obtenu par slurry que pour celui formé par APV (70% contre plus de 30% de transformation d'après le tableau 3). Les profils de concentration des deux aluminures obtenus par APV et par barbotine (fig. 28) montrent que la concentration en Al dans la phase β-NiAl est globalement plus importante pour l'APV [29], ce qui pourrait expliquer en partie les résultats obtenus.

Dans la zone externe du revêtement (0-15 μm), la taille des grains de l'aluminure du système barrière thermique est très inférieure (de l'ordre du micron) à celle des grains obtenus par élaboration APV (45 μm). Cette différence de microstructure favorise la transformation β→γ' par diffusion rapide de Al aux joints de grains [29]. Il y a donc d'une part un effet chimique lié à la composition en aluminium des aluminures de nickel, et d'autre part un effet de la microstructure (taille des grains).

Enfin, l'épaisseur des couches d'oxyde, paramètre considéré par Déneux et al. comme important pour l'apparition du phénomène MIDS [21], est généralement supérieure à 5 μm : 4-6 μm dans le cas de l'aluminure simple et 7-10 μm pour le système BT complet. En dépit de ces valeurs, le taux

d'écaillage/perte de masse apparaît toutefois comme négligeable tout au long des 30 jours de post-  
vieillessement subi par les échantillons oxydés 500h à 1100°C.

En ce qui concerne la composition chimique, les images en électrons rétrodiffusés des coupes  
transverses montrent le contraste classique de l'alumine alpha majoritaire, ainsi que certains  
précipités brillants correspondant à des zones riches en métaux lourds. La diffraction des rayons X  
confirme la présence de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de même que celle d'oxydes peu protecteurs des  
éléments constitutifs du revêtement ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Ta}_x\text{O}_y$ ), et de traces de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (également  
confirmées par spectrométrie Raman).

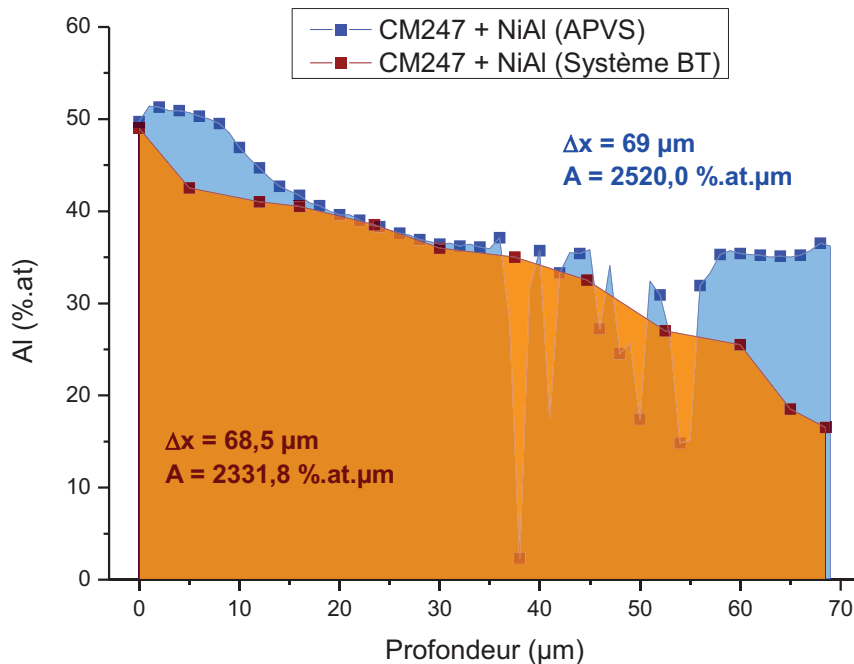


Figure 28 : Profils de concentration de l'aluminium (%at.) des phases NiAl obtenues par APV (courbe bleue) et par  
barbotine (courbe orange).

### C.3.2 1000h d'oxydation

Les échantillons oxydés 1000h puis vieillis 30 jours sous atmosphère humide ont été également  
caractérisés « post-mortem » (variations de masse et analyses d'images).

Les surfaces des aluminures bruts apparaissent beaucoup plus marquées par l'écaillage qu'après  
une durée de 500h (fig. 30.a-c). Des zones d'oxyde d'aires conséquentes se sont en effet détachées  
de la surface après 1000h d'oxydation isotherme (fig. 29.a), probablement lors de l'unique phase de  
refroidissement subie par les échantillons (retour à l'ambiante). Dans le cas des oxydations  
cycliques (fig. 29.b-c), les zones écaillées sont plus dispersées et sont plus nombreuses pour la  
fréquence de cyclage la plus élevée (1h/15min).



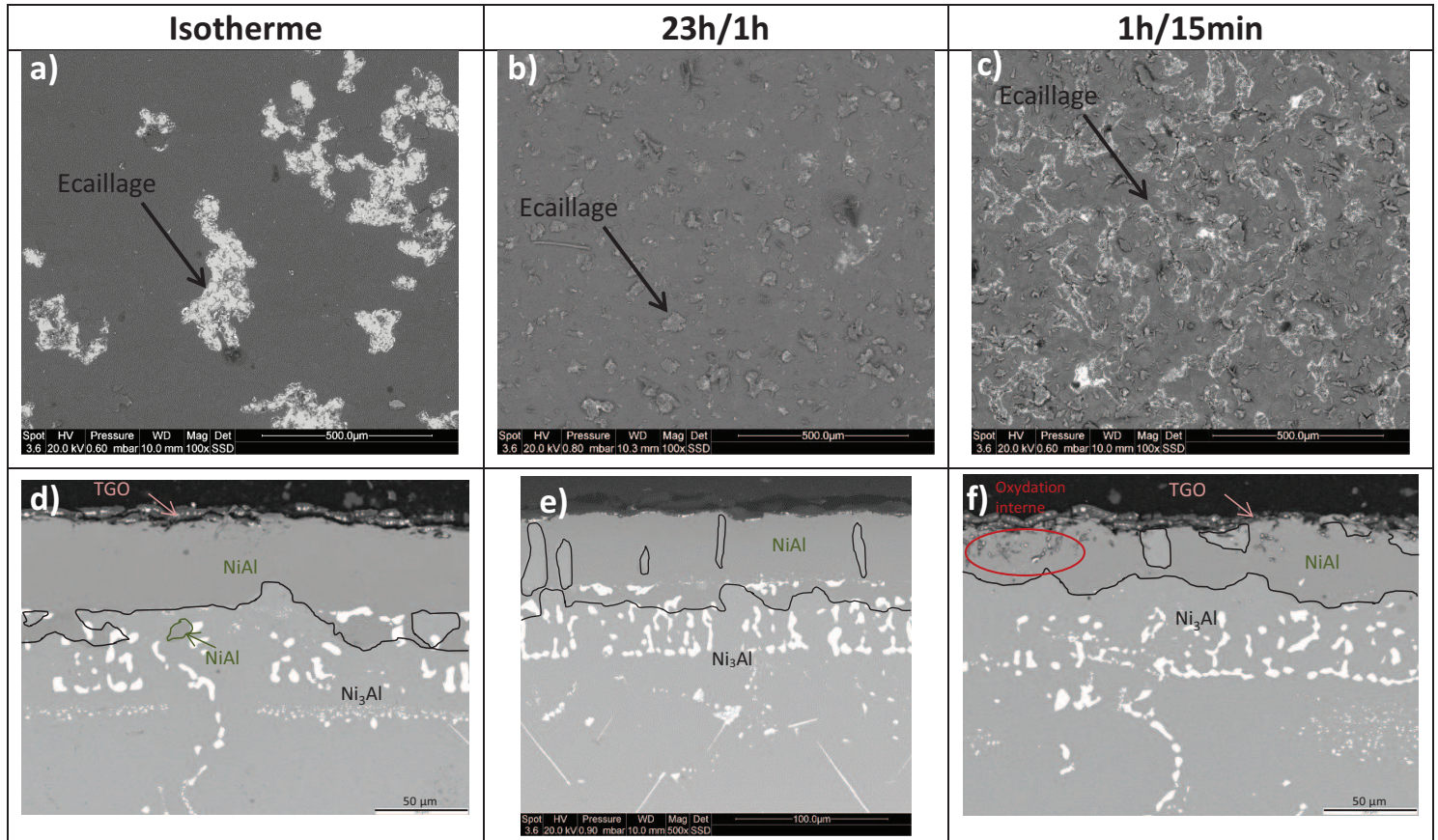


Figure 29 : Images MEB des aluminures de nickel oxydés 1000h sous conditions isothermes (a, d), et sous conditions cycliques de 23h/1h (b, e) et de 1h/15 min (c, f).

Les images MEB (électrons rétrodiffusés) des coupes transverses (fig. 29.d-f) montrent que les couches d'oxydes sont relativement homogènes, avec une matrice gris foncé typique de l'alumine, incluant nombre de précipités blancs, contraste caractéristique des éléments lourds ayant diffusé de l'aluminure vers la surface [53, 59, 60]. L'ondulation de la surface des aluminures semble légèrement plus marquée dans le cas de l'oxydation cyclique haute fréquence (fig. 29.f).

Le décollement massif des couches peut non seulement correspondre à l'écaillage des couches à haute température et lors du refroidissement et au phénomène MIDS à température ambiante, mais aussi à la préparation métallographique, délicate pour ces oxydes fragiles.

De manière similaire aux observations effectuées après 500h d'oxydation, la consommation d'aluminium s'avère plus prononcée lors des oxydations cycliques (fig. 29.e-f), comme le montre la formation de « poches » de Ni<sub>3</sub>Al à proximité de la surface, liée aux détachements et reformations successifs des couches d'oxyde. La frontière séparant la phase β de la phase γ se situe désormais à 40 μm de la surface pour le cyclage haute fréquence (1h/15min) et à 50 μm pour l'oxydation isotherme et pour le cyclage basse fréquence (23h/1h). De même, le cyclage haute fréquence induit l'apparition de zones d'oxydation interne, attribuées à la diffusion de O à travers la couche d'oxyde jusqu'à l'aluminure de nickel.

La composition des couches d'oxyde a été déterminée par cartographies EDS et par diffraction des rayons X. La figure 30 donne la cartographie élémentaire d'un aluminure APV après 1000h



d'oxydation en cyclage haute fréquence. Les éléments O et Al sont très présents à la surface, ce qui correspond à la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette couche contient de nombreuses inclusions riches en tantale, très certainement sous forme métallique, le signal de l'oxygène étant faible dans les zones concernées. La diffusion des éléments lourds vers la surface du revêtement est plus lente en raison de sa microstructure (gros grains) et de l'absence de précipités dans la zone additive. La teneur importante de Al dans la phase  $\beta\text{-NiAl}$  favorise la formation d'alumine alpha au détriment des oxydes de tantale. Les zones d'oxydation interne ont une composition similaire à la couche externe, avec une majorité d'alumine contenant des précipités métalliques de tantale.

L'absence de nickel dans la couche d'oxyde ne plaide pas en faveur de la présence du spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , pourtant détectée en DRX. Des oxydes d'éléments réfractaires sont également détectés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ , voire  $\text{Ta}_x\text{O}_y$ ), même si les cartographies X indiquent plutôt que ces éléments sont inclus sous forme métallique.

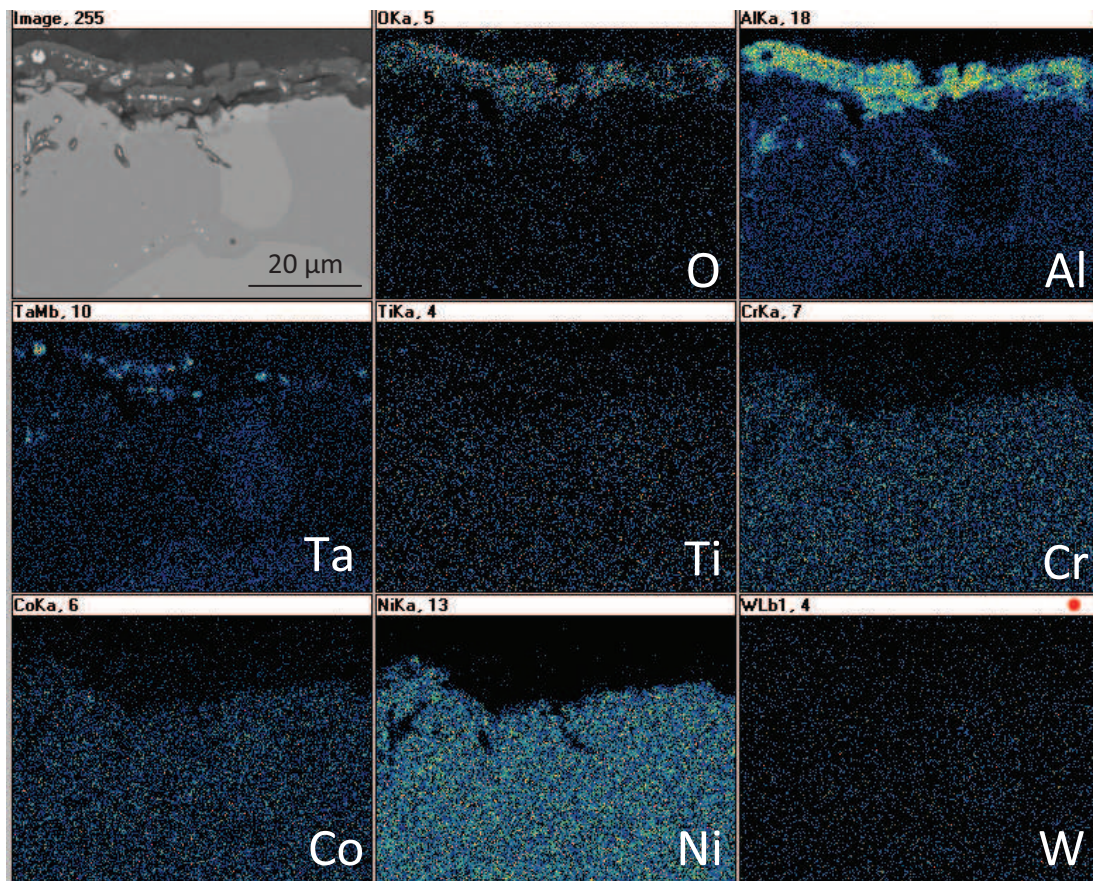


Figure 30 : Cartographie EDS d'un aluminure de nickel élaboré par APV après 1000h d'oxydation cyclique (1h/15min) à 1100°C et 30 jours de vieillissement sous humidité contrôlée (97%H.R.).

Le système barrière thermique complet apparaît considérablement dégradé après 1000h d'oxydation et 30 jours de vieillissement sous atmosphère humide à l'ambiante.



Ce dernier provoque un écaillage venant s'ajouter à celui dû à l'oxydation (fig. 16), comme le montrent les images obtenues par microscopie électronique (fig.31 a-c).

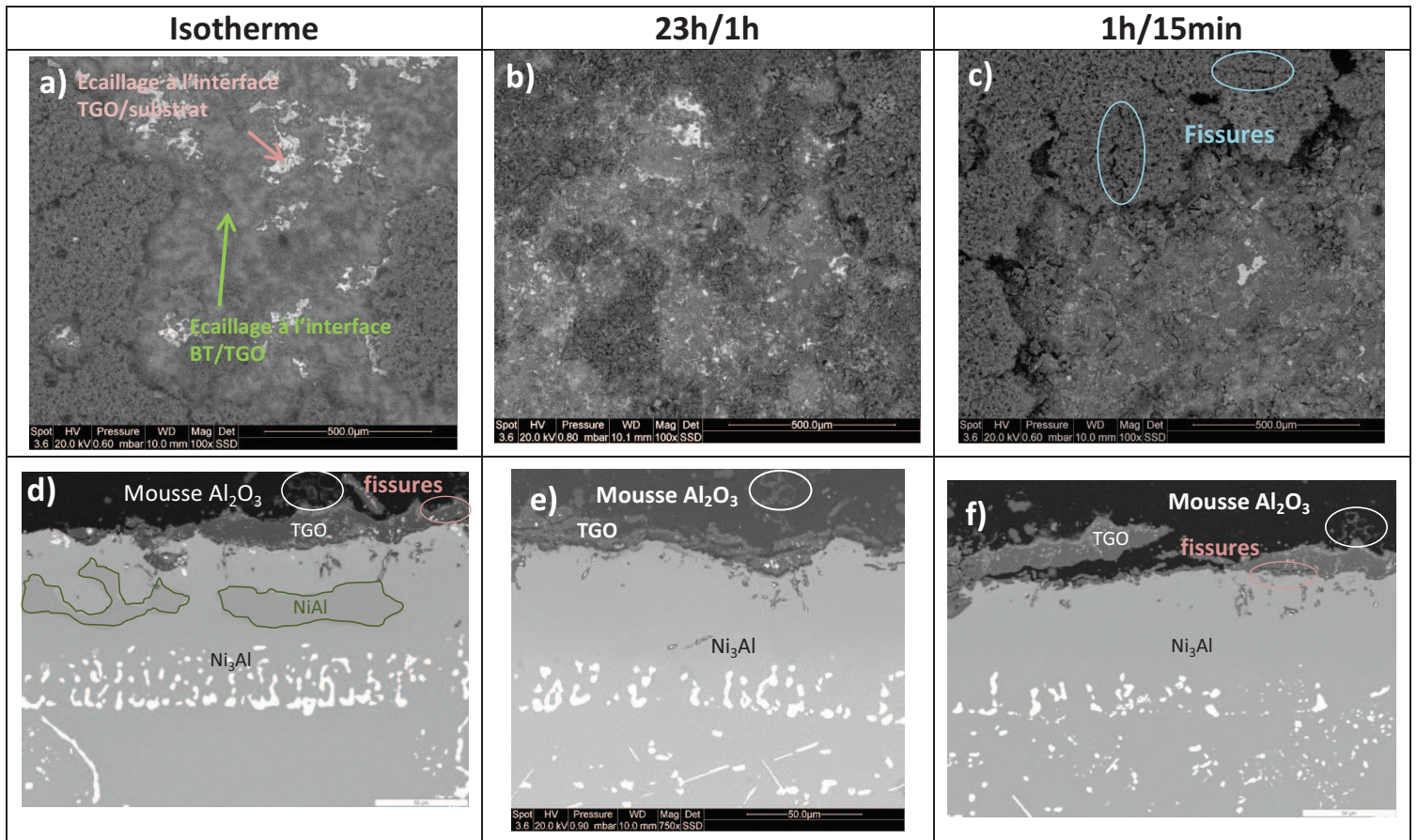


Figure 31 : Images MEB du système barrière thermique complet oxydé 1000h en conditions isotherme (a, d) et cycliques, fréquence 23h/1h (b, e) et 1h/15 min (c, f), puis vieillis 30 jours à température ambiante (97% H.R.).

Au final, indépendamment des conditions d'oxydation préalables, la fraction de mousse céramique restant adhérente est faible (moins de 50%). Cette mousse présente de plus des fissures et des porosités (fig. 31.c). Là où elle s'est détachée, différentes zones peuvent être observées : les zones grises correspondent à des parties où la rupture a eu lieu à l'interface BT/TGO, ou écaillées à l'interface TGO/aluminure et ré-oxydées. Les zones claires et brillantes, particulièrement visibles après oxydation isotherme (fig. 31.a), révèlent la présence du substrat métallique sous-jacent et donc d'un écaillage à l'interface TGO/aluminure sans ré-oxydation. Toutefois, il apparaît que l'écaillage à l'interface BT/TGO ne peut être directement attribué à un effet de l'humidité, compte tenu du pouvoir « décapant » des jets d'air comprimé mis en œuvre lors des refroidissements successifs.

Les coupes transverses mettent en évidence l'écaillage massif de la mousse d'alumine à l'issue des phases d'oxydation haute température et de vieillissement humide (fig. 31 d-f). Il est en effet difficile de trouver des zones où la mousse accroche encore à la couche d'oxyde.

Les couches d'oxydes sont quant à elles très épaisses ( $e > 10 \mu\text{m}$ ) et paraissent plus homogènes que celles observées après 500h d'oxydation. Des fissures horizontales sont observées au sein des couches (fig. 31 e-f) qu'il est néanmoins difficile d'attribuer à l'oxydation, au vieillissement à température ambiante, ou à la préparation métallographique. Selon le contraste chimique, les couches semblent relativement homogènes et on dénombre, comparativement à l'aluminure brut, une plus faible quantité de précipités blancs.

La transformation de phase  $\beta/\gamma'$  est très avancée et seule une faible quantité de phase  $\beta\text{-NiAl}$  est encore discernable après oxydation isotherme (fig. 31.d), la totalité de cette phase ayant disparu après cyclage thermique (fig. 31 e-f). Des zones d'oxydation interne sont également observées, comme dans le cas de l'aluminure APV. De manière similaire au cas des 500h d'oxydation, un effet de composition (concentration Al) et de microstructure (taille de grains) permet d'expliquer les différences de comportements entre les aluminures de nickel (APV et slurry). La couche d'oxyde du système barrière thermique a également été analysée par cartographie EDS (fig. 32) après 1000h, pour une haute fréquence de cycle. On distingue clairement une fissure longitudinale, sur l'image comme sur les cartographies X (fig. 31.f). Les éléments O et Al sont les plus abondants. Au-dessus de la couche d'alumine sont présents les éléments Ta, Ti et Cr, avec des teneurs assez importantes, ce qui laisse supposer la formation des oxydes réfractaires  $\text{Ta}_x\text{O}_y$ ,  $\text{TiO}_2$ , ou  $\text{CrTaO}_4$ , comme observé par Meier et al. sur PWA 1484 [61]. Ces oxydes, effectivement détectés en DRX, sont caractérisés sur les images en électrons rétrodiffusés par un contraste gris clair. En revanche, au sein de la couche d'oxyde, des précipités de tantale métallique sont identifiés grâce à leur coloration blanche. Les autres éléments pris en compte, notamment le nickel, ne sont pas présents dans la couche d'oxyde, même si la phase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  est détectée, à une faible teneur, par diffraction des rayons X.

Celle-ci pourrait s'être formée sur les bords des échantillons, qui peuvent être sujets à écaillage lors des phases de refroidissement [29], ou provenir de l'incorporation de Ni dans le « top coat » lors de la synthèse des revêtements [24].

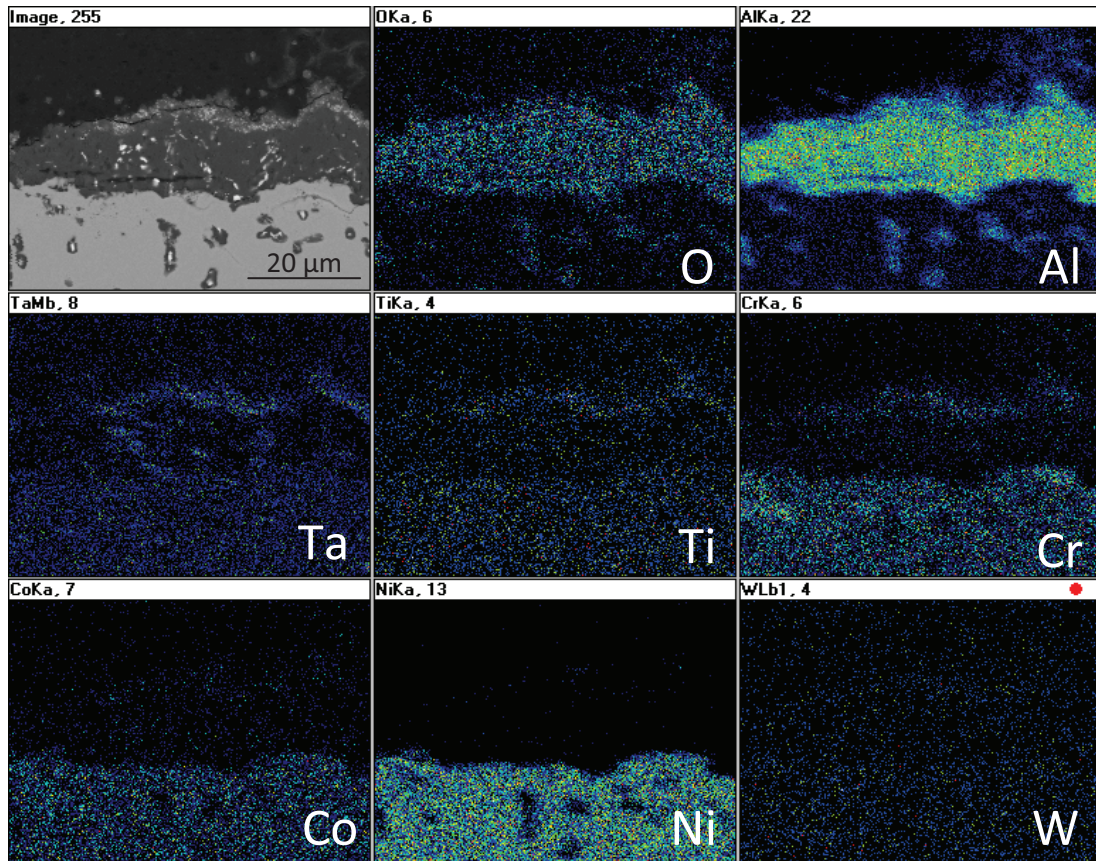


Figure 32 : Cartographie EDS du système barrière thermique complet élaboré par barbotine après 1000h d'oxydation cyclique (1h/15min) à 1100°C et 30 jours de vieillissement sous humidité contrôlée (97% H.R.).

Le tableau 4 récapitule les différences entre les deux types de revêtement. D'une manière générale, les résultats obtenus après 1000h d'oxydation confirment les observations effectuées après 500h d'oxydation, les dégradations étant alors plus importantes.



Tableau 4: Comparaison des systèmes NiAl et barrière thermique complet après 1000h d'oxydation à 1100°C sous différents régimes cycliques et isothermes.

1000h d'oxydation	NiAl			Système barrière thermique Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	Isotherme	23h/1h	1h/15min	Isotherme	23h/1h	1h/15min
Ecaillage couche d'oxyde ou top-coat (%)	6,3	11,4	5,9	75	60	50
Transformation β/γ' (%)	23	45	46	71	100	100
Epaisseur couche d'oxyde (µm)	7,1 ± 1,3	5,4 ± 0,7	6,3 ± 1,2	14,5 ± 3,4	11,1 ± 2,6	12,8 ± 1,8
Composition couche d'oxyde par analyse DRX	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> + Ta <sub>x</sub> O <sub>y</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + TiO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub> + Ta <sub>x</sub> O <sub>y</sub>		
Composition couche d'oxyde par cartographie EDS	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >> Ta, Ti, Cr (métallique)			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > Ta <sub>x</sub> O <sub>y</sub> + TiO <sub>2</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		

Pour conclure sur la comparaison des deux systèmes, **une attention particulière doit être portée aux épaisseurs de couches d'oxyde développées à haute température**. La valeur de 5 µm d'alumine proposée par Déneux et al. [21] comme seuil de déclenchement de la « ruine » systématique des systèmes barrière thermique induite par l'humidité à température ambiante serait ainsi confirmée.

Dans le cas présent, les épaisseurs des couches d'oxyde, majoritairement composées d'alumine, ont été représentées en fonction de l'influence postérieure d'un environnement humide à température ambiante sur l'écaillage, évaluée soit à travers la perte de masse (fig. 33.a), soit à travers le taux de détachement de la mousse d'alumine (fig. 33.b). Si on considère l'aluminure de nickel brut, on remarque que les épaisseurs de couches d'oxyde sont proches de 5-7 µm indépendamment du temps d'oxydation. L'humidité semble cependant n'avoir une action sur l'adhérence des couches qu'après une durée d'oxydation de 1000h.

Parallèlement, les couches d'oxyde du système barrière thermique complet possèdent des épaisseurs proches de 10 µm après 500h et de 11-13 µm après 1000h, les résultats étant assez dispersés. Tout comme pour les revêtements APV, la dégradation post-oxxydation du système BT est beaucoup plus prononcée après une oxydation de longue durée.

Dans ce cas, l'effet d'épaisseur pourrait être envisagé pour les zones où la couche d'oxyde atteint une valeur critique. Cependant, au cours des 1000h d'oxydation, la mousse du système BT subit de nombreux écaillages ainsi que, dans une moindre mesure, le TGO. Cet écaillage en cours d'oxydation pourrait avoir une influence sur le comportement de ce même TGO lors du vieillissement sous humidité contrôlée.



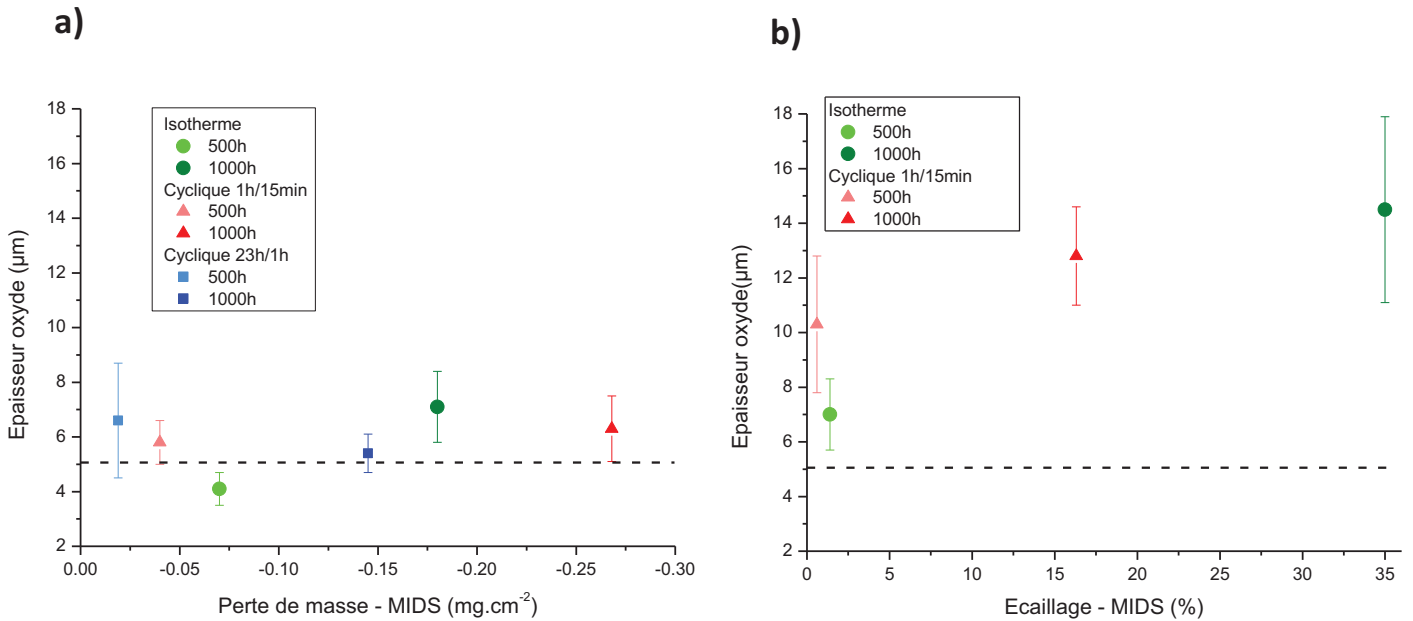


Figure 33 : Influence des épaisseurs de couches d'oxydes, développées lors des oxydations à 1100°C pour 500 et 1000h sous les différents régimes d'oxydation, sur le phénomène M.I.D.S représentée (a) en terme de pertes de masses pour les aluminures bruts ; (b) en termes de taux d'écaillage de la mousse d'alumine pour le système barrière thermique complet.

Une épaisseur minimale de couche d'alumine de 5  $\mu\text{m}$  apparaît donc comme une condition nécessaire mais non suffisante pour observer systématiquement l'effet de la présence d'eau sur l'adhérence des couches à température ambiante. Plusieurs facteurs semblent en réalité jouer un rôle dans le déclenchement du phénomène d'écaillage, facteurs qui seront exposés dans le paragraphe D.

## D. Résumé et conclusion intermédiaire

L'influence de l'humidité relative de l'air ambiant (autrement dit de la pression partielle de  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  contenue dans l'air) sur le comportement en post-oxydation de deux systèmes aluminiformes a été étudiée à l'aide d'une méthode originale. Deux types d'échantillons, i.e. un aluminure de nickel élaboré par APV et un nouveau système barrière thermique préparé à partir d'une barbotine, ont en effet été soumis à 30 jours de vieillissement sous air humide à température ambiante après avoir été oxydés à 1100°C sous différents régimes (isotherme et cyclique).

Deux milieux présentant des conditions d'humidité différentes ont été mis en œuvre, l'un à 30-60 % H.R. (air laboratoire), l'autre proche de la saturation (97 % H.R.), avec pour objectif de modifier le nombre de molécules d'eau potentiellement adsorbées [28] en surface des systèmes aluminiformes.

Aucune influence notable du taux d'humidité sur l'écaillage des couches d'oxydes n'a pu être mise en évidence dans cette étude pour les systèmes utilisés, contrairement à ce qui avait pu être observé dans d'autres cas [24, 62].

Les expériences réalisées en déposant directement une goutte d'eau à la surface des échantillons (cas extrême d'humidité) ont montré une évaporation très rapide de l'eau et n'ont pas été poursuivies.

Le phénomène dit « Moisture Induced Delayed Spallation » (M.I.D.S) a été observé de manière notable lorsque les échantillons avaient été préalablement oxydés pendant une durée longue (1000h) mais pas ou très peu pour des durées courtes (100h) ou moyennes (500h), respectivement. Pour l'aluminure élaboré par APV oxydé 1000h, des pertes de masse liées à l'écaillage des couches ont été enregistrées jusqu'à 48h après le début du vieillissement, celles-ci devenant négligeables et/ou indétectables au-delà de cette durée. Dans le cas du système barrière thermique complet, un écaillage important de la mousse d'alumine se produit pendant les premières 48h, puis diminue progressivement jusqu'à 15 jours, durée à partir de laquelle le système peut être considéré comme stable. Ce résultat contraste avec ce qui a pu être observé dans le cas de barrières thermiques en zirconne yttrée élaborées par EB-PVD ou par APS, systèmes pour lesquels la « ruine » par écaillage est quasi-instantanée (secondes, minutes) [18-21, 49]. Cependant, les différences d'épaisseurs (50  $\mu\text{m}$  contre 150-300  $\mu\text{m}$ ), de composition ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contre YSZ) et de morphologie (mousse composée de sphères creuses par rapport aux dépôts colonnaires à porosité ouverte ou lamellaires à porosité fermée) peuvent expliquer les différences de comportement des systèmes barrière thermique.

La caractérisation microstructurale fine des couches d'oxydes formées et de l'aluminure de nickel sous-jacent ont permis de mieux cerner les causes possibles de l'endommagement provoqué par l'humidité ambiante. De manière générale, si les couches d'oxyde développées sont majoritairement constituées d'alumine alpha, les précipités d'éléments d'alliage (Ti, Ta, Cr et Hf) inclus dans celles-ci pourraient exercer une influence sur la cohésion de l'interface oxyde/métal et sur la formation d'oxydes peu protecteurs à haute température, pouvant mener à l'écaillage. En effet, la diffusion rapide de ces précipités vers l'interface oxyde/gaz provoqueraient la formation de lacunes cationiques à l'interface oxyde/métal, qui peuvent former des porosités par coalescence.

En revanche, même si les transformations de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  dans l'aluminure de nickel sont très avancées, les couches d'oxyde ne contiennent pas de phase spinelle  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , comme décrit par ailleurs [63]. La ségrégation de soufre à l'interface oxyde/métal au cours du temps d'oxydation, clairement mise en évidence par analyse SIMS [64], pourrait également jouer un rôle important sur la chimie de l'interface, en particulier en interaction avec les molécules d'eau, comme proposé dans le modèle de Maris-Sida à haute température [10] et par Smialek à température ambiante [19].

Enfin, l'épaisseur des couches d'oxyde, et en particulier la valeur critique d'alumine alpha estimée à 5  $\mu\text{m}$  [21], ne semble pas être à elle seule un paramètre susceptible de provoquer de manière systématique le phénomène M.I.D.S. comme la figure 33 du présent manuscrit semble le montrer.

La dégradation, après oxydation, des systèmes alumino-formeurs en atmosphère humide à température ambiante semble donc résulter de la conjonction, dans des proportions difficiles à évaluer, des facteurs suivants :

- épaisseur critique d'oxyde estimée à 5  $\mu\text{m}$  [21], ou supérieure à 5  $\mu\text{m}$  dans cette étude,

- différence des coefficients d'expansion thermique (CET) entre TGO et NiAl conduisant à des ondulations de la surface (ou rumpling) [54-56] et à de l'écaillage, notamment en conditions cycliques,
- diffusion interne et externe de Al à partir de la couche de diffusion, induisant la transformation de phase  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ , génératrice de contraintes (variations de volume) et de différences de CET plus importantes, entre  $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  ( $\Delta\text{CET}_1 = 15,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\beta\text{-NiAl}$  ( $\Delta\text{CET}_2 = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) à  $1100^\circ\text{C}$  (d'après les valeurs des CET de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [65], Ni50Al [1],  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [66] ),
- fissuration/écaillage des couches d'oxyde à haute température préalablement au vieillissement, entraînant une diminution de la cohésion de l'interface [10]) et créant des chemins pour la pénétration des molécules d'eau vers l'interface métal/oxyde,
- ségrégation et/ou oxydation des éléments d'alliage (Ti, Ta, Cr, Hf) dans la couche d'alumine,
- ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde [5, 15, 64, 67], en relation avec sa teneur initiale dans le substrat (seuil critique établi à 0,4 ppm en masse, et réaction avec  $\text{H}_2\text{O}$  [9, 12],
- Adsorption/dissociation de l'eau et fragilisation par l'hydrogène des oxydes et métaux.

Ces trois derniers aspects seront donc étudiés en détail dans le chapitre 6.

## E. Références

- [1] J.A. Haynes, B.A. Pint, W.D. Porter, I.G. Wright, *Materials at High Temperatures*, 21 (2004) 87-94.
- [2] A. Reddy, D.B. Hovis, A.H. Heuer, A.P. Paulikas, B.W. Veal, *Oxidation of Metals*, 67 (2007) 153-177.
- [3] S.R. Choi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, *Mechanics of Materials*, 31 (1999) 431-447.
- [4] D.R. Sigler, *Oxidation of Metals*, 40 (1993) 555-583.
- [5] M.A. Smith, W.E. Frazier, B.A. Pregger, *Materials Science and Engineering A*, 203 (1995) 388-398.
- [6] R. Janakiraman, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 2905-2913.
- [7] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials Science and Engineering A*, 278 (2000) 142-150.
- [8] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials Science and Engineering A*, 278 (2000) 151-161.
- [9] J.L. Smialek, G.N. Morscher, *Materials Science and Engineering A*, 332 (2002) 11-24.
- [10] M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 (2003) 2609-2619.
- [11] D.R. Clarke, R.J. Christensen, V. Tolpygo, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997) 89-93.
- [12] J.L. Smialek, *Materials Science Forum*, 595-598 (2008) 191-198.
- [13] J.L. Smialek, NASA/TM—2009-215664, 2009.
- [14] G. Lee, A. Atkinson, A. Selçuk, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3931-3936.
- [15] H.J. Grabke, D. Wiemer, H. Viehhaus, *Applied Surface Science*, 47 (1991) 243-250.
- [16] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 505-553.
- [17] J.L. Smialek, *JOM*, 58 (2006) 29-35.
- [18] J.L. Smialek, D. Zhu, M.D. Cuy, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 67-70.
- [19] J.L. Smialek, NASA/TM—2010-216260, 2010.
- [20] M. Rudolphi, D. Rensch, M. Schütze, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 255-257.
- [21] V. Déneux, Y. Cadoret, S. Hervier, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 73 (2010) 83-93.
- [22] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy, *Surface and Coatings Technology*, 146-147 (2001) 124-131.
- [23] J. Sniezewski, *Etude in situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages alumino-formeurs et de barrière thermique aéronautiques*, thèse de doctorat, Université de Toulouse (2008).
- [24] S.-T. Shiu, H.-C. Lin, T.-Y. Shen, H.-C. Hseuh, *Materials Science and Engineering A*, 434 (2006) 202-206.
- [25] I.S. Cole, *Shreir's Corrosion*, chapitre "Atmospheric corrosion", Elsevier, 2010.
- [26] J.L. Smialek, *Oxidation of Metals*, 72 (2009) 259-278.
- [27] J.H. Keenan, F.G. Keyes, P.G. Hill, J.G. Moore, *Steam Tables : Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid, and Solid Phases*, Wiley, 1978.
- [28] V. Kucera, E. Mattson, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld, 1989.
- [29] M. Mollard, *Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine. Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [30] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, *Oxidation of Metals*, 58 (2002) 73-101.
- [31] N. Vialas, D. Monceau, B. Pieraggi, *Materials Science Forum*, 461-464 (2004) 747-754.
- [32] Y. Zhang, B.A. Pint, G.W. Garner, K.M. Cooley, J.A. Haynes, *Surface and Coatings Technology*, 188-189 (2004) 35-40.
- [33] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Acta Materialia*, 46 (1998) 5167-5174.
- [34] J. Mouglin, G. Lucazeau, A. Galerie, M. Dupeux, *Materials Science and Engineering A*, 308 (2001) 118-123.

- [35] H.E. Evans, A. Strawbridge, R.A. Carolan, C.B. Ponton, *Materials Science and Engineering A*, 225 (1997) 1-8.
- [36] [www.portlarochelle.com/data-externe/meteo/meteo-flash.html](http://www.portlarochelle.com/data-externe/meteo/meteo-flash.html).
- [37] D. Caplan, M.J. Graham, M. Cohen, *Journal of Electrochemical Society* 119 (1972) 1205.
- [38] [www.c2ai.com/documentation/gamme\\_K/Etalonnage\\_Pression/NT-GSH.pdf](http://www.c2ai.com/documentation/gamme_K/Etalonnage_Pression/NT-GSH.pdf)
- [39] D.M. Lipkin, H. Schaffer, F. Adar, D.R. Clarke, *Applied Physics Letters*, 70 (1997) 2550-2552.
- [40] S. Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température*, Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [41] [http://www.rjchase.com/fep\\_handbook.pdf](http://www.rjchase.com/fep_handbook.pdf)
- [42] C. Brade, *Etude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2007).
- [43] D.B. Asay, A.L. Barnette, S.H. Kim, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 2128-2133.
- [44] L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, *Chemical Engineering Journal*, 214 (2013) 17-26.
- [45] S. Joshi, W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, *ECS Transactions*, 28 (2010) 217-228.
- [46] W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T.F. Fuller, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1826-1833.
- [47] B. Rannou, *Slurry coatings from aluminium microparticles on Ni-based superalloys for high temperature oxidation protection*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [48] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*, Cambridge University Press, 2006.
- [49] J.L. Smialek, NASA/TM—2005-214030, 2005.
- [50] R.C. Pennefather, D.H. Boone, *Surface and Coatings Technology*, 76-77 (1995) 47-52.
- [51] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Oxidation of Metals*, 69 (2008) 193-210.
- [52] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Defect and Diffusion Forum*, 289-292 (2009) 227-233.
- [53] N. Vialas, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 68 (2007) 223-242.
- [54] P.Y. Hou, A.P. Paulikas, B.W. Veal, *Materials at High Temperatures*, 22 (2005) 535-543.
- [55] J. Jedlinski, *Materials at High Temperatures*, 22 (2005) 485-495.
- [56] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Acta Materialia*, 52 (2004) 5115-5127.
- [57] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J.P. Banks, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 6253-6260.
- [58] F. Pedraza, *Protective Coatings on conventional metallic materials by CVD in fluidized bed reactor*, thèse de doctorat, Université Complutense de Madrid (2001).
- [59] R.T. Wu, K. Kawagishi, H. Harada, R.C. Reed, *Acta Materialia*, 56 (2008) 3622-3629.
- [60] H.M. Tawancy, A.I. Mohamed, N.M. Abbas, R.E. Jones, D.S. Rickerby, *Journal of Materials Science*, 38 (2003) 3797-3807.
- [61] J.A. Nychka, D.R. Clarke, G.H. Meier, *Materials Science and Engineering A*, 490 (2008) 359-368.
- [62] D.B. Asay, S.H. Kim, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 16760-16763.
- [63] E.A.G. Shillington, D.R. Clarke, *Acta Materialia*, 47 (1999) 1297-1305.
- [64] M. Chieux, C. Duhamel, R. Molins, F. Jomard, L. Rémy, J.Y. Guédou, *Oxidation of Metals*, 81 (2014) 115-125.
- [65] Y.Q. Wang, G. Sayre, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1264-1272.
- [66] Y.S. Touloukian, R.K. Ki, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee, *Thermophysical Properties of Matter : Thermal Expansion Non-metallic Solids*, Plenum Press, 1975.
- [67] L. Rivoaland, V. Maurice, P. Josso, M.P. Bacos, P. Marcus, *Oxidation of Metals*, 60 (2003) 137-157.

# Chapitre V - Influence de l'eau sur les phases de refroidissement du cyclage thermique

Lorsqu'elles sont en service, les pièces des turboréacteurs se trouvent confrontées à des atmosphères chargées d'humidité. La combustion du kérosène génère en effet de la vapeur d'eau (10-15 vol.% H<sub>2</sub>O, [1, 2]), susceptible de se condenser à la surface de ces pièces lors du refroidissement lié à l'arrêt des moteurs ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ). De plus, les aléas atmosphériques, comme les précipitations, ou une humidité relative importante à température ambiante (zones côtières) peuvent venir renforcer cette contrainte chimique. En dehors des phases de croisière, qui peuvent être assimilées à des régimes d'oxydation isothermes, il apparaît indispensable de tenir compte, en régime cyclique (décollage/atterrissage), des effets de couplage entre ces contraintes chimique et les contraintes d'origine thermique.

Différentes études se sont intéressées à l'effet de la vapeur d'eau à haute température sur les phénomènes de dégradation en conditions de cyclage [2-5]. Les phases de refroidissement n'ont cependant, à notre connaissance, jamais été volontairement reproduites en laboratoire en faisant intervenir l'eau sous forme vapeur et/ou liquide. Des travaux récents ont toutefois montré un effet marqué de l'eau (vapeur et liquide) sur les systèmes alumino-formeurs pré-oxydés sous air sec puis exposés à température ambiante [6-8] (voir chapitre 4).

On se propose donc, dans ce chapitre, d'étudier l'influence sur le comportement de revêtements alumino-formeurs, associés ou non à une barrière thermique superficielle, d'une introduction d'eau sous forme liquide et/ou vapeur pendant les phases froides d'un cyclage thermique. Deux méthodologies originales, destinées à mieux comprendre la contribution des contraintes thermique et chimique seront alors mises en œuvre.



## Table des matières

<b>A.</b>	<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>169</b>
<b>B.</b>	<b>OXYDATION CYCLIQUE AVEC GOUTTE D'EAU A FROID (T &lt; 100°C) .....</b>	<b>170</b>
B.1	DEMARCHE EXPERIMENTALE .....	170
B.2	CINETIQUES D'OXYDATION.....	172
B.3	CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES .....	173
B.4	RESUME .....	177
<b>C.</b>	<b>OXYDATION CYCLIQUE AVEC REFROIDISSEMENT FORCE SOUS EAU (1100°C &gt; T &gt; 40°C) .....</b>	<b>179</b>
C.1	MODES DE REFROIDISSEMENT PAR PROJECTION AIR/EAU LIQUIDE .....	179
C.2	CHOIX DU MODE DE REFROIDISSEMENT .....	181
C.3	CYCLAGE THERMIQUE DE SYSTEMES BARRIERE THERMIQUE COMPLETS .....	184
C.4	CYCLAGE THERMIQUE D'UN ALUMINURE DE NICKEL BRUT .....	189
C.4.1	<i>Variations de masse .....</i>	<i>189</i>
C.4.2	<i>Caractérisations de surface .....</i>	<i>190</i>
C.4.3	<i>Caractérisations en coupe transverse .....</i>	<i>193</i>
C.4.4	<i>Mécanisme mis en jeu .....</i>	<i>197</i>
<b>D.</b>	<b>RESUME ET CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....</b>	<b>205</b>
<b>E.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>207</b>

## A. Introduction

A haute température, la vapeur d'eau semble n'avoir que peu d'effet sur les systèmes aluminiformeurs, une fois développée en surface une couche d'alumine stable. En effet, lorsqu'un mélange air/vapeur d'eau est introduit une fois la température d'oxydation atteinte, seuls les premiers instants de l'oxydation semblent perturbés par la présence supplémentaire de cette molécule. Il a été montré dans le chapitre 3 qu'une étape de pré-oxydation sous air sec permettait de s'affranchir de l'effet de la vapeur d'eau sur le court terme. L'eau semble néanmoins exercer une influence sur l'adhérence des couches d'oxydes plus épaisses (i.e. jouer sur la cohésion interfaciale). Ainsi, le chapitre 4 a mis en évidence l'influence de l'eau à température ambiante (liquide et/ou vapeur) sur l'écaillage de différents systèmes aluminiformeurs préalablement pré-oxydés. L'intervention de ce phénomène, nommé « Moisture Induced Delayed Spallation » [9], dépend de différents paramètres tels que l'épaisseur des couches d'oxyde (i.e. d'un temps d'oxydation critique), de la chimie de l'interface (ségrégation de soufre, remontée d'éléments réfractaires), des contraintes résiduelles dans les couches et, enfin, de la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux. Le dépôt de gouttes d'eau à froid semble accélérer ce phénomène, notamment dans le cas des systèmes barrière thermique complets [7, 8]. Le mécanisme de la dégradation n'est cependant pas clairement identifié et l'influence de l'eau sur la chimie de l'interface métal/oxyde reste à préciser.

Dans ce chapitre, deux méthodologies originales ont été mises en œuvre pour étudier l'influence de l'eau, ajoutée sous différentes formes lors de la phase de refroidissement du cyclage thermique :

- apport de gouttes d'eau une fois les échantillons revenus à une température suffisamment basse ( $T < 80^{\circ}\text{C}$ ). Une faible fréquence de cycle (23h/1h) à  $1100^{\circ}\text{C}$  sera choisie afin de faire croître des couches d'oxydes épaisses et pour découpler les effets thermomécaniques du cyclage de l'effet chimique provoqué par l'ajout d'eau,
- projection d'un mélange air comprimé-eau liquide au cours du refroidissement : eau vaporisée ou non selon la température de l'échantillon ( $1100^{\circ}\text{C} > T > 40^{\circ}\text{C}$ ). Une haute fréquence de cyclage (1h/5min) est retenue dans ce cas pour se placer dans les conditions les plus sévères en terme de couplage chimique/thermomécanique.

## B. Oxydation cyclique avec goutte d'eau à froid ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ )

Cette étude se propose de préciser l'influence de l'eau déposée sous forme liquide (à température proche de l'ambiante) à la surface de systèmes aluminos-formeurs soumis à un régime de cyclage thermique. Ainsi, pour chaque cycle thermique, une goutte d'eau sera déposée en surface une fois la température de l'échantillon inférieure à  $80^{\circ}\text{C}$ . Deux revêtements d'aluminure de nickel de natures différentes (aluminisation phase vapeur, cémentation en caisse) seront testés au moyen de cette nouvelle procédure.

L'application de cette méthodologie a déjà été réalisée pour des cycles sévères à haute fréquence (1h/15min), cumulée au dépôt de gouttes d'eau à froid, pour les 10 premiers cycles de l'oxydation cyclique à  $1100^{\circ}\text{C}$  [10]. Un revêtement de  $\text{CeO}_2$ , directement électro-déposé sur le superalliage base nickel Rene N5 a tout d'abord été pré-oxydé 50h à  $1100^{\circ}\text{C}$  sous « air sec » afin de faire croître une couche d'alumine de  $5\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, favorable à l'intervention du phénomène MIDS [7]. Des modifications morphologiques du revêtement multi-fissuré de  $\text{CeO}_2$  ont été observées lors du dépôt de la goutte d'eau à froid. En effet, la largeur des fissures inter-ilots a augmenté et les grains de  $\text{CeO}_2$  se sont affinés. La nature de ce revêtement a permis de mieux accommoder les contraintes, générées à la fois par le cyclage à haute fréquence et par les phases successives d'absorption et d'évaporation des gouttes d'eau au cours du test. Après 10 cycles à  $1100^{\circ}\text{C}$ , les faibles variations de masses enregistrées ont confirmé l'absence d'écaillage des couches d'alumine et du revêtement « overlay ». De plus, les phases  $\text{CeO}_2$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sont restés chimiquement stables au contact de l'eau liquide. Les structures des oxydes étudiés ne contiennent en effet pas de lacunes d'oxygène, qui semblent nécessaires à la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  et à la formation d'hydroxydes.

Après cette étude préliminaire, il a été décidé de prolonger la durée d'oxydation de façon à favoriser la croissance de la couche d'oxyde, qui semble être plus sensible à l'eau à température ambiante pour des épaisseurs supérieures à  $5\ \mu\text{m}$ , d'après les résultats du chapitre précédent.

La fréquence de cycle est également diminuée à 23h à  $1100^{\circ}\text{C}$  et 1h à température ambiante, de façon à limiter les contraintes thermomécaniques induites lors des phases de refroidissement successives. L'influence chimique de l'eau liquide sur les couches d'oxydes formées pourra alors être mieux discernée.

L'étude est réalisée sur deux aluminures de nickel élaborés par APVS et cémentation en caisse sur le substrat PWA1483.

### B.1 Démarche expérimentale

Les aluminures de nickel n'ont pas été pré-oxydés puisque le cyclage est réalisé pour des temps d'oxydation longs (1012h, 44 cycles) à  $1100^{\circ}\text{C}$ . De plus, en raison de la durée de maintien à haute température, deux cycles suffisent pour atteindre une épaisseur équivalente aux systèmes pré-oxydés de l'étude préliminaire réalisée [10]. Les compositions et microstructures des aluminures de nickel ont été déterminées dans le chapitre 2.

Un intérêt particulier est porté à la phase suivant le refroidissement (fig. 1). L'humidité relative est mesurée au moyen d'un thermo-hygromètre à partir du moment où la température des échantillons est de 22°C, température atteinte en moyenne au bout de 16 min. Les variations de l'humidité relative sont également estimées au cours du refroidissement : la connaissance de la température entre 1100°C et 22°C (mesures par thermocouple) et des valeurs de pressions saturantes à une température donnée permettent de tracer le profil d'humidité relative [11].

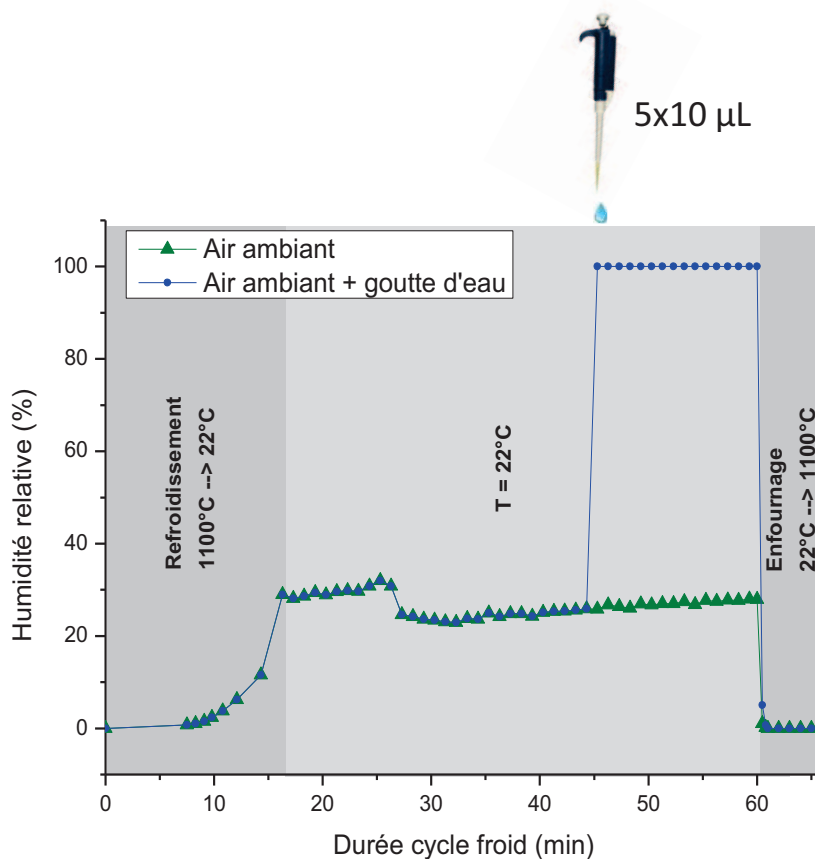


Figure 1 : Evolution de l'humidité relative au cours du cyclage thermique couplé au dépôt d'une goutte d'eau à froid.

Le dépôt d'eau est systématiquement effectué 15 minutes avant ré-enfournage des échantillons et début de la phase de 23h à 1100°C. Les 45 minutes précédentes laissent aux échantillons le temps de refroidir et permettent d'effectuer leur pesée. L'ajout des 5\*10 µL d'eau ultra-pure provoque une augmentation de l'humidité relative jusqu'à sa valeur maximale (100% H.R.).

Dans chaque cas, un aluminure de nickel est étudié sans ajout d'eau pour comparaison. Comme indiqué dans le chapitre 4, les valeurs d'humidité relative diminuent fortement avec l'augmentation de la température due au ré-enfournage et avoisinent 10<sup>-4</sup> % H.R. à 1100°C.

## B.2 Cinétiques d'oxydation

La figure 2 donne les variations de masse des aluminures de nickel au cours du cyclage, avec ou sans dépôt de goutte d'eau lors de la phase froide des cycles, dans le cas d'échantillons élaborés par cémentation en caisse (fig. 2.a) et APVS (fig. 2.b).

Les échantillons cimentés (fig. 2.a) affichent une prise de masse rapide jusqu'à environ 150 heures d'oxydation ( $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) puis celle-ci diminue de manière monotone jusqu'à 400 heures d'oxydation environ. Au-delà, les pertes de masses deviennent plus importantes et on observe des décrochements en forme de « marches », attribués à une succession de phases d'écaillage/reformation de couches d'oxyde peu protectrices (« breakaway oxidation ») [12]. Un changement de comportement net est observé à partir de 620 h d'oxydation. En effet, la perte de masse enregistrée est plus prononcée lorsque des gouttes d'eau ont été ajoutées, ce qui suggère un effet chimique de l'eau sur l'écaillage des couches (représentant une perte de masse supplémentaire de  $0,25 \text{ mg/cm}^{-2}$ ).

Au contraire, les prises de masse des revêtements APVS se stabilisent dès 80h d'oxydation (fig. 2.b). Un régime de type parabolique s'installe, probablement en raison du développement d'une couche d'alumine alpha continue et protectrice. Des zones écaillées limitées ont été observées à partir de 200h d'oxydation. Les prises de masse augmentent ensuite très légèrement jusqu'à la durée finale d'oxydation (1012h).

Les échantillons cyclés avec ajout de gouttes d'eau présentent des prises de masse légèrement supérieures ( $\Delta m = 0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) à celle des échantillons cyclés sans ajout d'eau.

Cependant, en raison de l'importance des barres d'erreur tracées pour les échantillons vieillis à l'air ambiant, il est difficile d'attribuer de manière certaine les différences de masse observées au seul effet des ajouts d'eau lors des phases froides des cycles. Ces différences pourraient en effet également être dues à l'étape d'aluminisation, i.e. aux variations de la taille des grains et de la teneur en aluminium.

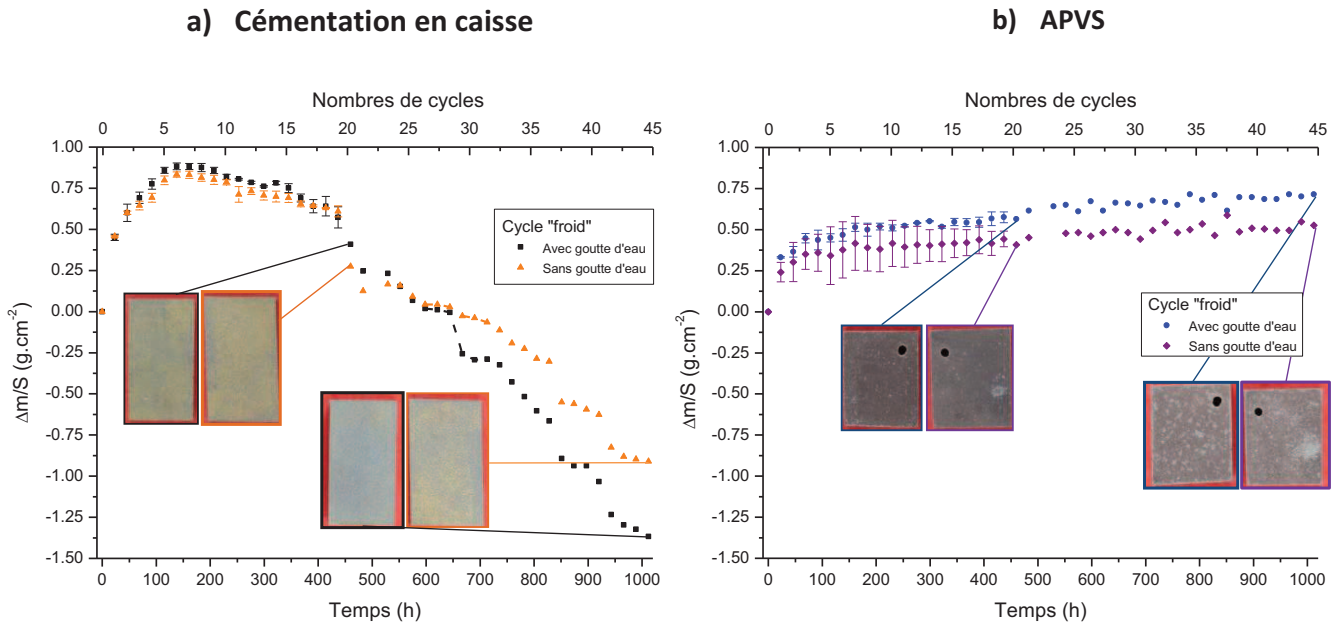


Figure 2 : Variations de masse lors de l'oxydation de deux aluminures de nickel revêtus sur un substrat PWA 1483 lors du cyclage thermique de 23h/1h avec goutte d'eau au refroidissement : a) Cémentation en caisse ; b) APVS.

### B.3 Caractérisations microstructurales

La caractérisation des deux types d'aluminures a été réalisée post-mortem après 436h et 1012h d'oxydation. Le taux d'écaillage a été quantifié à partir des images macroscopiques de la surface. Le dépôt de gouttes d'eau conduit à un écaillage plus important dans le cas des échantillons cimentés en caisse (fig. 3.a). En effet, pour les deux temps d'oxydation, les valeurs d'écaillage déterminées sont plus d'une fois et demie supérieures relativement aux aluminures obtenus par APVS. Ces données, même s'il faut, compte tenu des faibles nuances de gris mesurées par analyse d'images, les considérer avec précaution, semblent néanmoins en bon accord avec les variations de masse mesurées.

Les différences de comportement observées selon que des gouttes d'eau ont ou non été ajoutées, laissent envisager que les propriétés intrinsèques de l'eau (forces de capillarité, tension de surface) sont susceptibles de modifier l'état des contraintes des couches d'oxyde, entraînant une augmentation de l'écaillage.

De plus, l'eau liquide ajoutée peut, via les porosités ouvertes (fissures, zones écaillées), s'infiltrer jusqu'à l'interface métal/oxyde et favoriser le décollement local des couches, en particulier lorsque cette eau s'évapore.



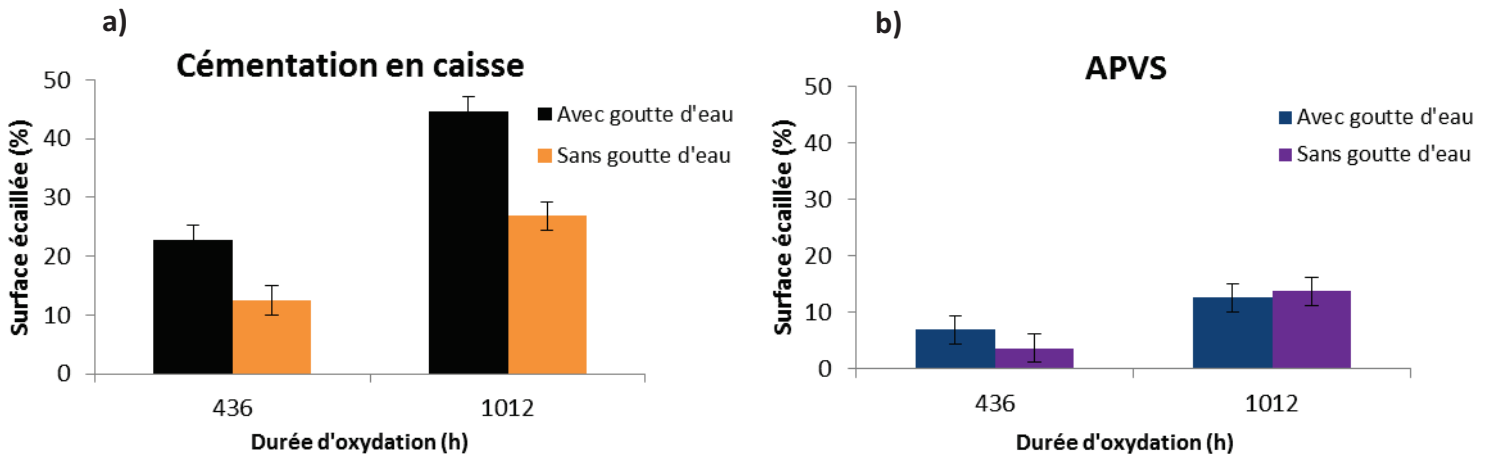


Figure 3 : Taux d'écaillage des couches d'oxydes mesurées par analyse d'images macroscopiques des aluminures de nickel mouillés et non mouillés durant le cyclage thermique : a) Cémentation en caisse ; b) APVS.

Dans le cas des aluminures élaborés par APVS, les couches d'oxydes formées après 436h et 1012h sont plus adhérentes que celles formées sur les échantillons aluminisés par cémentation (fig. 3.b). Le taux de surface écaillée est ainsi inférieur à 15% de la surface totale après 1012h d'oxydation. Toutefois, les valeurs obtenues semblent ne pas dépendre de l'ajout d'eau liquide. En effet, que de l'eau ait ou non été déposée, celles-ci sont similaires après 1012h d'oxydation, si on tient compte des erreurs de mesure liées à l'analyse d'images, et sont légèrement supérieures après 436h d'oxydation lorsque de l'eau a été ajoutée. Ces observations confirment la stabilité mécanique des couches d'oxydes vis-à-vis de la présence d'eau liquide.

La diffraction des rayons X a ensuite été utilisée pour déterminer si l'eau déposée provoque une modification de la structure des oxydes en surface (tableau 1). On peut noter que, pour chaque type d'aluminure de nickel, les phases détectées sont identiques avec ou sans eau, i.e. l'alumine alpha, l'oxyde de titane  $TiO_2$  et le spinelle  $NiAl_2O_4$  pour l'aluminure obtenu par cémentation (fig. 4.a) et majoritairement l'alumine pour celui formé par APVS (fig. 4.b).

La formation des oxydes non protecteurs dépend du mode d'aluminisation et plus particulièrement de la présence de précipités dans la couche additive (forte remontée de l'élément titane dans le PWA1483, contenant 5 at.% Ti).

**La cémentation en caisse donne des revêtements présentant une teneur supérieure en nickel, ce qui explique la formation de  $NiAl_2O_4$  au cours de l'oxydation. Il apparaît donc, pour un système NiAl donné, que l'addition d'eau ne provoque pas de modification chimique significative de la couche d'oxydes développée lors de l'oxydation cyclique.**

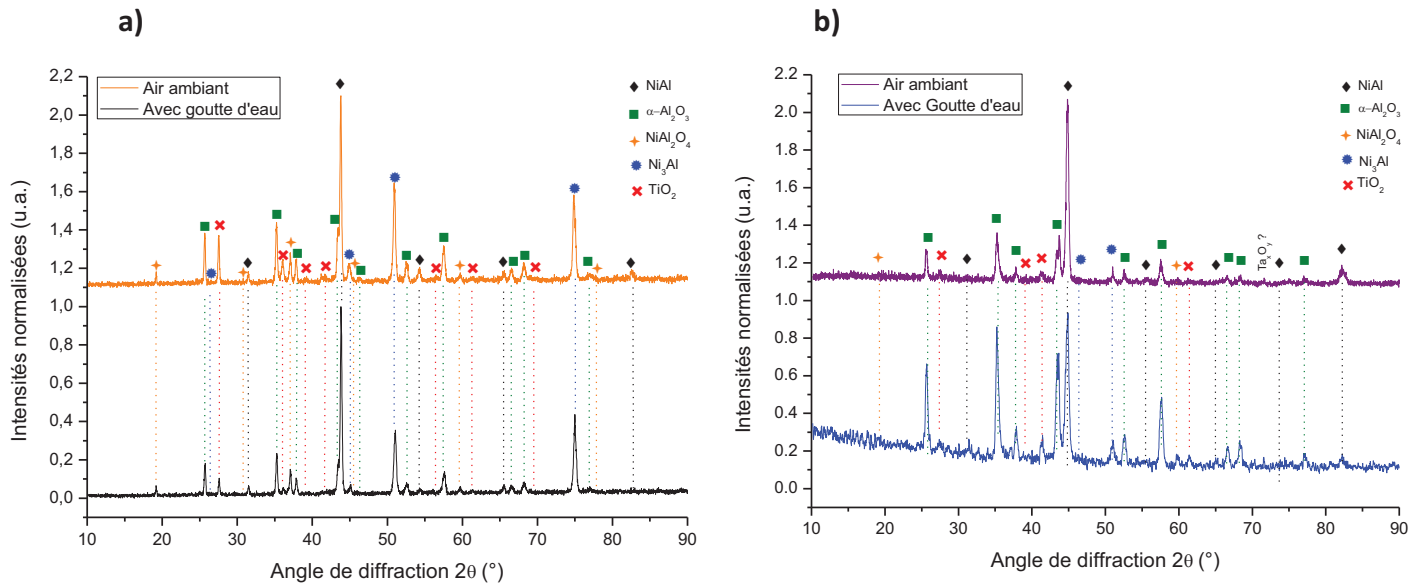


Figure 4 : Diffractogrammes des aluminures de nickel après oxydation cyclique (23h/1h) avec refroidissement sous air ambiant ou goutte d'eau : a) cémentation en caisse ; b) APVS.

Des observations MEB ont ensuite été réalisées en coupe transverse pour caractériser la microstructure des aluminures de nickel en fin d'oxydation (fig. 5), afin de déterminer si l'eau est susceptible de modifier la morphologie, les épaisseurs, la composition des couches d'oxydes et la transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$ . Cette dernière est déterminée par analyse des niveaux de gris de chacune des phases à un faible grossissement (200x), de façon à obtenir une représentation globale des aluminures (tableau 1). L'observation des coupes transverses montre que les revêtements se dégradent de façon similaire en présence et en absence d'eau, en accord avec les résultats de la DRX.

L'aluminure formé par cémentation développe des couches d'oxydes homogènes et continues de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ (fig. 5.a, 5.c). La phase alumine prédomine à l'interface interne (contraste gris foncé) tandis qu'une fine couche de spinelle se développe en extrême surface (contraste gris clair). Une cartographie EDS a mis en évidence la remontée des éléments Cr, Ta, Ti et Ni à proximité de l'interface oxyde/gaz, ce qui explique la présence des oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . En revanche, aucun oxyde contenant du Cr et/ou du Ta n'est détecté, contrairement à ce que Meier et al. avaient observé sur des systèmes similaires [13]. Quelques zones d'oxydation interne riches en alumine sont présentes au sein de l'aluminure.

Dans le cas de l'APVS, les couches d'oxyde ont une épaisseur de 5  $\mu\text{m}$  et sont fragmentées (fig. 5.b, 5.d), vraisemblablement suite à la préparation métallographique, les surfaces étant peu écaillées avant enrobage. L'oxyde majoritaire est l'alumine même si quelques impuretés de Ni et Ti sont observées en cartographie EDS. Quelques zones d'oxydation interne sont visibles au sein de l'aluminure. Elles résultent de la diffusion de O au sein de la couche d'oxyde et dans l'aluminure de nickel [14].

La transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  est très avancée dans le cas de l'aluminure obtenu par cémentation comparé à celui formé par APVS, avec près de 79 % de transformation contre 43 % (tableau 2). Ce résultat confirme les analyses par DRX qui montrent une plus forte proportion de la phase  $\gamma'$  pour les échantillons aluminisés par cémentation.

La taille des grains, plus faible pour ces derniers revêtements, favorise en effet la diffusion de l'aluminium aux joints de grains. En revanche, l'eau ne semble avoir aucun effet sur la vitesse de cette transformation.

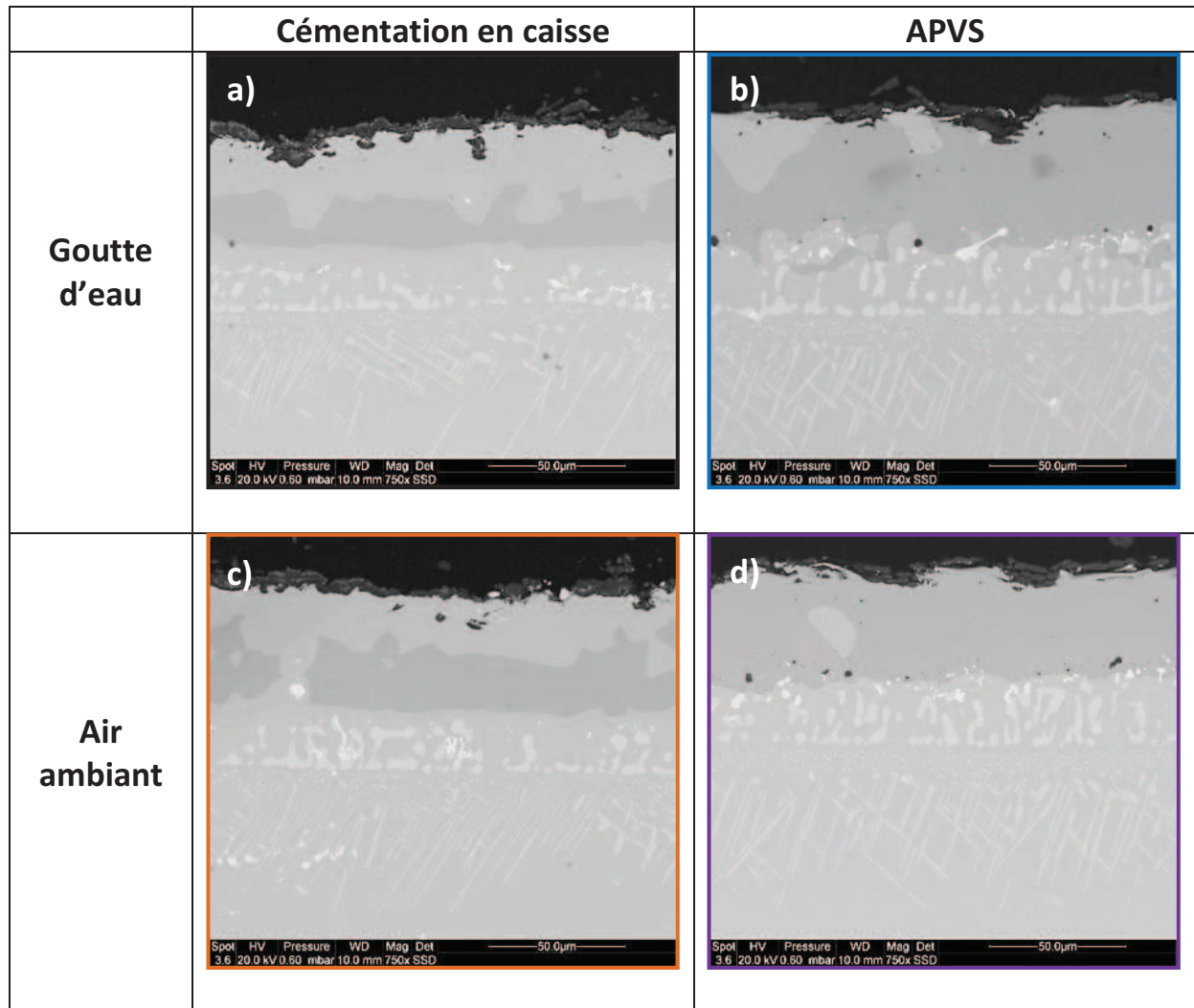


Figure 5 : Images MEB en coupe transverse (mode BSE) des aluminures de nickel (cémentés en caisse, APVS) oxydés cycliquement (23h/1h) pendant 1012h à 1100°C avec et sans dépôt de gouttes d'eau à température ambiante lors de la phase de refroidissement.

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques cinétiques et microstructurales des aluminures de nickel (cémentation en caisse, APVS) oxydés cycliquement (23h/1h) 1012h à 1100°C, avec et sans ajout de goutte d'eau lors du refroidissement.

Type de refroidissement	Cémentation en caisse		APVS	
	Goutte d'eau	Air ambiant	Goutte d'eau	Air Ambiant
Variations de masses spécifiques (mg.cm <sup>-2</sup> )	-1,37	-0,91	0,71	0,53
Ecaillage couches d'oxyde (%)	44,5	28,6	12,6	13,8
Transformation de phase $\beta \rightarrow \gamma'$ (%)	78,4	78,6	42	43,4
Epaisseur couche d'oxyde ( $\mu\text{m}$ )	5,8 ± 0,8 $\mu\text{m}$	5,0 ± 0,9 $\mu\text{m}$	5,6 ± 0,6 $\mu\text{m}$	4,9 ± 0,9 $\mu\text{m}$
Composition oxyde (diffraction des rayons X)	$\beta\text{-NiAl} \approx \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$		$\beta\text{-NiAl} \gg \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \gg \text{TiO}_2 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	
Composition oxyde (cartographie EDS)	Al, O > Cr, Ta >> Ni, Ti	Al, O > Ti, Ta, Cr >> Ni	Al, O >> Ta, Ti	Al, O >> Ta, Ti

Les caractérisations effectuées font apparaître que l'ajout d'eau ne provoque pas de changement important de la composition ni de la microstructure des revêtements. Les aluminures obtenus par cémentation présentent toutefois une dégradation plus avancée en présence d'eau. Ces revêtements sont connus pour la faible cohésion à interface entre le métal et l'oxyde développé à sa surface [3, 5]. En effet, les éléments lourds issus des précipités de la zone additive du revêtement NiAl initial remontent vers la surface où ils peuvent former des oxydes moins protecteurs que l'alumine alpha [15, 16]. Ces oxydes présentent une faible résistance à l'écaillage, qui semble diminuer encore avec l'ajout de gouttes d'eau. L'aluminisation par APVS conduit quant à elle à une couche de diffusion contenant moins de précipités, ce qui améliore la cohésion métal/oxyde pour la couche d'alumine développée lors de l'oxydation [17]. L'addition de gouttes d'eau à froid ne provoque alors que très peu d'écaillage de l'alumine.

## B.4 Résumé

Cette étude se proposait de déterminer l'influence de l'eau liquide sur la dégradation, au cours d'un cyclage thermique, de couches d'oxydes. La procédure adoptée consistait à déposer une goutte d'eau lors de chaque période froide d'un cycle thermique (23h à 1100°C, 1h à froid), pour une durée totale de cyclage de 1012h. Cette nouvelle méthodologie a été appliquée à deux types d'aluminure de nickel (cémentation en caisse, APVS) élaborés sur le substrat PWA 1483. Dans le cas présent, il s'est avéré inutile d'effectuer une pré-oxydation car la phase d'oxydation à chaud du premier cycle est assez longue pour développer des couches d'oxydes suffisamment épaisses pour être potentiellement sensibles à l'effet de l'eau liquide.

L'aluminure obtenu par cémentation en caisse présente une dégradation importante après 1012h d'oxydation. L'ajout des gouttes d'eau semble accélérer ce phénomène au-delà de 620h d'oxydation, le système présentant alors des pertes de masse et un taux d'écaillage supérieurs à ceux observés sans ajout d'eau.

La faible cohésion de l'interface métal/oxyde « intrinsèque » pour cet aluminure serait à l'origine de cette dégradation accrue. L'addition d'eau liquide au cours de chaque cycle semble accentuer l'écaillage des couches se produisant à froid (MIDS), via la diffusion de l'eau au travers des fissures et zones écaillées. De plus, les forces de capillarité et la tension superficielle de l'eau pourraient augmenter les contraintes en surface des couches d'oxydes. En revanche, aucune modification chimique ou microstructurale marquée ne semble être provoquée par l'eau ajoutée lors des phases froides des cycles imposés.

Le taux d'humidité ambiant, estimé dans le chapitre 4 entre 30 et 60% H.R., provoque l'adsorption de plusieurs monocouches d'H<sub>2</sub>O en surface des couches d'oxydes [18]. L'addition d'une goutte d'eau (100 % H.R.) semble n'avoir aucun effet drastique sur l'agencement des molécules en surface. Seul un effet « nettoyant » des gouttes (présence d'un halo [19], voir chapitre 4, section C.1) et les caractéristiques de l'eau (tension superficielle, force de capillarité) pourraient conduire à une modification de l'écaillage des couches d'oxydes. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de mesurer les masses brutes de deux échantillons (placés dans des creusets en alumine indépendants), une goutte d'eau étant ajoutée dans un seul creuset, puis de comparer les différences masses brutes/masses nettes. Une différence plus importante avec ajout de gouttes signifierait que l'eau liquide provoque un écaillage supplémentaire de la couche d'oxydes.

Le second revêtement testé dans cette étude est un aluminure de nickel élaboré par APVS. Ce système est apparu très stable au cours du cyclage thermique avec gouttes d'eau, à l'issue des 1012h d'oxydation. En effet, les prises de masse se stabilisent rapidement (80h d'oxydation) et une couche d'alumine protectrice se développe en surface, avec seulement quelques impuretés d'oxydes réfractaires et de spinelle. Pour ce système, l'influence de l'eau est négligeable. L'interface métal/oxyde est, en raison du procédé d'aluminisation (composition, microstructure), plus résistante que celle d'un aluminure élaboré par cémentation en caisse, ce qui explique le faible effet de l'eau liquide (goutte) ou vapeur (humidité ambiante) sur les couches d'alumine à température ambiante [20]. Une exposition de plus longue durée pourrait conduire à un affaiblissement de cette cohésion interfaciale via la formation d'oxydes moins protecteurs (et/ou la ségrégation de soufre ?).

En résumé, l'eau déposée à froid est sans effet sur la morphologie et la chimie de l'interface métal/oxyde. En revanche, l'eau provoque un écaillage supplémentaire des couches d'oxydes lorsque la cohésion de cette interface est faible (formation d'oxydes peu protecteurs). Ces conclusions sont similaires au cas du cyclage avec introduction d'eau sous forme vapeur à haute température [3, 5]. En effet, l'influence du taux de vapeur d'eau se manifeste lorsque les systèmes alumino-formeurs développent des oxydes peu protecteurs, alors que l'air humide est sans effet s'il y a formation exclusive de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'eau ayant peu d'effets sur la dégradation des systèmes alumino-formeurs lorsqu'on l'introduit pendant la phase « froide » du cyclage thermique, son effet sera estimé au cours du refroidissement de la température haute de cyclage (ici 1100°C) à la température ambiante.

L'objectif est ici de simuler l'atmosphère dans laquelle les pièces des moteurs refroidissent, celle-ci contenant de la vapeur d'eau générée par les réactions de combustion [1, 2] mais aussi de l'eau pouvant provenir de l'environnement (précipitations, humidité relative de l'air). Afin d'accélérer les phénomènes de dégradation, le cyclage appliqué sera de type haute fréquence, permettant de générer les contraintes thermomécaniques les plus sévères pour les couches d'oxyde.

## C. Oxydation cyclique avec refroidissement forcé sous eau ( $1100^{\circ}\text{C} > T > 40^{\circ}\text{C}$ )

Dans cette partie, différents systèmes alumino-formeurs ont été cyclés à  $1100^{\circ}\text{C}$ , le refroidissement étant réalisé par projection d'un mélange air/eau. L'intérêt est d'ajouter une contrainte chimique (eau) aux contraintes thermomécaniques élevées qui apparaissent lors du refroidissement, du fait des différences de coefficients d'expansion thermique des systèmes multicouches.

### C.1 Modes de refroidissement par projection air/eau liquide

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface très chaude, un film de vapeur (environ 0,1 mm d'épaisseur) s'intercale entre la goutte et le matériau. Ce phénomène de caléfaction, découvert par Leidenfrost en 1756, provoque la lévitation de la goutte sur un film de sa propre vapeur. En atterrissant sur la surface, seule la partie inférieure de la goutte s'évapore car le film de vapeur (continuellement renouvelé, jusqu'à l'évaporation complète de la goutte) assure la suspension de la goutte tout en la protégeant de la chaleur de la surface. Elle met alors plus de temps à s'évaporer. En-dessous d'une certaine température, appelée température de Leidenfrost ( $150\text{-}210^{\circ}\text{C}$  pour l'eau [21]), le film de vapeur disparaît, permettant un contact direct entre le liquide et la surface.

Le refroidissement de matériaux par la projection d'un mélange air/eau a déjà été rapporté dans la littérature [22-27]. En effet, ce mode de refroidissement, désigné par le terme « water (atomised) spray quenching », permet de moduler les propriétés mécaniques et la microstructure des métaux après un traitement de recuit, en comparaison avec une trempe brutale à l'eau [25, 26]. Grâce à un contrôle de la vitesse de refroidissement, la déformation et les contraintes résiduelles dans les métaux peuvent être atténuées, en raison de la modification des transferts de chaleur entre l'eau et le matériau.

Dans notre étude, le four utilisé à l'université de Cranfield (Royaume Uni) a fait l'objet d'une calibration précise en température pour les différents modes de refroidissement, qui se différencient par la quantité d'eau projetée sur les surfaces chaudes. Des thermocouples situés au plus près des échantillons ont été employés pour mesurer les températures au cours du refroidissement (dispositif expérimental décrit dans le chapitre 2). L'ajout d'eau liquide ( $T = 18^{\circ}\text{C}$ ) peut s'effectuer via les six entrées (constituées de 21 trous de diamètre 1,5 mm) situées au-dessus des échantillons ; c'est le mode appelé « douche » (fig. 6.a).



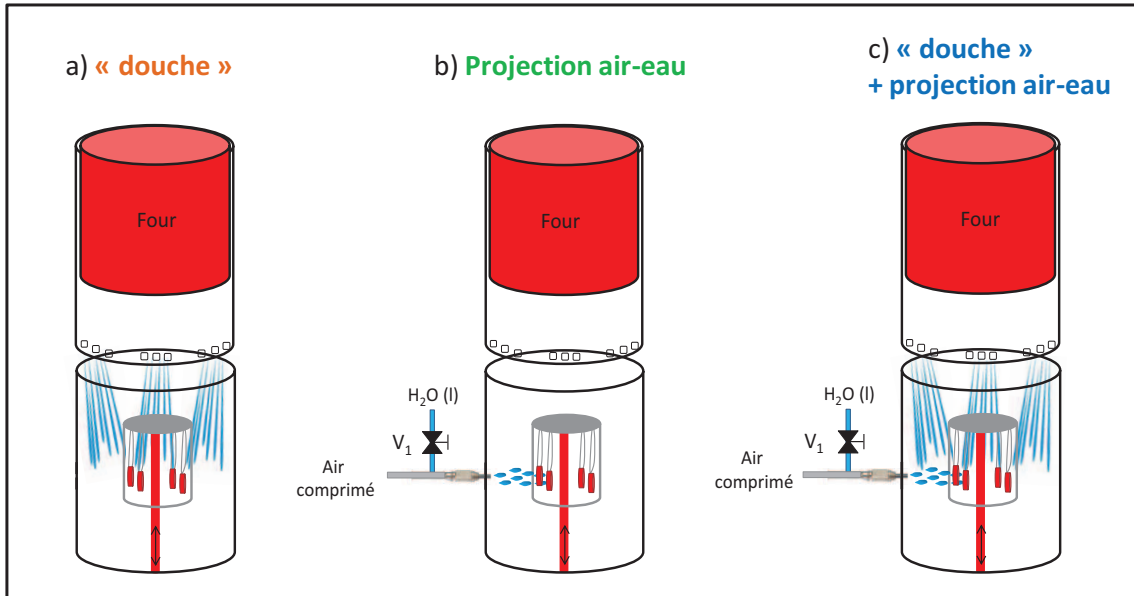


Figure 6 : Différents modes de refroidissement humide réalisables avec le four de cyclage :  
 a) « Douche » ; b) Projection air-eau ; c) « Douche » + projection air-eau.

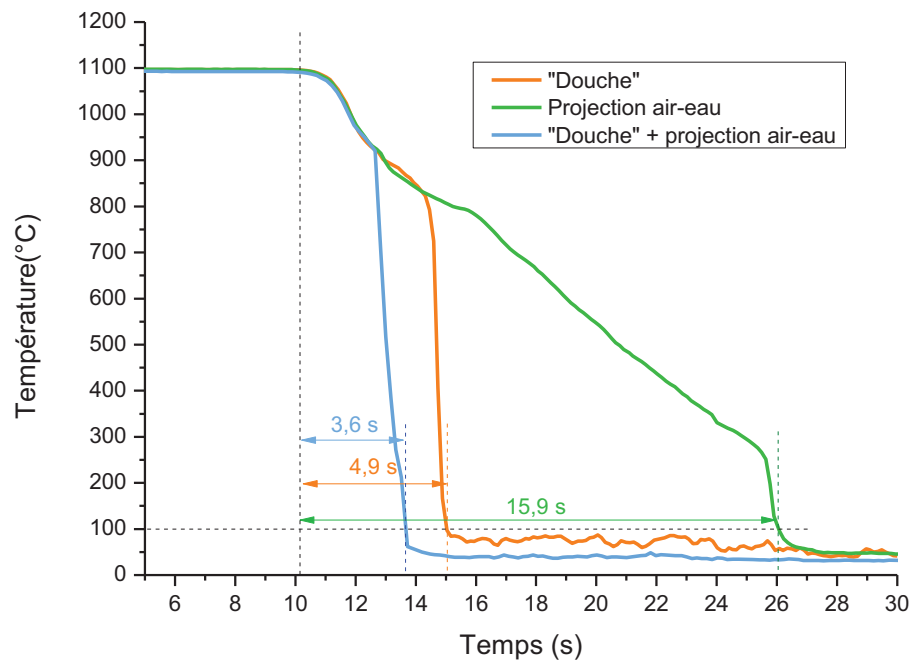


Figure 7 : Mesures des temps de refroidissement humide de chacun des modes grâce à un thermocouple de type K.

Le second mode de refroidissement consiste à projeter un mélange d'air comprimé et d'eau à travers une buse de diamètre extérieur 4,4 mm. Un flux de gouttes d'eau parvient au contact des échantillons (fig. 6.b). Enfin, le cumul de ces deux modes de refroidissement donne lieu à un apport d'eau conséquent (fig. 6.c).

La calibration du four est réalisée au moyen d'un thermocouple de type K (Ni-Cr / Ni-Al-Si) stable entre 20°C et 1200°C, qui, couplé au logiciel Labview, permet d'acquérir les données de température avec un temps d'acquisition de 0,1s. La figure 7 synthétise les valeurs enregistrées pour les trois modes de refroidissement.

Dans chaque cas, les profils de température sont identiques entre 1100°C et 925°C pendant une durée de 2,1s. Ensuite, le refroidissement le plus rapide est obtenu dans le cas d'un couplage des deux modes de refroidissement. En effet, le mode « douche » + projection air-eau libère une grande quantité d'eau. Ainsi, le temps total nécessaire pour passer de 1100°C à 100°C est proche de 3,6s. Une chute brutale de la température se produit de 925°C à 100°C en 1,5s. Le refroidissement du mode « douche » s'effectue en 4,9s, avec une première décroissance de 1100°C à 850°C en 4s, puis la température chute brutalement jusqu'à 100°C en 0,9s. En revanche, le mode de projection air-eau donne lieu à une décroissance plus lente de la température entre 1100°C et 100°C avec un temps moyen de 15,9s. La chute de température est quasiment linéaire jusqu'à 270°C (14,8s) puis celle-ci diminue plus rapidement de 270°C à 100°C (1,1s).

## C.2 Choix du mode de refroidissement

D'après les résultats précédents, il apparaît que le mode « douche » provoque une chute drastique de la température. Même si les échantillons sont partiellement protégés par le haut du couvercle du carrousel (support des échantillons), ce mode, couplé ou non à la projection du mélange air-eau, risque de provoquer un écaillage massif des couches d'oxydes. Ce mode de refroidissement se rapproche de celui d'une trempe à l'eau et n'est donc pas adapté au contexte dans laquelle se situe cette étude, i.e. l'aéronautique où les quantités d'eau délivrées par la chambre de combustion n'excèdent pas 10-15 vol.% H<sub>2</sub>O [1].

Aussi, afin de se rapprocher du temps de refroidissement mesuré pour un air « sec » de laboratoire (30,7s), le mode de refroidissement le plus lent, par projection air-eau, a été retenu pour cette étude. Il permet de mettre en évidence l'influence de l'eau pour des vitesses de refroidissements comparables. On peut en effet considérer que la mesure sous conditions humides est quelque peu faussée par la projection directe de l'eau sur la surface du thermocouple.

Pour connaître la température réelle en surface des échantillons et ainsi déterminer le temps de refroidissement nécessaire pour atteindre une température inférieure à 100°C, des mesures par thermomètre infrarouge (modèle Fluke 62 Mini, précision 1% de la mesure) ont été réalisées (fig. 8).

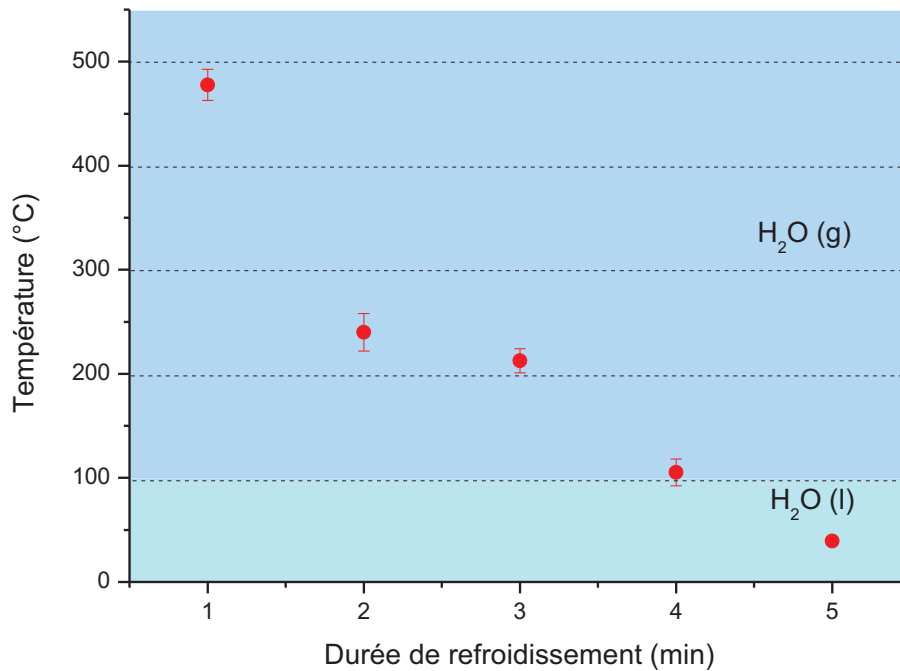


Figure 8 : Détermination de la durée de refroidissement du « mode projection air-eau » via un thermomètre infrarouge pointé à 2 cm de la surface des échantillons.

Les mesures sont effectuées en différents points de la surface de l'échantillon pour cinq durées de refroidissement (de 1 à 5 min). Preuve que le volume de l'échantillon doit être pris en compte, la température après 1 min de refroidissement sous projection d'un mélange air-eau est située entre 450 et 500°C alors que la mesure par thermocouple indique une valeur de 100°C après 15,9s. La durée sélectionnée pour la phase de refroidissement des cycles thermiques a été fixée à 5 min car la température des échantillons se situe alors autour de 40°C, température inférieure à la température de liquéfaction de l'eau et proche de la température des échantillons mesurée après 15 min de refroidissement sous air laboratoire ( $T = 34 \pm 5$  °C).

Le tableau 2 résume les conditions de cyclage thermique sous projection forcée d'eau utilisées dans cette étude.

Tableau 2 : Conditions du cyclage thermique sous refroidissement humide utilisées dans cette étude.

Paramètre	Condition
Température du cycle chaud	1100°C
Durée du cycle chaud	1h
Température du cycle froid	1100°C → 40°C
Durée du cycle froid	5 min
Mode de refroidissement	Projection d'un mélange air-H <sub>2</sub> O(l)
Débit de l'eau projetée	0,42 ± 0,01 L.min <sup>-1</sup>
Température de l'eau projetée	18 °C

A titre de comparaison, des essais de cyclage sous refroidissement conventionnel d'air « sec » de laboratoire ont été effectués à l'université de La Rochelle, avec une humidité relative comprise entre 30 et 60 % H.R. à 21°C. La pression partielle de H<sub>2</sub>O dans l'air du laboratoire varie alors entre 500 Pa et 1000 Pa respectivement (fig. 9, courbes vertes). Ces valeurs limites sont constantes tout au long du cyclage car aucun apport supplémentaire d'eau n'est effectué. En effet, seule la pression de vapeur saturante ( $p_{\text{vap, sat}(T)}$ ) diminue avec la température, ce qui diminue le taux d'humidité relative.

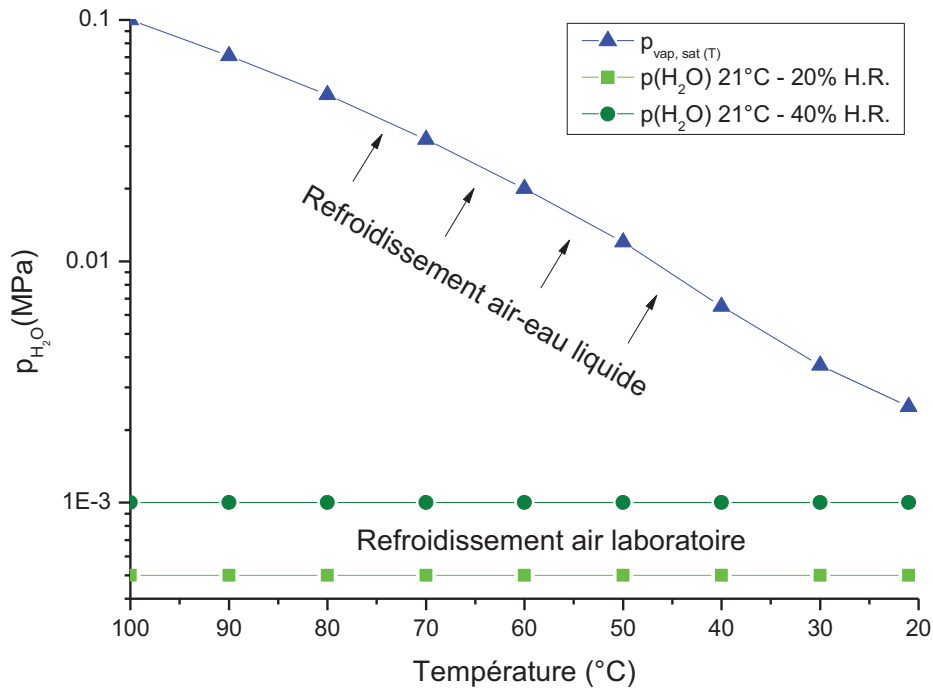


Figure 9 : Evolution de la pression partielle de l'eau au cours d'un refroidissement de 100 à 20°C sous air laboratoire (humidité relative considérée entre 20 et 40 % H.R.) et sous projection d'un mélange air-eau liquide (proche ou égal à  $p_{\text{vap, sat}(T)}$ ).

En revanche, pour un refroidissement par mélange air-eau liquide, une partie de l'eau liquide projetée forme un film de vapeur et/ou s'évapore au contact de la surface chaude, ce qui augmente la pression partielle de H<sub>2</sub>O (g) lorsque les échantillons sont suffisamment chauds. Pour autant, il est difficile de quantifier ce taux de vapeur d'eau en termes de pression ou de volume. En effet, la température dans la chambre de refroidissement n'étant pas uniforme, une quantité non contrôlée de l'eau projetée ne parvient pas jusqu'à la température de vaporisation et est retrouvée à l'état liquide dans le réservoir situé sous le montage. De plus, les temps de refroidissement sont très courts (voir C.1), ce qui signifie que les diminutions de température sont importantes. La pression de vapeur saturante diminue donc rapidement au cours du refroidissement, ce qui réduit la teneur en vapeur d'eau dans l'enceinte.

En ce qui concerne la phase de refroidissement de 100°C à la température ambiante, la quantité d'eau projetée est suffisamment importante pour saturer la surface des échantillons en eau liquide.

En effet, il n'y a plus, en dessous de la température de Leidenfrost, de film de vapeur d'eau isolant la surface, ce qui permet un contact direct entre l'eau liquide projetée et la surface du revêtement (fig. 9, courbe bleue). Ceci est vérifié par le retrait observé lorsque la surface est recouverte d'eau liquide.

Après calibration et sélection du mode de refroidissement par projection air-eau, le cyclage thermique a été mené avec les paramètres du tableau 2 dans le cas de deux systèmes barrière thermique et d'un aluminure de nickel.

### C.3 Cyclage thermique de systèmes barrière thermique complets

Dans cette partie, deux systèmes barrière thermique ont été cyclés dans les conditions précédemment décrites. Le premier système est développé à partir d'une barbotine à base de microparticules d'aluminium [28]. La mousse de sphères creuses d'alumine obtenue en surface après traitement thermique confère de bonnes propriétés d'isolation thermique. Ce nouveau système est comparé à un système barrière thermique de type industriel, intégrant une barrière thermique en  $ZrO_2$ -7% $m.Y_2O_3$ , déposée par EB-PVD sur un aluminure de nickel non enrichi en Pt. L'absence de Pt dans la sous-couche permet de comparer directement l'effet du « top-coat » sur la dégradation au cours du cyclage, entre ce système et un aluminure de nickel simple, traité plus tard dans cette étude.

Les taux d'écaillage de la mousse  $Al_2O_3$  pour un cyclage thermique sous refroidissement air/eau et sous refroidissement classique d'air « sec » de laboratoire sont donnés sur la figure 10. La mousse, déjà peu adhérente après élaboration, subit un écaillage important au cours du cyclage thermique sous air sec avec un taux d'écaillage proche de 50 % après 1000h d'oxydation. Avec l'ajout de l'eau liquide au refroidissement, l'écaillage de la mousse est total après seulement six cycles.

Il est difficile de déterminer la pression de l'eau en sortie de buse puisque le mélange air comprimé/ $H_2O(l)$  traverse différentes sections et angles de canalisation. Il est néanmoins possible d'établir une comparaison entre les deux modes de refroidissement. Dans le cas présent, le débit de l'eau projetée est important (420 mL/min) et il provient d'une seule buse, située à environ 5 cm des échantillons. La projection de l'eau intervient sur une seule face des échantillons. Sous air comprimé, le refroidissement est moins localisé ; l'air provient de 4 tubes percés (9 trous) qui sont situés à une distance de 20 cm des échantillons. Ce mode de refroidissement est donc moins brutal pour les échantillons, ce qui peut expliquer les différences d'adhérence de la mousse entre les 2 types de cyclage.

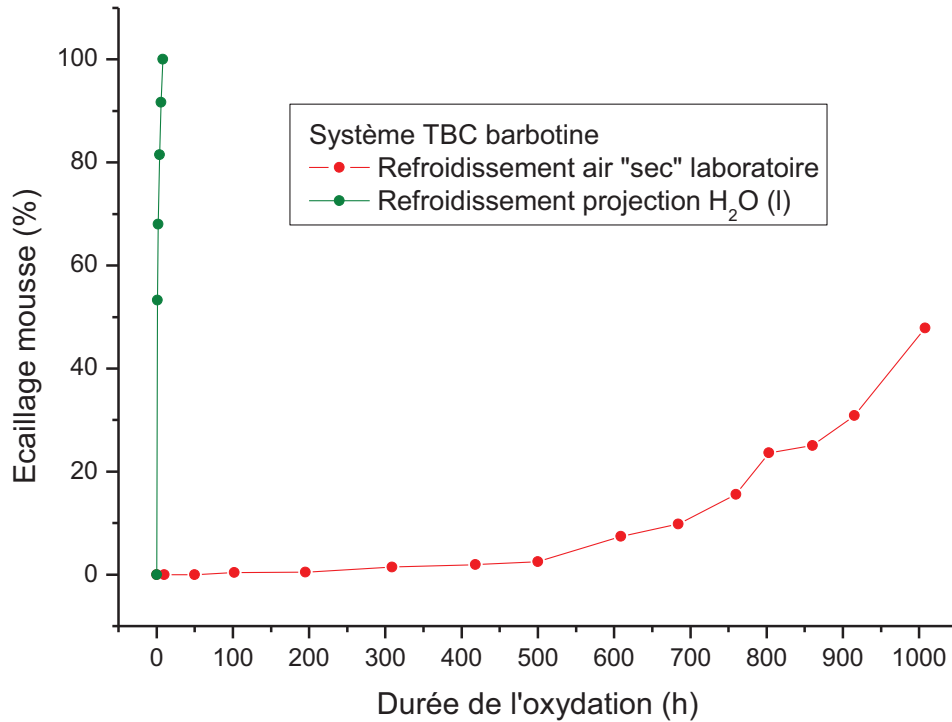


Figure 10 : Taux d'écaillage de la mousse  $Al_2O_3$  jouant le rôle de barrière thermique. Influence du type de refroidissement (air « sec » de laboratoire comparé à air humide par projection d'eau).

Dans le cas du système barrière thermique en zircone yttrée (fig. 11), la projection d'eau ne provoque pas, à l'échelle macroscopique, de dégradation importante du revêtement EB-PVD. Les mêmes conclusions sont tirées dans le cas d'un refroidissement sous air « sec » de laboratoire. Seule une faible zone de la surface est écaillée après 1000h d'oxydation sous air humide. Cet écaillage semble être dû à un « effet de bords », zones non couvertes par le revêtement EB-PVD. Cette zone s'oxyde davantage (coloration bleue due à la présence de spinelle) ce qui entraîne un détachement partiel du revêtement.

L'aspect de surface de la barrière thermique évolue au cours du cyclage : la coloration blanche observée après élaboration laisse place à une teinte jaune. Différentes hypothèses peuvent être proposées quant à l'origine de cette coloration. Lors du refroidissement brutal des échantillons, le jet d'eau est non seulement projeté sur les systèmes à tester mais aussi sur la tige en FeCrAl (Kanthal) qui permet de faire monter et descendre les échantillons, matériau constituant également les fils de suspension. Cette coloration jaunâtre pourrait donc résulter du dépôt d'une partie des écailles issues de l'écaillage de la couche formée sur FeCrAl à la surface du revêtement EB-PVD. On retrouve en effet une faible quantité de Fe (0,5 m.%) sur cette surface après 1000 cycles. Par ailleurs, la buse de projection se corrode au contact du milieu humide. Ce phénomène a été mis en évidence en comparant à de l'eau dé-ionisée l'eau projetée récupérée dans un bécher. Cette dernière apparaît alors légèrement colorée en jaune.

Pour autant, le système barrière thermique résiste aux conditions de refroidissement brutal ( $60^\circ C/s$ ) et à la projection d'eau à chaque cycle, contrairement à ce qui a pu être observé dans le cas de systèmes barrière thermique équivalents oxydés sous air « sec » puis soumis à des environnements



humides (gouttes d'eau, humidité relative) à température ambiante [6-8]. Même si la couche aluminisée ne renferme pas de Pt, qui améliore l'adhérence de la couche d'oxyde en croissance à l'interface BT/TGO [29], la durée de vie des systèmes est supérieure à 1000 cycles à 1100°C.

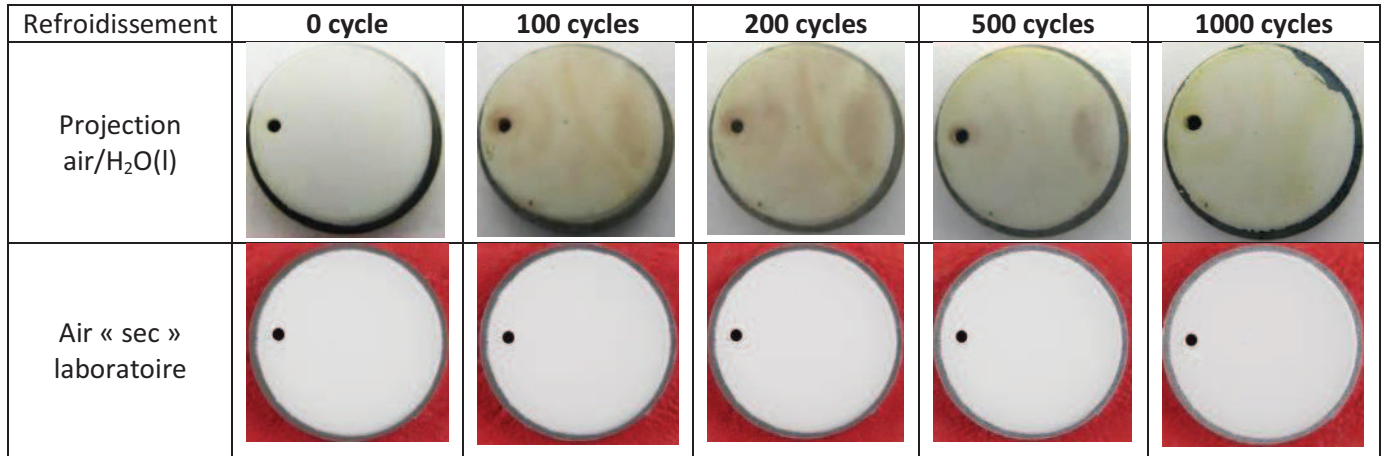


Figure 11 : Images macroscopiques du système CM247-NiAl-ZrO<sub>2</sub>-7Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au cours du cyclage thermique (1h à 1100°C) avec refroidissement sous projection d'eau.

Afin d'étudier la mouillabilité des revêtements, des mesures d'angles de contact ont été effectuées sur les systèmes obtenus après élaboration (fig. 12). Celle-ci est importante pour les deux systèmes barrière thermique puisque l'eau pénètre très rapidement via les porosités présentes. Si la mousse élaborée par barbotine contient plus de porosité que le revêtement EB-PVD, les valeurs de mouillabilité sont en réalité très proches et quelques secondes suffisent pour que l'eau soit absorbée dans la structure céramique.

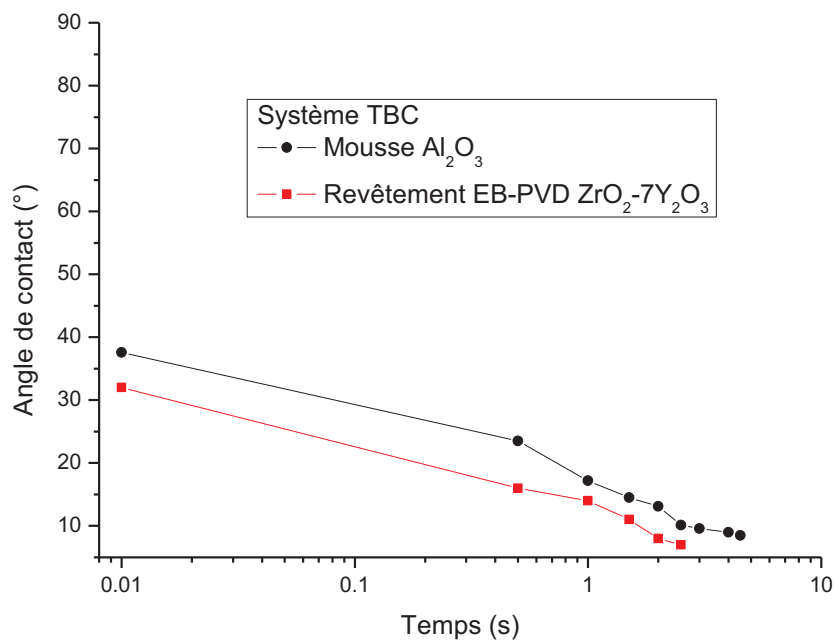


Figure 12 : Evolution de l'angle de contact lors de l'ajout de 10 µL d'eau ultrapure en surface des revêtements barrière thermique à base de mousse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'un revêtement EB-PVD en zirconne yttrée.

Compte tenu de la faible durée de vie de la barrière thermique du revêtement élaboré à partir de barbotine (6 cycles), on se concentrera dans la suite sur le revêtement en zircone yttrée, pour lequel la tenue mécanique reste bonne jusqu'à la fin du test de cyclage (1000 cycles de 1h à 1100°C).

Pour cette barrière, l'analyse de surface par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman ne montre pas de différences entre le début et la fin de l'oxydation (1000 h). On observe la présence majoritaire de la phase quadratique  $t'$  (fig. 13.a) et une faible proportion de phase monoclinique  $m$ , visible en diffraction des rayons X mais pas par Raman (fig. 13.b). La transformation de phase  $t' \rightarrow m$  pourrait se produire plus au cœur de la barrière thermique, ce qui expliquerait l'absence d'un signal Raman (surface) caractéristique de la phase monoclinique.

Les résultats obtenus confirment l'inertie chimique de la zircone vis-à-vis de la vapeur d'eau, observée par Opila et al. jusqu'à 1500°C [30].

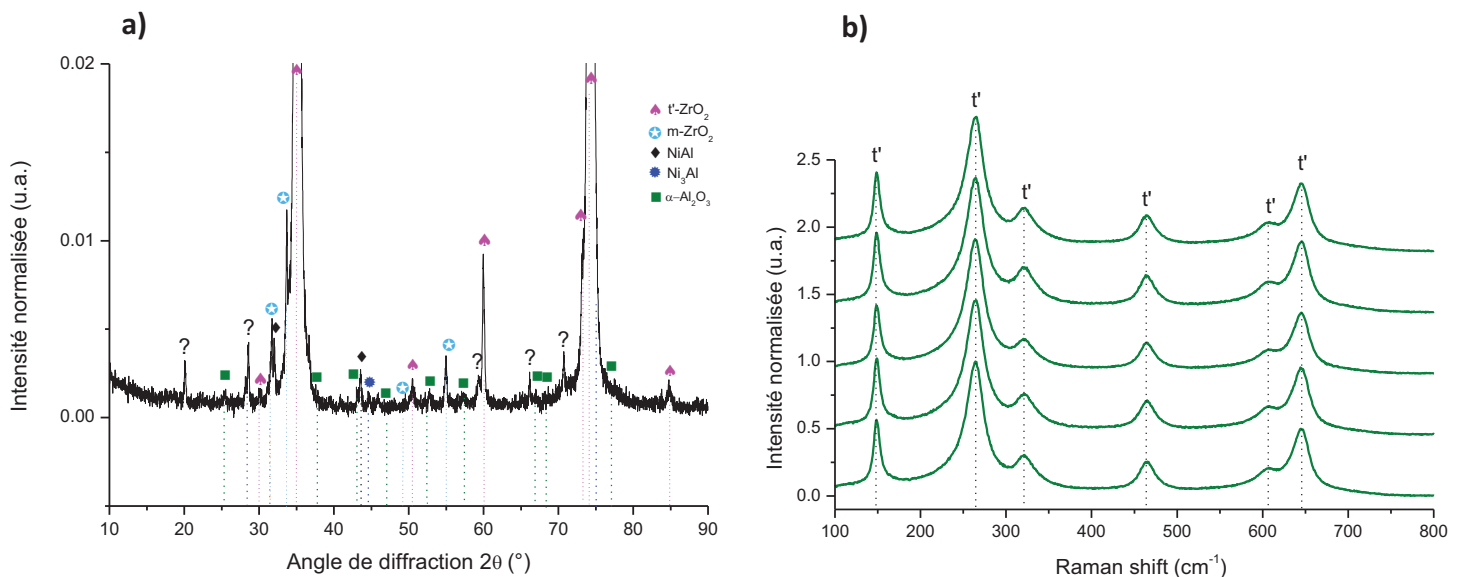


Figure 13 : Analyse de surface du système CM247-APVS-YSZ après 1000 cycles de 1h à 1100°C sous refroidissement forcé par H<sub>2</sub>O ; a) diffraction des rayons X ; b) spectroscopie Raman.

L'alumine constitutive du TGO, située sous la zircone yttrée, donne des signaux de faible intensité, l'épaisseur de la barrière thermique étant importante ( $\approx 215 \mu\text{m}$ ). Des pics de l'intermétallique transformé ( $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al) ou non ( $\beta$ -NiAl) figurent également sur le diffractogramme. En revanche, plusieurs pics n'ont pu être attribués.

Les coupes transverses des systèmes oxydés à 1100°C/1h ne montrent, pour les deux modes de refroidissement, que peu de différences concernant la composition de la TGO (fig. 14.a et b). Même si le revêtement EB-PVD est toujours adhérent en fin de cyclage, on observe, dans le cas d'un refroidissement sous projection air/eau (fig. 14.a), des porosités et des fissures au sein de l'oxyde thermique. Le TGO apparaît plus compact avec un refroidissement sous air, la décohésion à l'interface métal/oxyde résultant alors vraisemblablement du polissage (fig. 14.b). Dans les deux cas, la couche d'oxyde est majoritairement composée d'alumine (contraste gris foncé), ce que confirment les analyses EDS (fig. 15).

On observe au sein de la couche d'alumine externe une ligne de précipités brillants essentiellement constitué de Hf et quelques précipités riches en Cr et Ta, en accord avec la littérature [31].

Des zones d'oxydation interne se sont développées au sein de l'aluminure sous-jacent. Elles sont particulièrement importantes pour le cyclage conventionnel sous air (fig. 14.b). Ces zones présentent une composition similaire à celle de la couche externe ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hf, Cr, Ta). La consommation de l'aluminium du revêtement NiAl est ainsi beaucoup plus prononcée dans le cas d'un refroidissement sous air. Seules quelques poches de  $\beta$ -NiAl sont en effet visibles à proximité de la surface dans ce cas tandis qu'après 1000h d'oxydation avec refroidissement par projection air/eau environ 55% de cette phase NiAl est encore présente (calcul par analyse d'images).

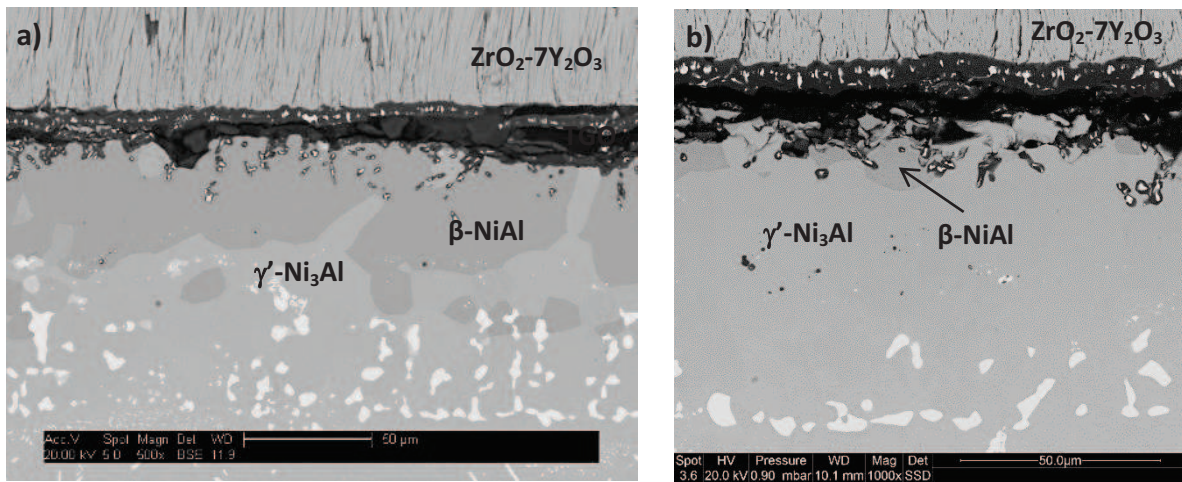


Figure 14 : Coupe transverse du système barrière thermique en zircone yttrée oxydé 1000 1h-cycle à 1100°C : a) refroidissement sous projection air/eau ; b) refroidissement sous air de laboratoire.

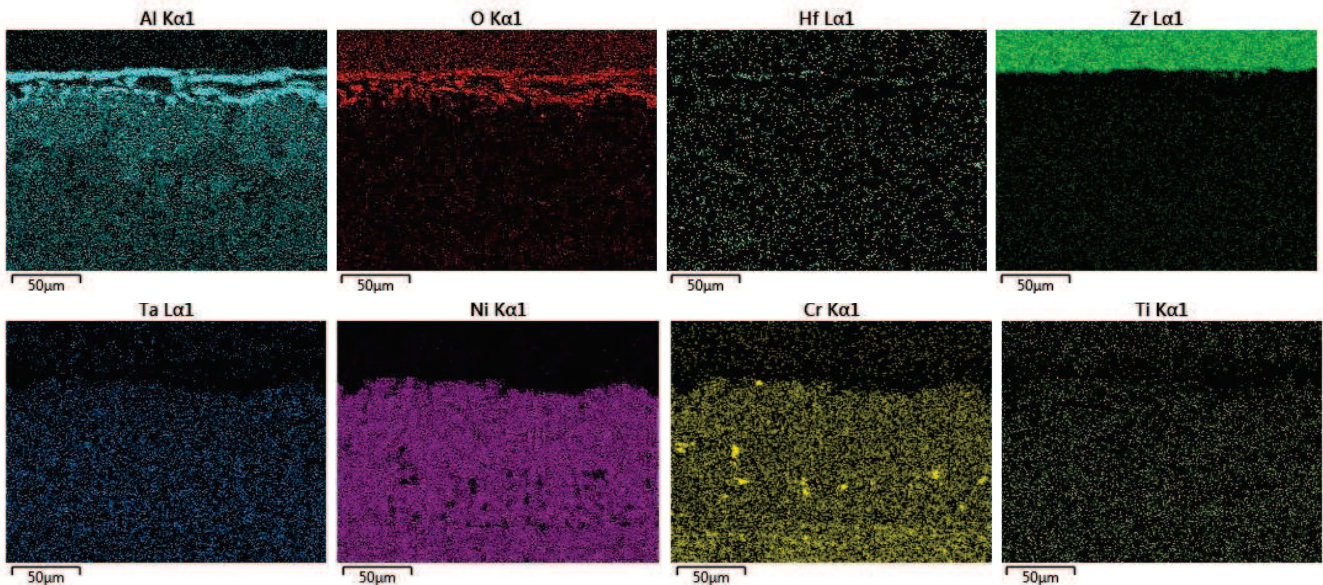


Figure 15 : Cartographie EDS du système CM247-APVS-ZrO<sub>2</sub>-7Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé 1000 cycles à 1100°C avec refroidissement sous projection air/eau.

En résumé, le refroidissement mettant en jeu de l'eau n'induit aucun effet chimique ou mécanique marqué sur les barrières thermiques en zircone yttrée, même après 1000 cycles à 1100°C, dans le cas d'une sous-couche de NiAl sans Pt.

Au contraire, la barrière thermique élaborée à partir de barbotine subit une dégradation rapide par érosion de la mousse liée à la projection de l'eau en surface.

La suite de cette étude portera sur le comportement d'un aluminure de nickel, élaboré sur un superalliage base nickel, au cyclage thermique avec refroidissement forcé air/eau. Certaines pièces du moteur, non protégées par une barrière thermique, reçoivent en effet des quantités d'eau variables issues de la chambre de combustion et/ou des conditions atmosphériques. La méthodologie et les conditions de cyclage précédentes seront à nouveau mises en œuvre.

## C.4 Cyclage thermique d'un aluminure de nickel brut

### C.4.1 Variations de masse

La figure 16 expose les variations de masse d'un aluminure de nickel élaboré sur le superalliage CM247 et cyclé avec projection air/eau. Ce système a également été cyclé et refroidi sous air « sec » de laboratoire pour comparaison.

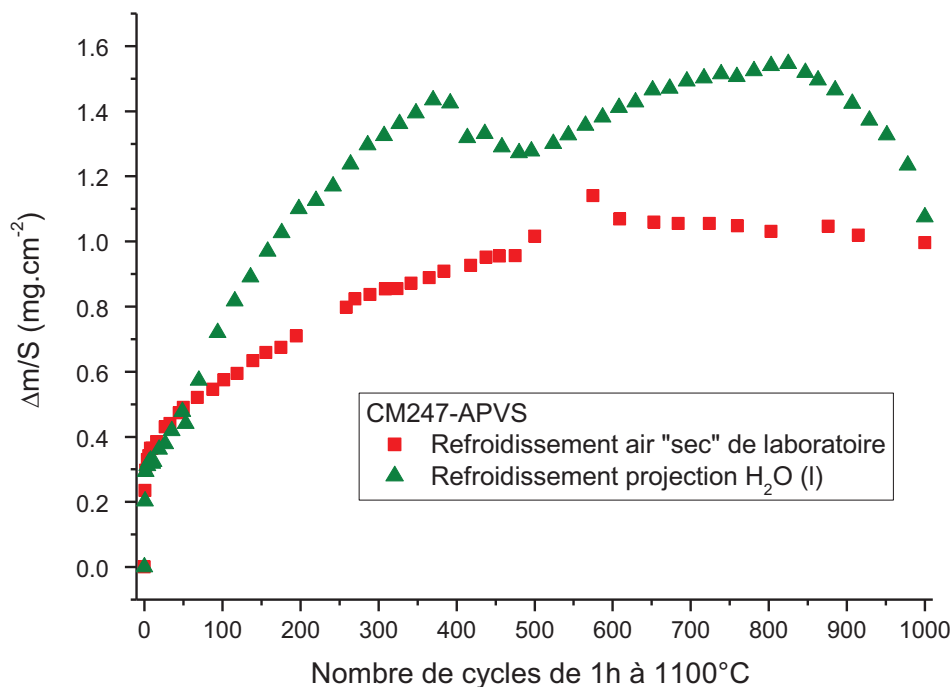


Figure 16 : Variations de masse du système aluminure de nickel élaboré par APVS sur superalliage CM247 puis oxydé cycliquement à 1100°C sous refroidissement d'air « sec » de laboratoire et sous refroidissement air/eau.

Malgré une phase de cyclage similaire à haute température (1h à 1100°C), les systèmes présentent des variations de masse différentes avec ou sans présence d'eau au refroidissement.



En effet, un régime d'oxydation quasi-parabolique s'établit lors d'un refroidissement sous air « sec », avec une stabilisation rapide de la courbe de prise de masse (environ 80 cycles). Un léger écaillage se produit néanmoins à partir de 500 cycles (voir chapitre 4, B.2.1), traduit par une décroissance des valeurs de prises de masse.

Lorsque les échantillons sont refroidis par H<sub>2</sub>O(l), les fluctuations de la masse sont plus importantes. Ainsi, un régime quasi-linéaire est obtenu jusqu'à 370 cycles où la valeur atteint 1,5 mg.cm<sup>-2</sup>. Cette oxydation accentuée pourrait correspondre à la formation d'oxydes peu protecteurs et à croissance rapide. Une perte de masse est ensuite enregistrée jusqu'à 500 cycles environ. La masse augmente ensuite jusqu'à un nouveau maximum autour de 820 cycles (1,6 mg.cm<sup>-2</sup>), avant que le système ne subisse un écaillage catastrophique au terme de la durée du test. Le profil de masse obtenu rappelle un mécanisme de type « breakaway oxidation » [32], caractérisé par l'accélération des cinétiques d'oxydation lorsque la couche d'oxyde formée n'est plus protectrice. A cet instant, le taux d'aluminium devient trop faible pour reformer une couche d'alumine protectrice et des oxydes peu protecteurs se développent [33]. Dans le cas présent, il semblerait que l'aluminure de nickel se dégrade selon ce type d'oxydation dès le début du cyclage. Pourtant, la quantité d'aluminium disponible dans le revêtement est suffisamment élevée (50 at.% après élaboration) pour former une couche d'alumine protectrice et donner lieu à un régime d'oxydation parabolique. Afin de préciser le mécanisme de dégradation mis en jeu, des caractérisations de la morphologie et des structures ont été effectuées et sont présentées dans la suite de l'étude.

#### C.4.2 Caractérisations de surface

La figure 17 montre l'évolution macroscopique de l'état de surface des aluminures de nickel oxydés cycliquement avec refroidissement sous projection air/eau(l) en fonction de la durée d'exposition. Une surface homogène est observée après les 200 premiers cycles avec seulement quelques zones écaillées. Après 500 cycles, des zones de couleur bleue apparaissent, typique de phases spinelles [34]. Après 1000 cycles, l'ensemble de la surface présente un aspect bleuté et on observe également une augmentation de sa rugosité.

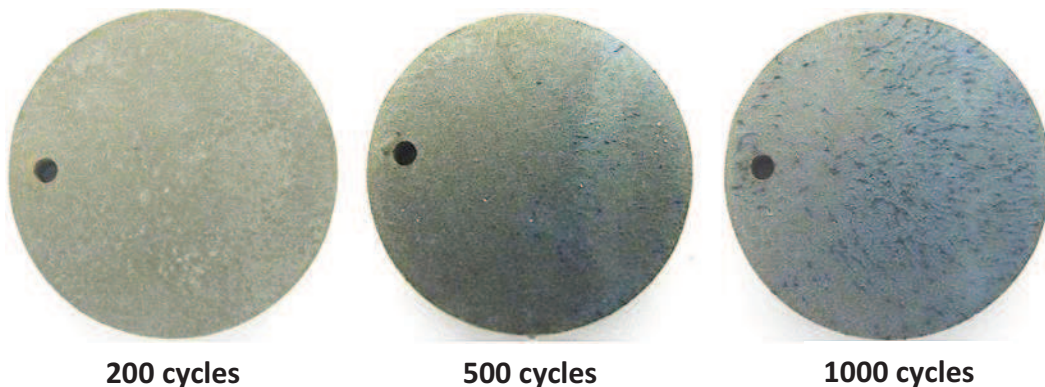


Figure 17 : Images macroscopiques du système CM247-NiAl au cours du cyclage thermique (1h à 1100°C) avec refroidissement air/eau.

La surface des revêtements est ensuite analysée par microscopie électronique. En mode électrons rétrodiffusés, on remarque l'apparition de fissures sur certaines zones de la surface après 200 cycles

(fig. 18.a). Celles-ci semblent se développer au niveau des joints de grains de l'aluminure de nickel, visibles sous la couche d'oxyde. Ces fissures se propagent et s'élargissent davantage après 500 cycles (fig. 18.b), puis, après 1000 cycles, un certain nombre de microfissures sont réparties sur l'ensemble de la surface (fig. 18.c).

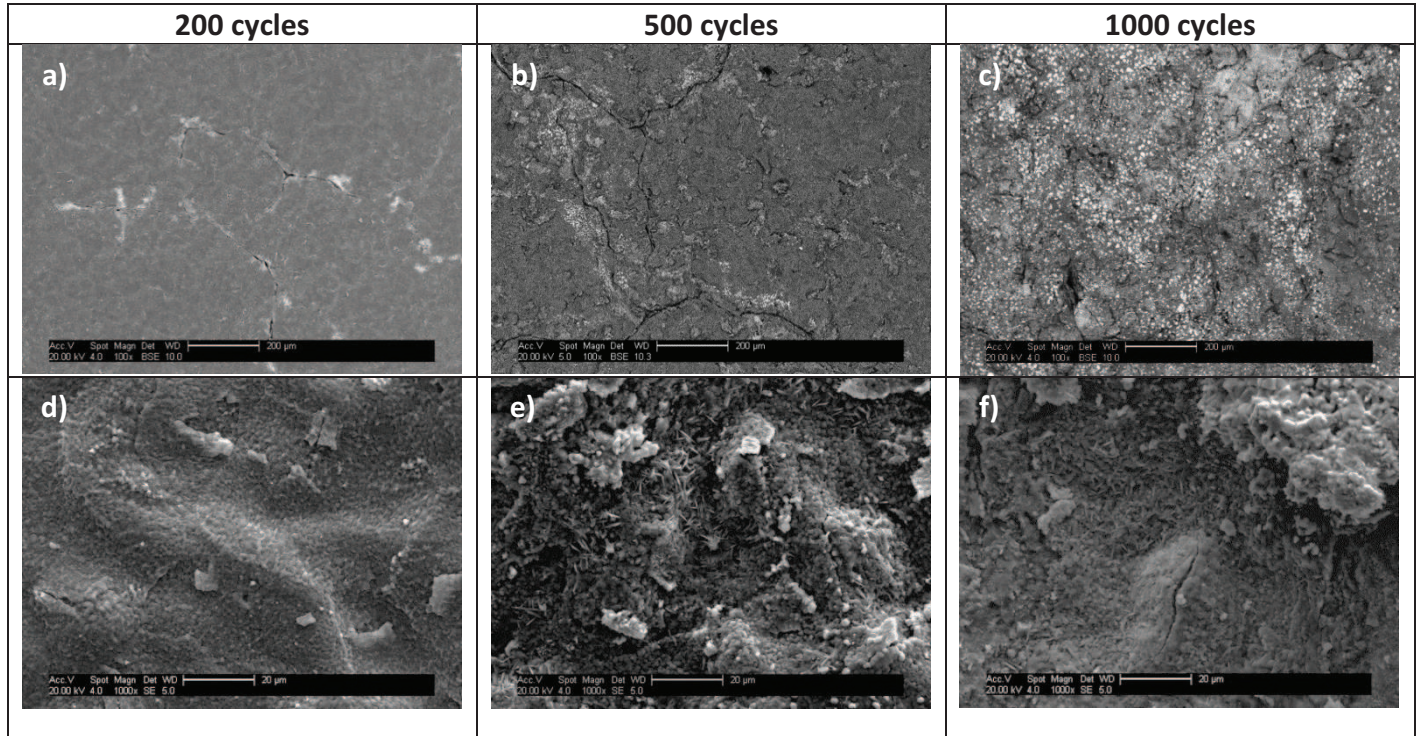


Figure 18 : Images MEB en surface des aluminures de nickel élaborés par APVS sur le superalliage CM247 et cyclés à 1100°C avec un refroidissement air/eau. 200 cycles (a,d) ; 500 cycles (b,e) ; 1000 cycles (c,f).

Après 200 cycles, la couche d'oxyde formée en surface apparaît très homogène compte tenu du niveau de contraste de gris. L'écaillage des couches est uniquement localisé au niveau des fissures (fig. 18.a). En prolongeant la durée d'oxydation, les zones écaillées deviennent de plus en plus nombreuses (différents contrastes de gris/blanc sont observés en surface), d'abord à proximité des zones fissurées (fig. 18.b) puis sur l'ensemble de la surface (fig. 18.c). Ces zones de faible contraste correspondent en fait aux taches de couleur bleue visibles sur les images macroscopiques (fig. 17), généralement attribuées à la présence d'oxydes riches en nickel et cobalt [34].

En mode électrons secondaires, la couche d'oxyde présente une surface ondulée (fig. 18.d), ainsi que des zones partiellement écaillées. Après 500 (fig. 18.e) et 1000 (fig. 18.f) cycles, des aiguilles (« whiskers ») se développent localement. Cette morphologie aciculaire est souvent attribuée à la présence d'alumine thêta [35, 36] qui se forme normalement lors des premiers stades de l'oxydation, notamment lorsque la température d'oxydation est de 1100°C [37]. Une analyse en ligne de la surface par le signal de fluorescence de la spectroscopie Raman (fig. 19) révèle la présence d'alumine alpha mais pas d'alumine thêta après 500 et 1000 cycles.

Différents travaux ont néanmoins montré que l'alumine alpha peut conserver pendant un certain temps une morphologie aciculaire, avant d'adopter la forme cellulaire classique [35, 38, 39]. La formation de cette phase pourrait résulter d'une succession d'écaillages et de reformation des



couches d'oxydes au cours du cyclage thermique. En effet, la projection d'eau sur les échantillons chauds est susceptible de provoquer un écaillage important des couches d'oxydes, qui se reformeraient partiellement au cours du refroidissement. La vapeur d'eau issue de l'eau projetée à la surface des aluminures pourrait ralentir les cinétiques de reformation des oxydes d'aluminium et ainsi favoriser la croissance de l'alumine thêta.

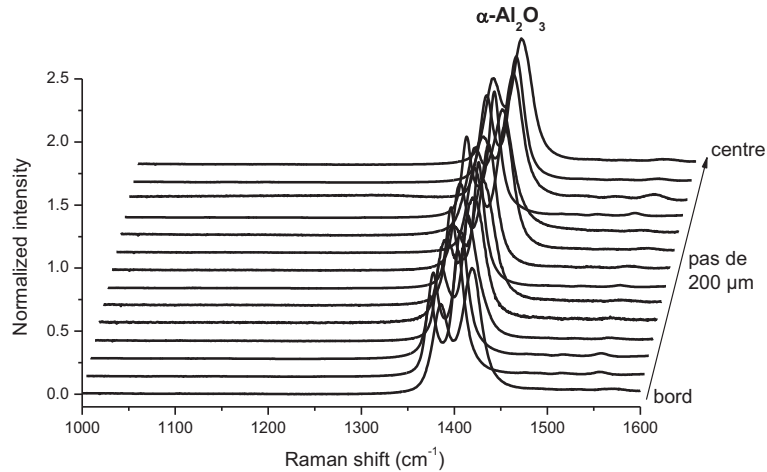


Figure 19 : Analyse en ligne de la surface du système CM-APVS oxydé 1000 cycles à 1100°C avec refroidissement sous projection air/eau : signal de fluorescence.

La surface des aluminures de nickel a ensuite été caractérisée par diffraction des rayons X (fig. 20). Plusieurs phases sont détectées tout au long de l'oxydation. On retrouve ainsi la phase  $\beta$ -NiAl, initialement présente après synthèse, et la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, issue de la transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$ , après 200 heures d'oxydation. La phase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se développe classiquement en surface des aluminures, de même que les oxydes d'éléments réfractaires TiO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub>, en raison de la remontée des éléments d'alliage lors de la phase à haute température. A partir de 500 cycles, les phases NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apparaissent en surface des aluminures de nickel. La phase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est caractérisée par Raman via des bandes de vibration centrées autour de 650 et 880 cm<sup>-1</sup> (fig. 21). Le décalage de ces signaux suggère une inclusion de chrome au sein de cette phase spinelle [40].

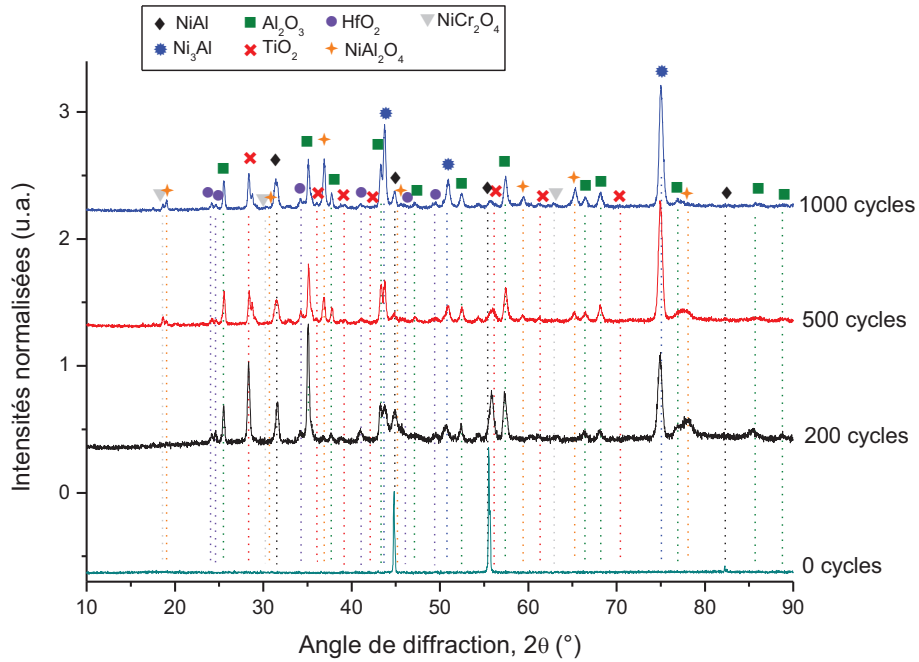


Figure 20 : Diffractogrammes de l'aluminure de nickel au cours du cyclage thermique de 1h à 1100°C avec un refroidissement sous projection air/eau.

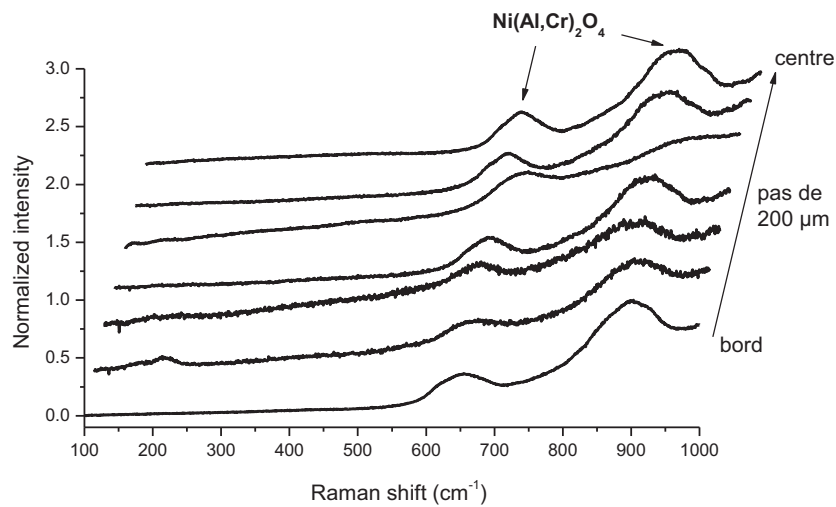


Figure 21 : Analyse Raman sur plusieurs points corrélatifs le long d'une ligne de la surface du système CM-APVS oxydé 1000 cycles à 1100°C avec refroidissement sous projection air/eau.

### C.4.3 Caractérisations en coupe transverse

Les résultats précédents (fig. 16) ont montré une inflexion sur la courbe de prise de masse après 500 cycles d'oxydation. A partir de cette durée, des taches bleues, attribuées à des oxydes de type spinelle, sont visibles à l'œil nu sur la surface de l'aluminure de nickel. Ces zones se situent au cœur

d'un réseau important de fissures qui se propagent sur la surface. Afin de comprendre la relation entre la fissuration et le développement de ces phases oxydes, une caractérisation fine a été réalisée en coupe transverse après 500 cycles à 1100°C. En parallèle, le même système cyclé et refroidi par air comprimé a également été caractérisé (fig. 22.a). Au cours de l'oxydation, une fine couche d'alumine se développe à la surface du revêtement, dans laquelle sont englobés des précipités brillants, ce qui suggère la présence d'éléments lourds. La quantité d'aluminium de la phase NiAl consommée est faible car seules quelques poches de  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, issues de la transformation de NiAl, sont observées. Quelques zones d'oxydation interne se développent dans la phase intermétallique.

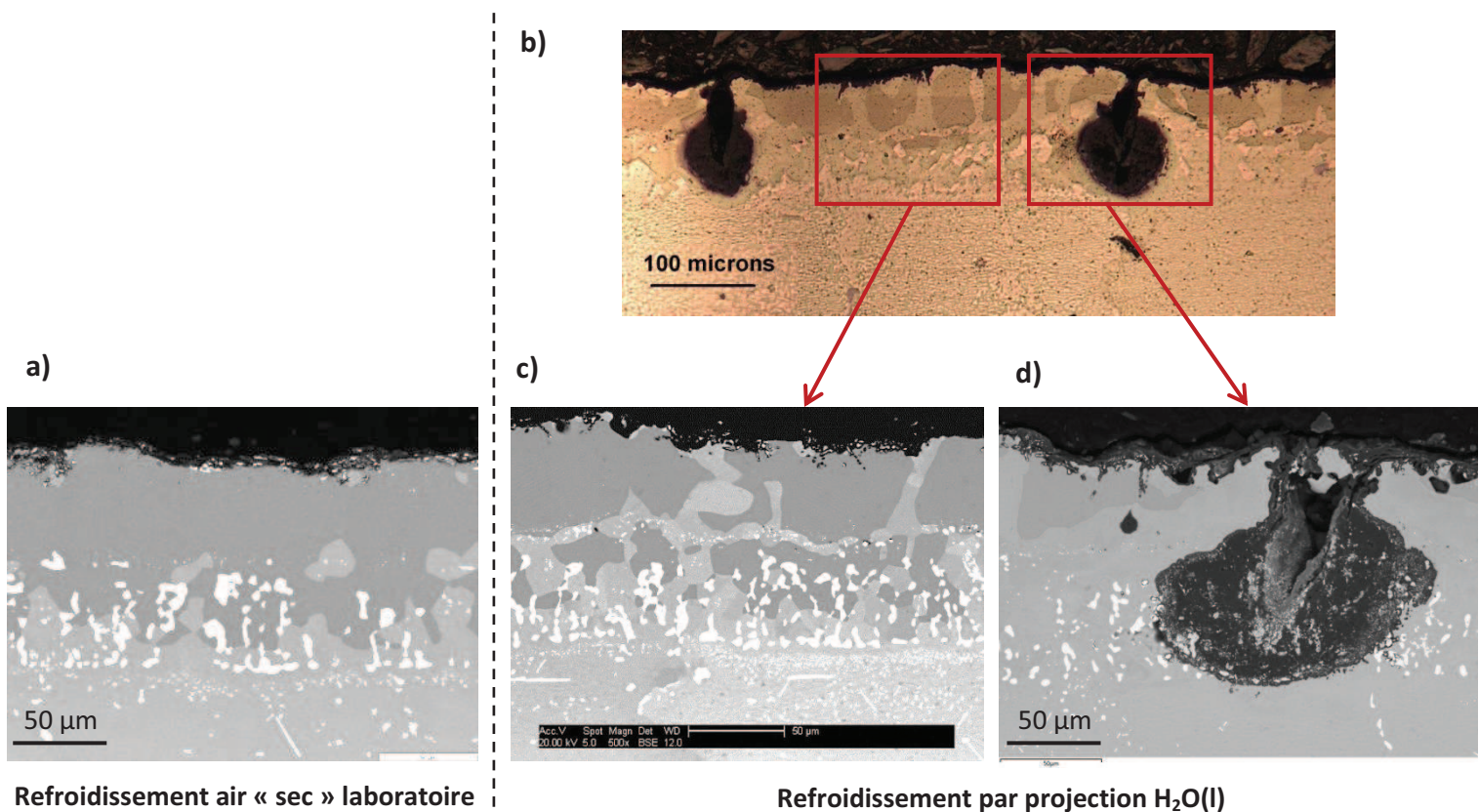


Figure 22 : Observation en coupe transverse des aluminures de nickel oxydés 500 cycles de 1h à 1100°C : a) refroidissement sous air « sec » de laboratoire ; b), c) et d) refroidissement par projection H<sub>2</sub>O(l).

L'apport d'eau au refroidissement augmente considérablement la dégradation de l'aluminure de nickel. Une vue générale au microscope optique dévoile la présence de deux zones d'intérêt (fig. 22.b), qui ont été analysées à plus fort grossissement grâce au MEB (mode électrons rétrodiffusés) (fig. 22.c, 22.d). La figure 22.c montre que des fissures très importantes se sont propagées au sein du revêtement intermétallique, entraînant une forte oxydation interne. Celle-ci s'accompagne d'une importante consommation d'aluminium conduisant à la transformation de la phase  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, voire en  $\gamma$ -Ni (Al) dans certaines zones (contraste de gris plus clair). Par ailleurs, l'aluminium diffuse également vers l'intérieur du substrat, ce que révèlent les nombreux précipités se

développant sous la zone d'inter-diffusion. Cette précipitation résulte de l'augmentation de la teneur en aluminium dans la phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al, ce qui réduit la solubilité des éléments lourds.

En revanche, la couche d'oxyde présente peu de différences par rapport à celle obtenue lorsque le refroidissement est réalisé sans ajout d'eau.

A plus faible grossissement (fig. 22.b), on observe que les zones d'oxydation interne, qui peuvent atteindre jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  de profondeur, sont présentes à intervalle régulier de 500  $\mu\text{m}$  environ et s'étendent à partir de fissures verticales. La morphologie des zones oxydées, en forme de « poire » (fig. 22.d), rappelle nettement celle des piqûres ou crevasses confinées observées notamment lors de la corrosion aqueuse de l'aluminium [41].

Les éléments présents dans une zone d'oxydation interne ont pu être déterminés à l'aide d'une cartographie EDS (fig. 23).

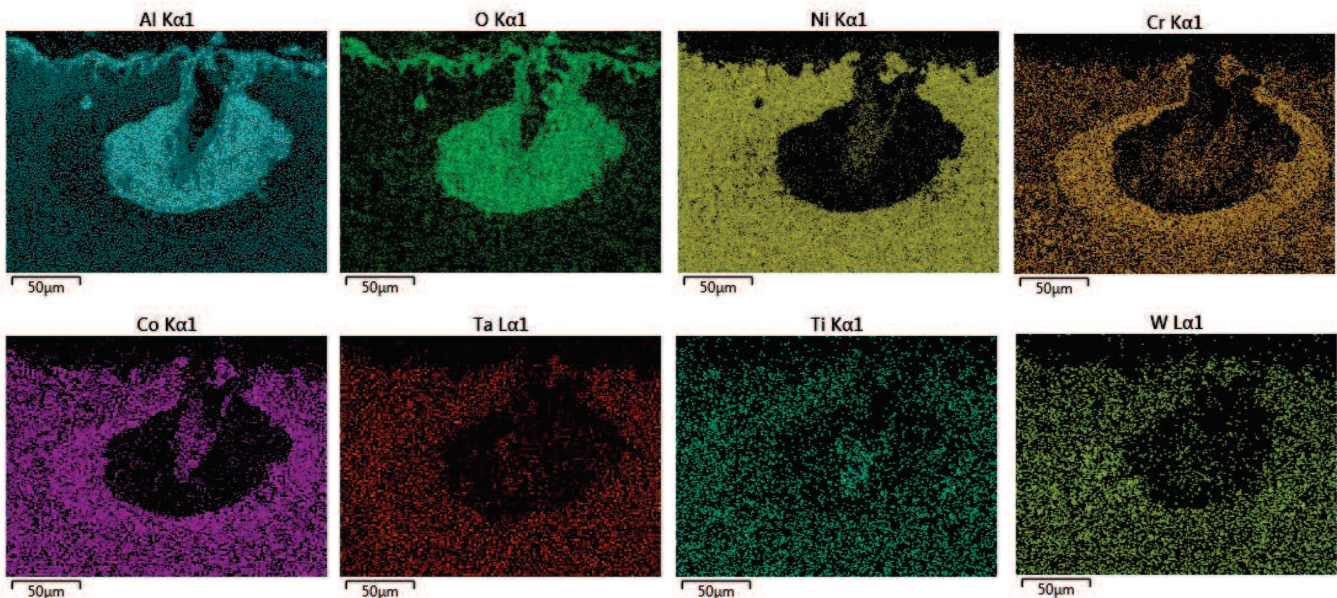


Figure 23 : Cartographie EDS du système CM247-APVS oxydé 500 cycles à 1100°C avec refroidissement sous projection d'eau.

Les éléments Al et O sont très majoritaires, en accord avec les observations en mode électrons rétrodiffusés. La zone située en bord de fissure est légèrement plus pauvre en aluminium comparativement au reste du nodule alors que les éléments nickel, chrome, cobalt et titane sont détectés et sont associés au signal de l'oxygène. La formation d'oxydes de type spinelle  $(\text{Ni,Co})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$  est alors très probable. Elle correspondrait aux analyses en diffraction des rayons X révélant la présence des phases NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Une zone appauvrie en Al entoure la zone d'oxydation interne. Des pointés EDS établissent la teneur en Al à 11-12 at.%, valeur proche de la limite de transformation de phase  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al  $\rightarrow$   $\gamma$ -Ni(Al).

Cet appauvrissement est compensé par la remontée de Cr et de Co, qui sont présents en quantité importante dans le substrat de départ (environ 10 at.%). La zone oxydée comporte également des précipités métalliques et/ou des oxydes de tantale et de titane.



La diffraction des électrons rétrodiffusés est ensuite utilisée pour corréler la microstructure avec les différentes phases, à l'intérieur et autour de la zone d'intérêt. Cette technique permet de renseigner sur l'orientation, la taille et la forme des grains, ainsi que sur la distribution des orientations cristallographiques au sein d'un matériau. Grâce à l'acquisition d'une image MEB en mode électrons secondaires (fig. 24.a), une cartographie EBSD permet de représenter la répartition des grains (fig. 24.b). Les différentes colorations révèlent des désorientations entre les grains mais l'étude approfondie ne sera pas traitée ici. Cette image permet notamment de différencier les grains d'oxydes des grains métalliques. La zone d'oxydation interne est constituée de grains poly-cristallins de très petite taille (de l'ordre du micromètre) alors que l'intermétallique enrichi en Al est formé de grains équiaxes dont la taille moyenne varie entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ . La transformation de phase  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$  s'est accompagnée d'un changement de la morphologie des grains de la zone additive du revêtement, initialement colonnaires. La différence de taille de grains permet également de situer l'interface initiale entre le revêtement et le superalliage.

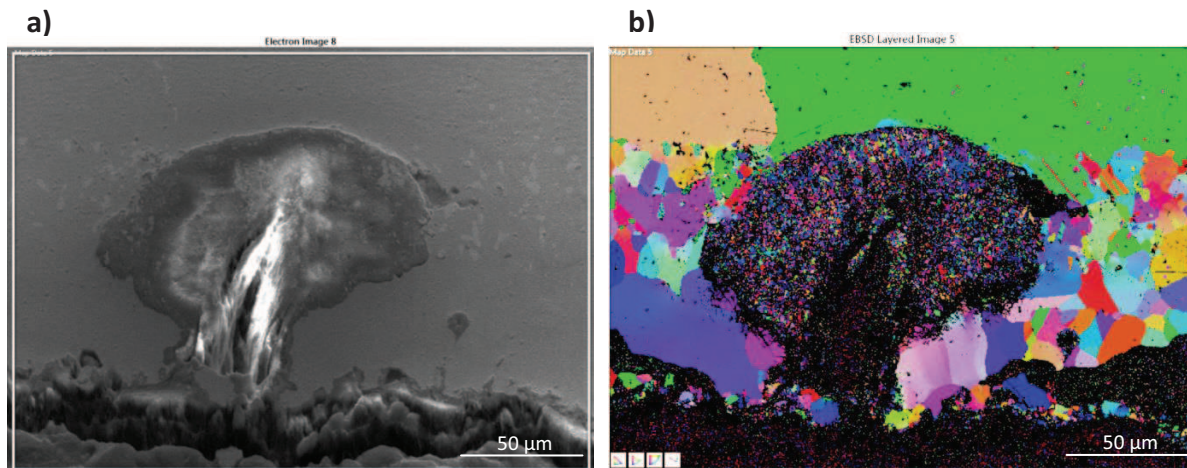


Figure 24 : Images EBSD de la zone d'oxydation interne développée sur un aluminure de nickel oxydé cycliquement 500 cycles de 1h à 1100°C et refroidi par projection d'eau. a) morphologie ; b) orientation des grains.

Une analyse de phases, dont les résultats sont présentés figure 25, a été réalisée grâce au cliché EBSD précédent couplé à une analyse EDS. Grâce à l'indexation des lignes de Kikuchi, il est possible de remonter aux paramètres de maille des phases en présence et à leur identification.

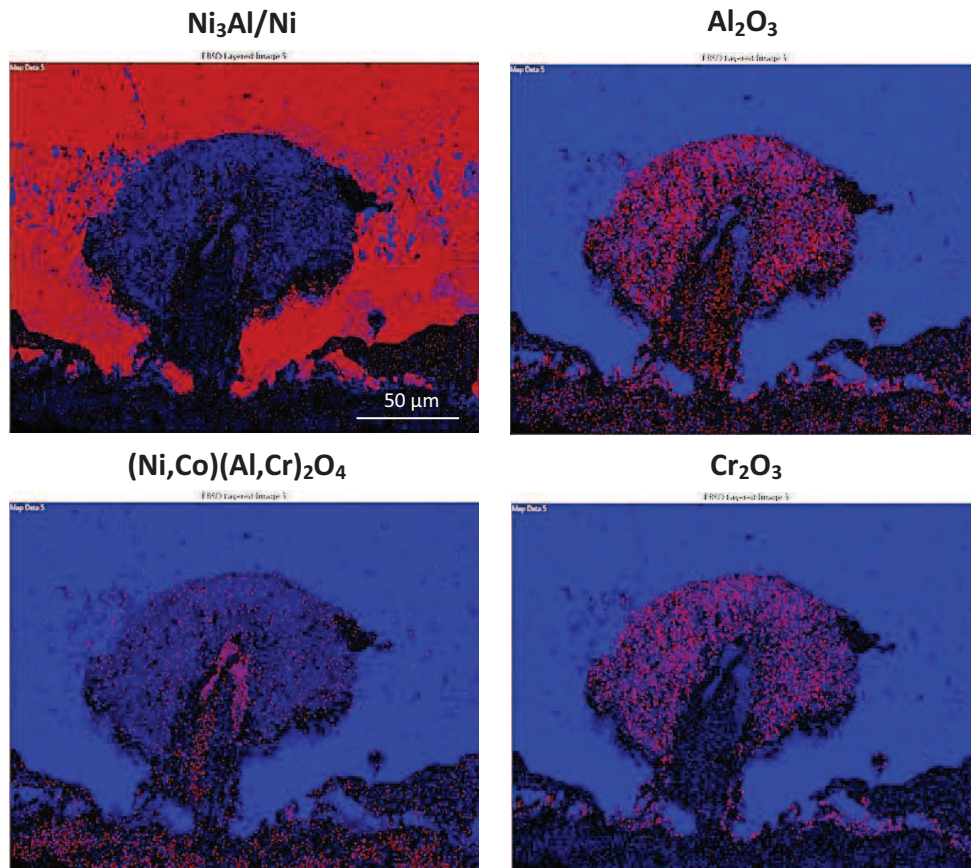


Figure 25 : Analyse de phase par EBSD sur la zone d'oxydation interne développée sur un aluminure de nickel oxydé 500 cycles de 1h à 1100°C et refroidi par projection d'eau.

La partie métallique est identifiée comme étant biphasée  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al/ $\gamma$ -Ni. Les deux phases oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composent majoritairement la zone développée latéralement, alors que des oxydes de type spinelles (Ni,Co)(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont présents à l'extrémité de la fissure. Ces résultats corroborent ainsi les analyses par diffraction des rayons X et les cartographies EDS.

#### C.4.4 Mécanisme mis en jeu

Afin de proposer un mécanisme pour le développement de cette zone d'oxydation interne en forme de « poire », les échantillons ont été analysés en coupe transverse à différents temps d'oxydation.

Après 200 cycles d'oxydation avec refroidissement par projection air/eau (fig. 26.a), une fissure verticale s'est développée au sein de la phase NiAl sur une profondeur de 50 µm. Celle-ci constitue une voie d'accès privilégié pour l'oxygène lors de la phase à haute température, pendant laquelle une phase d'oxyde se développe en surface. Les analyses par EDS (fig. 27) confirment la présence majoritaire d'alumine au contact de la fissure, accompagnée des éléments (Cr, Ti, Co, Hf). Ceux-ci proviennent de la zone d'inter-diffusion initiale et ont été « piégés » dans la zone oxydée sous forme de précipités métalliques. De manière analogue, après 500 heures de cyclage, un appauvrissement en aluminium (transformation  $\beta \rightarrow \gamma'$ ) de l'intermétallique est observé aux abords de la zone d'oxydation interne.



Après 1000 cycles, La dégradation de l'aluminure de nickel s'est encore accentuée (fig. 26.b). En effet, des zones d'oxydation interne d'environ 200  $\mu\text{m}$  se développent au sein de la phase intermétallique. Une importante perte de matière vient confirmer l'écaillage catastrophique mis en évidence par les pertes de masse (cf. fig. 16). En effet, la surface initiale du revêtement NiAl (en haut à gauche) est consommée par oxydation puis détachement de la couche d'oxyde lors des refroidissements successifs sous projection air/eau. Il est d'ailleurs possible de visualiser l'embouchure de la fissure initialement développée au-dessus de la zone nodulaire gauche.

Les zones d'oxydation internes encore adhérentes présentent de nombreuses porosités et fissures qui les rendent fragiles. L'écaillage pourrait s'expliquer par la formation et le gonflement en volume des nodules d'oxydes au sein de la matrice métallique. En effet, le rapport de Pilling et Bedworth devient supérieur à 1 et des contraintes importantes liées au changement de volume peuvent mener à l'écaillage au cours du refroidissement.

Plusieurs nuances de gris sont visibles au sein de l'oxyde. On retrouve le contraste caractéristique de la phase alumine avec la forme « poire » observée après 500 cycles. Deux zones d'oxydation interne, formées indépendamment, se sont visiblement rejointes lors de leur élargissement. Ce résultat suggère l'apparition de nouvelles zones attaquées (fissuration et oxydation interne) au cours de l'oxydation cyclique puisque leur périodicité avoisine les 500  $\mu\text{m}$  après 200 cycles.

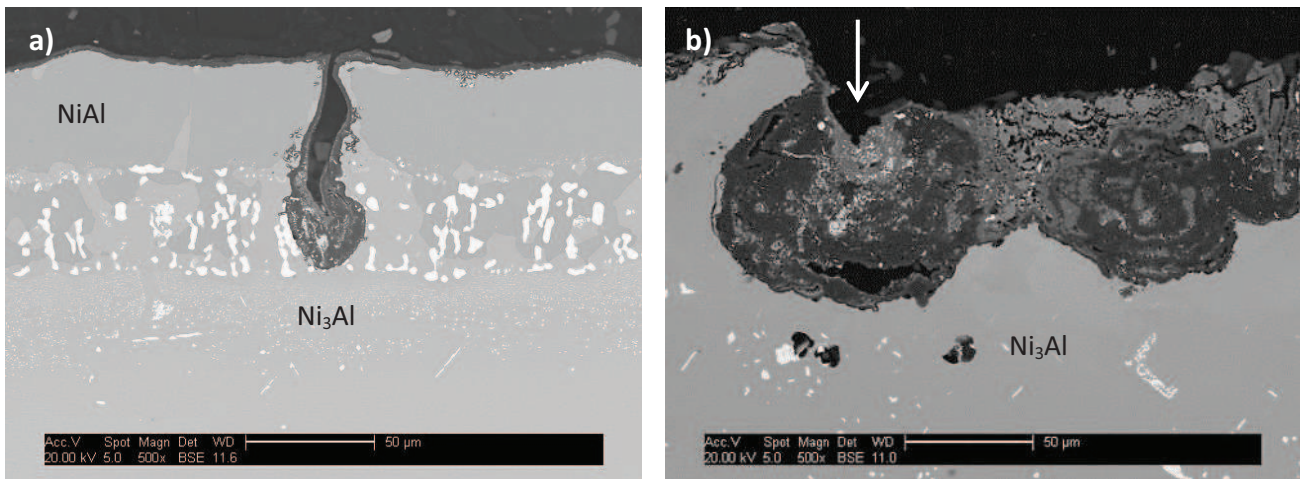


Figure 26 : Evolution de l'aluminure de nickel au cours du cyclage thermique de 1h à 1100°C avec refroidissement sous projection d'eau. a) 200 cycles ; b) 1000 cycles.

La consommation d'aluminium nécessaire pour former les « poires » en alumine provoque la transformation de la phase NiAl en Ni<sub>3</sub>Al (ou Ni (Al)), ce qui induit la formation ultérieure d'oxydes moins protecteurs. Cet appauvrissement important en Al dans le métal est également mis en évidence par la redissolution de la quasi-totalité des précipités d'éléments lourds de la zone d'interdiffusion initiale, plus solubles dans la phase Ni<sub>3</sub>Al [42, 43].

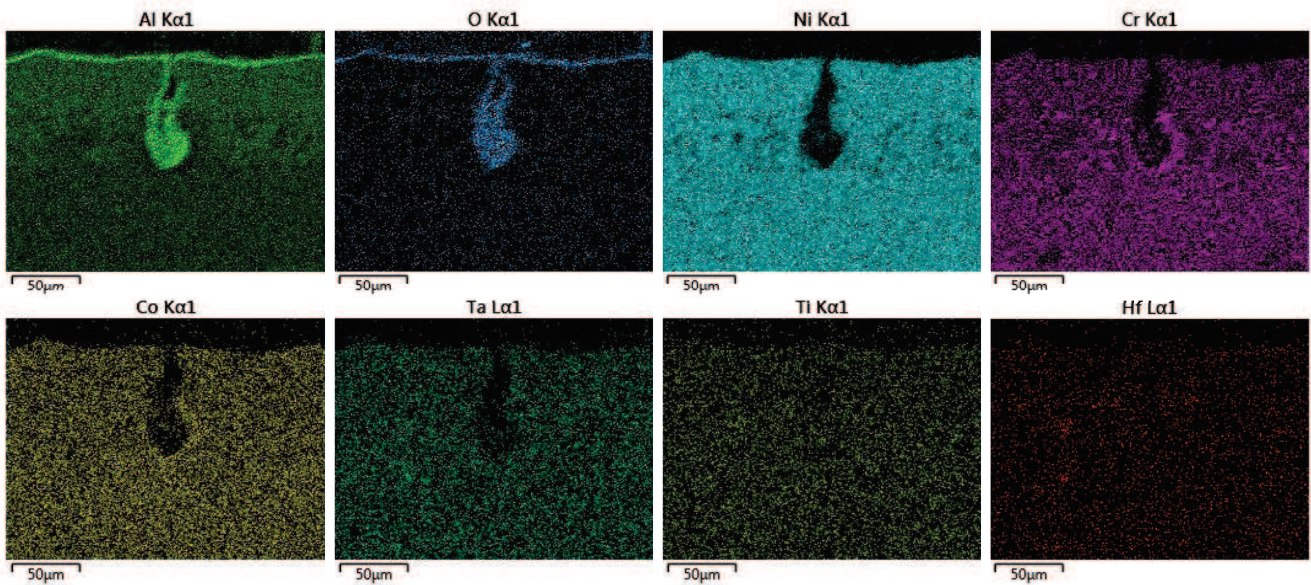


Figure 27 : cartographie EDS du système CM247-APVS oxydé 200 cycles à 1100°C avec refroidissement sous projection d'eau.

La cartographie EDS confirme la présence de deux zones nodulaires en alumine (cf. répartition des éléments O et Al) après 1000 cycles (fig. 28).

Entre les nodules, le signal de l'oxygène est moins intense alors que tous les autres éléments sont présents à cet endroit. Cette composition se rapproche de celle du substrat avec une quantité importante de Ni, Cr et Co. Plusieurs fissures sont observés au sein des nodules d'après les cartographies des éléments Al et O. Contrairement aux 500h d'oxydation, il n'y a pas de gradient chimique de Cr et de Co aux abords de la zone oxydée.

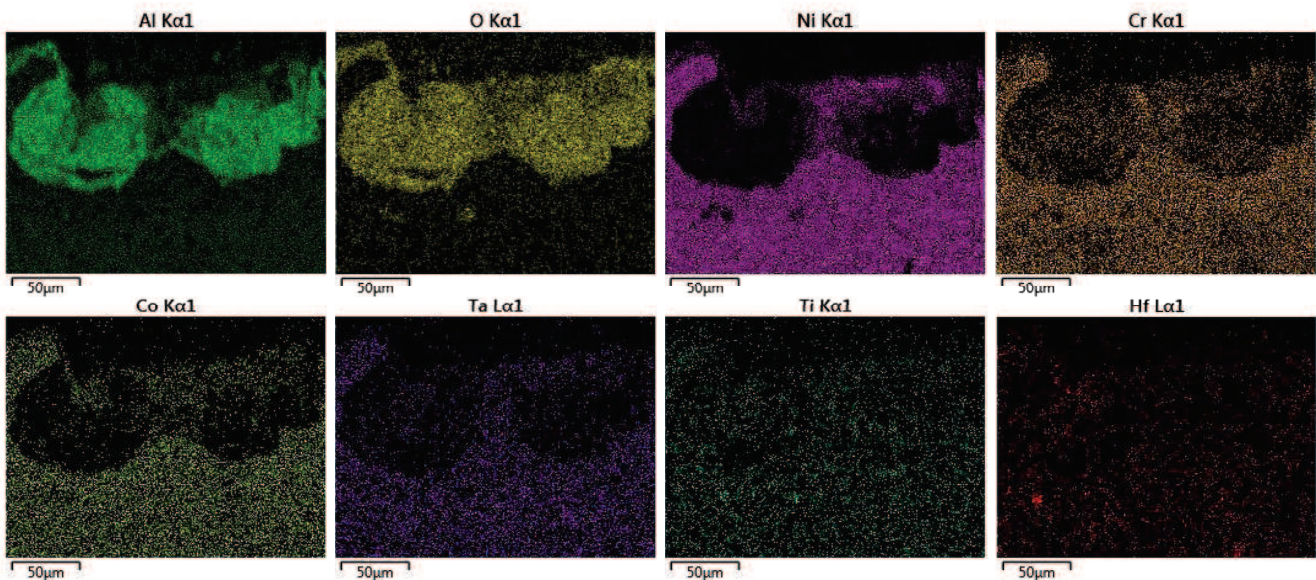


Figure 28 : cartographie EDS du système CM247-APVS oxydé 1000 cycles à 1100°C avec refroidissement sous projection d'eau.

La caractérisation fine du système aluminisé après oxydation cyclique avec refroidissement par projection air/eau permet de formuler différentes hypothèses en vue expliquer le mécanisme de dégradation observé.



### 1) Fissuration

La première hypothèse pour expliquer les dégradations observées est qu'elles découlent d'une formation initiale de fissures d'origine mécanique. En effet, le refroidissement imposé (projection air/eau) se rapproche en réalité d'une trempe à l'eau puisque la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 60°C/s. Ce refroidissement rapide génère des contraintes mécaniques en raison de l'inhomogénéité entre la surface et le cœur du matériau.

Lors de la chute de température, la couche d'oxyde développée en surface subit des contraintes thermiques dues aux différences de coefficients d'expansion volumique entre les phases oxydes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Ni},\text{Co})(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$ ) et les différentes phases constituant le matériau métallique ( $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ni}(\text{Al})$  et superalliage). Par exemple, Tolpygo et al. ont déterminé des contraintes de compression dans la couche d'oxyde allant jusqu'à 6 GPa [44] lors d'un refroidissement rapide à 500°C/min ( $\sim 80^\circ\text{C/s}$ ). Un fort écaillage des oxydes protecteurs en surface pourrait donc exposer directement le métal à l'eau et ainsi induire des contraintes de refroidissement importantes.

Des transformations martensitiques se produisant au sein de la phase  $\beta\text{-NiAl}$  ( $\text{B2} \rightarrow \text{L1}_0$ ) induisent également des contraintes supplémentaires dans le matériau. Elles sont particulièrement visibles sous la forme de macles (« twinning plans ») après 200 cycles (fig. 29.a) et 500 cycles (fig. 29.b). La formation de cette phase, de structure quadratique type AuCu, a également été identifiée par diffraction des rayons X au cours du cyclage thermique (fig. 29.c).

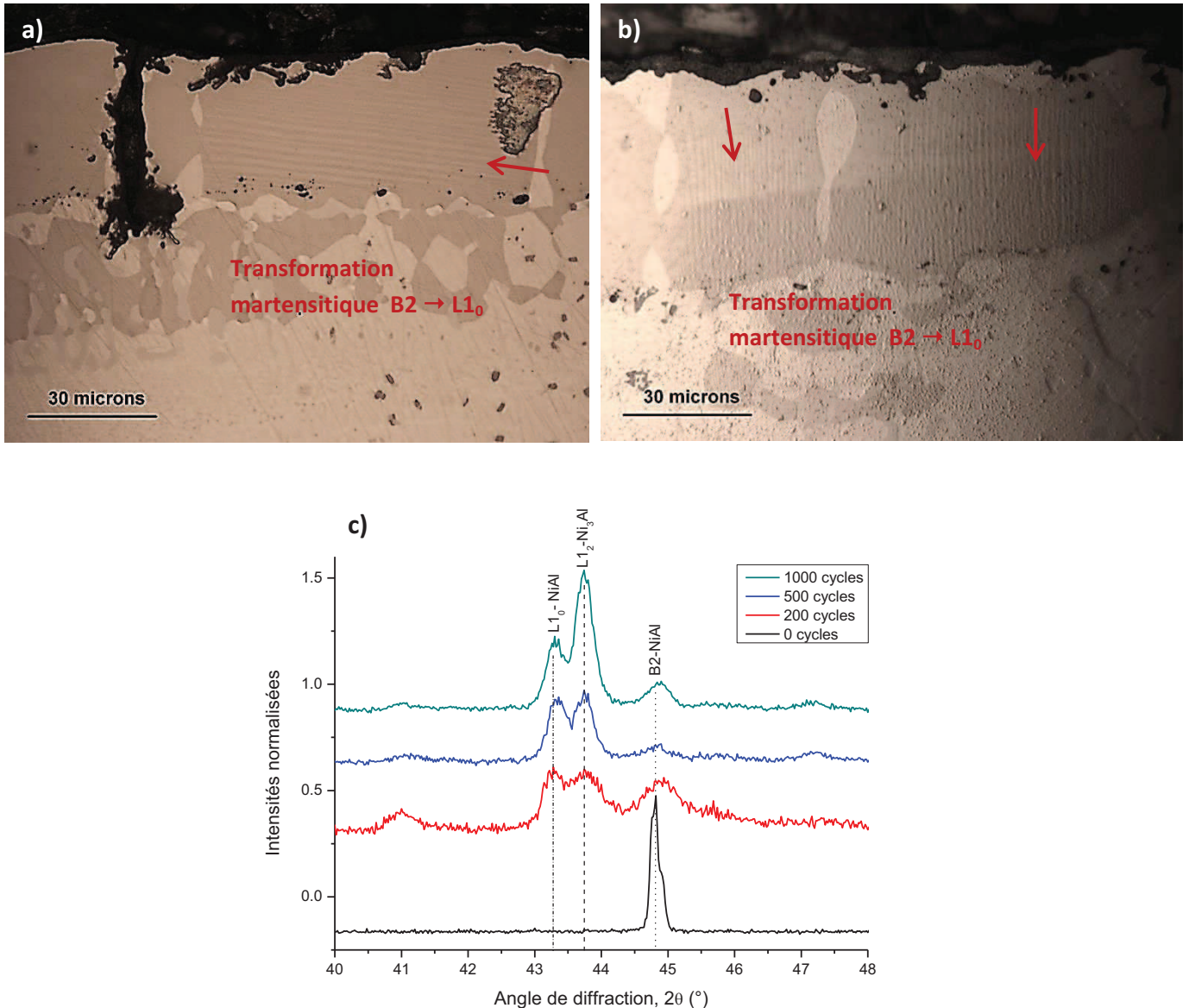


Figure 29 : Images optique en coupe transverse d'un aluminure de nickel oxydé par cycles de 1h à 1100°C avec refroidissement sous projection d'eau : a) 200 cycles ; b) 500 cycles. c) Diffractogrammes montrant l'évolution des phases du revêtement NiAl au cours du cyclage thermique.

La transformation martensitique  $B2 \rightarrow L1_0$  est réversible à haute température (effet mémoire [45]) et se produit lorsque la phase NiAl est sous-stœchiométrique en aluminium, soit entre 61,5 et 69 at.% de Ni [46, 47]. Dans le cas présent, le taux moyen de Ni dans la phase martensitique a été évalué par pointés EDS à  $62,4 \pm 0,7$  at.% après 200 cycles. Cette composition conditionne la température de début de transformation martensitique [46]. De plus, le refroidissement doit être suffisamment rapide pour observer ce changement de phase [48]. Cette transformation n'est en effet pas observée lors du refroidissement des mêmes systèmes sous air de laboratoire, alors que la vitesse de refroidissement est proche de  $30^\circ\text{C/s}$ . Une contrainte volumique de  $\Delta V = 0,2\%$  est induite lors de la formation de martensite [45]. Son origine a été observée à l'extrémité de fissures initialement développées dans la phase  $\beta$ -NiAl [48, 49]. D'autres contraintes volumiques sont induites lors des transformations de phase entre  $\beta$  et  $\gamma'$ . Celles-ci provoquent soit une réduction volumique allant jusqu'à 16%, soit un élargissement pouvant aller jusqu'à 20% [50].

Les fissures pourraient aussi provenir de la transition ductile/fragile (Ductile Brittle Transition Temperature, DBTT) de l'aluminure  $\beta$ -NiAl, comprise entre 868 et 1060°C [51], lors du refroidissement brutal des échantillons par H<sub>2</sub>O. En-dessous de cette température, la résistance à la fissuration est faible et la formation de fissures devient possible. Les fissures peuvent alors se propager au sein de la phase  $\beta$ , qui possède une faible ténacité (5 MPa.m<sup>1/2</sup>). Il semblerait d'ailleurs que la transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  provoque un arrêt de la propagation des fissures, comme le suggèrent les figures 26.a et 27, la phase  $\gamma'$  étant plus ductile et ayant une ténacité de 20 MPa.m<sup>1/2</sup> [52].

Dans la littérature, la fissuration a plusieurs fois été associée à la dégradation par oxydation interne. Ainsi, Meier et al. [34] ont observé des crevasses oxydées (« protrusions ») qui se propagent localement au sein d'un revêtement NiCoCrAlY déposé sur Rene N5. Pour une préparation de surface (Ra = 2  $\mu$ m) et un taux d'yttrium (0,5 m.%) donné, le cyclage thermique du revêtement à 1100°C (45 min/10min) sous air de laboratoire provoque le développement de zones d'oxydation interne profondes et de forme triangulaire au sein de la phase NiCoCrAlY. La fissuration est un des mécanismes de propagation suggéré par les auteurs. Dans une autre étude, la fatigue thermique est décrite comme étant à l'origine de la formation des fissures lors de la dégradation d'un système similaire [53]. La fissuration a également été évoquée pour expliquer la formation rapide de zones d'oxydation et de nitruration internes sur des alliages massifs de Ni-Cr-Al [54, 55].

Des tests de résistance aux chocs thermiques ont aussi donné naissance à une oxydation interne importante initiée par la formation de fissures au sein de revêtements MCrAlY [56-58]. Les échantillons sont cyclés dans des conditions de contraintes encore plus sévères que celles de la présente étude, avec un palier de 10 min à 900-1100°C puis une trempe à l'eau à chaque cycle.

## 2) Oxydation

Une fois la fissure développée, le maintien de 1h à 1100°C permet le développement d'une couche d'oxyde, d'abord le long de la fissure où le métal est nu, puis au cœur de celle-ci. Cette oxydation consomme abondamment l'aluminium de l'intermétallique, ce qui provoque des transformations de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$  rapides aux abords de cette zone. Un mécanisme d'oxydation des fissures similaire a été décrit par Meier et al. [34]. En revanche, ces auteurs n'observent pas de développement latéral des zones d'oxydation interne au sein de l'intermétallique. La morphologie en forme de « poire », observée dans cette étude, pourrait donc être liée à la présence d'eau liquide.

En effet, lors du refroidissement, l'eau pourrait en effet pénétrer dans l'intermétallique par l'intermédiaire des fissures et impliquer la formation d'hydroxydes, susceptibles de s'évaporer à 1100°C. En particulier, les oxydes de chrome pourraient conduire à la formation de CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, volatil à cette température [59]. Les porosités importantes observées au sein de la zone oxydée après 1000 cycles viennent conforter cette hypothèse. Elles pourraient également s'expliquer par un piégeage de l'eau liquide au sein de l'oxyde qui se vaporiserait lors de la montée en température.

## 3) Corrosion électrochimique ?

La forme de la zone attaquée rappelle celle observée lors d'un phénomène de corrosion par piqûration. Ce type de corrosion localisée est provoqué par le développement d'une pile galvanique entre la surface extérieure, passive et cathodique, et l'intérieur de la piqûre, active et anodique.

La densité de courant dans la piqûre devient très importante (faible surface active) ce qui provoque la dissolution rapide du métal dans le milieu de corrosion. Ceci entraîne la formation d'une cavité dont la profondeur augmente avec le temps. Ce type de corrosion est la plupart du temps provoquée par une attaque des chlorures, qui détériorent les films passifs (cas des aciers inoxydables par exemple).

Dans notre étude, la rupture des films passifs d'alumine pourrait se produire au cours du refroidissement où les contraintes thermomécaniques sont très importantes. L'eau infiltrée au travers des fissures pourrait alors réagir avec les éléments métalliques présents. En particulier, l'aluminium, élément le moins noble de la zone métallique proche des nodules, pourrait s'oxyder en ions  $Al^{3+}$  dans l'eau. Des morphologies de croissance latérale similaires ont en effet déjà été observées lors de la corrosion aqueuse de l'aluminium pur [41]. Cette dissolution de l'aluminium s'accompagnerait de la formation d'hydroxydes et de protons  $H^+$ , qui feraient diminuer le pH et augmenter la cinétique d'attaque dans la piqûre.

La corrosion sous contrainte pourrait également être à l'origine des cavités formées lors de l'oxydation sous refroidissement à l'eau. Ce mode de corrosion est régulièrement cité comme responsable du phénomène d'écaillage des couches d'alumine en contact avec l'eau sous l'état vapeur à haute température [3], ou liquide à température ambiante [60]. Smialek décrit par exemple une dissociation de l'eau en ions  $OH^-$  et  $H^+$  et la formation d'une zone électrochimique locale, où l'aluminium du substrat s'oxyde en  $Al^{3+}$  et réagit avec les hydroxydes à l'anode. L'ion  $H^+$  est pour sa part réduit en hydrogène interstitiel qui diffuse dans la couche d'oxyde à la cathode [60].

Pour aller plus loin par rapport à ces premières suggestions, il serait intéressant de caractériser plus précisément les zones d'oxydation formées, par exemple à l'aide de techniques électrochimiques locales telles que le SVET (Scanning Vibration Electrode Technique) et le SECM (Scanning Electrochemical Microscopy). Celles-ci permettraient le cas échéant de caractériser une différence de potentiel/courant entre zones saines et zones attaquées. Cependant, la très forte résistivité de l'alumine formée en surface ( $\sigma > 1.10^{14} \Omega.cm$ ) rendrait très aléatoire l'établissement d'un courant électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode, ce qui constitue un obstacle difficile à surmonter.

Les hypothèses formulées précédemment permettent de proposer un mécanisme de dégradation (cf. fig. 30). Dans le cas d'un refroidissement rapide sous projection air/eau (étape 1), les contraintes générées sont d'une telle importance qu'elles provoquent à la fois l'écaillage des couches d'oxyde et le développement de fissures dans l'intermétallique (effets couplés DBTT + transformations de phase + faible résistance à la ténacité de la phase  $\beta$ -NiAl, étape 2). Des fissures de relaxation des contraintes normales à la surface se développent alors périodiquement, de cette dernière jusqu'à la zone d'inter-diffusion revêtement/superalliage, zone où la propagation de la fissuration est stoppée en raison de la résistance plus élevée de la phase  $\gamma'$  et de la présence des précipités de la zone d'inter-diffusion (étape 3). Au cours de la phase d'oxydation, les bords des fissures se recouvrent d'alumine et des zones d'oxydation interne se développent en pointe de fissure, la consommation importante d'aluminium provoquant rapidement la transformation de phase  $\beta \rightarrow \gamma'$ .

Au fur et à mesure des cycles d'oxydation et de refroidissement, les zones d'oxydation croissent de façon latérale (étape 4). La forme en « poire » rappelle celle observée dans le cas du phénomène de



piqûration électrochimique et pourrait être induite par l'infiltration d'eau liquide dans les fissures et l'oxydation anodique de Al en  $Al^{3+}$ . Des oxydes pauvres en aluminium se forment à l'extrémité des fissures ((Ni,Co)(Al,Cr) $_2$ O $_4$ ) et au cœur de la zone oxydée (Cr $_2$ O $_3$ ).

Lors d'une exposition prolongée (étape 5), de nouvelles zones fissurées/oxydées se forment. Leur coalescence s'effectue via la formation d'oxydes peu protecteurs. De nombreuses porosités et fissures sont observées dans ces oxydes. Celles-ci pourraient être attribuées à la formation d'hydroxydes volatils [30] et/ou au piégeage d'eau liquide qui s'évapore lors de la réexposition à haute température. Un écaillage catastrophique se produit lors des refroidissements successifs, grandement facilité par les projections air/eau.

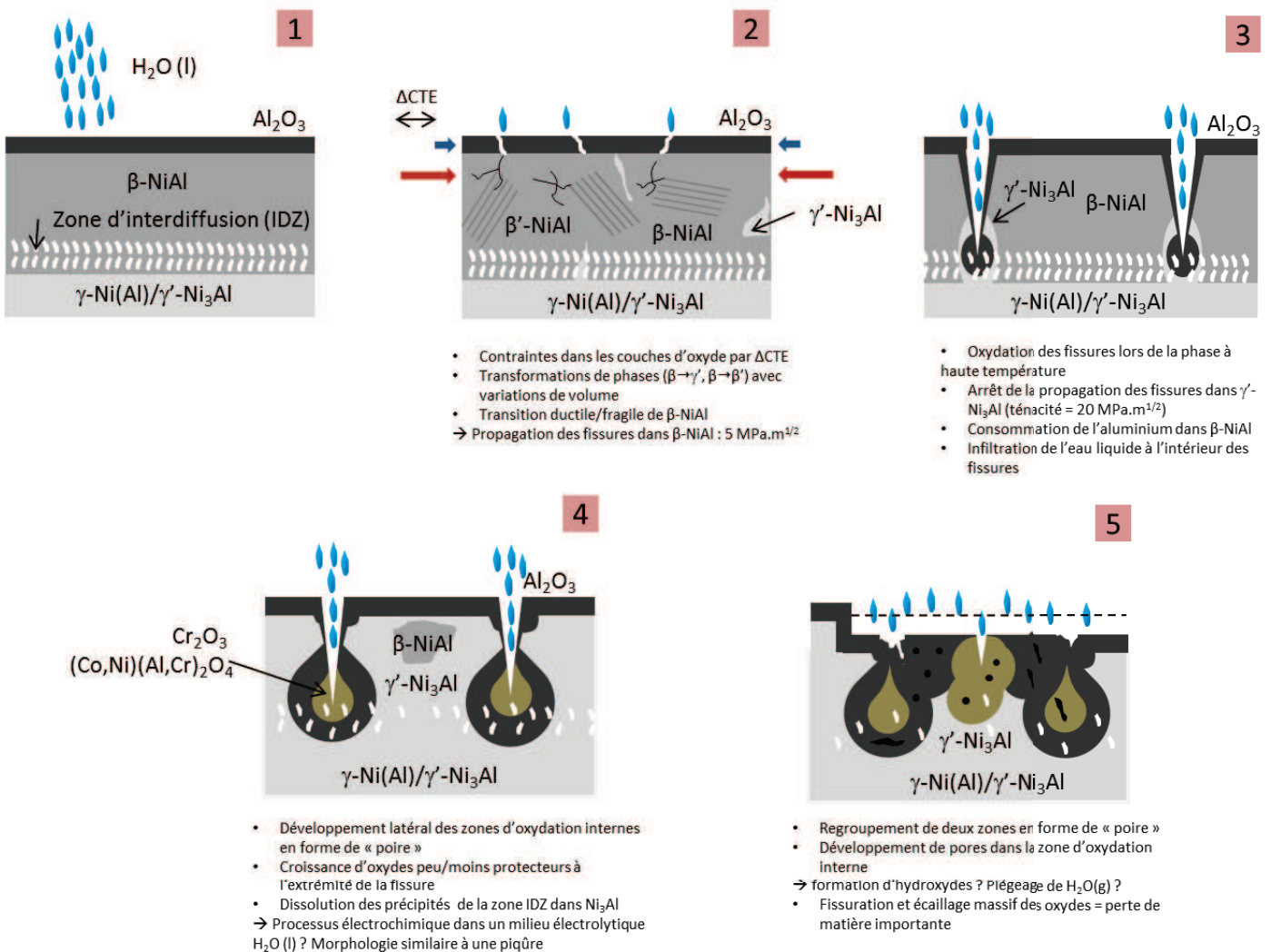


Figure 30 : Proposition de mécanisme de dégradation des aluminures de nickel cyclés à haute température et refroidis par projection d'eau liquide.

## D. Résumé et conclusion intermédiaire

Ce chapitre se proposait de mettre en œuvre de nouvelles procédures de cyclage thermique avec apport d'eau liquide, introduite pendant la phase froide des cycles ou lors des phases de refroidissement. Différentes études avaient bien porté sur l'effet d'un ajout de vapeur d'eau lors de la phase haute température mais aucune n'avait jusqu'à présent été consacrée à l'effet, sur la dégradation de revêtements aluminiformeurs, de l'eau utilisée à l'état liquide.

La première méthodologie a consisté à déposer systématiquement une goutte d'eau lors de la phase froide ( $T < 80^{\circ}\text{C}$ ) d'un cyclage thermique à  $1100^{\circ}\text{C}$ . Une étude préliminaire en cyclage haute fréquence (1h/15min) a tout d'abord été menée lors des 10 premiers cycles de l'oxydation d'un revêtement « overlay » de  $\text{CeO}_2$ , sans pour autant provoquer l'écaillage du revêtement ou de l'oxyde thermique développé à haute température [10]. Cette procédure a ensuite été appliquée à deux aluminures de nickel oxydés en cyclage basse fréquence (23h/1h) pendant une durée supérieure à 1000h d'oxydation, afin de développer lors de chaque cycle des couches d'oxydes épaisses et de dissocier l'effet chimique de l'eau de celui des contraintes thermomécaniques.

L'eau, systématiquement ajoutée à température ambiante, provoque une augmentation de l'écaillage pour un aluminure élaboré par cémentation en caisse (haute activité), alors qu'aucune modification n'est à noter si l'aluminure a été obtenu par APVS (basse activité). Ces différences pourraient être liées à la force de cohésion de l'interface métal/oxyde, en relation avec la composition et la microstructure des revêtements. En effet, les couches d'oxydes développées sur les aluminures haute activité sont fragiles et s'écaillent déjà au refroidissement sous air de laboratoire, l'ajout de gouttes d'eau accélérant cette dégradation.

La seconde partie de ce chapitre a porté sur l'influence de l'eau introduite lors des phases de refroidissement ( $1100^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ ) de cycles thermiques de 1h à  $1100^{\circ}\text{C}$ . L'eau liquide a alors été projetée sur les échantillons à leur sortie du four. Deux revêtements barrière thermique (barrière en zircone yttrée ou en mousse d'alumine) et un aluminure de nickel (élaboré par APVS) ont été testés dans ces conditions, pour lesquelles la vitesse de refroidissement a été évaluée à  $60^{\circ}\text{C/s}$  environ.

Au début du refroidissement, l'eau projetée lévite sur un film de sa propre vapeur qui isole partiellement la surface du revêtement (effet Leidenfrost). En dessous de la température de Leidenfrost ( $\approx 250^{\circ}\text{C}$  dans cette étude), le film de vapeur disparaît et le contact entre l'eau liquide et la surface est alors direct.

On observe que le système barrière thermique composé de microsphères creuses d'alumine se dégrade très rapidement (en 6 cycles). Ce revêtement présentait déjà une adhérence réduite dans le cas d'un refroidissement sous air comprimé et la projection d'eau accentue fortement sa détérioration par érosion. Le second système barrière thermique, plus conventionnel (revêtement EB-PVD de zircone yttrée + aluminure de nickel APVS non platiné), a également été cyclé avec refroidissement par projection d'eau. Après 1000 cycles de 1h à  $1100^{\circ}\text{C}$ , le revêtement barrière thermique est toujours adhérent, malgré des porosités importantes au sein du TGO. La zircone yttrée apparaît chimiquement stable. Elle reste en effet majoritairement sous sa forme quadratique tout au long du cyclage et n'est donc pas affectée par la présence d'eau.

Le comportement de l'aluminure de nickel est différent. Ce système présente en effet un gain de masse quasi-linéaire pendant 370 cycles, puis on observe une succession de prises et de pertes de masse qui se termine par un écaillage catastrophique après 1000 cycles à 1100°C (type « breakaway oxidation »). En comparaison, cet aluminure de nickel présente une prise de masse classique de type parabolique lorsque le refroidissement est effectué avec de l'air « sec ».

Une caractérisation fine des systèmes après 200, 500 et 1000 cycles montre le développement de fissures en surface et en coupe transverse, induites par les fortes contraintes générées au sein du système. En effet, le refroidissement rapide provoque l'apparition de contraintes dans l'intermétallique NiAl et dans les couches d'oxydes, en raison des différences de coefficients d'expansion thermique. Le revêtement subit également des transformations de phases importantes, de la phase B2- $\beta$ -NiAl à la phase martensitique L1<sub>0</sub>-NiAl (plans parallèles) et L1<sub>2</sub>- $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al. Ces transformations génèrent des variations de volume susceptibles de promouvoir la propagation des fissures au sein de la phase  $\beta$ -NiAl, qui présente une faible ténacité. Lors des phases de maintien à haute température, les fissures au sein du métal permettent son oxydation. On observe alors le développement périodique (tous les 500  $\mu$ m) de zones d'oxydation interne en forme de « poire ». Ces zones, étendues sur 100  $\mu$ m de largeur et 70  $\mu$ m de profondeur, sont majoritairement constituées des oxydes  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de phases spinelles (Co,Ni)(Al,Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en pointe des fissures. L'appauvrissement important en Al en périphérie de ces zones provoque la transformation totale de la  $\beta$ -NiAl en  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al en fin de test et la migration vers l'extérieur des éléments Cr et Co, présents à des teneurs appréciables dans le substrat CM247 utilisé. La morphologie des zones dégradées rappelle celle obtenue à la suite d'un mécanisme de type électrochimique par piqûration et/ou corrosion sous contrainte, et pourrait être induite par la pénétration de l'eau au cœur des fissures lors du refroidissement. Un tel mécanisme favoriserait la formation d'hydroxydes métalliques et de protons H<sup>+</sup>, susceptibles de modifier le mode de croissance des couches d'oxydes. Cependant, aucun composé hydroxyde n'a été détecté par spectroscopie Raman après analyse de la zone oxydée, alors que de nombreuses porosités sont présentes en son sein. Celles-ci pourraient provenir de l'évaporation des hydroxydes métalliques volatils ou de la volatilisation ultérieure de H<sub>2</sub>O(l) piégée au sein de l'oxyde.

Des analyses complémentaires seront nécessaires pour valider les différentes hypothèses proposées dans cette étude, notamment pour comprendre l'amorçage des fissures lors des premiers cycles de l'oxydation. **Il apparaît néanmoins que la dégradation des systèmes alumino-formeurs par H<sub>2</sub>O (I) nécessite un endommagement mécanique préalable puisque peu d'effets ont été observés lors du dépôt de gouttes d'eau à froid sur des systèmes alumino-formeurs similaires.**

Après avoir étudié les différents modes de dégradation des systèmes « alumino-formeurs » en présence de vapeur d'eau à chaud et d'eau liquide/gazeuse à froid, on se propose, dans le dernier chapitre de cette thèse, de considérer le phénomène de fragilisation par l'hydrogène, souvent cité dans la littérature comme à l'origine de la dégradation par H<sub>2</sub>O.

## E. Références

- [1] O.N. Favorskij, A.M. Starik, *Vestnik Rossijskoj Akademii Nauk*, 73 (2003) 689-698.
- [2] B.A. Pint, J.A. Haynes, Y. Zhang, K.L. More, I.G. Wright, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3852-3856.
- [3] R. Janakiraman, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 2905-2913.
- [4] K. Onal, M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Materials at High Temperatures*, 20 (2003) 327-337.
- [5] M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 A (2003) 2609-2619.
- [6] J.L. Smialek, D. Zhu, M.D. Cuy, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 67-70.
- [7] V. Déneux, Y. Cadoret, S. Hervier, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 73 (2010) 83-93.
- [8] M. Rudolphi, D. Rensch, M. Schütze, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 255-257.
- [9] J.L. Smialek, *JOM*, 58 (2006) 29-35.
- [10] M. Brossard, B. Bouchaud, G. Bonnet, B. Rannou, F. Pedraza, *Oxidation of Metals*, 81 (2014) 95-104.
- [11] J.H. Keenan, F.G. Keyes, P.G. Hill, J.G. Moore, *Steam Tables : Thermodynamic Properties of Water Including Vapor, Liquid, and Solid Phases*, Wiley, 1978.
- [12] R. Orosz, U. Krupp, H.J. Christ, *Materials and Corrosion*, 57 (2006) 154-158.
- [13] J.A. Nychka, D.R. Clarke, G.H. Meier, *Materials Science and Engineering: A*, 490 (2008) 359-368.
- [14] H.J. Grabke, M. Steinhörst, M.W. Brumm, B. Wagemann, V.K. Tolpygo, I. Rommerskirchen, A.V. Katsman, *Materials Science Forum*, 159 (1996) 725-728.
- [15] J. Angenete, K. Stiller, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 107-118.
- [16] R.T. Wu, K. Kawagishi, H. Harada, R.C. Reed, *Acta Materialia*, 56 (2008) 3622-3629.
- [17] F. Pedraza, C. Tuohy, L. Whelan, A.D. Kennedy, *Materials Science Forum*, 461-464 (2004) 305-312.
- [18] V. Kucera, E. Mattson, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld, 1989.
- [19] B. Bouchaud, J. Balmain, D. Barrere, T. Delannoye, F. Pedraza, *Corrosion Science*, 68 (2013) 176-185.
- [20] J.L. Smialek, *Materials Science Forum*, 595-598 (2008) 191-198.
- [21] B.S. Gottfried, C.J. Lee, K.J. Bell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9 (1966) 1167-1188.
- [22] S. Bikass, B. Andersson, A. Pilipenko, conférence ASME/JSME Thermal Engineering Joint, Honolulu, March 13, 2011.
- [23] M.S. Hamed, M. Akmal, *International Journal of Materials and Product Technology*, 24 (2005) 184-198.
- [24] M. Nowak, O. Golovko, F. Nürnberger, I. Frolov, M. Schaper, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22 (2013) 2580-2587.
- [25] M.S.A. Oliveira, A.C.M. Sousa, *Journal of Materials Processing Technology*, 113 (2001) 439-445.
- [26] F. Puschmann, E. Specht, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28 (2004) 607-615.
- [27] W.J.J. Vorster, S.A. Schwindt, J. Schupp, A.M. Korsunsky, *Applied Thermal Engineering*, 29 (2009) 1406-1416.
- [28] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 700-705.
- [29] J.A. Haynes, K.L. More, B.A. Pint, I.G. Wright, K. Cooley, Y. Zhang, *Materials Science Forum*, 369-372 (2001) 679-686.
- [30] E.J. Opila, N.S. Jacobson, D.L. Myers, E.H. Copland, *JOM*, 58 (2006) 22-28.
- [31] P.Y. Hou, T. Izumi, B. Gleeson, *Oxidation of Metals*, 72 (2009) 109-124.

- [32] I. Gurrappa, S. Weinbruch, D. Naumenko, W.J. Quadackers, *Werkstoffe und Korrosion*, 51 (2000) 224-235.
- [33] B.A. Pint, L.R. Walker, I.G. Wright, *Materials at High Temperatures*, 21 (2004) 175-185.
- [34] E.M.M. Jackson, N.M. Yanar, M.C. Maris-Jakubowski, K. Onal-Hance, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Materials and Corrosion*, 59 (2008) 494-500.
- [35] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperatures*, 17 (2000) 59-70.
- [36] E.W.A. Young, J.H.W. de Wit, *Oxidation of Metals*, 26 (1986) 351-361.
- [37] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 325-336.
- [38] S. Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux : Quelles solutions pour lutter contre la dégradation des matériaux à haute température*, Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [39] P.T. Moseley, K.R. Hyde, B.A. Bellamy, G. Tappin, *Corrosion Science*, 24 (1984) 547-565.
- [40] B.D. Hosterman, *Raman spectroscopic study of solide solution spinel oxides*, thèse de doctorat, University of Nevada (2011).
- [41] S.I. Pyun, K.H. Na, J.J. Park, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 5 (2001) 473-478.
- [42] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, *Materials Science and Engineering A*, 396 (2005) 231-239.
- [43] J. Angenete, K. Stiller, *Materials Science and Engineering A*, 316 (2001) 182-194.
- [44] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 (1999) 1-7.
- [45] Y.D. Kim, C.M. Wayman, *Metallurgical transactions A*, 23 A (1992) 2981-2986.
- [46] Y.K. Au, C.M. Wayman, *Scripta Metallurgica*, 6 (1972) 1209-1214.
- [47] J.L. Smialek, R.F. Hehemann, *Metallurgical Transactions*, 4 (1973) 1571-1575.
- [48] U.D. Hangen, G. Sauthoff, *Intermetallics*, 7 (1999) 501-510.
- [49] D. Schryvers, L.E. Tanner, *Ultramicroscopy*, 32 (1990) 241-254.
- [50] N. Vialas, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 68 (2007) 223-242.
- [51] S. Bose, *High temperature coatings*, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 2007.
- [52] J.D. Rigney, J.J. Lewandowski, *Materials Science and Engineering A*, 149 (1992) 143-151.
- [53] K.S. Chan, N.S. Cheruvu, conférence ASME Turbo Expo, Vienna, June 14-17 2004, 775-782.
- [54] B. Gleeson, W.H. Cheung, D.J. Young, *Corrosion Science*, 35 (1993) 923-927,929.
- [55] S. Han, D.J. Young, *Oxidation of Metals*, 55 (2001) 223-242.
- [56] Q.M. Wang, Y.J. Tang, M.H. Guo, P.L. Ke, J. Gong, C. Sun, L.S. Wen, *Materials Science and Engineering A*, 406 (2005) 337-349.
- [57] Q.M. Wang, H. Li, M.H. Guo, P.L. Ke, J. Gong, C. Sun, L.S. Wen, *Materials Science and Engineering A*, 406 (2005) 350-357.
- [58] M. Mohammadi, S. Javadpour, A. Kobayashi, S.A. Jenabali Jahromi, K. Shirvani, *Vacuum*, 88 (2013) 124-129.
- [59] H. Asteman, J.E. Svensson, L.G. Johansson, *Corrosion Science*, 44 (2002) 2635-2649.
- [60] J.L. Smialek, NASA/TM—2010-216260, 2010.



# Chapitre VI - Vers une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation par H<sub>2</sub>O

Lors des chapitres précédents, les effets de l'eau ont été exposés sur les systèmes alumino-formeurs soumis à différents régimes d'oxydation isotherme et cyclique. A chaud, la vapeur d'eau ne modifie pas significativement les cinétiques ni la morphologie des couches d'oxydes, notamment lorsque les systèmes ont été pré-oxydés. A froid, l'humidité ambiante ou l'ajout de gouttes d'eau précipite l'écaillage des couches d'oxydes formées à haute température. Il faut cependant atteindre un seuil d'oxydation critique pour observer la décohésion à l'interface métal/oxyde. Différents paramètres sont évoqués dans la littérature pour expliquer ce phénomène comme, par exemple, la pollution par certains éléments (hydrogène, soufre) susceptibles de diminuer la ténacité de l'interface métal/oxyde.

L'objectif du présent chapitre sera, d'une part, de mettre en évidence, à l'aide de différentes techniques analytiques (spectroscopie de thermo-désorption TDS, spectrométrie de décharge lumineuse SDL), une éventuelle ségrégation de l'hydrogène dans la couche d'oxyde ou à l'interface métal/oxyde et d'évaluer l'effet de cet élément. On cherchera, d'autre part, à étudier l'influence de certains éléments présents sous forme d'impuretés (ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde) ou comme éléments d'alliages connus pour favoriser l'écaillage une fois incorporés dans les couches (par exemple le titane). Il s'agira par la suite de déterminer si la fragilisation provoquée par H<sub>2</sub>O est ou non liée à une modification chimique à l'interface métal/oxyde.

## Table des matières

<b>A.</b>	<b>ETAT DE L'ART .....</b>	<b>211</b>
A.1	INTERACTION H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A L'ECHELLE MOLECULAIRE.....	211
A.2	SIMILITUDES EXPERIMENTALES ENTRE DEGRADATION SOUS ATMOSPHERE HUMIDE ET FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE....	214
A.3	DETECTION D'HYDROGENE DANS DES SYSTEMES METAL/OXYDE VIEILLIS SOUS CONDITIONS HUMIDES .....	216
<b>B.</b>	<b>CHARGEMENT EN HYDROGENE .....</b>	<b>221</b>
B.1	DEMARCHE EXPERIMENTALE.....	221
B.2	CHARGEMENT EN HYDROGENE PAR OXYDATION SOUS AIR + VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE .....	222
B.3	CHARGEMENT EN HYDROGENE PAR REACTION CATHODIQUE ELECTROCHIMIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE .....	224
B.4	DETECTION DE L'HYDROGENE PAR TDS .....	228
<b>C.</b>	<b>DOSAGE ELEMENTAIRE A L'INTERFACE METAL/OXYDE .....</b>	<b>232</b>
C.1	DOSAGE DE L'HYDROGENE .....	232
C.2	DOSAGE DU SOUFRE .....	234
C.3	INFLUENCE DES ELEMENTS FORMANT DES OXYDES NON PROTECTEURS : EXEMPLE DU TITANE.....	235
<b>D.</b>	<b>RESUME ET CONCLUSIONS INTERMEDIAIRES .....</b>	<b>237</b>
<b>E.</b>	<b>REFERENCES.....</b>	<b>239</b>

## A. Etat de l'art

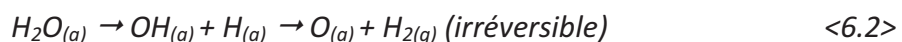
### A.1 Interaction H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'échelle moléculaire

La physisorption et la chimisorption sont les principaux modes d'adsorption des molécules de gaz en surface d'un matériau solide. Elles diffèrent par les forces de liaison qui lient les molécules adsorbées aux atomes de la surface. La physisorption met en jeu des liaisons faibles, de type Van der Waals, alors que la chimisorption implique un réarrangement conséquent de la densité d'électrons lors de la formation d'une liaison forte entre l'adsorbat et le substrat. Les molécules sont par ailleurs souvent dissociées quand elles sont chimisorbées.

Sur les couches d'oxydes, la chimisorption dépend de la nature ionique de ceux-ci. En effet, la coexistence de cations et d'anions induit une prédominance d'interactions acido-basiques ou accepteur/donneur d'électrons. Pour l'alumine, les sites cationiques (Al<sup>3+</sup>) sont des acides de Lewis et sont donc susceptibles d'interagir avec des molécules donneuses, comme H<sub>2</sub>O, par une combinaison électrostatique et un chevauchement d'orbitales atomiques. Les ions oxyde (O<sup>2-</sup>) sont basiques et peuvent interagir avec des accepteurs d'électrons tels que H<sup>+</sup> [1].

Dans le cas particulier de l'adsorption d'eau en surface d'une couche d'alumine, l'eau peut être présente sous forme moléculaire ou se dissocier. Les liaisons à la surface peuvent s'établir par interactions électrostatiques, transfert de charges ou liaison hydrogène. Il est primordial de savoir si la molécule d'eau se dissocie ou non en surface, car ceci aura un effet important sur les phénomènes chimiques mis en jeu.

Les réactions <6.1> et <6.2>, thermiquement activées, aboutissent à la dissociation de l'eau sur une surface solide :



La réaction <6.1> correspond à la dissociation partielle de l'eau mais la recombinaison des fragments pour reformer de l'eau est thermodynamiquement favorisée [1].

Typiquement, la dissociation réversible est observée sur les surfaces d'oxydes alors que la dissociation irréversible se produit sur les métaux et semi-conducteurs [1]. La dissociation de l'eau sur les surfaces d'oxydes semble accrue avec la présence de défauts (sites acides, donc favorable énergétiquement pour lier l'eau). Ces défauts entraînent en effet des réarrangements de sites anioniques et cationiques particulièrement importants pour la dissociation de l'eau car ce phénomène demande l'action cumulée d'un cation, pour lier la molécule, et d'un anion, pour attirer son proton.

L'adsorption de l'eau sur les surfaces d'alumine à température ambiante a été reportée comme dissociative selon différentes études [2, 3]. Certains auteurs considèrent de plus que la forme en aiguilles adoptée par les alumines de transition exerce un effet catalytique sur la dissociation des molécules d'eau [4].

Des expériences menées par LEED (Low Energy Electron Diffraction), STM (Scanning Tunneling Microscopy), AES (Auger Electron Spectroscopy) et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont montré l'instabilité de films d'alumine d'épaisseur 5-10 Å, développés sur des substrats orientés Ni<sub>3</sub>Al (110) et Ni<sub>3</sub>Al (111), en fonction de la pression de vapeur d'eau [5]. Malheureusement, la majorité des études théoriques [6-9] et expérimentales [10-14] a été menée dans des conditions d'ultra haut-vide, pour lesquelles les films d'alumine font preuve d'une grande inertie chimique vis-à-vis de la vapeur d'eau, sauf au niveau des défauts [3, 13].

L'écaillage des couches d'oxydes induites par la vapeur d'eau dans l'atmosphère d'un laboratoire implique évidemment des pressions partielles de vapeur d'eau bien plus importantes qu'en conditions de haut vide (750-1500 Pa pour 30-60 % H.R.). Cependant, une étude par TPD (Temperature Programmed Desorption) a montré que le recouvrement de la surface d'un film d'alumine par des molécules adsorbées dépend de la pression [15] et représente une monocouche pour des valeurs de pression supérieures à 1 Torr = 133 Pa (fig.1).

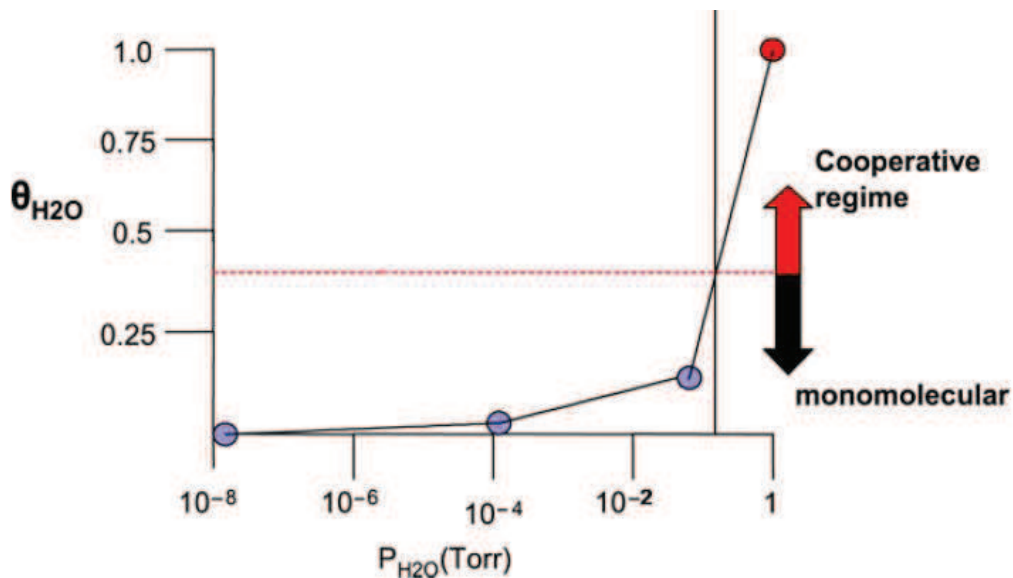


Figure 1 : Mesure par TPD (Temperature Programmed Desorption) du taux de recouvrement par des molécules d'eau adsorbées en surface d'une couche d'alumine à 27°C, en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. La ligne rouge en pointillés à  $\theta = 0,33$  indique la limite approximative pour la probabilité de dissociation coopérative des molécules d'eau en surface [15].

Lorsque le taux de recouvrement devient supérieur à une limite seuil établie à  $\theta = 0,33$ , le mécanisme dit de dissociation participative (coopérative) peut se produire. Des études ont en effet démontré l'existence d'interactions coopératives de surface, caractérisées par des réactions impliquant au moins deux molécules adsorbées sur un seul site de surface [16, 17].

Les effets coopératifs de certaines molécules adsorbées, comme l'eau, ont été confirmés par calculs ab-initio [18, 19]. Ils sont favorisés par les liaisons H, la molécule d'eau pouvant simultanément jouer

le rôle de donneur de proton ou d'accepteur de liaison H (fig. 2) [19, 20]. Ce même phénomène a été confirmé, pour des surfaces d'alumine, par dynamique moléculaire [9].

L'implication de plusieurs molécules d'eau pourrait être responsable de l'hydroxylation de la surface pour des pressions supérieures à 1 Torr [11, 12], ce qui a été observé par XPS [11] (fig. 3) sur un échantillon massif d'alumine alpha et sur un système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl [21].

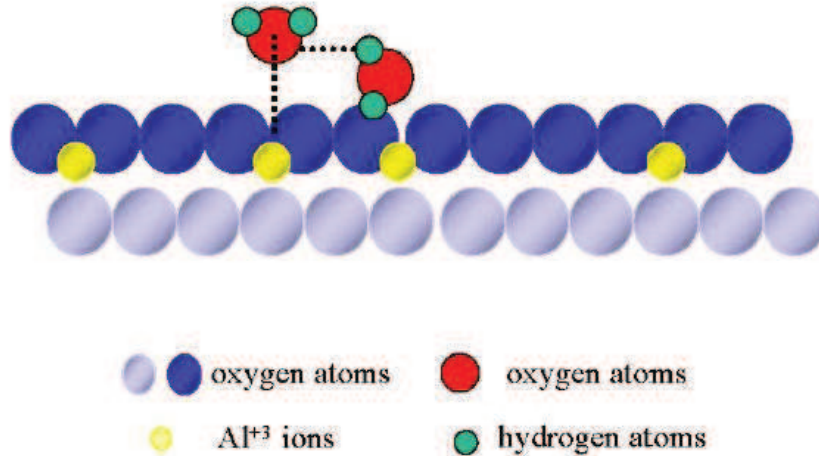


Figure 2 : Interactions coopératives de plusieurs molécules H<sub>2</sub>O adsorbées sur une surface  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) : Dissociation de l'eau stabilisée par une molécule d'eau adjacente [22].

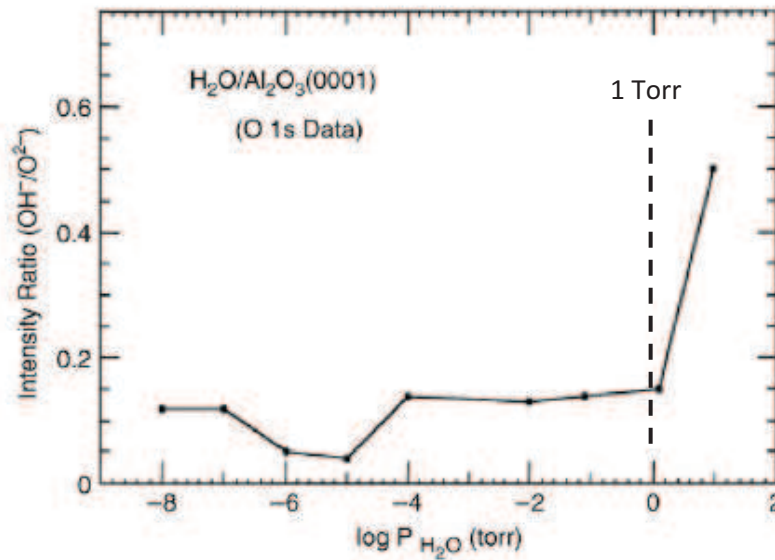
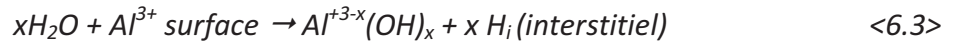


Figure 3: Intensités du ratio OH/O<sup>2-</sup> sur un massif  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) exposé à des pressions de vapeur d'eau comprises entre 10<sup>-8</sup> Torr et 2 Torr à 27°C. Hydroxylation observée pour P(H<sub>2</sub>O) > 1 Torr [11].

De plus, il a été démontré que l'exposition de films d'alumine à l'eau liquide à température ambiante provoque l'incorporation d'atomes d'hydrogène dans une couche d'alumine de 80 Å d'épaisseur pour des pressions H<sub>2</sub>O inférieures à 1 Torr [23]. Des mesures de conductivité électrique ont en effet montré, après immersion dans l'eau, une augmentation du courant d'effet de champ (effet tunnel).



L'insertion d'hydrogène atomique dans le film pourrait alors intervenir grâce à un complexe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O stabilisé par une suppression de H<sub>2</sub>O selon la réaction <6.3> [22]:



Des calculs par DFT (Density Functional Theory) ont confirmé l'hypothèse que l'atome d'hydrogène est stabilisé dans l'oxyde sous forme interstitielle [24]. L'énergie de cette impureté est alors idéale pour permettre la diffusion rapide au sein de la couche au travers du phénomène de sauts électroniques (« electron hopping ») <6.4> :



Cette diffusion est facilitée par la forte densité de défauts induite par les différences de paramètres de maille entre l'oxyde d'aluminium en croissance et l'alliage métallique sous-jacent [14]. Par ailleurs, la diffusion du proton via ces mêmes défauts a déjà été observée à haute température, après oxydation sous pression de vapeur d'eau suffisante, et pourrait modifier les modes de croissance des couches [25, 26]. Les protons situés sur les ions oxydes peuvent alors se déplacer par transfert d'un ion oxyde à un autre.

L'objectif de cette première partie était de préciser les interactions possibles entre une couche d'alumine (de quelques angströms) et des molécules d'eau adsorbées à sa surface. Il apparaît que le taux de recouvrement  $\theta$  de la surface oxydée dépend de la pression de vapeur d'eau et est maximale ( $\theta = 1$ ) pour des pressions supérieures à 1 Torr, ce qui est le cas pour une exposition à température ambiante dans un air humide de laboratoire. Dans de telles conditions, la dissociation d'une molécule d'eau est possible via des interactions coopératives avec plusieurs molécules d'eau adjacentes. Cette dissociation conduit à la formation d'hydroxyde d'aluminium en surface et d'hydrogène en position interstitielle, qui pourra ensuite diffuser à travers la couche d'oxyde par « electron hopping », rendu possible par les nombreux défauts présents dans la couche d'alumine. La présence d'hydrogène atomique est alors susceptible de fragiliser les couches d'oxydes, l'interface métal/oxyde, voire l'alliage métallique support.

## A.2 Similitudes expérimentales entre dégradation sous atmosphère humide et fragilisation par l'hydrogène

Comme on l'a vu, les interactions entre des molécules d'eau adsorbées et une surface d'alumine peuvent potentiellement générer des atomes d'hydrogène au sein de la couche d'oxyde. Selon Smialek [27], le phénomène MIDS (Moisture Induced Delayed Spallation) serait induit par une fragilisation liée à la présence de l'hydrogène (fig. 4) à température ambiante. Il suggère qu'une « cellule électrochimique locale » se développe à l'interface métal/oxyde d'un système exposé à un environnement humide. Après dissociation de H<sub>2</sub>O en (OH)<sup>-</sup> et H<sup>+</sup>, une oxydation anodique de Al en Al<sup>3+</sup> se produit sur les sites actifs de l'alliage métallique (zone écaillée) provoquant la formation de Al<sup>3+</sup>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Cette réaction libère un électron sur les zones cathodiques passivées, qui réduit le proton H<sup>+</sup>. L'atome d'hydrogène diffuse ensuite de façon interstitielle sous la couche d'oxyde (zone rouge figure 4).

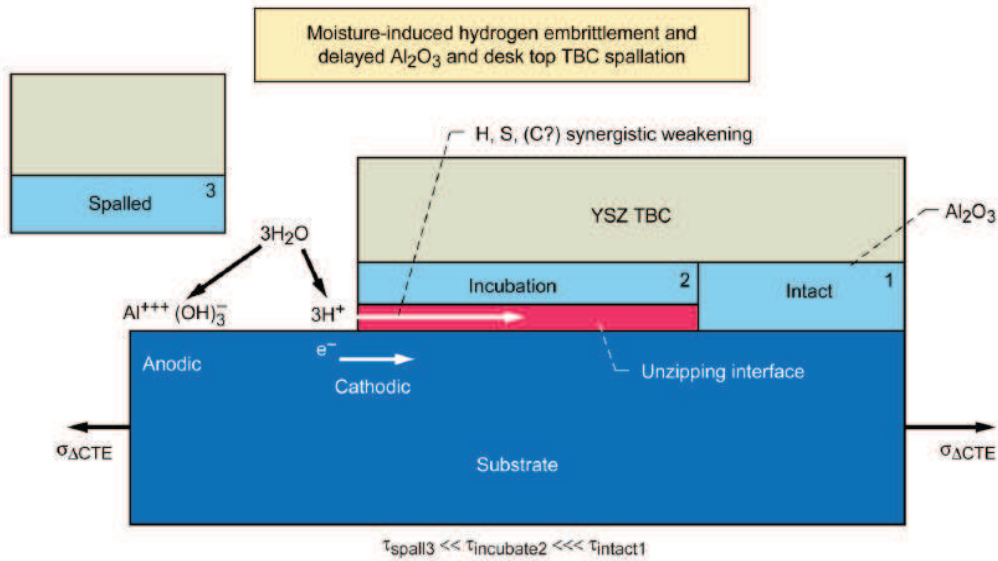


Figure 4 : Schéma montrant le rôle de l'hydrogène dans la fragilisation des couches d'oxydes par l'humidité ambiante [27].

Après oxydation et retour à température ambiante, la couche d'oxyde est le siège de contraintes résiduelles élevées (quelques GPa [28]), avec une concentration importante à l'interface métal/oxyde exerçant une forte attraction sur l'hydrogène. Lorsque la concentration en hydrogène atteint une certaine valeur critique, la cohésion de l'interface est réduite, ce qui favorise le détachement de segments de la couche d'oxyde. La fissuration et l'écaillage des couches peuvent être instantanées ( $\tau_{spall3}$ ), ou bien nécessiter un temps d'incubation pour permettre aux atomes d'hydrogène issus de la dissociation de H<sub>2</sub>O de diffuser ( $\tau_{incubation2}$ ). L'écaillage des zones intactes ( $\tau_{intact1}$ ) peut se produire après des temps de vieillissement plus longs, ou non si les zones écaillées environnantes ont permis aux contraintes d'être relaxées.

L'écaillage se produit ici à température ambiante, pour laquelle l'activité chimique et la mobilité de l'hydrogène sont assez importantes pour permettre la diffusion interstitielle au sein du matériau mais pas assez pour promouvoir sa recombinaison et sa désorption sous la forme H<sub>2</sub> (g). Ceci pourrait expliquer l'effet plus marqué de l'eau à température ambiante par rapport à celui d'un mélange air-vapeur d'eau à haute température. De plus, les impuretés (soufre, carbone) présentes en surfaces et interfaces des couches d'oxyde semblent favoriser l'incorporation de l'hydrogène dans le matériau plutôt que sa libération sous forme de H<sub>2</sub> (g). La présence de soufre comme impureté à l'interface alumine-métal est par ailleurs bien connue pour diminuer la cohésion de celle-ci [29]. Enfin, l'effet cumulé du carbone et de l'hydrogène interstitiels conduit à une diminution à hauteur de 90 % de l'adhésion des surfaces [30, 31].

Un certain nombre d'expériences ont pu mettre en évidence la baisse des propriétés mécaniques de matériaux massifs en présence d'une atmosphère humide. Par exemple, les aluminures de fer Fe<sub>3</sub>Al voient leur résistance mécanique en traction réduite sous conditions ambiantes humides par rapport à une atmosphère sous vide ou sous dioxygène sec. De manière similaire, la limite d'élongation d'un aluminure de nickel, soumis à des tests de traction sous différentes pressions partielles de vapeur d'eau (10<sup>-9</sup> à 10<sup>3</sup> Pa), diminue avec cette pression [32-34]. Enfin, dans le cas d'un superalliage de

nickel, une diffusion accélérée de l'hydrogène a été observée lors de tests de traction réalisés à 704°C sous différentes atmosphères contenant de la vapeur d'eau.

Une augmentation des vitesses de pénétration de H a en effet été observée suite au passage d'un air « sec » de bouteille à un air laboratoire, puis à un air chargé en vapeur d'eau [35].

Comme dans le cas du phénomène MIDS, l'humidité peut également exercer une influence sur la tenue de films d'oxyde obtenus par anodisation ou polissage électrolytique. Ainsi, lors d'essais de vieillissement de films d'oxydes, réalisés à 70°C sous air saturé en eau, la microscopie électronique en transmission a permis d'observer la formation de bulles d'hydrogène H<sub>2</sub>(g) aux joints de grains et sur les dislocations [36, 37]. L'effet de l'hydrogène a également été mentionné dans une étude portant sur l'oxydation à 1100°C d'une sous-couche NiCoCrAlY [38]. Sous atmosphère Ar-4%H<sub>2</sub>-2%H<sub>2</sub>O, des gonflements et porosités attribués à la présence d'hydrogène gazeux H<sub>2</sub> ont ainsi été observés, à la fois dans la couche d'oxyde formée et en profondeur dans le métal, aucune dégradation similaire n'ayant été détectée sous Ar-20%O<sub>2</sub>. L'introduction de dihydrogène à haute température semble donc avoir induit la solubilisation et favorisé la diffusion de cet élément, ce qui justifierait l'effet plus important en profondeur qu'à l'interface métal/oxyde [27].

Ces exemples montrent indéniablement une relation entre les effets d'une exposition sous conditions humides et le phénomène de fragilisation par l'hydrogène. Si les conséquences induites par les molécules d'eau apparaissent moins drastiques que celles liées à un chargement en hydrogène « pur » par méthode électrochimique ou sous pression de H<sub>2</sub>(g), la cohésion interfaciale métal/oxyde est à l'évidence diminuée en présence d'humidité.

La présente étude vise donc à évaluer le rôle de l'hydrogène sur le comportement de couches d'oxydes exposées à une atmosphère humide. Une attention particulière sera également portée à l'effet des impuretés contenues dans le substrat métallique (S, Ti), qui peuvent ségréger à l'interface métal/oxyde et précipiter la dégradation des couches d'oxydes.

### **A.3 Détection d'hydrogène dans des systèmes métal/oxyde vieillissés sous conditions humides**

Plusieurs études pertinentes ont porté sur la dégradation de systèmes métal/oxyde sous conditions humides (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O) et sur la détection d'hydrogène/deutérium généré par ces atmosphères. Cet élément, de petite taille et de très faible masse, a majoritairement été détecté après exposition sous atmosphères humides (*post mortem*). La pénétration de l'hydrogène dans les couches d'oxydes et alliages métalliques sous-jacent a par ailleurs déjà été étudiée par des tests de perméation *in situ* à haute température, l'hydrogène ayant été détecté sur la face arrière d'échantillons exposés, sur leur face avant, à des atmosphères enrichies en vapeur d'eau [38-41]. Le tableau 1 récapitule les informations obtenues grâce aux différentes méthodes d'analyse.

Tableau 1 : Etudes relatives à la détection d'hydrogène après vieillissement dans des conditions humides.

Atmosphère génératrice d'hydrogène	Oxyde/métal	Méthode d'analyse	Information recueillie	Ref.
Oxydation sous différentes pressions partielles de H <sub>2</sub> O entre 550-650°C	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Cr	Mesures électrochimiques Electrolyte solide	Les protons diffusent dans l'oxyde et l'amplitude et la direction de diffusion dépendent de p(H <sub>2</sub> O) et de la température [38, 39]. Diffusion de H dans Cr peu dépendante de la température, diffusion ralentie dans Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [40].	[38-40]
Anodisation Al dans différents électrolytes 0,1 M base aqueuse à 20°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al	Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)	Localisation d'un pic H à l'interface métal/oxyde.	[42, 43]
Anodisation Al-W dans Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> 0,1 M base aqueuse à 20°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al-W	Analyse par réaction nucléaire (NRA)	Localisation d'un pic H à l'interface métal/oxyde. [H] ≈ 1,5 % at.	[44]
Oxydation sous H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O et D <sub>2</sub> O entre 1200 et 1400°C	SiO <sub>2</sub> / SiC	Spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)	Localisation d'un pic D à l'interface métal/oxyde.	[45]
Implantation ionique H <sup>+</sup> et oxydation sous O <sub>2</sub> + D <sub>2</sub> O et O <sub>2</sub> + D <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> entre 300-490°C	ZrO <sub>2</sub> / Zr-Nb	NRA + SIMS	Localisation d'un pic D à l'interface métal/oxyde. [D] inversement proportionnel à la température d'oxydation.	[46-48]
Oxydation sous H <sub>2</sub> O et Ar/H <sub>2</sub> O entre 750-950°C	TiO <sub>2</sub> / Ti	SDL	Localisation d'un pic H à l'interface métal/oxyde.	[49]
Oxydation à 1100°C sous air + 2,5/10/50 % vol. H <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NiCoCrAlY	Emission de particules gamma (PIGE)	[H] ≈ 0,1-2 % at. dans le métal. Pas de différence entre air sec et humide.	[50]
Pré-oxydation sous Ar à 1150°C puis exposition sous eau saturée à 90-100°C pendant 100h	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Ni (N5-Y)	SDL	Localisation d'un pic H à l'interface métal/oxyde.	[51]
Oxydation à 800°C sous O <sub>2</sub> + 10% D <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe (Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe	SIMS	Localisation d'un pic H à l'interface métal/oxyde dans le cas d'une couche Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	[52]
Oxydation à 900°C sous O <sub>2</sub> + x% H <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe	Spectroscopie de désorption thermique (TDS) + SDL	Dissolution de H dans la couche Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à un maximum de 0,32 mol.%. Localisation d'un pic H près de l'interface métal/oxyde.	[53]

La majorité des techniques employées dans ces études (SIMS, SDL, NRA, PIGE) permet d'obtenir un profil de concentration de l'atome d'hydrogène, à travers la couche d'oxyde et dans les premiers nm/µm du substrat. Si les techniques NRA et PIGE ont permis d'évaluer la quantité d'hydrogène piégé dans les matériaux ([H] ≤ 2 at.%), les autres méthodes (SDL, SIMS) montrent une distribution de l'élément hydrogène/deutérium dans l'oxyde et le métal, voire sa localisation si la vitesse de pulvérisation est connue.

Cependant, en ce qui concerne la technique SDL, les quantités impliquées sont trop faibles pour pouvoir utiliser les normes permettant d'obtenir des résultats quantitatifs [52]. Dans la plupart des cas, les études de vieillissement humide montrent que l'hydrogène ségrège à l'interface métal/oxyde et ce indépendamment du métal et de l'oxyde considérés. Cette accumulation d'hydrogène à l'interface est particulièrement bien illustrée sur la figure 5, lors de l'oxydation à haute température de titane à 850 °C sous 20 mbar H<sub>2</sub>O [49].

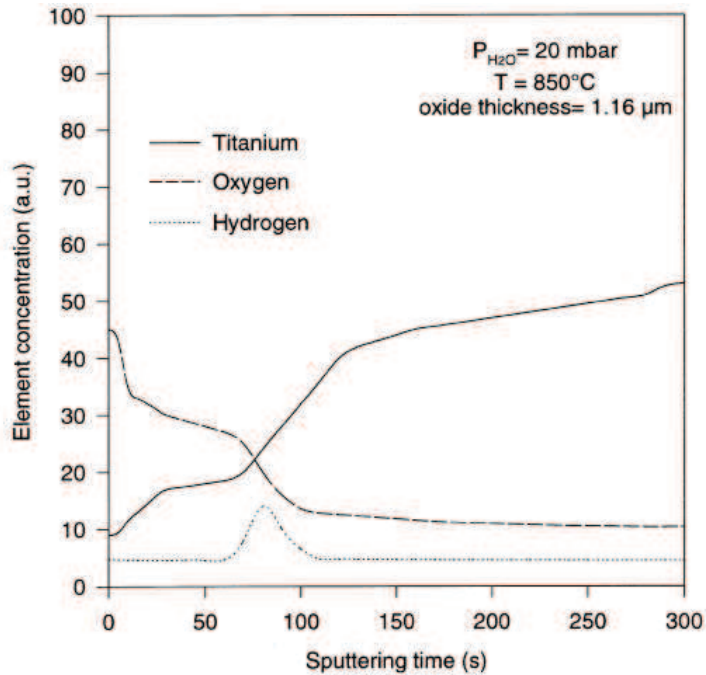


Figure 5 : Profil SDL des éléments Ti, O, et H après oxydation de titane à 850°C avec P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 20 mbar [49].

En effet, les signaux correspondant aux éléments O et Ti montrent la présence d'une couche d'oxyde jusqu'à 70s de pulvérisation puis, au-delà, du substrat (augmentation marquée de la concentration en titane et baisse de celle de l'oxygène). Un unique pic d'hydrogène est alors observé à ce qui, très probablement, correspond à l'interface métal/oxyde.

Des résultats intéressants au niveau de la détection de l'hydrogène ont pu être obtenus par spectroscopie de désorption thermique (TDS) après oxydation à haute température d'un acier chromino-formeur [53]. Les auteurs ont en effet mis en évidence que l'oxydation sous vapeur d'eau conduisait à l'introduction d'hydrogène dans les couches, en comparant une atmosphère sèche (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) avec des atmosphères humides avec (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/20%vol.H<sub>2</sub>O) et sans (N<sub>2</sub>/20%vol.H<sub>2</sub>O) dioxygène, ce dernier élément pouvant modifier les mécanismes d'oxydation et de piégeage de H (fig. 6).

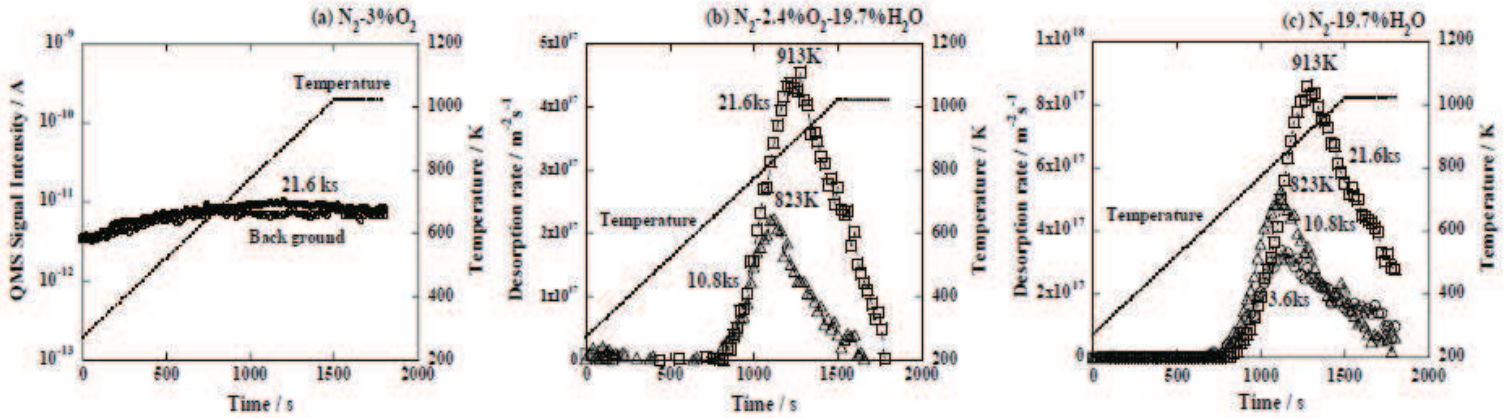


Figure 6 : Spectres de désorption thermique après oxydation d'un alliage 430 chromino-formeur pendant 1h, 3h et 6h à 900°C dans trois différentes atmosphères : (a) N<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> ; (b) N<sub>2</sub>-2,4%O<sub>2</sub>-19,7%H<sub>2</sub>O ; (c) N<sub>2</sub>-19,7%H<sub>2</sub>O [53].

Après oxydation en conditions sèches (fig. 6.a), la chauffe du matériau en TDS ne provoque aucune libération d'hydrogène. Au contraire, l'ajout de vapeur d'eau dans l'atmosphère d'oxydation conduit, lors des analyses TDS, à l'apparition de courbes de désorption d'hydrogène, dont les maxima se situent à 550 et 640°C (fig. 6.b, 6.c). De plus, la quantité piégée semble dépendre de la durée d'exposition à haute température (1h, 3h, 6h) puisque l'aire sous la courbe, proportionnelle à la teneur en hydrogène, augmente avec celle-ci (fig. 6.c). La présence de dioxygène dans l'atmosphère humide d'oxydation modifie peu les profils de désorption obtenus (fig. 6.b).

L'influence du taux de vapeur d'eau de l'atmosphère oxydante sur la teneur en hydrogène détectée a également été caractérisée. Ainsi, quatre pourcentages de vapeur d'eau (6,9 / 12,2 / 19,7 / 45,4 vol.% H<sub>2</sub>O) ont été introduits dans un mélange N<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub>. Les spectres de désorption thermique conduisent à des aires différentes, avec un maximum pour un taux de vapeur d'eau de 19,7 % (fig. 7.a). En intégrant les aires des différentes courbes de désorption, et en calculant le nombre de moles de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> développées en surface grâce aux prises de masse, une relation a pu être établie entre le pourcentage molaire de H dissous dans la couche et la concentration de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante (fig. 7.b). Ces calculs sont valables si on considère que l'alliage 430 forme uniquement une couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et que la totalité de l'hydrogène émis se retrouve dans celle-ci (diffusion lente). La concentration en hydrogène dissous dans la couche augmente alors avec le taux de vapeur d'eau jusqu'à atteindre une valeur maximale pour 19,7 vol.% H<sub>2</sub>O. Au-delà de cette valeur, le taux d'hydrogène piégé semble constant et proche de 0,32 mol.%, ce qui suggère que la quantité d'hydrogène rentré dans la couche a atteint une limite de saturation.



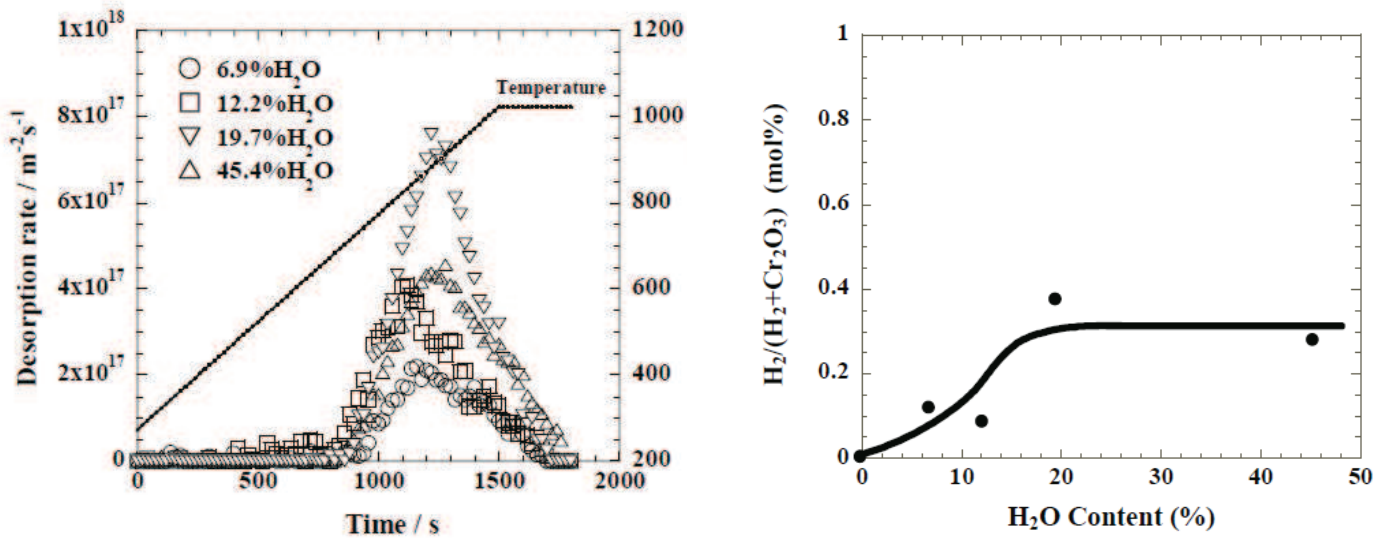


Figure 7 : (a) Spectres de désorption thermique obtenus après 6h d'oxydation à 900°C sous N<sub>2</sub>-3%O<sub>2</sub> - x%H<sub>2</sub>O (x = 6,9 ; 12,2 ; 19,7 ; 45,4)  
(b) Relation entre teneur en hydrogène dans la couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et taux de vapeur d'eau [53].

Les résultats obtenus ont confirmé l'intérêt de la technique TDS pour évaluer la quantité d'hydrogène présente dans un alliage chromino-formeur. En revanche, peu de travaux se sont intéressés au dosage de l'hydrogène dans des couches d'oxydes d'aluminium après oxydation sous vapeur d'eau, ou exposition sous conditions humides à température ambiante. Zschau et al. [50] ont utilisé l'émission de particules gamma (PIGE) pour détecter l'hydrogène piégé dans un système NiCoCrAlY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydé sous air + x vol.% H<sub>2</sub>O (x = 0 ; 2,5 ; 10 ; 50) mais aucune différence n'a été observée sur les profils H, indépendamment du taux de vapeur d'eau. L'alumine est cependant connue pour ralentir la diffusion de l'hydrogène [54] par rapport aux métaux et est assez utilisée dans l'industrie nucléaire comme barrière aux isotopes de cet élément [55, 56]. Il apparaît donc vraisemblable que l'incorporation d'hydrogène soit, après oxydation à haute température, diminuée par rapport aux alliages chromino-formeurs, pour lesquels un effet plus marqué de la vapeur d'eau est d'ailleurs communément rapporté [4]. Des profils SDL ont toutefois montré la présence d'hydrogène à l'interface métal/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cas d'un superalliage René N5 pré-oxydé à 1150°C puis vieilli pendant 100h à 90-100°C sous conditions humides [27, 51].

Même si certains travaux supposent un phénomène de fragilisation par l'hydrogène pour les couches d'oxyde d'aluminium en présence d'une atmosphère humide [57-60], le taux d'hydrogène ségrégué nécessaire pour observer ce phénomène n'a pas été clairement établi. Il apparaît donc intéressant de tenter de quantifier ce taux dans les couches d'oxyde obtenues par oxydation sous air chargé en vapeur d'eau à haute température et de le comparer à celui obtenu avec une méthode électrochimique de chargement, permettant l'insertion d'hydrogène dans un matériau pré-oxydé, technique utilisée pour accélérer le processus MIDS à température ambiante [60].

L'un des groupes de recherche du LaSIE possède en effet un savoir-faire important dans le domaine de la fragilisation des métaux par l'hydrogène (aciers, nickel), les chargements étant effectués par méthodes électrochimiques [61, 62]. Les matériaux étudiés, de structure cristalline CFC, sont de plus assimilables au superalliage et revêtements d'aluminures utilisés ici.

Enfin, le LaSIE s'est récemment doté d'un spectromètre de désorption thermique (TDS), utilisé conjointement avec la technique de perméation électrochimique, pour caractériser le piégeage d'hydrogène dans les divers matériaux cités [63, 64]. En plus d'apporter une information quantitative sur l'hydrogène incorporé, cette technique permet de discriminer les énergies associées aux différents sites de piégeage de H dans le matériau (interstitiels, piégeage réversible ou irréversible) [63, 64] et s'avère potentiellement intéressante pour élucider les mécanismes mis en jeu dans un système métal/oxyde.

Nous avons alors pu envisager de mener une étude expérimentale préliminaire en vue de détecter l'hydrogène dans un système CM247/NiAl oxydé à haute température sous atmosphère chargée en vapeur d'eau et de caractériser le phénomène de fragilisation par hydrogène observé pour les matériaux alumino-formeurs. Un système pré-oxydé sous conditions sèches a également été soumis à un chargement électrochimique d'hydrogène à température ambiante, afin de déterminer la quantité critique d'hydrogène incorporée avant écaillage des couches d'oxyde formées.

## B. Chargement en hydrogène

### B.1 Démarche expérimentale

La méthodologie employée a consisté à charger en hydrogène un matériau composite CM247-NiAl-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon deux voies différentes.

Pour la première, l'oxydation des matériaux a été réalisée à haute température (1100°C) sous une atmosphère contenant de la vapeur d'eau (cf. fig. 8.a). La couche d'alumine se développe alors au cours de l'oxydation, l'hydrogène provenant de la dissociation de H<sub>2</sub>O pouvant s'insérer dans la couche d'oxyde ou le substrat métallique. La teneur en vapeur d'eau a été fixée à 20 vol.% puisque, dans l'étude de Yamaguchi et al. [53], cette valeur a permis d'insérer une quantité maximale d'hydrogène a été inséré. Cette teneur correspond également à la valeur maximale que le générateur de vapeur d'eau à notre disposition peut délivrer. Deux durées d'oxydation (100h et 150h) ont été retenues afin de pouvoir observer une éventuelle évolution lors de la détection *post mortem* de l'hydrogène.

La seconde voie a mis en œuvre un chargement électrochimique cathodique en milieu acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M) à température ambiante. Une pré-oxydation de 100 h sous air sec à 1100°C a été effectuée pour faire croître une couche d'alumine d'épaisseur 4 μm. Cette méthode électrochimique permet d'augmenter la quantité d'hydrogène généré en surface de la couche d'alumine, en vue de vérifier si les atomes d'hydrogène sont effectivement capables de diffuser à travers celle-ci. De plus, on peut espérer que le chargement cathodique permette de déterminer la valeur critique d'absorption de H dans le matériau avant écaillage des couches développées à haute température (phénomène MIDS).

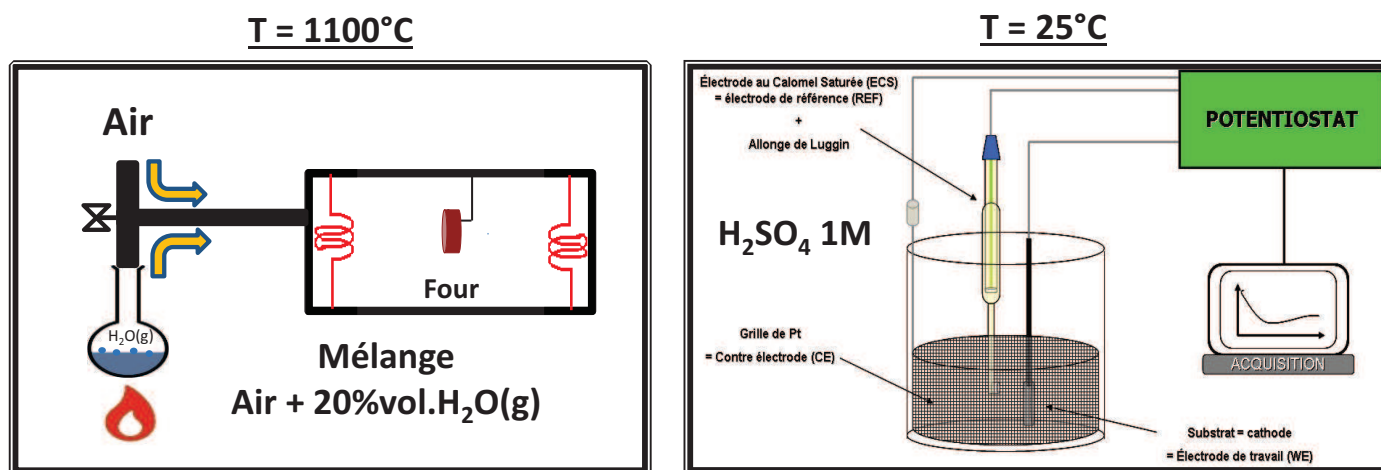


Figure 8 : Méthodes de chargement en hydrogène : (a) Oxydation sous air + 20 vol.% H<sub>2</sub>O à 1100°C ; (b) Chargement cathodique dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M à 25°C.

## B.2 Chargement en hydrogène par oxydation sous air + vapeur d'eau à haute température

La première méthode de chargement en hydrogène a donc consisté à réaliser une oxydation à haute température dans une atmosphère humide contenant 20 vol.% H<sub>2</sub>O. Le substrat utilisé est un superalliage à base nickel solidifié directionnellement (CM247), découpé aux dimensions imposées par les essais de spectroscopie de désorption thermique ultérieurs (1,0 x 0,4 x 0,4 cm). La procédure de préparation de surface est similaire à celle effectuée avant aluminisation par APVS (cf. chapitre 2, section A.1, page 41). L'oxydation sous air chargé en vapeur d'eau est tout d'abord effectuée à 1100°C en thermobalance pendant 100h puis 150h, pour faire croître davantage la couche d'oxyde en surface et favoriser la diffusion d'éléments susceptibles de former des oxydes non protecteurs. Pour obtenir une teneur de 20 vol.% H<sub>2</sub>O à 1100°C, la température du bain a été fixée à 70°C et la consigne d'humidité relative à 70% (voir chapitre 2, B.2.1). La figure 9 montre l'évolution des variations de masse par unité de surface enregistrées lors du vieillissement de 100h à 1100°C des systèmes CM247/NiAl sous air chargé en vapeur d'eau et sous air « sec » synthétique (H<sub>2</sub>O < 2 vpm). La présence de vapeur d'eau à haute température conduit à une prise de masse supérieure pendant la première demi-heure d'oxydation. Ce résultat est attribué à la formation initiale d'alumines de transition à croissance rapide, dont la transformation en alumine alpha stable est retardée (voir chapitre 3). Ces prises de masse plus importantes pourraient être dues à l'adsorption et à la dissociation de molécules d'eau en surface des échantillons, leur dissociation étant favorisée par un effet catalytique des aiguilles de la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> métastable, susceptible de modifier le mode de croissance des couches [26, 49]. Sous air sec, la stabilisation du signal thermogravimétrique est plus rapide que sous vapeur d'eau et la prise de masse enregistrée est limitée jusqu'à 30h d'oxydation.

Les variations de masse présentent ensuite un profil plus linéaire que parabolique, habituellement observé lors de la croissance des couches d'oxydes par diffusion mixte. Il est à noter que les profils de prises de masse sont quasiment parallèles à partir de 30h d'oxydation, ce qui suggère la formation d'oxydes de même nature quel que soit l'atmosphère d'oxydation. D'importantes perturbations apparaissent à partir de 60h d'oxydation sous air + 20 vol.% H<sub>2</sub>O.

La liquéfaction partielle de l'eau en bas de colonne pourrait en effet perturber les débits de gaz et provoquer l'apparition d'artefacts sur le signal ATG (bas de colonne de la thermobalance).

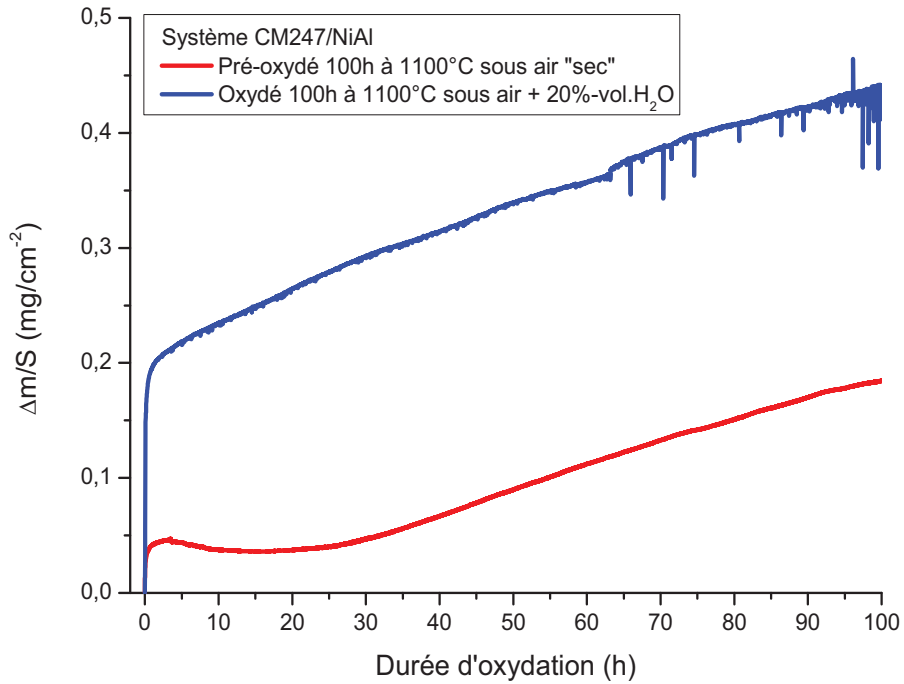


Figure 9 : Variations de masse par unité de surface des systèmes CM247 + NiAl (APVS) oxydés 100h à 1100°C sous air sec et sous air + 20% H<sub>2</sub>O.

La couche d'oxyde formée sur le système CM247/NiAl après 100h d'oxydation isotherme sous air « sec » a été caractérisée en coupe transverse (fig. 10). Les analyses EDS montrent que la couche de 4 μm d'épaisseur formée en surface est majoritairement constituée d'alumine et contient des inclusions riches en Ta, Hf et Ti (oxydes ou intermétalliques). Des fissures horizontales semblent séparer différentes strates alors que la composition est uniforme au travers de la couche.

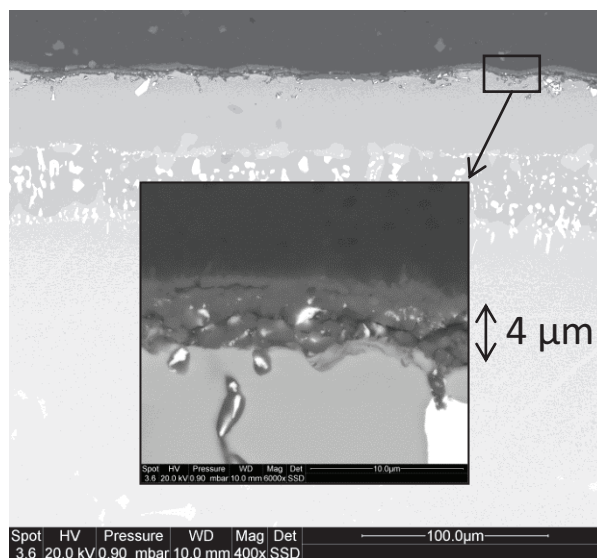


Figure 10 : Image MEB en coupe transverse du système CM247/NiAl oxydé 100h à 1100°C sous air synthétique.

### B.3 Chargement en hydrogène par réaction cathodique électrochimique à température ambiante

Un chargement cathodique d'hydrogène a été réalisé sur des échantillons aluminisés puis pré-oxydés sous conditions sèches. En raison de la grande résistivité électronique intrinsèque de l'alumine ( $\sigma > 1.10^{14} \Omega.cm$ ) [65], et en dépit de la présence de défauts susceptibles de diminuer cette valeur, il s'avère très difficile d'établir un contact électrique entre l'électrode de travail (échantillon) et le fil de platine relié au potentiostat. Aussi, afin de s'assurer d'un contact unique entre la couche d'alumine et la solution contenant les protons, les échantillons ont été préparés comme décrit en figure 11. La face arrière de l'échantillon a tout d'abord été polie pour éliminer la couche d'alumine formée à haute température. Ensuite, l'étain ne mouillant pas la surface de nickel aluminisé, une plaque de cuivre intermédiaire a été insérée pour souder la vis d'acier, qui permettra de relier le potentiostat et l'électrode de travail. La laque d'argent permet de coller l'ensemble vis acier/lame de cuivre au substrat. Une fois l'assemblage réalisé, une résine isolante permet d'éviter les couplages galvaniques entre les différents métaux impliqués. Puisque qu'aucun polissage ne peut être effectué après enrobage, un moule biseauté a été fabriqué pour que la surface d'alumine reste intacte et non contaminée par la résine.

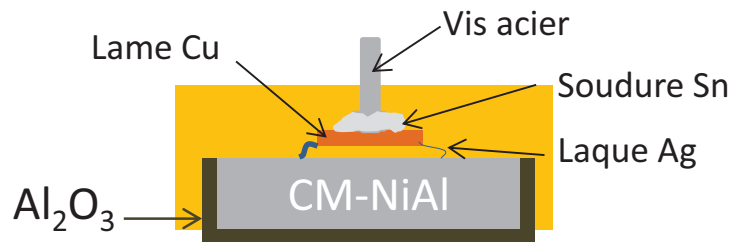
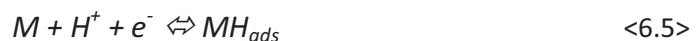


Figure 11 : Préparation des échantillons pour étudier la réaction entre la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> développée sur le substrat CM247 + NiAl et l'hydrogène généré par chargement cathodique.

Une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (pH = 0,18) est utilisée comme source d'hydrogène, avec une majorité d'ions H<sup>+</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> au pH considéré [66]. Une polarisation du substrat vers les potentiels cathodiques permet de modifier l'activité électrochimique de la surface par apparition de la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène (REH). En effet, l'adsorption de l'hydrogène en surface nécessite une certaine énergie, celle-ci étant fournie par l'application d'un potentiel cathodique. La REH est un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes en milieu acide [67-70]. La plupart des études ont été réalisées sur des surfaces métalliques (actives) et seront donc considérées pour décrire les phénomènes de surface mis en jeu.

La première étape (équation <6.5>) est dite de Volmer. Elle est définie par l'électro-adsorption de l'hydrogène, contenu dans le milieu acide sous forme de protons hydratés :



La seconde étape correspond à la désorption de H<sub>2</sub>, soit par réaction électrochimique (étape de Heyrovsky, <6.6>) après adsorption d'un ion H<sup>+</sup> réagissant avec un hydrogène adsorbé, soit par réaction chimique de surface (étape de Tafel, <6.7>), par recombinaison de deux hydrogènes adsorbés.



Malgré l'existence probable de réactions complexes en surface, dépendant relativement du milieu et des matériaux (<6.5> et <6.6>), un certain nombre d'auteurs considère que le mécanisme Volmer-Heyrovsky décrit majoritairement l'évolution de H [71-74].

Dans le cas d'une surface d'alumine, la réaction d'évolution de l'hydrogène est suivie par mesure du courant cathodique (fig. 12.a) avec un balayage lent à 0,5 mV/s, du potentiel d'abandon (E<sub>ab</sub> = 0,1 V) jusqu'à -0,5V. Le choix a été fait de se concentrer sur les faibles valeurs de potentiels cathodiques, de façon à réduire les protons tout en limitant le bullage de dihydrogène, susceptible de provoquer, lorsque les densités de courant sont élevées, un écaillage rapide des couches d'oxyde. On peut noter que plus le potentiel devient cathodique, plus le courant augmente, ce qui signifie que la vitesse de la REH devient plus importante [66]. Le signal évolue de façon quasi-linéaire sur la plage de potentiel -0,25/-0,4 V puis un changement de pente correspond à une augmentation de la densité de courant. Ces variations sont mieux mises en évidence avec le tracé de la pente d|ln j|/dE en tout point de la courbe de polarisation cathodique (fig. 12.b), qui montre l'existence de deux paliers attribués aux étapes de Heyrovsky et Volmer [66]. Afin de limiter l'étape de désorption électrochimique, qui provoque la recombinaison sous forme H<sub>2</sub> (bullage) des hydrogènes adsorbés, le potentiel d'étude a volontairement été choisi inférieur au potentiel de Heyrovsky, soit environ -0,32 V.

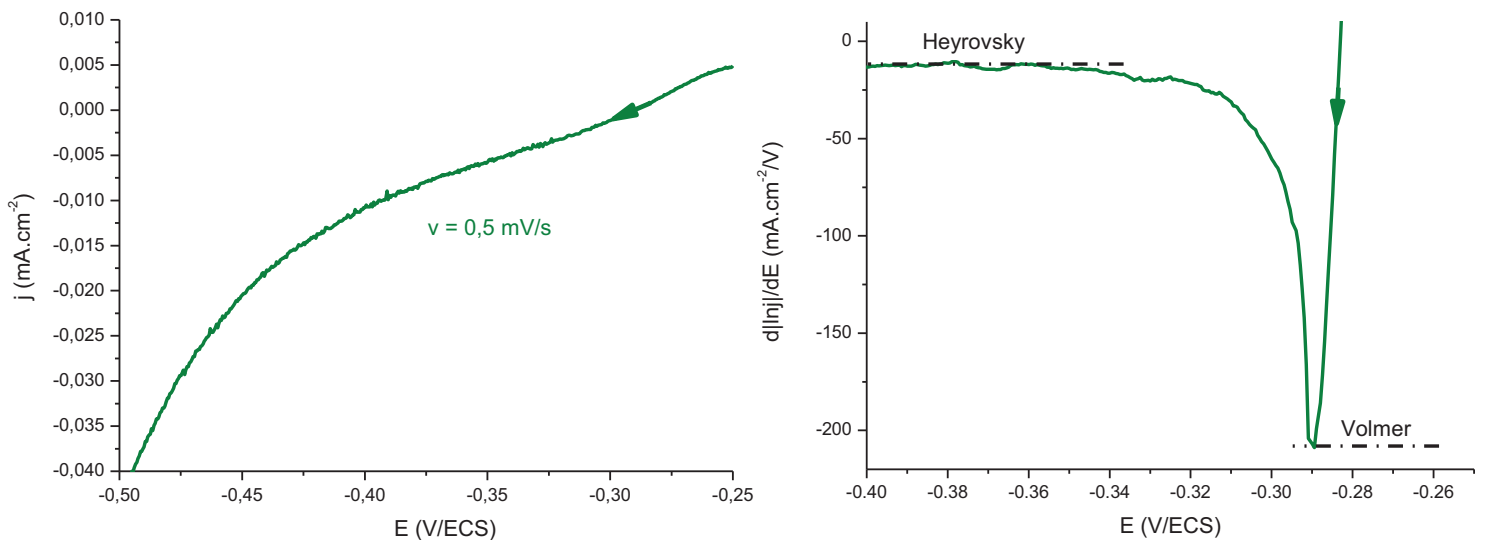


Figure 12 : Polarisation cathodique du système CM247/NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans une solution aqueuse H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M à 25°C pour une vitesse de balayage de 0,5 mV/s : a) courbe  $j = f(E)$  ; b) courbe  $d|\ln j|/dE = f(E)$ .



La comparaison des images macroscopiques avant (fig. 13.a) et après (fig. 13.b) la polarisation cathodique montre que la couche d'alumine a subi de nombreux écaillages induits par le dégagement de dihydrogène, mis en évidence par l'apparition de zones claires contrastées. Ce phénomène est vraisemblablement accéléré lors du balayage aux potentiels cathodiques élevés, proches de  $-1,5\text{V/ECS}$ , pour lesquels la réaction d'évolution de l'hydrogène est intense (bullage H<sub>2</sub>(g)), avec des densités de courant de l'ordre de  $100\text{ mA.cm}^2$ .

Ce comportement a déjà été observé par Smialek [60] sur un superalliage René N5 pré-oxydé 1000h à  $1150^\circ\text{C}$  puis polarisé à  $-2\text{V/ESH}$  (soit  $-1,76\text{V/ECS}$ ) dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Une perte de masse importante ( $2,7\text{ mg/cm}^2$ ) a été mesurée pendant les 20 premières minutes de chargement et les observations micrographiques ont montré que la quasi-totalité de la couche d'alumine s'est écaillée. En revanche, cet auteur n'a observé aucun effet lors de l'immersion des échantillons dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M sans polarisation (pas de REH).

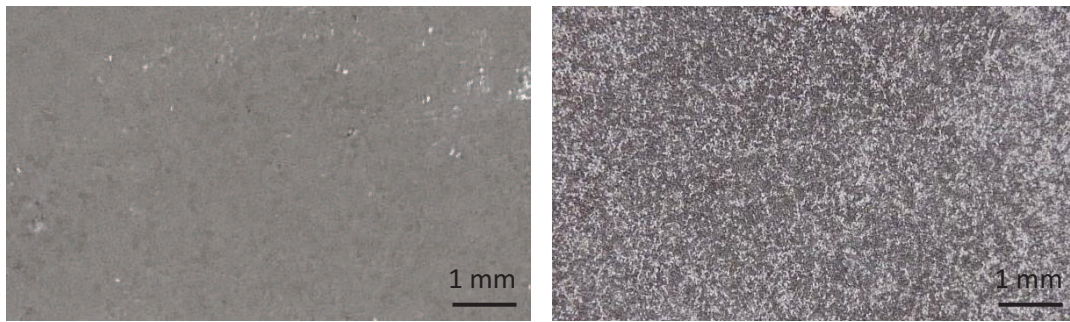


Figure 13 : Macroscopie de surface des systèmes NiAl/CM247 pré-oxydés sous air sec pendant 100h à  $1100^\circ\text{C}$  (a) avant et (b) après polarisation cathodique jusqu'à  $-1,5\text{V/ECS}$ .

L'exposition de la couche d'alumine à des potentiels trop élevés provoque donc un écaillage rapide de la couche et des modifications de surface importantes. En particulier, la mise à nu du métal exalte l'affinité de l'hydrogène pour le substrat (plus actif électrochimiquement) et crée des chemins de diffusion préférentiels.

**L'objectif de cette étude étant de connaître la quantité maximale d'hydrogène inséré avant rupture massive de la couche, il est nécessaire, si l'on veut conserver une surface homogène, d'effectuer un chargement léger (faible Réaction d'Evolution de l'Hydrogène, REH).**

Le chargement cathodique en hydrogène des aluminures de nickel pré-oxydés a d'abord été réalisé à  $-0,3\text{ V/ECS}$  pour se situer entre les étapes de Volmer et Heyrovsky et, ainsi, éviter une adsorption et une désorption trop importantes de l'hydrogène, qui pourrait rapidement endommager la couche d'oxyde. Cependant, l'application d'un potentiel constant lors du chargement s'est accompagnée de fluctuations conséquentes de la densité de courant, autour de  $-0,05\text{ mA.cm}^{-2}$  (non présenté). Afin de stabiliser cette valeur, le mode galvanostatique a alors été préféré de façon à fixer la vitesse de la réaction d'évolution de l'hydrogène, généralement proportionnelle au courant appliqué. Le potentiel est alors suivi au cours du chargement en hydrogène, d'une durée de 6h ou 12h (fig. 14). Ces valeurs ont été choisies arbitrairement mais sont volontairement très inférieures aux durées des oxydations sous atmosphères humides. En effet, dans le cas d'un chargement électrochimique en milieu acide, l'hydrogène est disponible en grande quantité et sous forme protonique (pas de dissociation

préalable de l'eau), on peut donc prévoir un enrichissement des matériaux en hydrogène plus rapide.

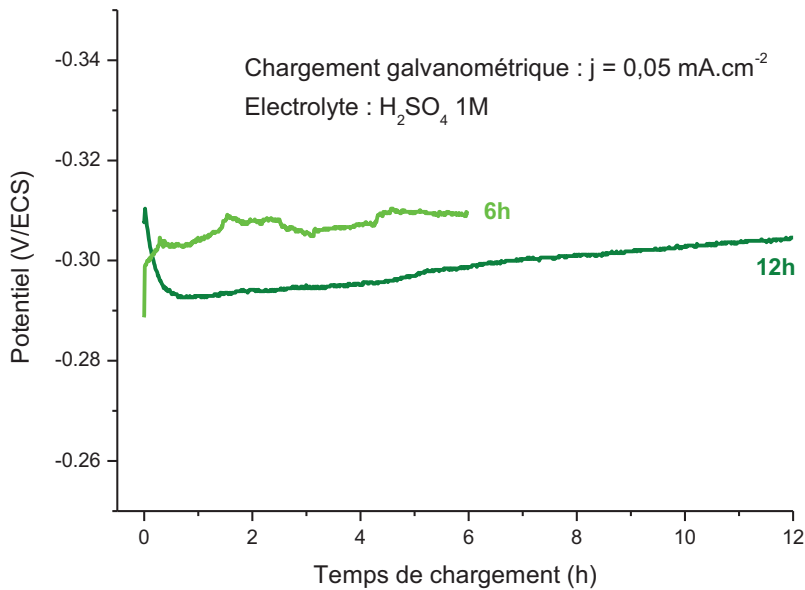


Figure 14 : Evolution du potentiel cathodique lors de l'application d'un courant de  $-0,05 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour différents temps de chargement.

L'évolution du potentiel pendant le chargement à densité de courant constante est stable et varie de  $-0,29$  à  $-0,31 \text{ V/ECS}$ . Quelques fluctuations sont visibles pour l'échantillon chargé 6h qui pourraient être attribuées aux disparités de surface, telles que la présence de précipités et/ou les effets de bord. Après chargement, les surfaces des échantillons ont été observées par MEB en mode électrons rétrodiffusés afin de mettre en évidence (par contraste chimique oxyde/métal) les écaillages éventuellement provoqués par le chargement électrochimique (fig. 15). Le taux d'écaillage des couches d'alumine (fig. 15 b-c) est évalué par comparaison avec un substrat pré-oxydé, sans chargement (fig. 15 a).

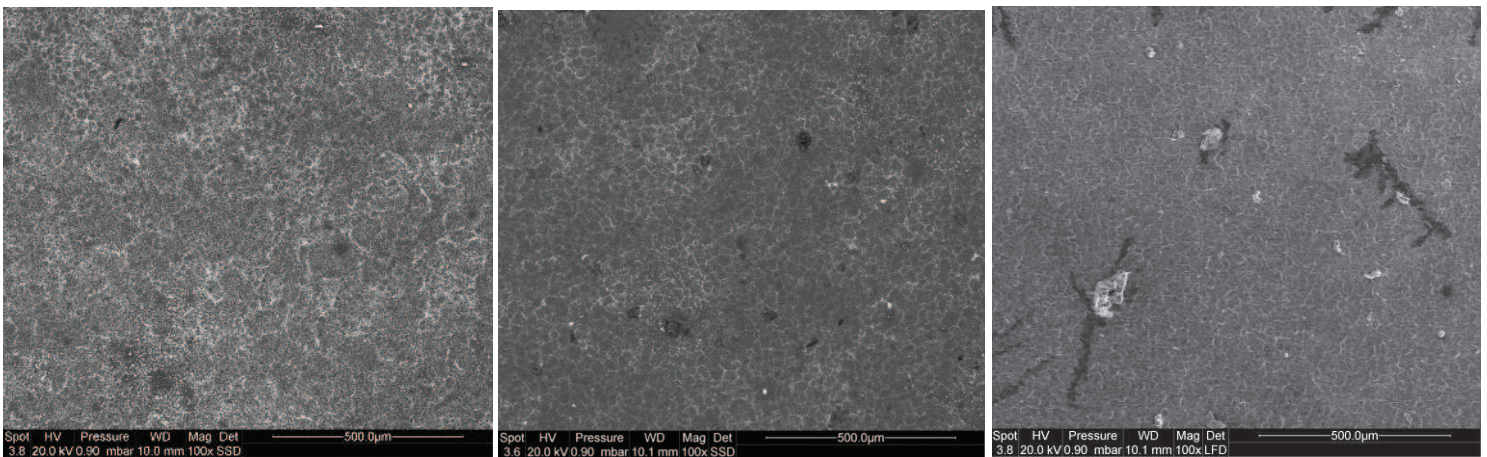


Figure 15 : Images MEB des surfaces des systèmes CM247/NiAl après (a) pré-oxydation de 100h à 1100°C puis chargement cathodique d'hydrogène de (b) 6h et (c) 12 h à  $-0,05 \text{ mA/cm}^2$ .

Avant chargement électrochimique (fig. 15.a), la surface de l'aluminure de nickel est recouverte d'une couche d'alumine (de contraste gris foncé) parsemée de précipités brillants riches en Hf et Cr, probablement sous forme oxyde puisque ces éléments ont une forte affinité pour l'oxygène. Après chargement de 6h (fig. 15.b) et 12h (fig. 15.c), peu de précipités métalliques restent visibles en surface. Différentes impuretés sont en revanche détectées sur l'échantillon chargé 12h à -0,05 mA.cm<sup>-2</sup>.

On peut ainsi noter la présence de « trainées noires » sur certaines zones de la surface oxydée. Les analyses EDS ont mis en évidence dans ces zones une présence importante de soufre (11,8 at.%) en plus des éléments O et Al. Des zones nodulaires blanches ont aussi été observées en surface contenant, en plus de O et Al, les éléments S (13,7 at.%) et Ni (6,7 at.%). Ce soufre provient de manière plus que probable de la solution d'acide sulfurique utilisée comme électrolyte lors du chargement électrochimique. On peut néanmoins noter que le chargement en hydrogène ne provoque pas d'écaillage supplémentaire des couches d'oxyde par rapport à l'état non chargé. Dans la suite de cette étude, des analyses par TDS devraient permettre de déterminer si de l'hydrogène a diffusé au travers de la couche d'oxyde au cours du chargement électrochimique.

#### **B.4 Détection de l'hydrogène par TDS**

Des essais de thermo-désorption (TDS) ont été réalisés sur les systèmes métal/oxyde chargés en hydrogène par les deux méthodes exposées précédemment. Le transfert des échantillons entre la zone de chargement et l'analyseur d'hydrogène est effectué rapidement de façon à limiter la désorption de l'hydrogène diffusible [63]. Toutefois, la quantité d'hydrogène qui peut s'échapper n'est pas contrôlée. Les échantillons sont introduits dans le four où ils sont instantanément chauffés jusqu'à 2000°C et maintenus à cette température pendant 75s [64], ce qui entraîne la fusion du superalliage ( $T_f = 1300-1400^\circ\text{C}$ ) et la désorption de la totalité de l'hydrogène présent dans le matériau. Les profils de désorption de l'hydrogène en fonction du temps sont présentés figure 16.a pour le système CM247/NiAl oxydé à 1100°C sous air + 20 vol.% H<sub>2</sub>O pendant 100h et 150h. Après 100h d'oxydation, on observe une courbe de type gaussien alors qu'après 150h le profil de désorption est plus étalé dans le temps. Cependant, aucune explication n'a pu être trouvée pour justifier ces différences. L'hydrogène présent semble alors être plus difficilement éjecté du matériau. Les profils TDS du substrat brut aluminisé et oxydé 100h sous air « sec » sont également donnés pour comparaison (fig. 16.b).

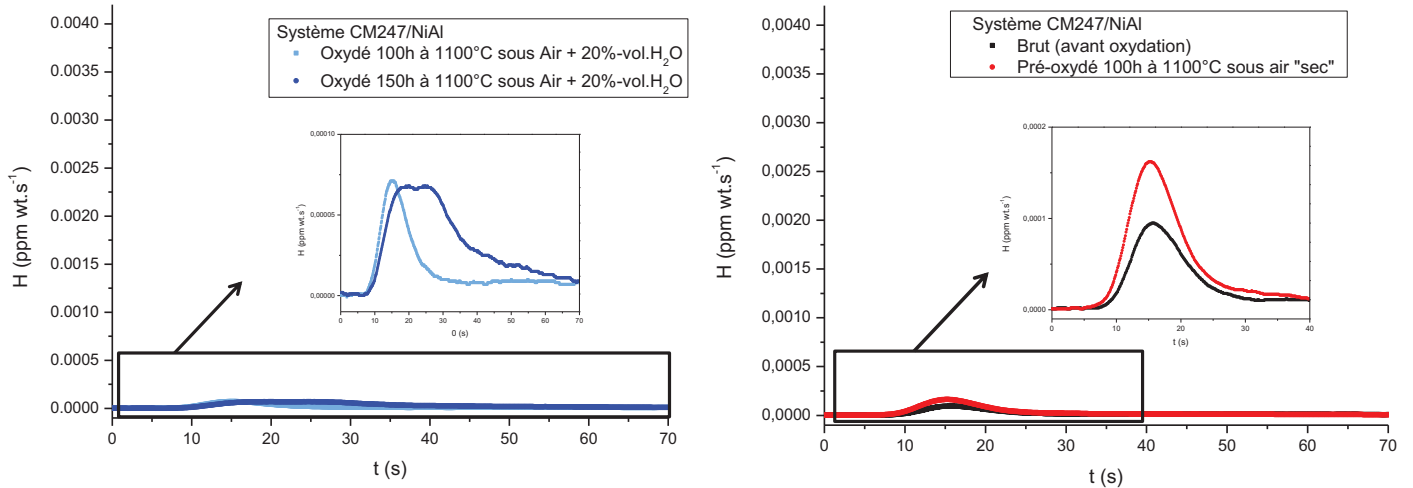


Figure 16 : Profils TDS de désorption d'hydrogène des systèmes CM247/NiAl oxydés 100h/150h à 1100°C :  
 a) Oxydation sous air + 20 vol.% H<sub>2</sub>O ; b) Oxydation sous air « sec » et substrat brut aluminisé.

Les profils de désorption présentent une allure similaire à celle du système brut pour les échantillons oxydés 100h à 1100°C sous air sec comme sous air humide. Les échantillons oxydés en présence de vapeur d'eau paraissent moins chargés en hydrogène. Ce résultat est confirmé après intégration des courbes. En effet, la quantité d'hydrogène désorbé est de 0,8 ppm après 100h d'oxydation sous vapeur d'eau, alors qu'elle est de 1,7 ppm pour la même durée sous air « sec » (sensibilité de la mesure : 0,01 ppm). Après une durée d'oxydation de 150h, la valeur déterminée est de 1,6 ppm et reste inférieure à la quantité d'hydrogène obtenue sous air « sec ». Le substrat brut aluminisé contient quant à lui 1,2 ± 0,1 ppm d'hydrogène.

De très faibles variations de comportement ayant été observées entre les atmosphères humide et sèche à chaud, il est apparu pertinent d'augmenter la concentration en ions hydrogène à la surface de la couche d'alumine préalablement formée sous air sec, en réalisant un chargement électrochimique en milieu acide à température ambiante. Les profils de désorption des systèmes chargés en hydrogène par chargement cathodique sont représentés figure 17, avec la même échelle pour faciliter la comparaison.

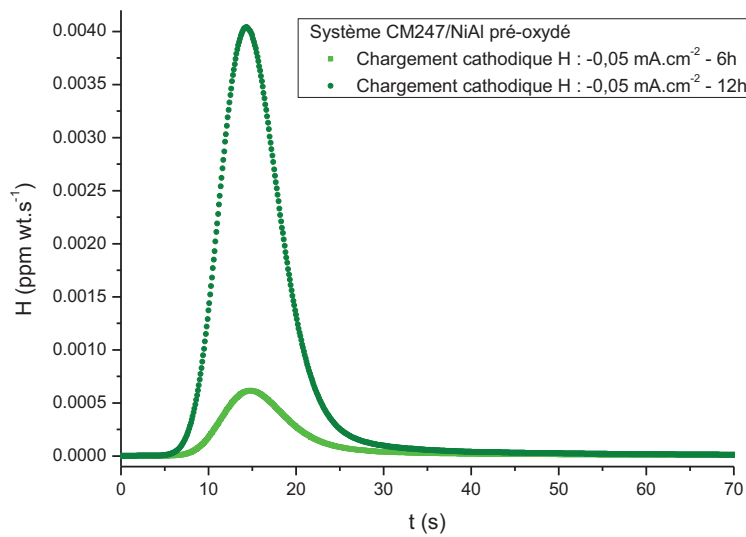


Figure 17 : Profils de désorption des systèmes CM247/NiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exposés à un chargement cathodique de 6h et 12h en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M du système pré-oxydé 1100°C/100h sous air.

Le chargement électrochimique en hydrogène conduit à l'obtention de pics de désorption distincts, qui évoluent en fonction de la durée du chargement. Les valeurs calculées par intégration s'élèvent en effet à 4,9 ppm après 6 h de maintien à -0,05 mA.cm<sup>-2</sup> et à 18,1 ppm après 12 h. Dans ce cas, les ions H<sup>+</sup> présents dans la solution concentrée d'acide sulfurique s'adsorbent en surface par la réaction de Volmer <6.5> avant d'être absorbés au travers de la couche d'oxyde. Cette réaction d'adsorption électrochimique apparaît donc prépondérante par rapport à la réaction de désorption de H adsorbé sous forme H<sub>2</sub> (réaction d'Heyrovsky, équation <6.6>). La couche d'alumine formée sous air sec est donc perméable à l'hydrogène lorsque l'insertion de celui-ci est forcée dans un milieu riche en protons.

L'activité chimique et la mobilité importantes de l'hydrogène à haute température pourraient expliquer son absence observée après oxydation sous air humide. En effet, l'énergie fournie à haute température est susceptible de promouvoir la recombinaison de l'hydrogène sous forme H<sub>2</sub>(g) puis sa désorption. Cette hypothèse a déjà été évoquée par Smialek [27] pour justifier l'effet plus marqué de H<sub>2</sub>O(g) à température ambiante qu'à haute température. La diffusion plus lente de l'hydrogène provenant de la dissociation de l'eau serait à l'origine de l'écaillage retardé des couches d'oxydes. D'autres auteurs ont observé par PIGE des profils d'hydrogène similaires après oxydation de systèmes alumino-formeurs sous atmosphère sèche et sous pression partielle de vapeur d'eau [50].

La figure 18 récapitule les quantités d'hydrogène piégé dans le matériau avant et après chargement en H par les deux méthodes mises en œuvre. Comme mentionné précédemment, l'insertion d'hydrogène par la méthode électrochimique est beaucoup plus importante, ce qui s'explique par la quantité importante d'ions H<sup>+</sup> disponibles en surface, facilement adsorbés et absorbés via la couche d'oxyde. Au contraire, la présence de vapeur d'eau ne semble pas, à haute température, conduire à un piégeage irréversible d'hydrogène dans le matériau. La détection *in situ* de H<sub>2</sub>(g) au cours de l'oxydation pourrait permettre de vérifier une telle hypothèse. Enfin, il faut envisager qu'une



certaines quantités d'hydrogène faiblement lié a pu s'échapper entre le refroidissement des échantillons oxydés sous vapeur d'eau et leur transfert dans le doseur d'hydrogène.

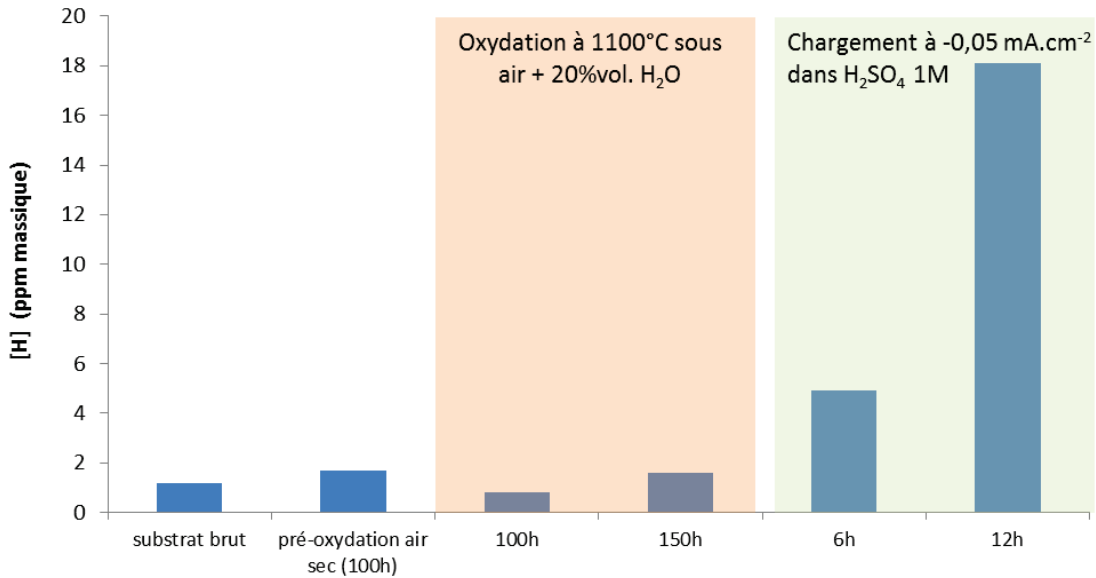


Figure 18 : Récapitulatif des quantités d'hydrogène détectées pour le système CM247/NiAl brut, pré-oxydés et chargé en hydrogène par les méthodes : oxydation haute température sous air + 20 vol.% H<sub>2</sub>O et chargement électrochimique à température ambiante dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

Ces premières expériences ont permis d'obtenir des informations sur les quantités d'hydrogène pouvant être emprisonnées dans le cas du système « composite » : superalliage base nickel polycristallin orienté / revêtement 50 µm d'aluminure de nickel / couche d'oxyde protectrice d'épaisseur 4 µm. La complexité de ce système ne facilite cependant pas la localisation de l'hydrogène en son sein. Même si la plupart des études réalisées sous atmosphères humides supposent la ségrégation de l'hydrogène à l'interface métal/oxyde [42-49, 51-53], la technique TDS ne permet pas de vérifier cette hypothèse. Des analyses supplémentaires seront donc nécessaires pour savoir si l'hydrogène est bien piégé à l'interface métal/oxyde ou s'il diffuse en profondeur dans le métal. Les techniques SIMS, SDL, NRA et PIGE ont par exemple permis d'obtenir des profils d'hydrogène selon la profondeur.

Dans la suite de cette étude, la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) sera mise œuvre car on peut espérer, grâce à cette technique, être en mesure de localiser l'hydrogène sur plusieurs microns de profondeur. Les éléments constitutifs de l'alliage métallique et des oxydes formés seront aussi pris en compte en vue d'identifier les autres causes éventuelles de la perte d'adhérence des couches d'oxydes. En particulier, l'influence possible du soufre et des éléments formant des oxydes peu protecteurs sera considérée. Un certain nombre d'analyses seront également effectuées sur des échantillons oxydés pendant de plus longues durées afin de former des couches d'oxydes d'épaisseur plus élevée (de l'ordre de 5 µm), a priori plus sensibles aux effets de l'eau [75].



## C. Dosage élémentaire à l'interface métal/oxyde

Les résultats précédents ont montré que la quantité d'hydrogène introduite dans le matériau n'était pas suffisante pour provoquer l'écaillage des couches d'oxydes après 100h de pré-oxydation des aluminures de nickel sous air, même dans le cas d'une insertion d'hydrogène par la méthode électrochimique. Dans cette partie, un aluminure de nickel a donc été oxydé à 1100°C en conditions cycliques sous air sec (fréquence 1h/15min) pour des durées allant de 100h à 1000h. Les échantillons ainsi oxydés ont ensuite été soumis à un post-vieillessement de 30 jours sous air laboratoire, à température ambiante, afin de les exposer à l'humidité de l'air.

### C.1 Dosage de l'hydrogène

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) a pu être mise en œuvre en collaboration avec l'institut Pprime de l'université de Poitiers. Cette technique permet en effet d'établir les profils de l'hydrogène et des éléments constitutifs des différentes couches présentes dans les systèmes oxydés. On s'intéressera notamment aux couches d'oxydes développées lors d'oxydations de durées supérieures à 100h, pour lesquelles des écaillages ont pu être observés au cours de l'exposition prolongée à température ambiante (cf. chapitre 4).

La spectrométrie à décharge lumineuse permet d'obtenir des profils de concentrations élémentaires par érosion de la surface d'échantillons solides au moyen d'une décharge électrique entre une anode de cuivre et l'échantillon (cathode). Les atomes de la surface sont alors éjectés puis excités par un plasma d'argon. Leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons d'énergies caractéristiques des divers éléments. L'étalonnage à l'aide de matériaux références, de composition élémentaire connue, permet d'estimer les concentrations massiques et atomiques des éléments avec une erreur de 5%.

La figure 19.a présente les profils SDL obtenus pour des échantillons oxydés selon différentes durées. A partir de la vitesse de pulvérisation et de la profondeur du cratère formé (mesurée par profilométrie), il a été possible de tracer les profils des éléments H, O et C en fonction de la profondeur d'analyse, jusqu'à 70 µm, épaisseur du système couche d'oxyde/revêtement NiAl. Le profil de l'oxygène a été ajouté afin de représenter les couches d'oxydes (fig. 19.b). Le profil du carbone présente les perturbations classiquement observées lors de la pulvérisation des éléments légers (fig. 19.c), ces derniers étant trainés dans le cratère sur quelques µm par la pulvérisation, ce qui fausse les profils de concentration.

Le profil de l'hydrogène présente une légère augmentation de l'amplitude du signal sur les dix premiers microns (couche d'oxyde et interface oxyde/métal), pour l'échantillon oxydé 1000 cycles puis exposé à l'humidité ambiante, en comparaison avec les profils obtenus après 100 cycles et 500 cycles. Ces résultats sont concordants avec les taux d'écaillage des couches d'oxydes (cf. chapitre 4), plus élevés dans le cas d'une oxydation de 1000 cycles. Cette présence plus importante de l'hydrogène en proche surface pourrait alors constituer une des causes provoquant l'écaillage.

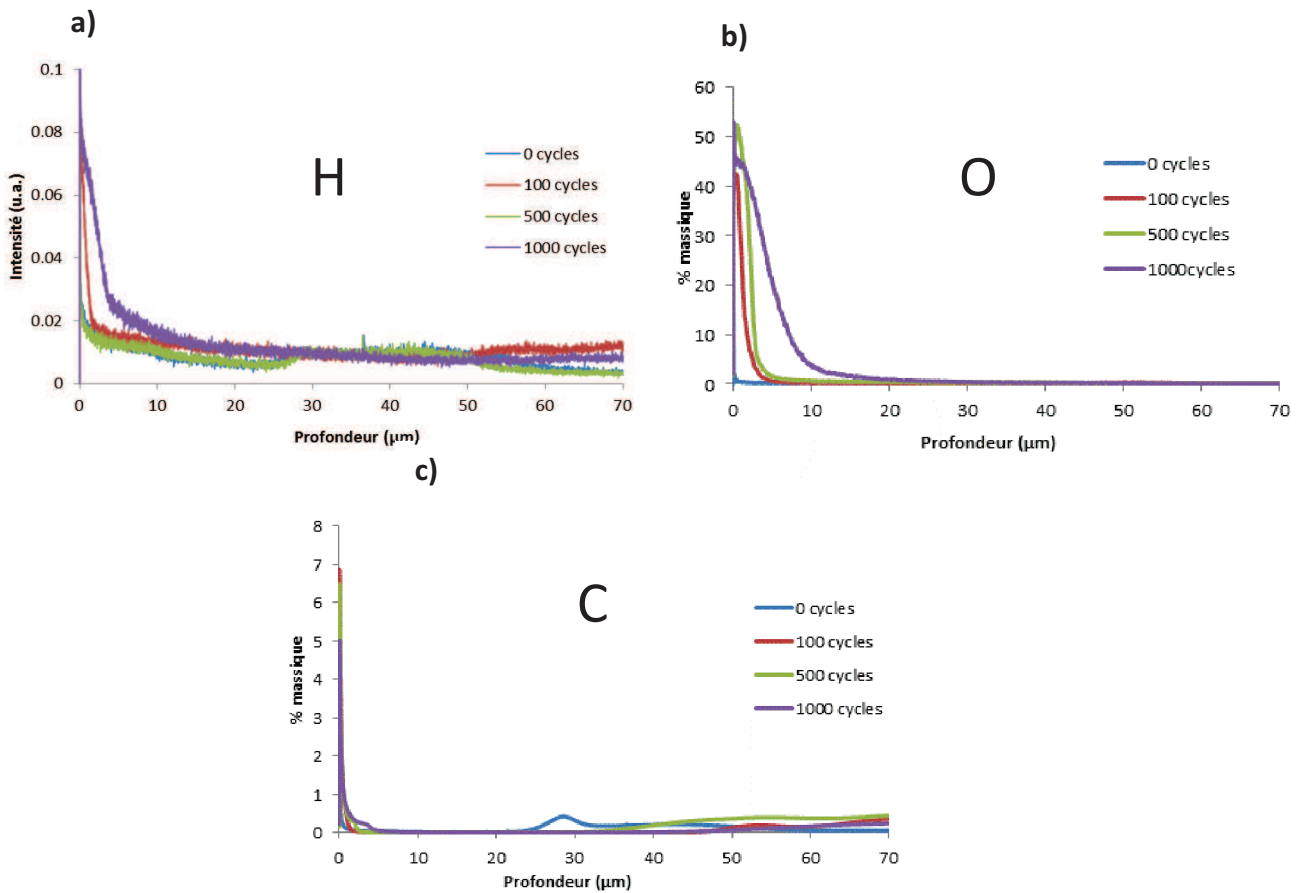


Figure 19 : Evolution des profils SDL des éléments hydrogène, oxygène et carbone obtenus sur un système CM247/NiAl oxydé cycliquement (1h/15min) à 1100°C sous air de laboratoire suivi d'un vieillissement de 30 jours à l'air ambiant.

Il n'est malheureusement pas possible de quantifier l'hydrogène par la technique SDL car aucune droite d'étalonnage n'a été réalisée pour cet élément. De plus, les faibles valeurs d'hydrogène envisagées pour cette étude (de l'ordre du ppm) rendent a priori difficile toute détermination quantitative de l'hydrogène.

Les premiers résultats expérimentaux semblent toutefois montrer que l'hydrogène a effectivement pénétré dans la couche d'oxyde après 1000 cycles à 1100°C puis exposition sous humidité ambiante. Une hypothèse serait que la propagation des molécules d'eau est facilitée par les défauts de la couche d'oxyde (impuretés, fissures, porosités), lesquels favoriseraient également sa dissociation. Il est alors logique de trouver de l'hydrogène piégé dans la couche d'oxyde ou à l'interface métal/oxyde, pour laquelle l'affinité de l'hydrogène est élevée. Il serait dès lors intéressant d'envisager de charger davantage les oxydes en hydrogène (par voie électrochimique), dans le cas de couches épaisses (500 cycles, 1000 cycles) présentant a priori une plus forte densité de défauts et une sensibilité accrue au phénomène MIDS [75].

D'autres éléments, comme la présence de soufre ou la diffusion d'éléments réfractaires dans les systèmes oxydés, pourraient également jouer un rôle dans l'écaillage des oxydes. Cet aspect sera considéré dans la suite de cette étude, également à partir de résultats obtenus par spectrométrie à décharge lumineuse.

## C.2 Dosage du soufre

Plusieurs auteurs ont suggéré que le soufre ségrège à l'interface métal/oxyde lors de l'oxydation [76-79] et qu'il exerce un effet néfaste sur la tenue des couches d'oxydes. Cet élément serait en effet susceptible de favoriser la stabilisation et la croissance de cavités interfaciales, préjudiciables à l'adhérence des oxydes [80]. Il a également été reporté que la ségrégation de soufre à l'interface métal/oxyde accentuait l'écaillage des couches d'oxydes développées sur des alliages aluminiformes exposés à un environnement humide, notamment lors de l'ajout de gouttes d'eau [81, 82], sur des échantillons pré-oxydés et lors de l'oxydation sous air chargé en vapeur d'eau à haute température [57].

L'intérêt des expériences réalisées ici réside tout d'abord dans la détermination de la teneur initiale en soufre du substrat et de l'aluminure, puis dans le suivi de son évolution au cours du cyclage thermique, en vue de préciser le rôle éventuel joué par cet élément sur les phénomènes d'écaillage survenant lors des 30 jours de post-exposition à l'humidité ambiante. La teneur en soufre du superalliage a été évaluée par SDL à  $10 \pm 4$  ppm, grâce à une courbe d'étalonnage élaborée à partir de plusieurs matériaux références de composition certifiée. Un dosage par ICP-OES (« Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry ») a par ailleurs été réalisé sur le superalliage CM247 après dissolution dans l'eau régale ( $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ ). La teneur en soufre est alors estimée à  $14 \pm 2$  ppm. On note une certaine dispersion entre les deux techniques, dont les précisions sont proches du ppm massique. Toutefois, il est à noter que ces valeurs sont très supérieures au seuil critique de 0,4 ppm établi par Smialek (1 monocouche de soufre ségrégé à l'interface métal/oxyde), seuil au-delà duquel le phénomène d'écaillage des couches d'oxyde est systématiquement observé [82]. Le profil de l'élément soufre a ensuite été établi pour le revêtement APVS, après élaboration, puis au cours de l'oxydation cyclique (fig. 20.a). Après aluminisation (0 cycles), on observe un pic de valeur 10 ppm vers 25-30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette zone semble correspondre à la surface originale du superalliage avant l'étape d'aluminisation, soit avant la diffusion du nickel vers l'extérieur. L'étape de sablage préalable à ce traitement est en effet connue comme une source de contamination par le soufre des surfaces [83]. Afin de mieux caractériser la composition à proximité de l'interface métal/oxyde, un zoom a été réalisé sur la zone comprise entre l'extrême surface et une profondeur de 15  $\mu\text{m}$  pour les éléments soufre (fig. 20.b), carbone (fig. 20.c) et oxygène (fig. 20.d). Avant oxydation (0 cycles), le profil du soufre apparaît très bruité et présente une forte amplitude sur les 2 premiers  $\mu\text{m}$ , avant stabilisation du signal. Ces perturbations sont dues à la pulvérisation initiale des échantillons et on ne peut considérer qu'il s'agit d'une ségrégation de soufre. Cet élément semble néanmoins bien présent au cours de l'oxydation cyclique (100, 500, 1000 cycles). La comparaison du signal du soufre avec celui de l'oxygène montre que du soufre ségrège dans la couche d'oxyde ou à l'interface métal/oxyde, ce signal du soufre étant cependant très bruité. Différentes causes peuvent être à l'origine de ces fluctuations. Tout d'abord, les éléments légers peuvent rester piégés sur quelques  $\mu\text{m}$  dans le cratère après leur pulvérisation. C'est aussi le cas du carbone, qui présente un profil SDL similaire à celui du soufre. Des perturbations liées à la variation des vitesses de pulvérisation à l'interface entre l'oxyde et le métal viennent ensuite s'ajouter, ce qui rend difficile la détermination des concentrations élémentaires à cette interface. Pour palier à ces perturbations, il faudrait réaliser un polissage à l'arrière de l'échantillon et faire l'analyse du substrat vers le revêtement et la couche d'oxyde [89].

Il convient de signaler que ces premières analyses n'ont pas révélé d'augmentation marquée de la teneur en soufre dans la couche d'oxyde ou à l'interface métal/oxyde, comme ce fut le cas lors d'une étude par SIMS où avaient été observés des pics de concentration localisés [84]. Une analyse de la surface par des techniques plus fines (XPS, SIMS) pourrait permettre de préciser la localisation exacte du soufre dans nos systèmes.

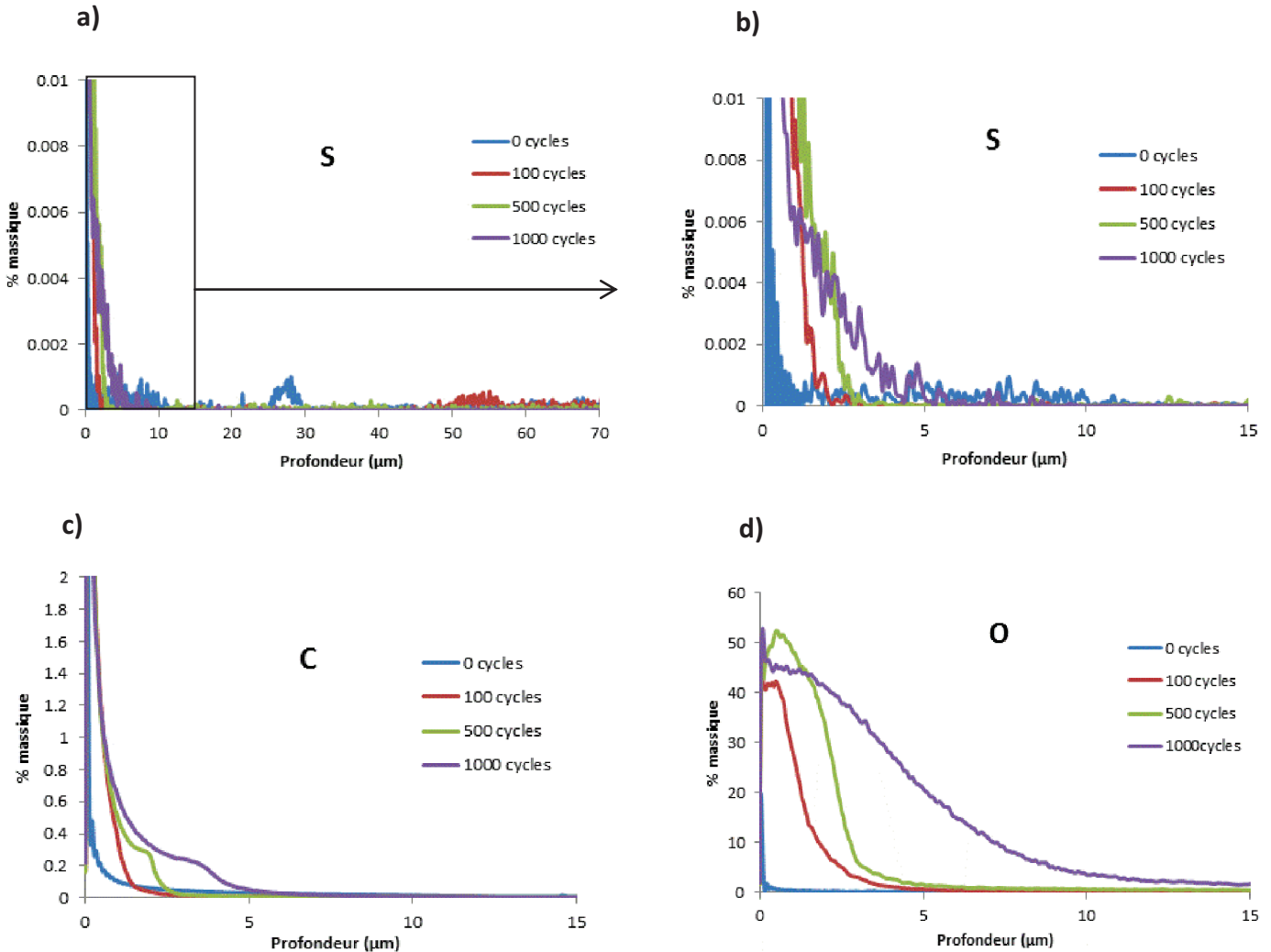


Figure 20 : Evolution des profils SDL après oxydation cyclique (1h/15 min) du système CM247/NiAl à 1100°C sous air laboratoire puis 30 j de vieillissement à l'air ambiant : profil du soufre sur a) 70 µm de profondeur et zoom sur b) 15 µm de profondeur. Profils correspondants du c) carbone et d) de l'oxygène.

### C.3 Influence des éléments formant des oxydes non protecteurs : exemple du titane

Les résultats précédents ne permettent pas de conclure que les éléments hydrogène et soufre sont les seuls responsables de la fragilisation des couches d'oxydes et de l'interface métal/oxyde. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires pour mieux comprendre l'influence réelle de ces éléments.

L'effet des éléments réfractaires sur la tenue des oxydes, tout particulièrement celui du titane initialement présent dans le superalliage CM247 (0,7 m.% nominal) et dans la zone d'inter-diffusion, a donc été étudié via des analyses par SDL (fig. 21). Les profils des éléments Al, Ni et O ont été ajoutés pour distinguer la zone oxydée de la zone du revêtement métallique. On retrouve ainsi des profils assez similaires pour les signaux de O et Al dans la couche d'oxyde, dont les intensités diminuent lors du passage dans la partie métallique. Le signal de Ni est nul dans la zone oxydée et augmente progressivement avec la pulvérisation de l'aluminure de nickel sous-jacent.

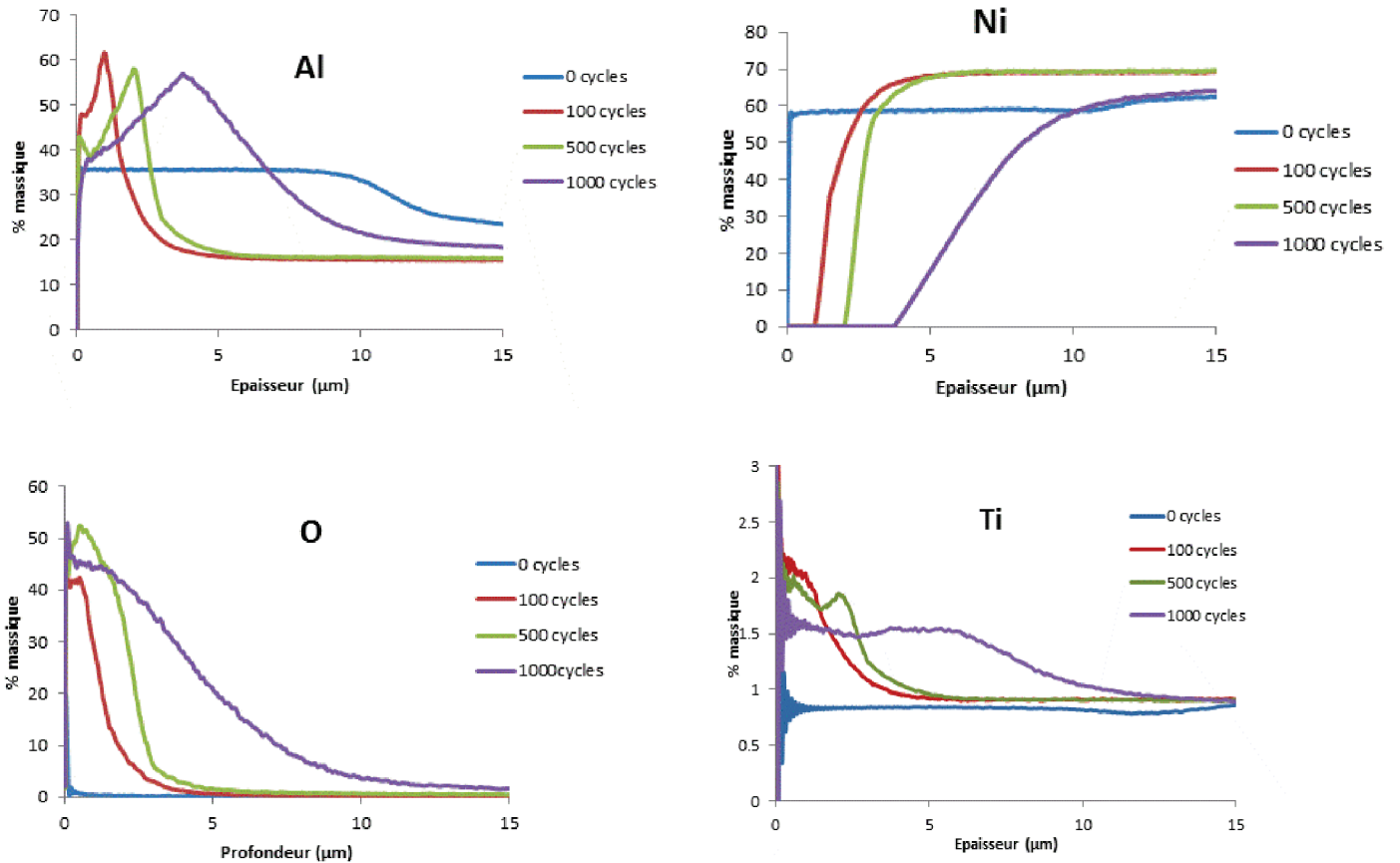


Figure 21 : Profils SDL des éléments Al, Ni, O et Ti sur 15 μm de profondeur après oxydation cyclique de 1h/15min à 1100°C suivie de 30 j de vieillissement à température ambiante.

La teneur initiale en Ti (0 cycles) est de 0,8 m.% tout au long des 15 premiers μm du revêtement NiAl, valeur proche de la composition nominale dans le substrat. A partir de 100 cycles d'oxydation, la teneur en titane avoisine 2 m.% entre l'extrême surface et 1 μm de profondeur. Au vu des profils de Al, O et Ni, il semble que la remontée du titane se produise dans la couche d'oxyde et à l'interface métal/oxyde. Cet enrichissement est également observé après une exposition prolongée. On retrouve après 500h d'oxydation une teneur en Ti proche de 2 m.% sur 3 μm de profondeur. Après 1000h d'oxydation, cette teneur est de l'ordre de 1,5 m.% sur environ 7 μm.

Cette remontée du titane pourrait précipiter l'écaillage des couches d'oxydes à partir d'un temps d'oxydation critique. En effet, même si la concentration en titane est maximale après 100 cycles, les contraintes de croissance des oxydes et les contraintes thermomécaniques ne semblent pas alors être suffisamment élevées pour provoquer l'écaillage des oxydes en surface. Lors d'une exposition prolongée, l'épaississement progressif de la couche d'alumine et son enrichissement en titane pourraient de fait provoquer l'écaillage, puisque cet élément crée des inhomogénéités dans la couche en croissance, en plus de la formation d'oxyde de titane non protecteur. Dans la littérature, il a déjà été montré, dans le cas d'aluminures de nickel, que la ségrégation à l'interface métal/oxyde d'éléments réfractaires comme le titane ou le tantale entraînait une diminution de la résistance au cyclage thermique [85, 86]. Les effets néfastes du titane sur l'écaillage ont récemment été mis en évidence sur le substrat CM247 revêtu par des aluminures de nickel [87, 88].

La présence d'eau semble accélérer le déclenchement du phénomène d'écaillage, notamment lorsque des oxydes d'éléments peu protecteurs se développent en lieu et place de l'alumine alpha. Cette hypothèse a déjà été proposée dans le chapitre 5. En effet, à partir d'une durée d'oxydation critique, qui laisse aux éléments réfractaires le temps de la diffusion vers la surface, on observe pour les couches d'oxydes formées au cours du cyclage thermique et mouillées par dépôt d'une goutte d'eau lors de chaque période « froide » un écaillage plus important à partir du moment où TiO<sub>2</sub> commence à se former.

La modification de la chimie de l'interface (ségrégation d'éléments à l'interface métal/oxyde et dans la couche d'oxyde) serait donc très vraisemblablement à l'origine de l'écaillage des couches d'oxyde en présence d'eau.

## D. Résumé et conclusions intermédiaires

L'objectif de ce chapitre était d'étudier de façon plus fine l'interface métal/oxyde pour préciser les origines possibles des phénomènes responsables de la dégradation des couches d'oxyde, liés à la présence de molécules d'eau.

En préliminaire, les mécanismes d'adsorption et de dissociation de l'eau sur une surface d'alumine ont été rappelés afin de mieux mettre en évidence les correspondances entre le phénomène de vieillissement en milieu humide et celui de fragilisation par l'hydrogène.

Une première étude expérimentale a été menée sur un superalliage protégé par un revêtement NiAl. Des oxydations isothermes de 100h ont été réalisées sous air chargé en vapeur d'eau (20 vol.% H<sub>2</sub>O) et sous air « sec », en vue de déterminer la quantité d'hydrogène présente dans le matériau après oxydation. La spectroscopie de désorption thermique (TDS) a alors été mise en œuvre pour quantifier la quantité d'hydrogène piégé dans le système alumino-formeur. Cette quantité d'hydrogène piégé dans le matériau est apparue comme négligeable (1 ppm environ) quelle qu'ait été l'atmosphère d'oxydation. La teneur en hydrogène s'est même révélée inférieure après oxydation en présence de vapeur d'eau. Pour rendre compte de ce résultat a priori surprenant, il a été supposé d'une part que l'hydrogène pouvait à haute température se recombinaison sous forme de dihydrogène gazeux H<sub>2</sub>(g) et,



d'autre part, que l'hydrogène faiblement lié pouvait se désorber partiellement au cours du refroidissement.

Afin de caractériser la perméabilité à l'hydrogène de la couche d'alumine formée en oxydation, un chargement électrochimique d'hydrogène a été réalisé dans une solution acide riche en protons. L'objectif était de déterminer la valeur seuil de teneur en hydrogène à partir de laquelle les couches d'oxydes s'écaillent systématiquement. Pour réaliser cette expérience de chargement en H, les échantillons ont été soumis à 100h de pré-oxydation isotherme effectuée sous air sec pour former une couche d'alumine de 4 µm d'épaisseur. La méthode électrochimique a ensuite permis d'introduire jusqu'à 18 ppm d'hydrogène dans le matériau sans pour autant observer d'écaillage des couches d'oxyde. Des expériences complémentaires devraient permettre d'évaluer l'influence du temps d'oxydation à chaud, i.e. de l'épaisseur de la couche d'oxydes, sur la résistance à l'écaillage déclenché par la présence de l'hydrogène.

Une oxydation de 100h s'étant avérée trop courte pour observer la rupture des couches d'oxyde, même avec chargement renforcé en hydrogène, les échantillons ont ensuite été soumis à oxydation cyclique prolongée avant vieillissement des échantillons sous air ambiant. L'hydrogène a ensuite été recherché par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), technique présentant l'avantage de permettre la localisation de l'hydrogène en surface comme au cœur du revêtement. Les profils SDL obtenus ont montré, après 1000 cycles d'oxydation cyclique sous air laboratoire et 30 jours de vieillissement à température ambiante, la présence d'hydrogène dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde. La teneur en hydrogène n'a cependant pas pu être quantifiée, faute d'étalons de référence pour cet élément. Il a toutefois été possible d'établir les profils de certains éléments comme le soufre ou le titane, dont la diffusion et la ségrégation à chaud sont déjà connus pour provoquer l'écaillage des oxydes sous atmosphères sèches et humides.

La teneur en soufre du superalliage utilisé a été estimée entre 10 et 14 ppm par SDL et ICP-OES, valeurs très supérieures à la valeur seuil (0,4 ppm) établie par Smialek pour pouvoir observer le déclenchement par la vapeur d'eau de l'air ambiant du phénomène d'écaillage. Une légère augmentation de l'amplitude du signal du soufre a été observée à proximité de la surface (0-5 µm) pour différents temps d'oxydation cyclique (100, 500, 1000 cycles). Toutefois, aucun pic de concentration net n'a été observé par spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) à l'interface métal/oxyde, où le soufre est dans certains cas connu pour ségréger et favoriser le développement de cavités interfaciales.

Au contraire, la ségrégation du titane a bien été identifiée à proximité de l'extrême surface et, probablement, à l'interface métal/oxyde. Ce titane provient du superalliage et de la zone d'inter-diffusion. Cette présence de titane implique la formation d'oxydes peu protecteurs et donc susceptibles de favoriser les écaillages, une fois atteinte une épaisseur critique. Ce phénomène serait amplifié dans le cas des atmosphères humides.

## E. Références

- [1] M.A. Henderson, *Surface Science Reports*, 46 (2002) 1-308.
- [2] J.E. Crowell, J.G. Chen, D.M. Hercules, J.T. Yates Jr, *The Journal of Chemical Physics*, 86 (1987) 5804-5815.
- [3] B.G. Frederick, G. Apai, T.N. Rhodin, *Surface Science*, 244 (1991) 67-80.
- [4] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 775-837.
- [5] J.A. Kelber, *Surface Science Reports*, 62 (2007) 271-303.
- [6] X.-G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler, *Physical Review Letters*, 84 (2000) 3650-3653.
- [7] D.R. Jennison, A. Bogicevic, *Surface Science*, 464 (2000) 108-116.
- [8] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan, B.I. Lundqvist, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 67 (2003) 1954121-19541218.
- [9] K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni, *Science*, 282 (1998) 265-268.
- [10] S.A. Chambers, T. Droubay, D.R. Jennison, T.R. Mattsson, *Science*, 297 (2002) 827-831.
- [11] P. Liu, T. Kendelewicz, G.E. Brown Jr, E.J. Nelson, S.A. Chambers, *Surface Science*, 417 (1998) 53-65.
- [12] C. Niu, K. Shepherd, D. Martini, J. Tong, J.A. Kelber, D.R. Jennison, A. Bogicevic, *Surface Science*, 465 (2000) 163-176.
- [13] J. Libuda, M. Frank, A. Sandell, S. Andersson, P.A. Brühwiler, M. Bäumer, N. Mårtensson, H.J. Freund, *Surface Science*, 384 (1997) 106-119.
- [14] M. Bäumer, H.J. Freund, *Progress in Surface Science*, 61 (1999) 127-198.
- [15] G. Tzvetkov, Y. Zubavichus, G. Koller, T. Schmidt, C. Heske, E. Umbach, M. Grunze, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, *Surface Science*, 543 (2003) 131-140.
- [16] L. Giordano, J. Goniakowski, J. Suzanne, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 1271-1273.
- [17] K. Akagi, M. Tsukada, *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 397-400.
- [18] S.S. Xantheas, T.H. Dunning Jr, *The Journal of Chemical Physics*, 99 (1993) 8774-8792.
- [19] S.S. Xantheas, *The Journal of Chemical Physics*, 102 (1995) 4505-4517.
- [20] M. Masella, N. Gresh, J.P. Flament, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 94 (1998) 2745-2753.
- [21] M. Garza, N.P. Magtoto, J.A. Kelber, *Surface Science*, 519 (2002) 259-268.
- [22] F. Qin, *Metal oxide reaction in complex environments: high electric fields and pressures above ultrahigh vacuum*, thèse de doctorat, University of North Texas (2005).
- [23] D.R. Jennison, P.A. Schultz, J.P. Sullivan, *Physical Review B*, 69 (2004) 414051-414054.
- [24] F. Qin, N.P. Magtoto, J.A. Kelber, D.R. Jennison, *Journal of Molecular Catalysis A*, 228 (2005) 83-87.
- [25] M.M. El-Aiat, F.A. Kroger, *Journal of Applied Physics*, 53 (1982) 3658-3667.
- [26] T. Norby, P. Kofstad, *High Temperatures - High Pressures*, 20 (1988) 345-360.
- [27] J.L. Smialek, NASA/TM—2010-216260, 2010.
- [28] J.A. Haynes, B.A. Pint, W.D. Porter, I.G. Wright, *Materials at High Temperatures*, 21 (2004) 87-94.
- [29] S.Y. Hong, A.B. Anderson, J.L. Smialek, *Surface Science*, 230 (1990) 175-183.
- [30] W. Zhang, J.R. Smith, A.G. Evans, *Acta Materialia*, 50 (2002) 3803-3816.
- [31] X.G. Wang, J.R. Smith, *Physical Review B*, 70 (2004) 081401-1-081401-4.
- [32] G.L. Chen, C.T. Liu, *International Materials Reviews*, 46 (2001) 253-270.
- [33] E.P. George, C.T. Liu, D.P. Pope, *Scripta Metallurgica et Materiala*, 30 (1994) 37-42.
- [34] E.P. George, C.T. Liu, D.P. Pope, *Acta Materialia*, 44 (1996) 1757-1763.
- [35] R.W. Hayes, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 39 (2008) 2596-2606.
- [36] G.M. Scamans, *Journal of Materials Science*, 13 (1978) 27-36.
- [37] G.M. Scamans, A.S. Rehal, *Journal of Materials Science*, 14 (1979) 2459-2470.
- [38] L. Tomlinson, N.J. Cory, *Corrosion Science*, 29 (1989) 939-965.
- [39] K. Nakagawa, Y. Matsunaga, T. Yanagisawa, *Materials at High Temperatures*, 18 (2001) 51-56.

- [40] D. Stöver, H.P. Buchkremer, R. Hecker, *Surface and Coatings Technology*, 28 (1986) 281-290.
- [41] N. Mu, K. Jung, M.N. Yanar, F.S. Pettit, G.R. Holcomb, B.H. Howard, G.H. Meier, *Proceeding Paper Les Embiez HTCPM* 8, 2012.
- [42] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 153-156.
- [43] K. Shimizu, G.M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2297-2306.
- [44] L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G.E. Thompson, U. Kreissig, D. Grambole, H. Habazaki, K. Shimizu, *Thin Solid Films*, 424 (2003) 201-207.
- [45] T. Akashi, M. Kasajima, H. Kiyono, S. Shimada, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116 (2008) 960-964.
- [46] T. Laursen, G.R. Palmer, G.K. Shek, *Journal of Nuclear Materials*, 218 (1995) 210-216.
- [47] W.N. Lennard, G.R. Massoumi, P.F.A. Alkemade, I.V. Mitchell, N.S. McIntyre, R.D. Davidson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 73 (1993) 203-213.
- [48] T. Laursen, G.R. Palmer, J.E. Haysom, J. Nolan, R.L. Tapping, *Journal of Nuclear Materials*, 209 (1994) 52-61.
- [49] Y. Wouters, A. Galerie, J.P. Petit, *Solid State Ionics*, 104 (1997) 89-96.
- [50] H.E. Zschau, M. Dietrich, D. Renusch, M. Schütze, J. Meijer, H.W. Becker, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 249 (2006) 381-383.
- [51] J.L. Smialek, S. Hayashi, Unpublished results, 2010.
- [52] M.P. Brady, M. Fayek, J.R. Keiser, H.M. Meyer Iii, K.L. More, L.M. Anovitz, D.J. Wesolowski, D.R. Cole, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1633-1638.
- [53] A. Yamauchi, Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, K. Kurokawa, *Materials Science Forum*, 522 (2006) 163-170.
- [54] E. Serra, A. Calza Bini, G. Cosoli, L. Pilloni, *Journal of the American Ceramic Society*, 88 (2005) 15-18.
- [55] G.W. Hollenberg, E.P. Simonen, G. Kalinin, A. Terlain, *Fusion Engineering and Design*, 28 (1995) 190-208.
- [56] T.M. Adams, P. Korinko, A. Duncan, *Materials Science and Engineering A*, 424 (2006) 33-39.
- [57] M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 A (2003) 2609-2619.
- [58] J.J.L. Smialek, NASA/TM—2005-214030, 2005.
- [59] J.L. Smialek, *JOM*, 58 (2006) 29-35.
- [60] J.L. Smialek, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1823-1834.
- [61] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 1467-1479.
- [62] A. Oudriss, Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2012).
- [63] S. Frappart, A. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre, H. Marchebois, *Scripta Materialia*, 65 (2011) 859-862.
- [64] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas, *Acta Materialia*, 60 (2012) 6814-6828.
- [65] <http://hypertextbook.com/facts/2006/EuniceHuang.shtml>.
- [66] H. El Alami, Influence de la déformation plastique sur la réactivité du nickel dans la Réaction d'Evolution de l'Hydrogène en milieu acide : approche cinétique et thermodynamique, thèse de doctorat, Université de La Rochelle (2007).
- [67] D.A. Harrington, B.E. Conway, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 221 (1987) 1-21.
- [68] L. Gao, B.E. Conway, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1681-1693.
- [69] V.I. Vigdorovich, T.P. D'Yachkova, O.L. Pupkova, L.E. Tsygankova, *Russian Journal of Electrochemistry*, 37 (2001) 1249-1257.
- [70] J.P. Popić, D.M. Dražić, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4877-4891.

- [71] L.M. Vračar, D.M. Dražić, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 265 (1989) 171-178.
- [72] A.N. Correia, S.A.S. Machado, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 367-373.
- [73] J.G. Highfield, E. Claude, K. Oguro, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 2805-2814.
- [74] M.C. Tavares, S.A.S. Machado, L.H. Mazo, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 4359-4369.
- [75] V. Déneux, Y. Cadoret, S. Hervier, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 73 (2010) 83-93.
- [76] P.Y. Hou, J. Stringer, *Oxidation of Metals*, 38 (1992) 323-345.
- [77] P.Y. Hou, *Journal of Materials Science*, 44 (2009) 1711-1725.
- [78] J.G. Smeggil, N.S. Bornstein, M.A. DeCrescente, *Oxidation of Metals*, 30 (1988) 259-266.
- [79] J.A. Haynes, B.A. Pint, K.L. More, Y. Zhang, I.G. Wright, *Oxidation of Metals*, 58 (2002) 513-544.
- [80] H.J. Grabke, D. Wiemer, H. Viehhaus, *Applied Surface Science*, 47 (1991) 243-250.
- [81] R. Janakiraman, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 2905-2913.
- [82] J.L. Smialek, *Materials Science Forum*, 595-598 (2008) 191-198.
- [83] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 32 (2001) 1467-1478.
- [84] M. Chieux, C. Duhamel, R. Molins, F. Jomard, L. Rémy, J.Y. Guédou, *Oxidation of Metals*, 81 (2014) 115-125.
- [85] N. Vialas, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 66 (2006) 155-189.
- [86] O.A. Adesanya, K. Bouhanek, F.H. Stott, P. Skeldon, D.G. Lees, G.C. Wood, in, 2001, pp. 639-646.
- [87] M. Mollard, *Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine. Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [88] B. Rannou, *Slurry coatings from aluminium microparticles on Ni-based superalloys for high temperature oxidation protection*, thèse de doctorat, Université de la Rochelle (2012).
- [89] T. Gheno, D. Monceau, D. Oquab, Y. Cadoret, *Oxidation of Metals*, 73 (2010) 95-113.



## Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse se proposait d'étudier le rôle de l'eau (sous ses formes liquide et vapeur) sur le comportement des couches protectrices développées sur superalliages à base nickel, en conditions d'oxydation sous air à haute température, ou après refroidissement. Il s'agissait, d'une part, de s'approcher au plus près des conditions rencontrées en service par les aubes des turboréacteurs aéronautiques et, d'autre part, d'évaluer différents revêtements « aluminiformeurs » nouvellement développés au laboratoire LaSIE, en comparaison avec des revêtements déjà bien connus. Le comportement de ces différents systèmes a donc été caractérisé, en introduisant de l'eau dans leur environnement, pour différents régimes d'oxydation (isotherme et cyclique) et différents domaines de température (à chaud, au refroidissement, à température ambiante).

La première partie de l'étude a ainsi été consacrée à l'influence de la vapeur d'eau sur les premiers instants de l'oxydation isotherme à 1100°C, afin d'explicitier son rôle sur les mécanismes de croissance des couches d'oxydes. En particulier, l'effet d'une pré-oxydation sous atmosphère sèche a été considéré dans le cas d'aluminures de nickel basse activité élaborés par APVS, sur nickel pur et sur superalliage CM247, et comparaison a été faite avec des revêtements intégrant l'équivalent d'une étape de pré-oxydation lors de leur élaboration. D'une manière générale, les cinétiques d'oxydation et les morphologies des oxydes formés ne subissent pratiquement aucune modification avec l'introduction de vapeur d'eau, tout au moins aux teneurs ajoutées ( $\leq 20$  vol.% H<sub>2</sub>O). La pré-oxydation conduit, comme on pouvait s'y attendre, à une diminution des cinétiques d'oxydation, réduit la formation d'aluminures de transition ainsi que l'écaillage des couches d'oxydes, dans le cas du substrat nickel pur. En revanche, dans le cas du superalliage, la présence des éléments d'alliages et la faible taille des grains de l'aluminure accélèrent la stabilisation de l'alumine sous sa forme alpha, rendant ainsi superflue l'étape de pré-oxydation. Ces mêmes conclusions peuvent être formulées dans le cas de revêtements d'oxydes poreux (mousse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dépôts multi-fissurés CeO<sub>2</sub>) pré-oxydés, pour lesquels la composition du TGO (alumine alpha) ne varie pas au cours de l'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau.

*Pour compléter cette étude sur l'influence de la vapeur d'eau lors de la phase à haute température, il serait intéressant de caractériser le comportement des systèmes à l'aide d'un montage vapeur d'eau « maison », en four tubulaire, afin de s'affranchir des perturbations observées en thermobalance lors du changement de gaz (argon → air chargé en vapeur d'eau) et pour éviter toute condensation de l'eau produite par le générateur de vapeur d'eau en amont de celle-ci. De telles expériences pourraient être menées, par exemple, en collaboration avec le laboratoire LVEEM (Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux), qui dispose d'un tel équipement. Il serait alors possible de comparer les cinétiques d'oxydation et les morphologies des couches d'oxydes formées pour des teneurs en eau similaires, mais aussi supérieures, à celles de cette étude (taux de vapeur d'eau limité à 20 vol.% H<sub>2</sub>O). Le LVEEM dispose également d'un diffractomètre à rayons X unique, muni d'un four pouvant travailler sous atmosphère chargée en vapeur d'eau. Un tel dispositif permettrait de suivre in situ la croissance des oxydes lors des phases de montée et de maintien en température. Par ailleurs, la possibilité d'utiliser un MEB environnemental pouvant fonctionner à température élevée, par exemple en collaboration avec l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule*



(ICSM), serait d'un grand intérêt pour caractériser *in situ* la croissance et la morphologie des oxydes sous air sec ou humide ( $p_{max} = 750$  Pa). La mise en œuvre de l'émission acoustique couplée à une thermobalance (montage disponible à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne) pourrait également s'avérer une méthode idéale pour détecter et caractériser les phénomènes se produisant au sein des couches d'oxydes, au cours du maintien en température et du refroidissement des échantillons. Enfin, le marquage isotopique (i.e. oxydation sous  $D_2^{16}O/H_2^{18}O/H_2^{16}O$  puis sous  $^{18}O_2/^{16}O_2$  avant analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)) constituerait une bonne méthode pour étudier l'influence de la vapeur d'eau sur le mode de croissance des couches d'oxydes (anionique, cationique ou mixte), comme cela a pu être réalisé au SIMaP à Grenoble.

La suite de l'étude a mis en évidence que la présence, à température ambiante, d'eau sous sa forme vapeur (humidité relative) ou liquide (gouttes) conduisait à une augmentation du taux d'écaillage des couches d'oxydes. Ce phénomène, appelé « Moisture Induced Delayed Spallation », a déjà été mentionné comme étant à l'origine de la ruine de différents systèmes barrière thermique, lors de l'application de gouttes d'eau en surface d'échantillons ayant été oxydés sous air sec pendant une durée critique.

Dans ce travail, un aluminure de nickel basse activité et un nouveau système barrière thermique, réalisé à partir d'une barbotine d'aluminium, ont été oxydés sous air du laboratoire pour différents régimes et durées d'oxydation. Un protocole de vieillissement à température ambiante a ensuite été mis en place pour caractériser le comportement post oxydation de ces systèmes, i.e. exposition pendant 30 jours dans deux environnements d'humidités relatives différentes (air ambiant, 40% H.R., et air saturé, 97% H.R.). Le phénomène d'écaillage des couches d'oxydes a alors pu être clairement observé dans le cas d'échantillons préalablement oxydés pendant des durées suffisantes (1000h à 1100°C). Les cinétiques d'écaillage ont montré que la décohésion des couches d'oxydes se produit lors des deux premiers jours de vieillissement à température ambiante, le taux d'humidité semblant n'avoir que très peu d'influence (pour les taux considérés). Les facteurs conduisant à ces écaillages apparaissent multiples : épaisseur de l'oxyde, pollution de l'interface métal/oxyde, différences des coefficients d'expansion thermique, phénomène de « rumpling », diffusion des espèces ou encore fragilisation par l'hydrogène.

*Il serait intéressant de caractériser, de manière plus approfondie, les phénomènes se produisant lors du vieillissement à température ambiante, par exemple par mesure des émissions acoustiques. Cette technique permet en effet de suivre les événements se produisant dans un matériau de manière continue, à la différence des méthodes habituellement utilisées, i.e. pesée et observation visuelle. La thermographie infrarouge, testée à l'université de Cranfield, constituerait aussi un bon moyen pour caractériser l'évolution des fissures, porosités et délaminations à l'interface métal/oxyde des barrières thermiques, grâce aux différences de flux de chaleur et de température générées par ces défauts. En particulier, l'observation, lors de l'application d'une goutte d'eau, d'un système TBC comportant une couche d'oxyde épaisse apporterait des informations sur la source de la décohésion. Par ailleurs, une expérience à mener serait d'évaluer l'influence de l'épaisseur de la barrière thermique sur la probabilité de l'écaillage par l'eau à température ambiante, ce paramètre pouvant influencer sur le niveau de contraintes résiduelles au sein du TGO. Enfin, il serait intéressant de réaliser un cyclage thermique avec refroidissement par air sec (0% H.R.), afin de discriminer l'effet de l'humidité de celui des contraintes thermomécaniques liées au refroidissement. Cette expérience est cependant délicate à mettre en œuvre avec un four de cyclage classique, dans la mesure où l'air ambiant contient*

*toujours une certaine humidité. Une telle étude pourrait cependant être menée à l'aide du montage développé au CIRIMAT à Toulouse, permettant de réaliser un cyclage thermique en thermobalance (CTGA), à condition de s'assurer que le gaz introduit dans l'enceinte ne contient effectivement pas d'eau.*

Au cours de ce projet de thèse, une nouvelle méthodologie visant à associer cyclage thermique et apport d'eau lors des phases de refroidissement a été définie et mise en œuvre. Ainsi, un ajout systématique de gouttes d'eau a été réalisé lors de la partie froide ( $T < 80^{\circ}\text{C}$ ) de chaque cycle thermique, dans le cas de revêtements « overlay » de  $\text{CeO}_2$  élaborés sur superalliage base nickel. Dans le cas d'une oxydation cyclique de courte durée (10 cycles à  $1100^{\circ}\text{C}$ ), ces revêtements « overlay » ont montré une bonne résistance à l'écaillage, attribuée à une modification morphologique de la cérine permettant d'accommoder les contraintes thermomécaniques. Le revêtement ainsi que la couche d'alumine sous-jacente se sont révélés chimiquement inertes vis-à-vis de l'eau. La même procédure a ensuite été appliquée dans le cas de deux aluminures, de type basse ou haute activité. Pour l'aluminure haute activité, l'ajout de gouttes d'eau accroît, à partir d'un nombre critique de cycles, l'écaillage des couches d'oxydes, tandis que cet ajout ne modifie en rien le comportement de l'aluminure basse activité. Cette différence de comportement a été attribuée à la formation d'oxydes peu protecteurs en surface du revêtement NiAl haute activité.

L'apport d'eau a ensuite été effectué au cours de la phase de refroidissement de chaque cycle thermique, par projection dès la sortie de four d'un mélange air/eau liquide sur la surface des échantillons ( $T : 1100^{\circ}\text{C} \rightarrow 40^{\circ}\text{C}$ ). Le dispositif utilisé l'a été dans le cadre d'une collaboration avec l'université de Cranfield (Royaume Uni). Les deux systèmes barrière thermique testés dans ces conditions ont donné lieu à des comportements différents. Le revêtement élaboré à partir d'une barbotine d'aluminium s'est très rapidement dégradé, la projection d'eau provoquant l'érosion de la mousse d'alumine initialement présente en surface. En revanche, le revêtement de zircone yttrée, fabriqué par EB-PVD sur un aluminure non platiné, a bien résisté, pendant 1000 cycles de 1h à  $1100^{\circ}\text{C}$ , aux conditions agressives appliquées puisqu'il n'a pas subi de délaminations majeures. Le revêtement NiAl sans barrière thermique a, pour sa part, souffert d'une dégradation de type « breakaway oxidation », avec des oxydations internes localisées et périodiques, résultant de la formation de fissures transverses au sein du revêtement NiAl. La morphologie « en poire » des oxydes développés rappelle celle observée dans le cas du phénomène de piqûration et pourrait impliquer, en raison de la présence d'eau, un mécanisme de corrosion électrochimique.

*Dans le cas de NiAl sans BT, l'utilisation de certaines techniques électrochimiques locales (SVET, SECM) pourrait permettre de mettre en évidence l'éventuelle activité électrochimique des zones attaquées. Il serait particulièrement intéressant de mesurer le pH à l'aplomb de ces zones, dont l'acidité devrait être accrue par la formation de protons  $\text{H}^+$  liée à l'oxydation anodique du substrat. La formation éventuelle d'hydroxydes métalliques (chrome, titane, nickel...) et leur évaporation pourraient également faire l'objet d'une étude (par exemple par spectrométrie de masse). L'oxydation, dans les conditions déterminées, d'un aluminure de nickel massif devrait permettre de préciser l'influence des éléments d'alliage et celle de la diffusion sur la formation de ces zones d'oxydation interne. La simulation de ce phénomène pourrait être réalisée en créant, avant oxydation et refroidissement sous eau, une fissure calibrée dans le revêtement. Pour déterminer l'influence de l'eau sur la formation latérale des zones d'oxydation interne, il serait également pertinent de réaliser d'abord une oxydation cyclique avec refroidissement sous projection air/eau, et de poursuivre par une*

*oxydation cyclique avec refroidissement classique sous air. Il faudrait bien entendu déterminer pourquoi les systèmes barrières thermiques testés dans cette étude ont résisté, sous projection air/eau, à l'écaillage pour 1000 cycles à 1100°C alors que les systèmes décrits dans la littérature ont souffert, après pré-oxydation sous air puis dépôt d'une goutte d'eau, d'une décohésion rapide des couches d'oxydes. On pourrait également s'intéresser à l'influence du platine sur le « rumpling », phénomène supposé augmenter l'écaillage en milieu humide. La « qualité » de la barrière thermique élaborée pourrait aussi exercer une influence indirecte sur la cohésion interfaciale des couches d'oxydes en présence d'eau. Ces essais prometteurs nécessitent la compréhension des phénomènes dus à l'eau au cours du refroidissement. Si les conditions de refroidissement brutales par l'eau liquide peuvent amplifier les phénomènes d'écaillage des oxydes, l'introduction d'une faible quantité de vapeur d'eau (10-15 % vol.) au refroidissement permettrait de se rapprocher des atmosphères réelles de refroidissement des aubes de turbine aéronautiques. En ce sens, il serait intéressant de développer un dispositif qui permette de refroidir les aubes par projection d'un mélange air/vapeur d'eau au refroidissement (sans que l'eau ne passe sous la forme liquide). L'utilisation d'un MEB environnemental permettrait d'étudier l'influence in situ de la vapeur d'eau sur l'écaillage au cours du refroidissement par rapport à un air sec.*

La dernière partie de ce travail de thèse s'est intéressée à la compréhension des mécanismes de dégradation des systèmes « aluminos-formeurs » induits par l'eau. L'hypothèse d'une fragilisation par l'hydrogène a régulièrement été formulée comme cause d'écaillage des couches d'oxydes en présence d'eau. Des aluminures de nickel ont donc été oxydés sous air et air + 20 vol.% H<sub>2</sub>O puis ont été analysés par spectroscopie de thermo-désorption (TDS) pour déterminer s'il existe un taux d'hydrogène critique à partir duquel les couches d'oxydes s'écaillent. Des quantités d'hydrogène similaires ont été relevées indépendamment de l'atmosphère d'oxydation. La vapeur d'eau introduite à chaud est supposée s'adsorber, se dissocier en donnant des atomes d'hydrogène. Si l'hydrogène parvient effectivement à rentrer dans le matériau, celui-ci pourrait être faiblement lié et se désorber lors de la phase de refroidissement. Une méthode électrochimique a par conséquent été utilisée par la suite pour « forcer » le chargement en hydrogène dans les couches d'alumine préalablement développées sous air sec. Celles-ci ont de fait montré une perméabilité vis-à-vis de l'hydrogène puisque plusieurs ppm de cet élément ont été détectées par analyses TDS *post mortem*. En revanche, aucun écaillage n'a été observé et des essais supplémentaires seront nécessaires pour déterminer le taux d'hydrogène critique. La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) a ensuite été employée pour tracer les profils de l'hydrogène après exposition prolongée de revêtements d'aluminures de nickel à 1100°C, puis vieillissement à température ambiante. Les profils obtenus n'ont pas révélé d'augmentation marquée de la concentration en hydrogène à l'interface métal/oxyde. Le soufre, élément connu pour réduire la ténacité de l'interface métal/oxyde, a également été mis en évidence par cette technique, à hauteur d'environ 12 ppm, valeur très supérieure à la valeur seuil établie par Smialek (0,4 ppm) pour l'observation systématique de l'écaillage des couches d'oxydes en présence d'eau. Les profils du soufre dans la couche d'oxyde et le revêtement n'ont pas révélé de pics de concentrations. En revanche, la remontée des éléments réfractaires dans la couche d'oxyde et à l'interface métal/oxyde, et particulièrement du titane, pourrait être à l'origine de l'écaillage des couches d'oxydes au fur et à mesure de l'oxydation. Cet élément forme en effet des oxydes peu protecteurs sensibles à l'effet de l'eau à basse température.

*Pour poursuivre cette étude, il serait tout d'abord intéressant de déterminer si la prolongation du temps d'oxydation sous air chargée en vapeur d'eau conduit ou non à augmenter le taux d'hydrogène introduit dans les couches. De plus, de l'eau pourrait être systématiquement ajoutée lors des phases de refroidissement (cf. chapitre 5) avant dosage de l'hydrogène par TDS. Cette expérience permettrait de déterminer dans quel cas l'eau, et donc l'hydrogène, peut perturber l'adhérence des couches d'oxydes. En complément, l'insertion d'hydrogène par méthode électrochimique dans des couches d'oxydes de différentes épaisseurs pourrait renseigner sur la sensibilité des oxydes à l'hydrogène. Ces études pourraient être couplées avec des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) afin de caractériser finement l'évolution des oxydes en présence d'eau et d'hydrogène. L'influence du proton pourrait également être caractérisée par la mesure de la conductivité électrique des couches d'oxydes (phénomène de « electron hopping »). Des profils de concentration en hydrogène pourraient aussi être réalisés par SDL ou SIMS pour localiser l'hydrogène dans le matériau (oxyde, interface métal/oxyde, revêtement, substrat). L'écaillage des oxydes en présence d'eau semble également très lié à la présence de soufre dans le système avant oxydation. La pollution par le soufre et par l'hydrogène pourrait être quantifiée au moyen de « cartographies d'écaillage » en faisant varier la teneur en soufre dans le matériau (désulfuration) pour différentes conditions de chargement en H (oxydation sous atmosphères humides + chargement cathodique électrochimique). Certaines de ces études pourraient être effectuées en collaboration avec l'équipe « Etat métallurgique et réactivité de surface » du laboratoire LaSIE, très expérimentée en matière de fragilisation par l'hydrogène, ce qui permettrait sans doute de clarifier la façon dont l'hydrogène est susceptible d'agir sur l'adhérence des couches d'oxydes.*



# Extended abstract

## A. Background

Corrosion is an unavoidable chemical reaction between metals and their surrounding environment. This phenomenon degrades their functional properties (strength, appearance, permeability to liquid and gas) with time. Therefore, the choice of materials is an important parameter to consider in order to ensure the compatibility of structural components with their service conditions. Understanding their degradation mechanisms in different aggressive environments is thus required to improve the durability of structures and/or to provide adequate protection.

Several metals are exposed to corrosive environments at high temperature (>500°C). In particular, aero-turbine blades are degraded in complex gas mixtures (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub>...) at high temperature. Water-containing environments are particularly found in contact with these materials. Indeed, the combustion of kerosene by oxygen releases 10-15 %vol. H<sub>2</sub>O during engine operation (take-off, cruise, landing) whereas the surrounding environment (relative humidity of air, droplets from clouds, rain) may also increase the water content.

Such turbine blades are composed of nickel-based superalloys that provide appropriate mechanical properties at high temperature but limited oxidation resistance. Alumina-forming coatings are thus often applied on their surface to provide protection. **In this thesis, five different coating systems onto three nickel-based substrates** (pure nickel, CM247, PWA 1483) were studied. The **conventional out-of-pack** (fig. 1.a) and **pack cemented** (fig. 1.b) nickel aluminides and an **EB-PVD YSZ coating** (fig. 1.c) were thus compared with **two new environmental friendly coatings elaborated at the LaSIE laboratory based on full TBC system sintered from a slurry** (fig. 1.d) [1] and an **“overlay” electrodeposited ceria coating** (fig. 1.e) [2].

**As opposed to most of the studies** carried out in the past in **dry air** conditions (or without quoting the water vapour content) under both isothermal and cyclic regimes, **this thesis investigates the role of water (liquid and vapour) at different temperature ranges (hot, upon cooling, at room temperature) and different oxidation regimes (isothermal, cyclic)**. Indeed, over the past 10 years, an increasing interest has been raised to investigate the role water vapour may exert on the high temperature oxidation of raw and coated nickel alloys [3-18].



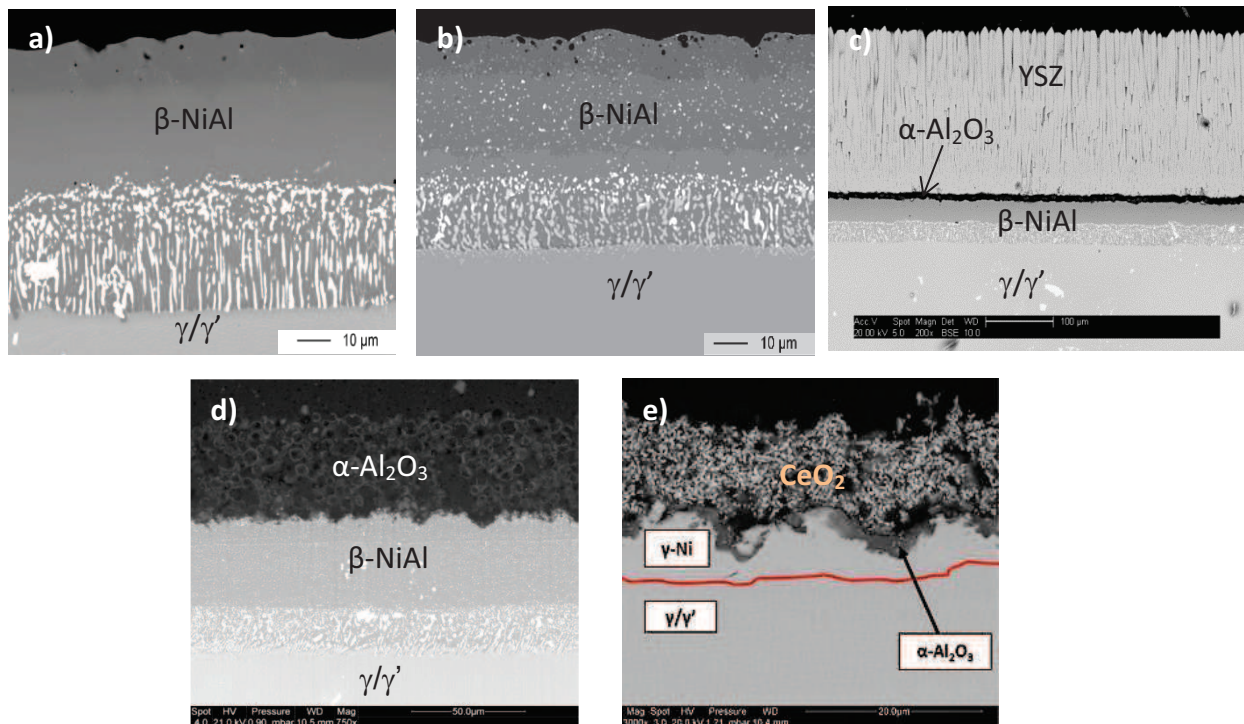


Figure 1: Starting coatings elaborated on nickel-based superalloys before exposure to high temperature oxidation at 1100°C.

Unfortunately, the reported results seem to be strongly dependent on the experimental conditions (water content, experimental device) and the starting coating/substrate composition but no evaporation of aluminium hydroxide occurs below the usual operating temperatures of alumina-forming materials [19] from a thermodynamic point of view. It also appears that little effect is observed when low percentages of water vapour are added as growth of the oxide scales is governed by the presence of oxygen. However, water vapour was pointed to modify the oxidation kinetics by acting on the acceleration/delay of the transient to stable alumina phase transformation [3, 6, 7, 9-11, 20-28]. Therefore, **the effect of water vapour will be tested during the very first stages of isothermal oxidation at 1100°C to provide an adequate description of oxide growth of our coated systems.** In addition, Saunders et al. [29] proposed that the formation of a **continuous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  scale could annihilate the effect of water vapour.** This hypothesis will be also studied with our coated systems.

Although different studies were carried by adding water vapour at high temperature, few authors focused on the water (liquid or vapour) effect at room temperature [30-34]. Water seems to alter the mechanical integrity of the oxide scales formed in “dry” laboratory conditions at high temperature. This degradation mode was firstly observed during contact of thick scales with humidity of ambient air and is known as Moisture Induced Delayed Spallation (MIDS) [32] or DeskTop Spallation (DTS) [31]. The addition of water drops at room temperature was shown to enhance this phenomenon and to trigger the early breakaway of TBC systems [30] by a delamination at the bond coat/TGO interface [33]. **Therefore, in this thesis we will also investigate the effects of ageing of pre-oxidized coatings systems**

in water-containing environments at room temperatures, i.e. trying to simulate the conditions at which the engines are exposed to at rest.

The degradation of oxide scales is more detrimental upon cyclic conditions for a longer exposure [10-12]. Water was reported to provoke cracks formation whereas the toughness at the oxide scale/interface is weakened [10-14, 17], resulting in a loss of adherence enhanced by the segregation of sulphur impurities [35]. A mechanism close to stress corrosion cracking induced by hydrogen embrittlement is also proposed to describe the oxidation in water-rich atmospheres [30].

In this study, we propose a new original methodology to quantify the effect of water during the cold stages of cyclic oxidation (fig. 2). Water is introduced either by adding drops once the samples temperature is "cold" ( $T < 80^\circ\text{C}$ ) or by projecting a water spray onto hot samples ( $1100^\circ\text{C} > T > 40^\circ\text{C}$ ).

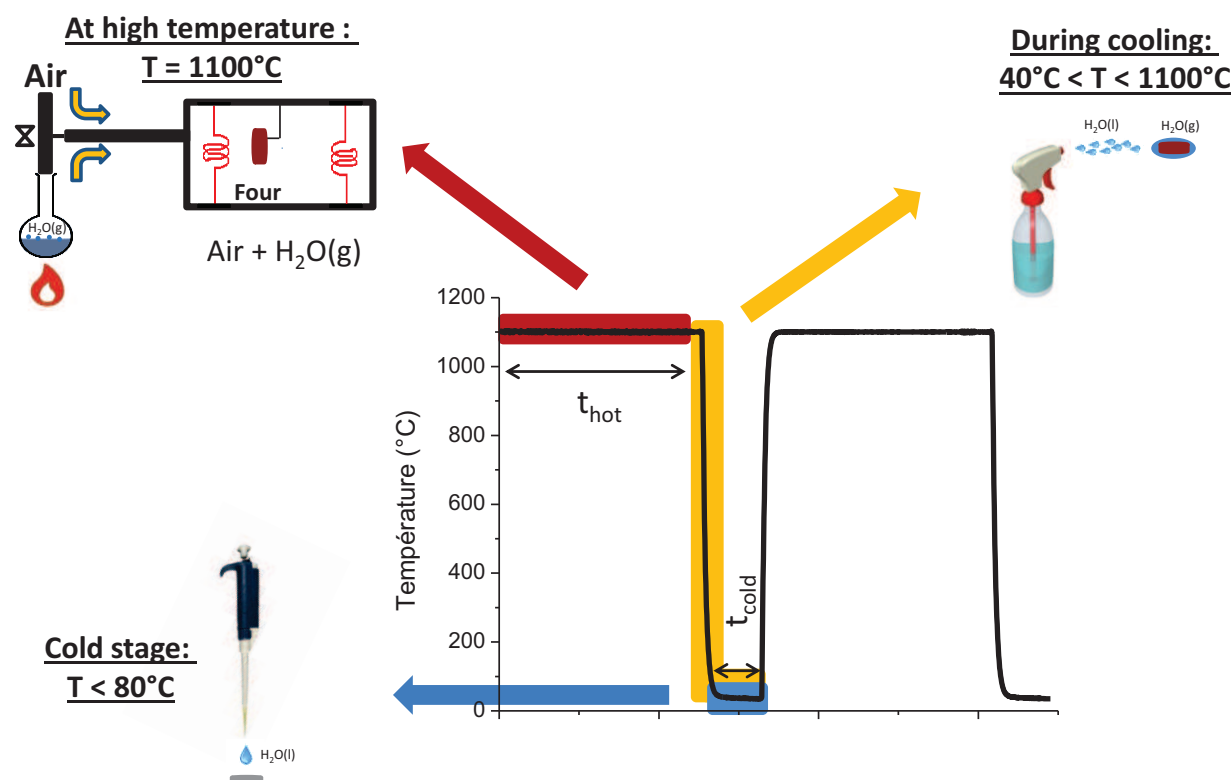


Figure 2: Simplified drawing of the different water-containing atmospheres simulated during thermal cycling.

Finally, different analytical approaches will be employed to elucidate the mechanisms involved in these alumina forming materials exposed to different water-containing environments and temperatures, in particular paying attention to the effects of hydrogen embrittlement and of sulphur poisoning of the interfaces as well as to the formation of detrimental (not protective) oxides.

## B. Introduction of water vapour at high temperature

This part describes the effect of water vapour (0, 5, 10 vol. %H<sub>2</sub>O) on the high temperature isothermal oxidation (10h at 1100°C) of a nickel aluminide coating elaborated on two nickel based alloys. Oxidation kinetics and morphological characterization are realized by using TGA, SEM and Raman spectroscopy. Phase transformations of alumina are particularly studied as transient phases promote the formation of fast growing oxide scales (external diffusion) subjected to spallation. A pre-oxidation step in a dry atmosphere (2h at 1100°C in Ar) is also realized to determine the effect of water vapour once a continuous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale is established. The TGA results showed that water vapour leads to increased oxidation kinetics with respect to dry conditions in the case of raw aluminide coatings on a Ni alloy (fig. 3). When a pre-oxidation step is done in dry conditions however, no significant mass variations are recorded after 10h of isothermal oxidation at 1100°C. As observed in the SEM surfaces in BSE mode, the addition of water vapour (fig.4.b-c) to flowing air at 1100°C promote spallation of oxides scales after 10h in comparison to oxidation in dry conditions (fig.4.a). Indeed, the bright contrast of the substrate reveals the delamination of scales at the oxide/metal interface. More whiskers are also observed in air containing water vapour. After a pre-oxidation step that allows developing the alpha alumina phase, limited spallation occurs irrespective of the oxidation atmosphere (fig.4.d-f). This confirms the beneficial effect of a pre-treatment in dry conditions to annihilate the effect of water vapour. In the case of a CM247 superalloy, the pre-oxidation does not have an influence on the oxide stabilisation since the oxide scale is quickly transformed into the alpha phase. The presence of alloying elements (Cr) and small grains in the aluminide favours the stabilisation of the system, which become inert to water vapour at high temperature. Similar conclusions are stated in the case of the new coatings that contain a porous top-coat (CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and a TGO developed during the elaboration process. Indeed, the oxide grown during oxidation in air-containing water vapour remains on the alpha form.

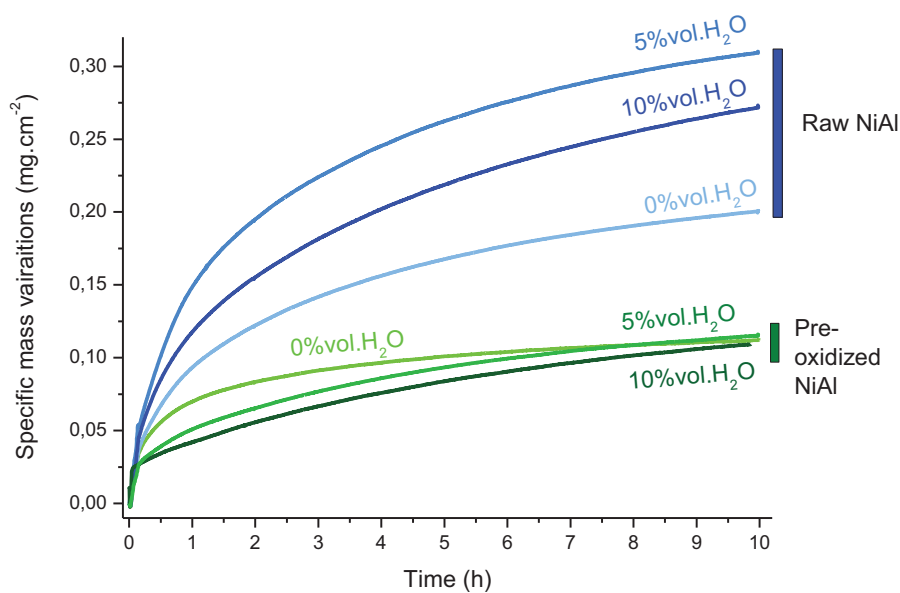


Figure 3: Weight variations of a raw and pre-oxidized NiAl coating on a Ni alloy oxidized 10h at 1100°C in air + x%vol. H<sub>2</sub>O



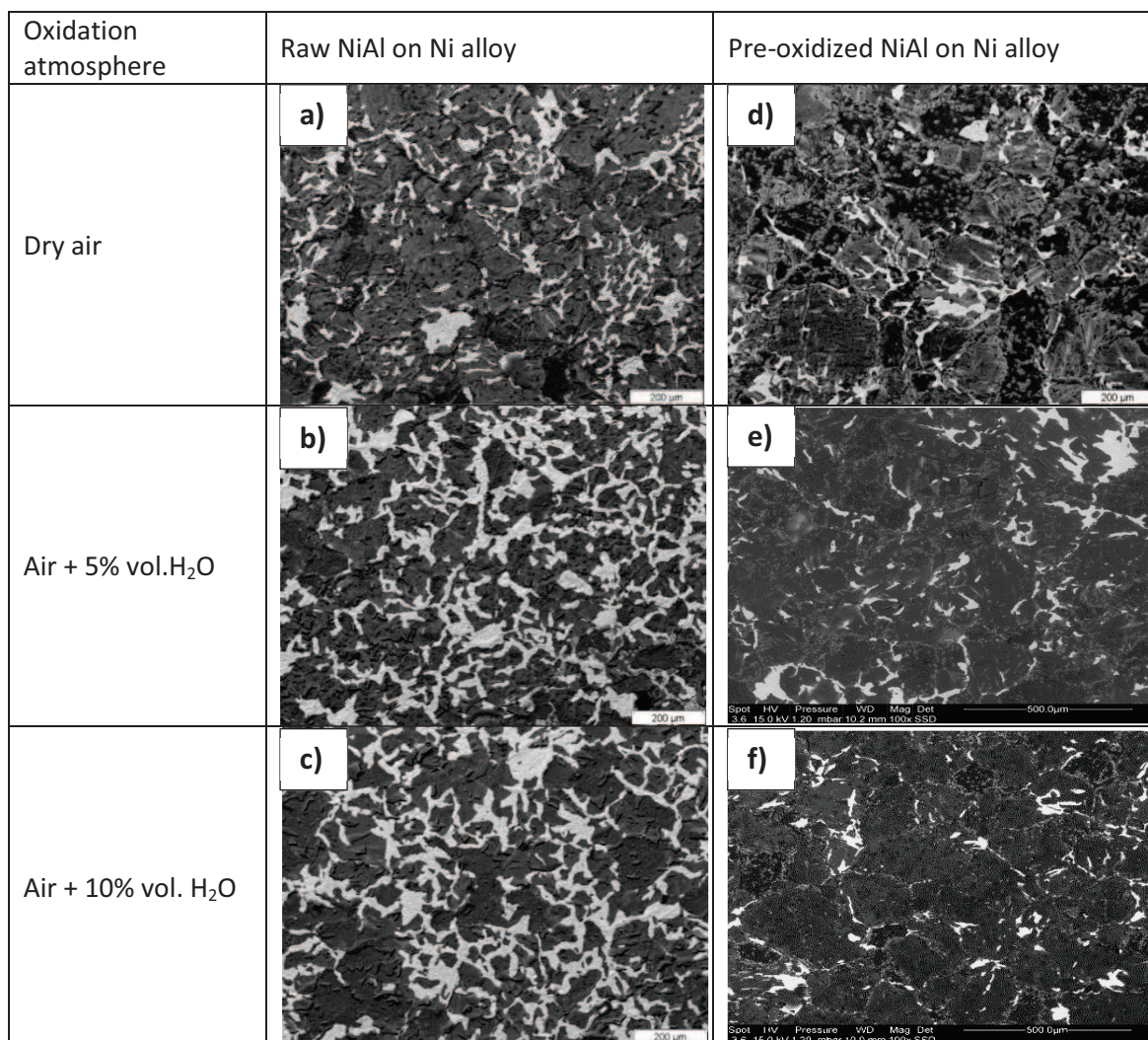


Figure 4 : SEM surfaces (BSE, 100x) of NiAl out-of-pack coated nickel alloys, oxidized for 10h at 1100°C in air + x % vol.H<sub>2</sub>O.

### C. Ageing of pre-oxidized systems in water-containing environments at room temperature

As water has an influence on the spallation of thick scales aged at room temperature, we set up a methodology to follow the spallation kinetics in two different humidity contents. Ageing of pre-oxidized scales grown in dry air on an aluminide coating and a full TBC system was realized either in laboratory air (30-60 %Relative Humidity, RH) or in a water-saturated air box (97 %RH). The Moisture Induced Delayed Spallation phenomenon was observed on our systems when the samples are oxidized for a long time (1000h). Spallation of the oxide scale occurred for the first 2 days of ageing and was limited afterwards, in the case of oxidized NiAl coatings (fig. 5). A slight influence of the oxidation regime (isothermal, cyclic) was pointed out on the spallation kinetics but no influence of the humidity content was noticed. In the case of a new single step slurry TBC, spallation of the alumina foam “top-coat” was observed, especially after 2 days of ambient ageing. A detailed characterization of the oxides scales showed that the TGO is mainly composed of alumina and contains alloying elements precipitates (Ti, Ta, Cr, Hf) which weakens the O/M interface by forming non-protective oxides.

The critical oxide thickness for spallation appeared to be thicker than the 5  $\mu\text{m}$  previously evoked [33] for our systems and additional parameters seem to be involved (residual stresses due to CTE mismatches and phase transformation, swelling of oxides scales due to water ingress through residual cracks, sulphur segregation,  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption/dissociation and hydrogen embrittlement).

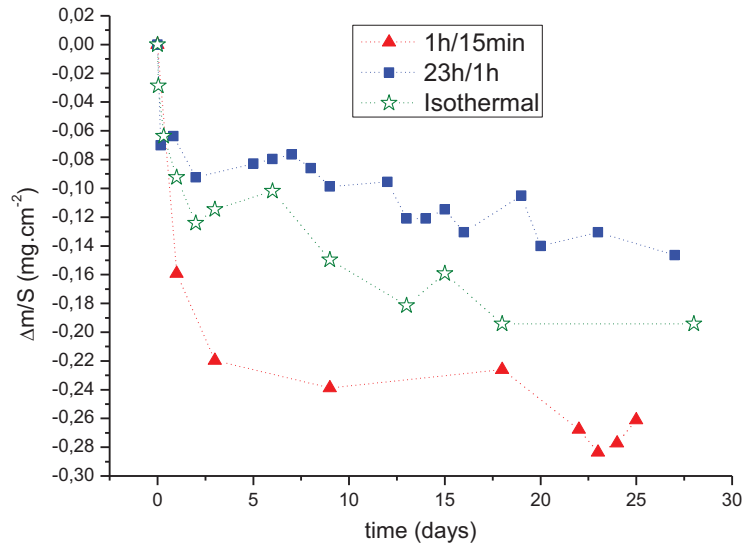


Figure 5: Post-oxidation behaviour in water-saturated air (97% Relative Humidity) of a NiAl out-of-pack coated CM247 after 1000h of oxidation at 1100°C for different frequencies.

## D. Influence of water during the cooling stages of cyclic oxidation

Although the authors interested in the degradation by water vapour introduced during cycling at high temperature, no studies were realized by combining cyclic oxidation and water-rich environments during cooling. This part proposes to set up two original methodologies to study the influence of water either by systematically adding water drops when the samples are cold ( $T < 80^\circ\text{C}$ ) or by projecting a water spray during their cooling step ( $1100^\circ\text{C} > T > 40^\circ\text{C}$ ).

### D.1. Water drops

The cyclic oxidation of two aluminide coatings (out of pack, pack cementation) elaborated on a PWA 1483 superalloy was realized at 1100°C for a low frequency (23h/1h) during 1000h, in order to develop thick oxide scales, assumed to be more sensitive to water [33], and to limit thermo-mechanical stresses that could conceal the chemical effect of water. This method has been previously tested at our laboratory for the first 10 cycles of high frequency (1h/15min) cyclic oxidation at 1100°C [36].

The weight variations (fig. 6.a) of the pack cemented samples show an important degradation (breakaway oxidation) during cyclic oxidation with or without water drops. The addition of drops seems to accelerate this phenomenon, especially from 620h where the wetted samples exhibit greater mass losses and spallation compared to the dry ones. In the case of the out-of-pack coatings (fig. 6.b), a parabolic regime is established, which reveals the formation of a protective alumina scale at the surface.

The addition of drops does not affect the oxidation behaviour of these systems. After SEM and XRD characterization of the coatings, we observed that water does not affect the morphology and chemical properties of oxide scales. However, when water is deposited on top of weak oxide/metal interfaces (pack cemented coatings), greater spallation is recorded. It is believed that **non-protective oxides are more subjected to spallation by water drops than alumina scales**. Similar conclusions have been suggested when introducing water vapour during the hot stage at 1100°C [10, 12].

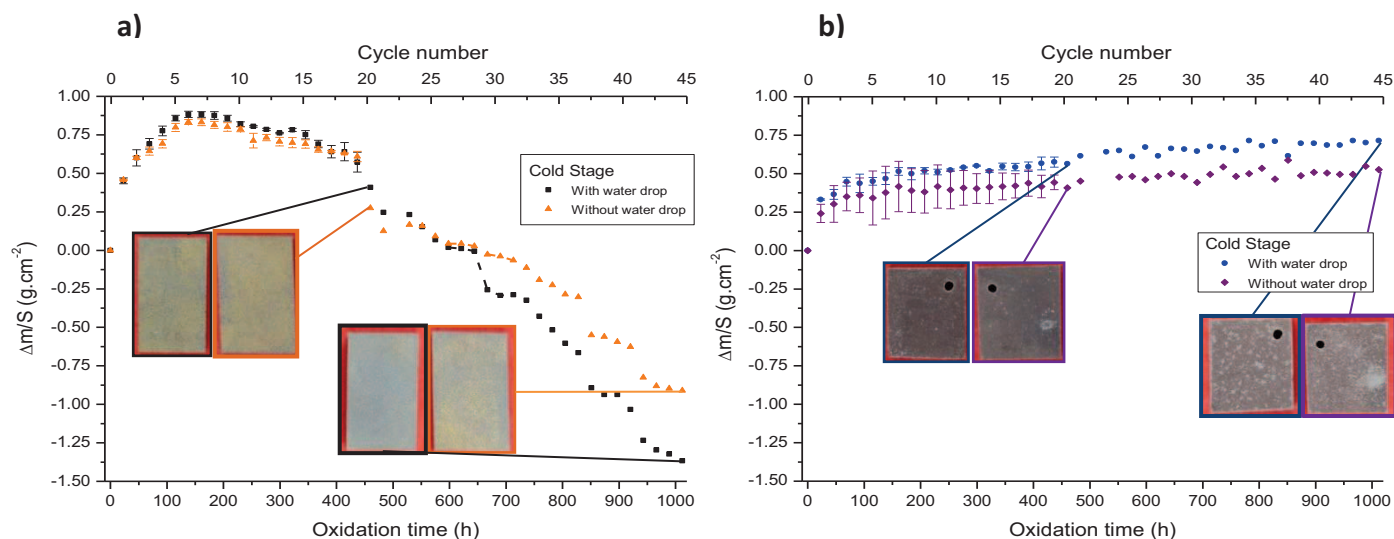


Figure 6: Weight variations of samples cyclically (23h/1h) oxidized at 1100°C with systematic water drop additions during cold stage ( $T < 80^\circ\text{C}$ ): a) NiAl by pack cementation and b) NiAl by CVD on a PWA 1483 substrate.

## D.2. Water spray quenching

In this part, different alumina-forming systems were cycled at 1100°C for high frequency (1h/5min) and cooled by a water spray between 1100°C and 40°C. A stable vapour film first form on the hot surface, followed by a liquid wetting of the surface when the specimen temperature becomes lower than the Leidenfrost temperature [37] ( $T \sim 250^\circ\text{C}$  in this study). Two thermal barrier coatings were first tested with this method which provides a fast cooling rate ( $\sim 60^\circ\text{C}/\text{s}$ ). The Al slurry sintered TBC is rapidly eroded by water (6 cycles) because the adhesion of its alumina foam top-coat appears weak. **In the case of an EB-PVD YSZ coating elaborated onto an out-of-pack coated CM247 superalloy (no Pt), no delamination of the top-coat is observed after 1000 cycles at 1100°C with water spray cooling.** No moisture-induced delayed spallation occurred despite the formation of a highly porous TGO made of alumina and Hf inclusions. The tetragonal phase YSZ of the coating is maintained and no attack is observed on the underlying aluminide coating.

The out-pack coating cycled without top-coat showed a massive degradation during water cooling. The coated CM247 Ni-base superalloy exhibited **breakaway type oxidation with a catastrophic failure after 1000 cycles at 1100°C**. **Perpendicular stress-released cracks** first develop (200 cycles, fig. 7.a) periodically at the surface and propagate through the interdiffusion zone at the coating/substrate interface.



A higher exposure (500 cycles, fig. 7.b) leads to an **important oxidation under the crack tip**. These internal oxidation zones develop laterally and consume a high content of Al to form alumina.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{AB}_2\text{O}_4$  (A = Ni, Co ; B = Al, Cr) spinels then form once the Al reservoir of the intermetallic is almost consumed, by Co and Cr migrations close to the oxide nodule zone. The coalescence of attacked zones with time (1000 cycles, fig. 7.c) provoke a massive spallation and cracking of the oxides by the projection of water, confirmed by the initial aluminide surface at the top-left corner. As a comparison, a cyclic oxidation of this aluminide with the same hot stage and a laboratory air cooling showed a very different microstructure, with a 5-7  $\mu\text{m}$  thick external scale (partially spalled off) and limited internal oxidation (1000 cycles, fig. 7.d).

A degradation mechanism based on three mechanisms is proposed:

- 1) Cracking due to CTE mismatches, phases transformations (martensitic  $\text{B2} \rightarrow \text{L1}_0$  in  $\beta\text{-NiAl}$ ,  $\beta\text{-NiAl} \rightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ ), stress distributions between surface and depth, high DBTT (Ductile Brittle Transition Temperature) and low fracture toughness of  $\beta\text{-NiAl}$
- 2) Oxidation of the fresh metallic cracks during the hot stage, formation of alumina-rich and spinels rich oxides under the crack tip and lateral propagation of the internal oxidation zones
- 3) The particular shape of the nodules reminds of an electrochemical pitting-like corrosion mechanism, which might occur by oxidation of  $\text{Al}^{3+}$  species in a liquid water electrolytic media.

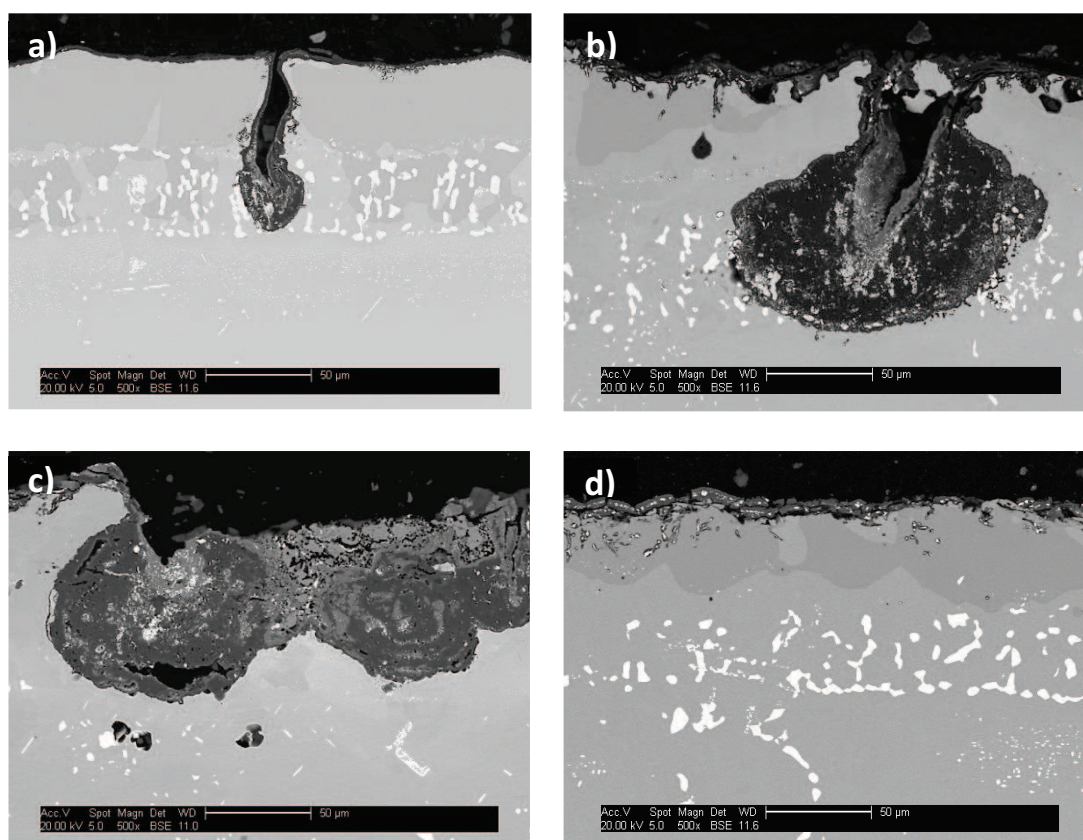


Figure 7: SEM cross sections of an out-of-pack aluminide coated CM247 oxidised for 1h-cycles at 1100°C: a) 200 cycles, b) 500 cycles and c) 1000 cycles with water cooling; d) 1000 cycles with ambient air cooling.

## E. Understanding the degradation of alumina-forming materials by water

The last part of this manuscript aims at studying the origin of the degradation by water, especially by taking in consideration the pollution (H, S) and the weakening of the oxide/metal interface. The diffusion of alloying elements that develop non-protective oxides at high temperature (Ti) is also discussed.

The degradation of oxide scales by water at high and low temperatures has often been attributed to hydrogen coming from the dissociation of adsorbed water into proton and aluminium hydroxides [10, 31]. It has been suggested that hydrogen could diffuse through the alumina layer by “electron hopping” and segregate at the O/M interface [38].

The quantity of H trapped into the system is quantified by using TDS (Thermal Desorption Spectrometry) in order to **determine the threshold quantity of hydrogen that provokes spallation of the scales**. Two different methods were chosen to “charge” materials with hydrogen before *post mortem* detection [39]. The first method was a high temperature oxidation at 1100°C in a mixture of air+20 vol. % H<sub>2</sub>O for 100h and 150h. The second one involves hydrogen incorporation into samples pre-oxidized in dry air using an electrochemical loading [40] in a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M solution at -0,05 mA.cm<sup>-2</sup> for 6h and 12h, to voluntary force the hydrogen insertion into the oxide scale.

The **hydrogen detected after oxidation in water vapour at high temperature is negligible** since similar quantities were obtained for the raw and pre-oxidized (dry air) coating (fig. 8). The hydrogen produced by dissociation of water might have recombined into H<sub>2</sub>(g) or is weakly bonded to the structure and desorbed during cooling. In the case of an electrochemical loading, hydrogen is incorporated into the alumina-forming system at a maximum concentration of 18 ppm. However, this value is not high enough to provoke the spallation of the alumina scale and additional experiments are required to conclude.

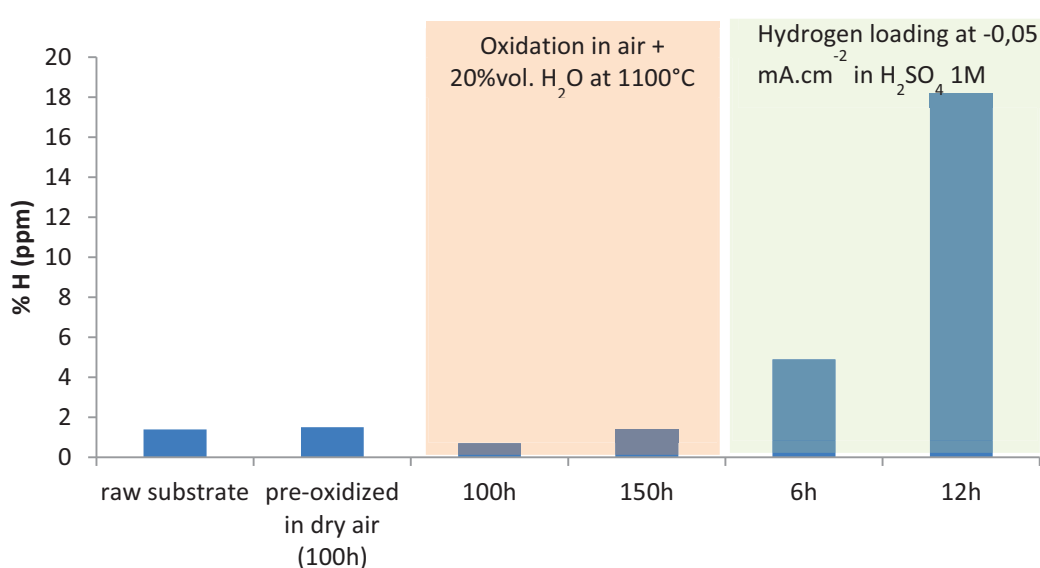


Figure 8 : H detection of oxidized NiAl coated superalloys charged with hydrogen by 2 methods: Water vapour at high temperature (20 %vol.H<sub>2</sub>O) and cathodic (-0,3V/ECS) hydrogen loading in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M solution.

The sulphur content of the coating and its evolution at the oxide/metal interface has also been characterized by GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) and ICP (Inductively Coupled Plasma). Although the sulphur concentration (10-14 ppm) is much higher than the minimum value determined by Smialek to observe MIDS, no segregation of sulphur has been clearly demonstrated close to the oxide area. On the other hand, titanium segregation has been detected at the oxide/metal interface. This element develops non protective titanium oxides that could enhance spallation of the scales in the presence of water.

## F. Conclusions and perspectives

This thesis studied the effect of water (liquid, vapour) on the degradation mechanisms of alumina-forming coatings deposited onto nickel-base superalloys and exposed to high temperature oxidation. Water-containing atmospheres were experimentally simulated by adding water vapour in flowing air at high temperature and by testing the effect of liquid water during the cold stages of cyclic oxidation.

The first part of the manuscript showed that the effect of water vapour is limited during the first hours of isothermal oxidation at 1100°C in particular when small amounts of oxygen are present in the gas flow (Ar/5%H<sub>2</sub>). A slight effect of a humid atmosphere was observed on oxide spallation and weight gain, depending on the grain size and the substrate composition of the tested alloy. It has been shown that a pre-oxidation under argon favours the formation of alpha alumina, which annihilates the effect of water vapour for contents up to 20% in air. It would be interesting to complete this study by characterizing growing scales in air + water vapour by using *in-situ* techniques such as XRD, environmental SEM, or TGA measurements coupled with acoustic emission measurements. Introduction of water through a tubular furnace could be a way to increase the water vapour content and to limit the perturbations coming from the gas generator ahead of the thermobalance.

The Moisture Induced Delayed Spallation (MIDS) phenomenon was confirmed on the coated systems investigated in this study. Ageing of pre-oxidized scales was realized at ambient temperature for different humidity contents to observe and characterize the spallation kinetics of the oxide scales, which was predominant for thick scales developed after 1000h of oxidation at 1100°C. It appeared that the descaling phenomenon is important during the first two days of exposure whereas the humidity level (40 %RH against 97 %RH) does not have a considerable influence. The origin of spallation was attributed to several parameters such as oxide thickness, pollution of the oxide/metal interface, CTE mismatches, rumpling and hydrogen embrittlement. To really understand the role of humidity on spallation under cyclic oxidation, it would be interesting to realize continuous cyclic oxidation tests in thermobalance (CTGA) by controlling the humidity of air, especially in a dry air atmosphere (0 %RH). Indeed, conventional cyclic oxidation provokes oxide spallation of the coatings due to ambient air during the cold stage.

A new methodology was set up to study the effect of water during the cold stage of cyclic oxidation. Contrary to the former studies where water was introduced at high temperature, water was now added during the cooling stages of cyclic oxidation. First of all, water drops were systematically deposited onto cold samples (T < 80°C) on two aluminide coated (out-of-pack, pack cementation) Ni superalloys. The

pack cemented systems exhibited increased spallation due to water drops from a critical oxidation time in comparison to samples exposed in ambient air conditions. The formation of non-protective oxides (Ni-rich spinels and titanium oxide) was more sensitive to spallation in the presence of liquid water. In contrast, the alumina scale developed on top of the out-of-pack coating remained adherent with or without the presence of water drops. In another study, cyclic oxidation was combined with water cooling. The procedure consisted of projecting liquid water onto hot samples during the cooling stage (1100°C → 40°C) of 1h cyclic oxidation. An out-of-pack coating exhibited breakaway oxidation and catastrophic failure after 1000 cycles. Indeed, a periodic attack of the coating was observed, with the generation of 50 µm deep cracks and internal oxidation zones. It is believed that the degradation is initiated by a mechanical effect (cracking) before oxidation and electrochemical pitting corrosion of the attacked areas. Local electrochemical techniques (Scanning Vibration Electrode Technique - SVET, Scanning Electrochemical Microscopy - SECM) could be used to analyse the pits. When this coating was protected by an EB-PVD YSZ thermal barrier, no attack or delamination (MIDS) of the ceramic coating was pointed out, contrary to other studies realized with similar YSZ thermal barriers that spalled off at ambient temperature. The manufacturing process could be a key factor for such delamination mechanism.

In the last part of the PhD, we focused on the understanding of the degradation of alumina-forming materials by water. Hydrogen was analysed by thermal desorption spectroscopy (TDS) after oxidation in a water-rich atmosphere at high temperature, to estimate the hydrogen content threshold allowing spallation of the oxide scales. A limited quantity of hydrogen was detected after oxidation (1 ppm) whereas electrochemical hydrogen charging led to an inclusion of 18 ppm of hydrogen without breaking the scales. Additional analyses are necessary to conclude about the effect of hydrogen on spallation. In the meantime, the sulphur content in the coating and at the metal/oxide interface was determined by ICP and GDOES since this element is known to accelerate the degradation by water. During this preliminary test, 12 ppm of sulphur was detected in the coating but no marked segregation was observed at the metal/oxide interface. Finer analytical techniques (XPS, SIMS) should be used to increase accuracy of the measurements. Titanium pollution of the alumina oxide scale, reported by GDOES analyses, could also be responsible of spallation since it forms non-protective oxides that are more sensible to water.

## G. References

- [1] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 700-705.
- [2] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, *Applied Surface Science*, 268 (2013) 218-224.
- [3] C. Leyens, K. Fritscher, R. Gehrling, M. Peters, W.A. Kaysser, *Surface and Coatings Technology*, 82 (1996) 133-144.
- [4] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, H. Xu, *Surface and Coatings Technology*, 161 (2002) 86-91.
- [5] C. Zhou, J. Yu, S. Gong, H. Xu, *Journal of Materials Science and Technology*, 20 (2004) 38-40.
- [6] D. Oquab, M.C. Lafont, B. Viguier, D. Poquillon, D. Monceau, *Materials Science Forum*, 461-464 (2004) 289-296.
- [7] Z. Zhou, H. Guo, M. Abbas, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2943-2947.
- [8] Z. Zhou, H. Guo, J. Wang, M. Abbas, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2630-2635.
- [9] K. Yan, H. Guo, S. Gong, *Corrosion Science*, 75 (2013) 337-344.
- [10] M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34 A (2003) 2609-2619.
- [11] K. Onal, M.C. Maris-Sida, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Materials at High Temperatures*, 20 (2003) 327-337.
- [12] R. Janakiraman, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) 2905-2913.
- [13] B.A. Pint, J.A. Haynes, Y. Zhang, K.L. More, I.G. Wright, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 3852-3856.
- [14] R. Kartono, D.J. Young, *Materials and Corrosion*, 59 (2008) 455-462.
- [15] B.A. Pint, G.W. Garner, T.M. Lowe, J.A. Haynes, Y. Zhang, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1566-1570.
- [16] J.A. Haynes, K.A. Unocic, B.A. Pint, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 39-45.
- [17] B.A. Pint, J.A. Haynes, B.L. Armstrong, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 90-95.
- [18] K.A. Unocic, B.A. Pint, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 30-38.
- [19] E.J. Opila, N.S. Jacobson, D.L. Myers, E.H. Copland, *JOM*, 58 (2006) 22-28.
- [20] I. Kvernes, M. Oliveira, P. Kofstad, *Corrosion Science*, 17 (1977) 237-252.
- [21] H. Buscail, S. Heinze, P. Dufour, J.P. Larpin, *Oxidation of Metals*, 47 (1997) 445-464.
- [22] J.R. Regina, J.N. DuPont, A.R. Marder, *Oxidation of Metals*, 61 (2004) 69-90.
- [23] A. Zeller, F. Dettenwanger, M. Schütze, *Intermetallics*, 10 (2002) 33-57.
- [24] R. Kremer, W. Auer, *Materials and Corrosion*, 48 (1997) 35-39.
- [25] S. Chevalier, P. Juzon, K. Przybylski, J.P. Larpin, *Science and Technology of Advanced Materials*, 10 (2009).
- [26] H. Götlind, F. Liu, J.E. Svensson, M. Halvarsson, L.G. Johansson, *Oxidation of Metals*, 67 (2007) 251-266.
- [27] S. Canovic, J. Engkvist, F. Liu, H. Lai, H. Götlind, K. Hellström, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Olsson, M. Halvarsson, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (2010) C223-C230.
- [28] F. Liu, H. Götlind, J.E. Svensson, L.G. Johansson, M. Halvarsson, *Oxidation of Metals*, 74 (2010) 11-32.
- [29] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science*, 53 (2008) 775-837.
- [30] J.L. Smialek, D. Zhu, M.D. Cuy, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 67-70.
- [31] J.L. Smialek, *JOM*, 58 (2006) 29-35.
- [32] J.L. Smialek, G.N. Morscher, *Materials Science and Engineering A*, 332 (2002) 11-24.
- [33] V. Déneux, Y. Cadoret, S. Hervier, D. Monceau, *Oxidation of Metals*, 73 (2010) 83-93.
- [34] M. Rudolphi, D. Rensch, M. Schütze, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 255-257.
- [35] J.L. Smialek, B.K. Tubbs, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26 (1995) 427-435.
- [36] M. Brossard, B. Bouchaud, G. Bonnet, B. Rannou, F. Pedraza, *Oxidation of Metals*, 81 (2014) 95-104.

- [37] B.S. Gottfried, C.J. Lee, K.J. Bell, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 9 (1966) 1167-1188.
- [38] F. Qin, N.P. Magtoto, J.A. Kelber, D.R. Jennison, *Journal of Molecular Catalysis A*, 228 (2005) 83-87.
- [39] A. Yamauchi, Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, K. Kurokawa, *Materials Science Forum*, 522-523 (2006) 163-170.
- [40] S. Frappart, X. Feugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010) 1467-1479.









## **Influence de l'eau (vapeur, liquide) et du régime d'oxydation sur la dégradation de revêtements alumino-formeurs sur superalliage à base nickel.**

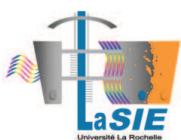
En service, les matériaux constituant les aubes de turbine aéronautique (superalliages à base nickel) sont soumis à des environnements agressifs susceptibles d'altérer leurs propriétés structurales. Les atmosphères oxydantes impliquées sont en général complexes ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ...), la quantité d'eau présente pouvant en particulier varier selon le régime moteur et les conditions environnantes (nuages, précipitations, humidité de l'air). Pour apporter une protection contre l'oxydation à haute température, on met en œuvre des revêtements alumino-formeurs sur lesquels une barrière thermique peut, de plus, être déposée. Le présent travail se proposait donc d'étudier l'influence de l'eau, sous forme vapeur et/ou liquide, sur le comportement de revêtements alumino-formeurs de référence, ou développés au LaSIE (barbotine d'aluminium, électrodéposition de  $CeO_2$ ), selon différents régimes d'oxydation (isotherme et cyclique). Afin de se rapprocher des conditions en service, une démarche scientifique originale a été proposée avec la mise en œuvre de conditions de vieillissement et post-vieillessement variées, à haute température, lors des phases de refroidissement, ou encore à température ambiante. Les expériences menées ont montré qu'une introduction de vapeur d'eau n'a que peu d'effet en régime isotherme à  $1100^\circ C$ , notamment lorsque qu'une couche d'alumine alpha s'est développée en surface. L'ajout d'eau à froid (humidité relative, gouttes d'eau) accroît l'écaillage des couches d'oxydes, au-delà d'un temps d'oxydation critique, alors que l'apport d'eau lors de la phase de refroidissement des cycles thermiques conduit à une dégradation catastrophique des aluminures de nickel par un mécanisme combinant fatigue thermique et piqûration.

**Mots clés :** eau, vapeur d'eau, oxydation à haute température, revêtements alumino-formeurs, superalliages à base nickel.

## **Influence of water (vapour, liquid) and of the oxidation regime on the high temperature degradation of alumina-forming coatings on Ni-based superalloys.**

Upon service, aero-turbine blades (nickel-based superalloys) are submitted to high temperature degradation that may alter their structural properties. The oxidizing atmospheres are particularly complex ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ...) with variable water vapour contents as function of the engine regime and the atmospheric conditions (clouds, rain, relative humidity of air). These substrate materials are protected by alumina-forming coatings to improve their oxidation resistance, while additional thermal barrier coatings insulate the hottest parts. This PhD project aims at studying the effect of water (vapour, liquid) on the degradation of conventional and new coatings (Al slurry, electrodeposited  $CeO_2$ ) developed at the LaSIE laboratory under different oxidation regimes (isothermal and cyclic). An approximation to service conditions was proposed through an original methodology in which several oxidation and post-ageing conditions for different oxidation ranges (hot, upon cooling, at room temperature) were performed. The experiments showed little effect of water vapour mixed with air at  $1100^\circ C$  in isothermal conditions, in particular when the alumina scale grew over the surface. In contrast, water-containing environments at room temperature (relative humidity, water drops) increased the spallation of the oxide scales above a critical threshold time. Cyclic oxidation with water cooling provoked in turn, a catastrophic failure of the aluminide coatings by a mechanism involving thermal fatigue and pitting corrosion.

**Keywords:** water, water vapour, high temperature oxidation, alumina-forming coatings, nickel-based superalloys.



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement  
Bâtiment Marie-Curie, Avenue Michel Crépeau  
17042 La Rochelle Cedex

