



HAL
open science

Dissolution sélective de produits de corrosion et revêtements sur matériaux de turbine aéronautique par méthodes électrochimiques

Yves Le Guevel

► **To cite this version:**

Yves Le Guevel. Dissolution sélective de produits de corrosion et revêtements sur matériaux de turbine aéronautique par méthodes électrochimiques. Matériaux. Université de La Rochelle, 2016. Français. NNT : 2016LAROS003 . tel-01674266

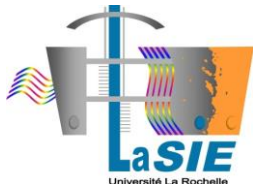
HAL Id: tel-01674266

<https://theses.hal.science/tel-01674266>

Submitted on 2 Jan 2018

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, Energétique et Aéronautique (SIMMEA)

Université de La Rochelle

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

Thèse de doctorat

Soutenance prévue le 11 Février 2016 par :

Yves LE GUEVEL

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

Discipline : Chimie des matériaux

**Dissolution sélective de produits de corrosion et revêtements sur matériaux
de turbine aéronautique par méthodes électrochimiques.**

JURY

Dr. Stéphane MATHIEU
Pr. Florence ANSART

Maître de conférences HDR, Université de Nancy
Professeur, Université de Toulouse

Rapporteur
Rapporteur

Pr. Gilles BONNET
Dr. Abdelali OUDRISS
M. Pascal BILHE

Professeur, Université de La Rochelle
Maître de conférences, Université de la Rochelle
Ingénieur R&D, Safran-Snecma

Examinateur
Examinateur
Examinateur

Pr. Fernando PEDRAZA DIAZ

Professeur, Université de La Rochelle

Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux réalisés lors de cette thèse se sont déroulés au sein de l'axe B2 « protection des matériaux et revêtement » du laboratoire LaSIE (UMR-CNRS 7356). Je tiens donc tout d'abord à remercier le professeur Karim Aït-Mokhtar, directeur du LaSIE.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un financement CIFRE obtenu par l'entreprise SNECMA du groupe SAFRAN. Je remercie à ce titre SNECMA ainsi que l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT). Je remercie tout particulièrement Pascal Bilhé, mon tuteur industriel au sein de l'entreprise. Egalement chez SNECMA, merci à Annie Pasquet, André Malié et Mickaël Thiercelin pour leurs participations à mes réunions.

Je tiens à remercier sincèrement Madame Florence Ansart, professeur à l'Université de Toulouse, ainsi qu'à Monsieur Stéphane Mathieu, maître de conférences HDR à l'Université de Lorraine, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

J'exprime également ma reconnaissance à Monsieur Gilles Bonnet, professeur à l'Université de La Rochelle, Monsieur Abdelali Oudriss, maître de conférences à l'Université de La Rochelle, et une nouvelle fois monsieur Pascal Bilhé, ingénieur R&D au sein de l'entreprise SNECMA, pour avoir participé à mon jury de thèse.

Je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le professeur Fernando Pedraza Diaz, pour m'avoir fait confiance et m'avoir guidé tout au long de cette thèse. Son savoir-faire, son expérience et ses vastes connaissances dans les domaines de l'aéronautique, de la dégradation des matériaux à haute température et de l'électrochimie m'ont grandement aidé à fournir ce travail. Je retiendrai également certaines expressions et métaphores fleuries.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Docteur Baptiste Bouchaud, qui fut ingénieur de recherche au sein du LaSIE pendant une partie de ma thèse, pour m'avoir largement encadré, notamment dans le domaine de l'électrochimie, et pour ses travaux précédemment réalisés qui ont servi de base à ce travail de thèse. Je le remercie également pour ses corrections ainsi que pour son apport lors de mes réunions d'avancement.

J'adresse mes remerciements à Madame Julia Cristóbal, professeur à l'Université de Vigo, pour son apport à la section XPS de ces travaux de thèse. De même, je remercie chaleureusement le professeur Xavier Feugas, ainsi qu'Abdelali Oudriss et Rémy Milet, pour m'avoir fait bénéficier de leur aide et de leur expertise sur la technique de microscopie électronique en transmission. Je remercie à nouveau Monsieur Stéphane Mathieu, mais également Monsieur Michel Vilasi de l'Université de Lorraine, pour m'avoir fourni certains matériaux d'étude. Merci également à l'entreprise SR Technics Airfoil Services Ltd. (Cork, Irlande), et particulièrement à Monsieur John Twomey, qui m'a permis de faire aluminiser certains échantillons.

Introduction.....1

Chapitre I – Contexte, état de l’art et objectif de l’étude.....5

I. Contexte de l’étude.....	8
A. Introduction.....	8
B. Les superalliages.....	9
1. Généralités	9
2. Une évolution au détriment de la résistance à l’oxydation	9
C. Mécanismes de dégradation	10
D. Les revêtements de diffusion d’aluminium.....	12
1. Procédés d’obtention	13
a) CVD (dépôt chimique en phase vapeur).....	14
b) Cémentation en caisse (pack cementation)	15
c) APVS	15
2. Les aluminures simples.....	15
a) Haute activité	16
b) Basse activité	16
3. Les aluminures modifiées.....	17
a) Revêtement NiPtAl	17
b) Système barrière thermique	18
E. Dégradation des revêtements.....	19
II. Le décapage.....	22
A. Décapage mécanique	22
1. Sablage (« Grit blasting »)	23
2. Dry Ice Stripping	23
3. Water jet (jet d’eau)	24
4. Problèmes généraux du décapage mécanique	24
B. Décapage chimique	25
1. Bains alcalins (décapage des barrières thermiques).....	25
2. Décapage acide des aluminures.....	26
C. Décapage électrochimique.....	29
1. La réglementation REACH.....	30
2. Etat de l’art.....	31
3. Motivations de la thèse.....	34
III. Références.....	36

Chapitre II – Matériaux et techniques expérimentales.....43

I. Matériaux d’étude	45
-----------------------------------	-----------

A.	Les substrats	45
B.	L'aluminisation	46
II.	Techniques expérimentales	48
A.	Techniques électrochimiques.....	48
B.	Préparation des échantillons.....	51
C.	Techniques de caractérisation	52
1.	Microscopie optique.....	52
2.	MEB	52
3.	DRX	52
4.	Microspectroscopie Raman.....	53
5.	Oxydation cyclique	53
6.	MET.....	54
7.	XPS.....	55
III.	Références.....	56

Chapitre III – Décapage électrochimique, étude méthodologique.....57

I.	Introduction.....	59
II.	Etat de l'art.....	59
A.	Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion	59
1.	Généralités	59
2.	Comportement électrochimique, passivation.....	61
3.	Notions de vitesses de corrosion	62
4.	Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion	64
B.	Configuration de la cellule électrochimique	65
C.	Influence des paramètres du bain.....	67
D.	Résumé et objectifs du chapitre.....	70
III.	Décapage électrochimique des substrats modèle et des superalliages revêtus.....	71
A.	Décapage des revêtements neufs	72
1.	aluminure simple.....	72
a)	Substrats modèle.....	72
b)	Superalliages.....	86
2.	Aluminure modifié platine.....	93
a)	Caractérisation	94
b)	Décapage	97
B.	Etude de la passivation lors du décapage par cycles, modification de la procédure.....	100
C.	Décapage sur systèmes vieillis	105
1.	Substrats modèle.....	105
a)	Caractérisation	106
b)	Décapage	110
2.	Superalliages.....	122
a)	Caractérisation métallographique.....	122
b)	Caractérisation électrochimique	126
c)	Décapage	127
IV.	Étude de la viabilité du décapage après <i>recoating</i> par une étude d'oxydation cyclique sur superalliage revêtu après décapage	132

A.	Décapage sur Inconel 100 neuf	132
B.	Oxydation cyclique (1100°C / 1h) : comparaison entre les décapages électrochimiques et industriels	136
V.	Résumé et conclusion intermédiaire	142
VI.	References.....	144

Chapitre IV – Etude approfondie des mécanismes de dissolution.....147

I.	Introduction.....	149
II.	Relations métallurgie/physico-chimie/électrochimie	149
A.	Différences entre procédures par cycles et procédures continues	153
B.	Influence de la teneur en Al	156
C.	Influence de la présence de platine sur le comportement électrochimique	158
III.	Etude sur matériaux massifs.....	158
A.	Phases du diagramme NiAl : matériaux massifs NiAl et Ni ₃ Al	158
B.	Matériau type NiCoCrAlYTa.....	163
IV.	Etude du phénomène de passivation	166
A.	Etat de l'art	168
1.	Degré d'oxydation des éléments dans les films passifs	169
2.	Caractérisation de revêtement à l'échelle nanométrique	170
3.	Réactions électrochimiques dans le bain de décapage.....	174
B.	Etude par XPS	179
1.	Principe de la méthode	179
2.	Préparation des échantillons.....	180
3.	Résultats et discussions	183
C.	Etude au MET	191
1.	Principe de la méthode	191
2.	Préparation des échantillons.....	192
3.	Résultats et discussions	194
V.	Résumé et conclusion intermédiaire	201
VI.	Références.....	203

Chapitre V - Conclusion & perspectives.....207

Annexes.....217

I.	Annexe I : Démonstration de l'innocuité du bain.....	219
II.	Annexe II : Etude de l'influence de la géométrie de la cellule.....	227
A.	Géométrie simple	228
B.	Géométrie complexe	231

C.	Etude sur pièces complexes	236
D.	Conclusion partielle de l'étude en annexe.....	249
III.	Annexe III : Etude de la rugosité (étude préliminaire pour XPS)	250
IV.	Références.....	254

Introduction

Les métaux constitutifs des pièces de turbines, utilisées dans différents secteurs industriels, sont soumis à des phénomènes de dégradation en fonction de l'environnement dans lequel ils sont utilisés. L'endommagement chimique des métaux qui en découle est susceptible de nuire à la fonctionnalité des structures concernées, par l'altération des propriétés mécaniques en résultant. La pérennité des structures est déterminante d'un point de vue financier, car liée à la fréquence des immobilisations et opérations de maintenance nécessaires. Aussi, assurer la protection des pièces de la turbine s'avère un enjeu primordial.

Dans le cas précis de la turbine aéronautique, les pièces sont très souvent exposées à diverses atmosphères agressives (eau, sable, poussière, embruns salins, cendres...), combinées à des températures très élevées (pouvant dépasser 1200°C). Dans ces conditions extrêmes, des phénomènes particuliers de corrosion et d'oxydation à haute températures sont susceptibles de se produire. Garantir la durabilité des métaux implique de ce fait de lutter contre ces phénomènes.

Les superalliages à base nickel sont largement utilisés comme matériau constitutif des aubes de turbine aéronautique, du fait de leur excellente tenue mécanique à haute température, favorisée par leur structure biphasée γ/γ' . Néanmoins, le souci du rendement accru de la turbine par l'augmentation de la température conduit à des nouvelles générations de superalliages base Ni pour lesquels les teneurs en éléments d'addition Al et Cr sont réduites. Cette variation de la composition chimique a pour conséquence un abaissement global de la résistance à l'oxydation de la pièce. En effet, la protection de l'alliage contre la corrosion et/ou l'oxydation est principalement liée à la formation d'oxydes compacts et adhérents en surface. L'alumine Al_2O_3 et la chromine Cr_2O_3 font partie des rares oxydes présentant ce type de caractéristiques.

Ainsi, afin de contrebalancer la réduction de la tenue en oxydation des superalliages à base Ni, l'application de revêtements adaptés s'est révélée nécessaire. Des revêtements d'aluminures de diffusion, qui sont au cœur de notre étude, sont notamment appliqués par dépôt chimique en phase vapeur. Modifiés au platine ou non, ils permettent l'obtention d'une couche superficielle riche en Al d'environ 60-80 μm . Lors de l'utilisation de la pièce en service, l'Al contenu dans ce revêtement NiAl (ou NiPtAl), dit alumino-formeur, va permettre la croissance d'une couche d'oxyde protectrice Al_2O_3 . Le revêtement va agir comme réservoir d'Al pour permettre à l'oxyde de demeurer compact et adhérent au fur et à mesure de sa croissance et de son écaillage lors du service. Il conduit à une diffusion accrue d'Al vers la surface et à son interdiffusion avec les éléments du substrat.

Ainsi, lorsque ce réservoir devient moins riche en Al, il apparaît des phénomènes de transformation de phases. La teneur en aluminium devient insuffisante pour maintenir une couche d'alumine protectrice à la surface de la pièce, qui n'est alors plus protégée. Du fait des

coûts très importants des aubes de la turbine aéronautique, il s'avère plus viable financièrement de réparer le revêtement devenu inefficace plutôt que de remplacer la pièce. Aussi, l'enlèvement du revêtement représente un enjeu important et s'inscrit en amont du processus global de la réparation de la pièce, qui aboutit à l'application d'un revêtement neuf.

Cette étape d'enlèvement des produits de corrosion et revêtements s'effectue, généralement, dans l'industrie par une méthode d'immersion en bain chimique, permettant la dissolution de ceux-ci. La méthode inclut de nombreuses étapes intermédiaires, telles l'immersion dans des bains alcalins et acides, des bains de rinçage ou encore des étapes de sablage, en fonction des matériaux concernés. Par ailleurs, certaines méthodes alternatives commencent à voir le jour dans la littérature afin d'améliorer les conditions de décapage. C'est le cas notamment d'une approche électrochimique, qui a récemment été étudiée au LaSIE (Laboratoire de Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement), et qui pourrait s'avérer avantageuse sur plusieurs points. Le temps de procédé global peut ainsi être optimisé, et des critères tels que la sélectivité du décapage ou encore son contrôle in-situ, grâce à des systèmes à 3 électrodes, peuvent être remplis *via* une approche électrochimique.

Ces travaux de thèse se proposaient ainsi d'étudier une méthode de décapage de produits de corrosion et revêtements sur matériaux de turbine aéronautique, avec pour objectif de permettre à moyen terme une éventuelle application industrielle. Les études menées précédemment ont conduit à l'utilisation d'une solution électrolytique bien déterminée, ainsi que d'un protocole standard utilisant une méthode potentiostatique. Différents systèmes substrats/revêtements ont permis une étude métallurgique à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation disponibles au LaSIE (MEB/EDS, DRX, Spectroscopie Raman, MET) ou à l'extérieur (XPS), mais aussi une étude de comportement électrochimique. Le présent manuscrit montre donc le développement technique du décapage électrochimique sur ces systèmes, puis approfondit l'étude des mécanismes de dissolution électrochimique en mettant en relation état métallurgique et comportement électrochimique des revêtements de diffusion d'aluminium. Il se divise ainsi en 4 chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte de l'étude ainsi que ses enjeux, avant de revenir sur les différents revêtements mis en œuvre sur les pièces de turbines aéronautiques et sur leurs modes de dégradation. Il détaille ensuite, sous forme d'un état de l'art, les différentes approches existant actuellement pour le décapage d'aluminures, ce qui justifiera la présente étude.

Le chapitre II décrit les différents systèmes substrats/revêtements utilisés dans le cadre de l'étude, ainsi que les différentes techniques, électrochimiques et de caractérisation, qui sont mises en œuvre.

Le chapitre III permet de montrer le développement de la méthode de décapage électrochimique en vue d'une adaptation future à l'échelle industrielle. Les systèmes substrats/revêtements, neuf et vieillis, sont notamment caractérisés de manière

électrochimique et métallurgique avant d'être décapés selon des procédures dites « par cycles » et « continues ».

Le chapitre IV enfin est consacré à l'approfondissement des phénomènes électrochimiques rencontrés au cours du développement de la méthode. Les corrélations entre état métallurgique et comportement électrochimique sont notamment étudiées, ainsi que la passivation bloquant le décapage en cours de procédure selon certains cas.

Chapitre I – Contexte, état de l'art et objectifs de l'étude

I.	Contexte de l'étude	8
A.	Introduction.....	8
B.	Les superalliages.....	9
1.	Généralités	9
2.	Une évolution au détriment de la résistance à l'oxydation	9
C.	Mécanismes de dégradation	10
D.	Les revêtements de diffusion d'aluminium.....	12
1.	Procédés d'obtention	13
a)	CVD (dépôt chimique en phase vapeur).....	14
b)	Cémentation en caisse (pack cementation)	15
c)	APVS	15
2.	Les aluminures simples.....	15
a)	Haute activité	16
b)	Basse activité	16
3.	Les aluminures modifiés.....	17
a)	Revêtement NiPtAl	17
b)	Système barrière thermique	18
E.	Dégradation des revêtements.....	19
II.	Le décapage.....	22
A.	Décapage mécanique	22
1.	Sablage (« Grit blasting »)	23
2.	Dry Ice Stripping	23
3.	Water jet (jet d'eau)	24
4.	Problèmes généraux du décapage mécanique	24
B.	Décapage chimique	25
1.	Bains alcalins (décapage des barrières thermiques)	25
2.	Décapage acide des aluminures	26
C.	Décapage électrochimique.....	29
1.	La réglementation REACH.....	30
2.	Etat de l'art	31
3.	Motivations de la thèse	34
III.	Références.....	36

Mes travaux de thèse portent sur les mécanismes de dissolution sélective par décapage électrochimique des revêtements et des produits de corrosion sur substrats en superalliage à base nickel employés dans les moteurs aéronautiques. Cette dissolution sélective est nécessaire pour reconditionner les pièces à forte valeur ajoutée, telles que les distributeurs et les aubes de turbine qui se dégradent en service par des effets couplés mécano-chimiques. Soulignons ici que la dégradation mécano-chimique réduit les épaisseurs de paroi et provoque l'apparition de fissures qui conduisent à la rupture soudaine des pièces.

Dans le cycle général de la réparation, le décapage intervient juste après l'inspection. Les procédés de décapage classiquement utilisés sont chimiques (acides ou bases forts), combinés, le plus souvent, à des étapes d'enlèvement de matière par procédés mécaniques (sablage, jet d'eau, gaz liquéfié...). Cependant, de nombreux inconvénients peuvent être rencontrés lors de l'utilisation des bains chimiques, tels que :

- L'utilisation de produits chimiques concentrés et toxiques qui impliquent de fait un impact non négligeable du procédé sur l'environnement et sur l'homme et ne répond pas aux nouvelles directives européennes REACH ;
- La difficulté de contrôle des mécanismes de dissolution liée à la nature des bains utilisés et à leur manque de sélectivité et de fiabilité ;
- Le temps cumulé total du procédé de décapage, qui comporte de nombreuses étapes intermédiaires, s'avère très conséquent ;
- Les procédés sont empiriques, sans connaissance approfondie des mécanismes régissant la dissolution.

En conséquence, des approches alternatives plus sélectives et respectueuses de l'environnement sont considérées. En particulier, une nouvelle approche électrochimique a été développée et brevetée au sein du LaSIE en vue de maîtriser les mécanismes de dissolution et de décaper sélectivement et simultanément, d'une part, les produits de corrosion, et, d'autre part, les couches d'aluminures (et/ou de systèmes Barrière Thermique) tout en réduisant de manière significative les risques d'endommagement du substrat sous-jacent et le temps de décapage.

Lors de cette thèse nous nous proposons d'étudier les mécanismes de cette dissolution sélective des revêtements de NiAl et NiPtAl sur superalliage à base nickel et substrats modèle (Ni pur et Ni20Cr). Pour cela, à partir d'un même bain électrochimique, les différentes approches électrochimiques étudiées nous permettront, d'une part d'étudier la faisabilité de la méthode de décapage et, d'autre part, de réaliser une cartographie électrochimique en fonction des compositions et microstructures des revêtements et de substrats d'étude. Il est prévu que ces résultats, combinés à ceux obtenus par différentes techniques d'analyse et d'observation physico-chimiques, puissent conduire à élucider les mécanismes de dissolution mis en jeu, non connus jusqu'à présent dans la littérature.

Ce premier chapitre de thèse traite ainsi de l'Etat de l'art relatif aux revêtements conventionnels pour les turbines aéronautiques et des méthodes de décapage mises en œuvre actuellement.

I. Contexte de l'étude

A. Introduction

Travaillant à des températures proches de la température de fusion du matériau et subissant d'importantes contraintes mécaniques, les pièces de la turbine aéronautique doivent résister à des conditions extrêmes de hautes pressions (jusqu'à 30 bar) et températures (jusqu'à 1600°C) en présence des produits de combustion hautement corrosifs.

Afin de résister à ces conditions, une famille de matériaux, appelés superalliages, est utilisée dans l'industrie aéronautique [1]. Les superalliages sont des alliages démontrant une très bonne résistance mécanique (fatigue, fluage...) à haute température, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Cette résistance est le résultat d'une structure composite particulière à base de nickel (ou de cobalt), reposant sur le renforcement de la matrice (c.f.c, γ) par précipitation cohérente d'une phase durcissante (c.f.c, γ') [2-4]. De plus, la résistance à l'oxydation ou à la corrosion est assurée par la présence d'éléments tels que le chrome ou l'aluminium, capables de former des couches d'oxydes protectrices (Cr_2O_3 et Al_2O_3 , respectivement). Cependant, au cours du temps, l'évolution de la composition de ces superalliages en vue d'améliorer leur résistance thermomécanique s'est effectuée au détriment de leurs propriétés de résistance à l'oxydation, notamment par la diminution de la teneur en Cr et en Al au profit d'autres éléments réfractaires et durcissants [5-9].

C'est pourquoi, de nombreux superalliages utilisés dans les sections chaudes sont revêtus à l'heure actuelle afin d'apporter de la résistance contre l'oxydation et la corrosion à hautes températures. Les cas qui nous incombent ici sont les revêtements de diffusion d'aluminium, utilisés comme revêtements simples ou contenant du Pt, pour utilisation finale ou comme sous-couches de barrière thermique, car ils forment et maintiennent une couche d'alumine protectrice dans les conditions d'utilisation. Dans l'industrie aéronautique, il y a principalement trois types de procédés d'élaboration de ces revêtements de diffusion : la déposition chimique en phase vapeur (CVD) [10], la cémentation en caisse [11] et la cémentation « out of pack » [12].

En service, à haute température, l'effet combiné des phénomènes d'oxydation et d'interdiffusion à l'état solide conduisent à une perte du caractère protecteur conféré par ce type de revêtement et il est donc nécessaire de décaper le revêtement utilisé (en totalité ou partiellement) afin de réaliser le redimensionnement des pièces (réparation des fissures, récupération des dimensions, etc.), avant d'appliquer un nouveau revêtement qui devra prolonger la vie utile des pièces. Si les méthodes actuelles d'enlèvement de matière sont principalement mécaniques ou chimiques, elles sont empiriques et peuvent conduire au rebut des pièces. C'est pourquoi, d'autres méthodes électrochimiques commencent à voir le jour.

B. Les superalliages

1. Généralités

Les superalliages à base de nickel, qui font l'objet de notre étude, présentent l'un des meilleurs compromis entre bonne résistance à l'oxydation et bonnes propriétés mécaniques à températures élevées (figure 1) [1].

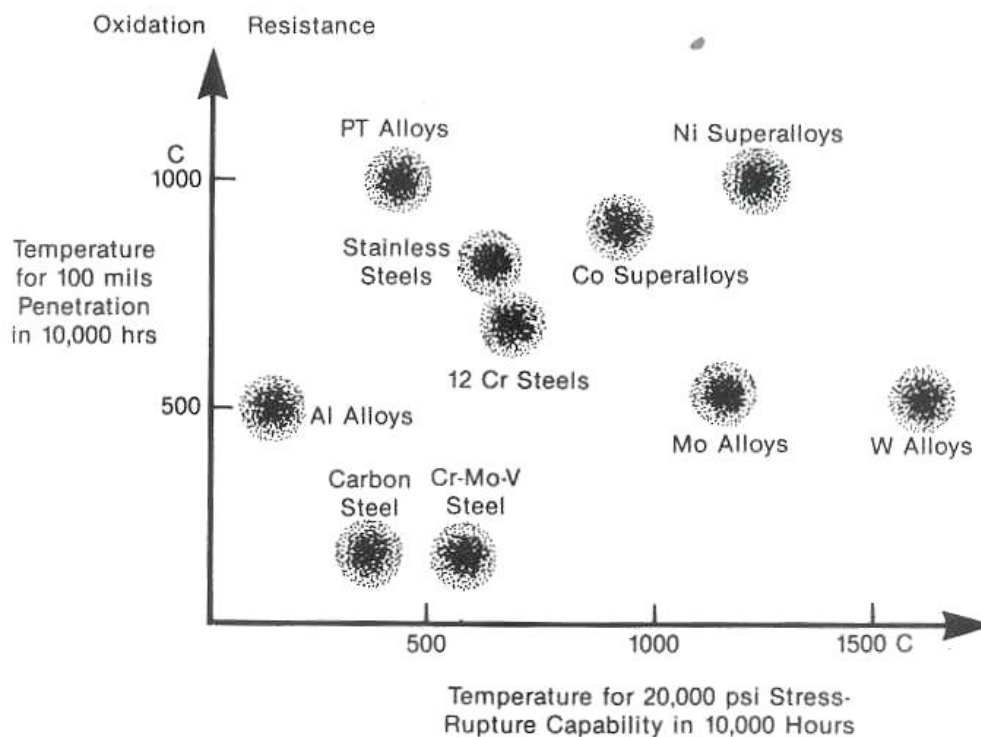


Figure 1 : Résistances mécanique et à l'oxydation de différents alliages [1].

Les alliages de nickel – phase austénitique γ -Ni (cfc) - sont durcis par des précipités cohérents intermétalliques de type γ' - Ni₃X (X = Al, Ti, Ta) et par des carbures répartis dans la matrice γ/γ' en volume et aux joints de grains. Le pourcentage des phases γ' améliore la tenue mécanique, ce qui se traduit par une augmentation (jusqu'à 55%) de cette phase dans les alliages les plus avancés, voire de 70% pour les alliages monocristallins tels que l'AM1 [13].

2. Une évolution au détriment de la résistance à l'oxydation

Lors du développement des superalliages au cours du temps, l'amélioration des propriétés mécaniques des pièces en superalliage ont eu pour conséquence de les appauvrir en chrome

et/ou en aluminium, réduisant ainsi la résistance à l'oxydation au profit de la résistance thermomécanique [7]. C'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'appliquer des revêtements chromino ou aluminiformeurs permettant la protection des pièces en service contre l'agressivité de l'environnement. En effet, les mécanismes susceptibles de dégrader les superalliages sont nombreux.

C. Mécanismes de dégradation

Les pièces de la turbine sont exposées à différents types de mécanismes de dégradation en fonction de la température, de la pression et du débit des gaz (régime moteur) et donc de leur emplacement dans la turbine. A haute température, on distingue les phénomènes de corrosion à chaud (type II et I) des mécanismes d'oxydation « pure » (Figure 2) [14].

La corrosion chaude est un phénomène de corrosion accélérée survenant en présence de sels fondus issus de la formation de composés eutectiques (généralement Na_2SO_4) sur la pièce chaude. Elle se caractérise par un processus en deux étapes : initiation de l'attaque puis propagation. L'attaque reste faible pendant l'étape d'initiation et est comparable à celle observée dans la même atmosphère sans le dépôt. La diminution du caractère protecteur de ces couches, associée à la formation de composés à bas point de fusion (phases eutectiques), accélère la dégradation des oxydes et conduit à une forte augmentation des cinétiques de corrosion (phase de propagation) [15].

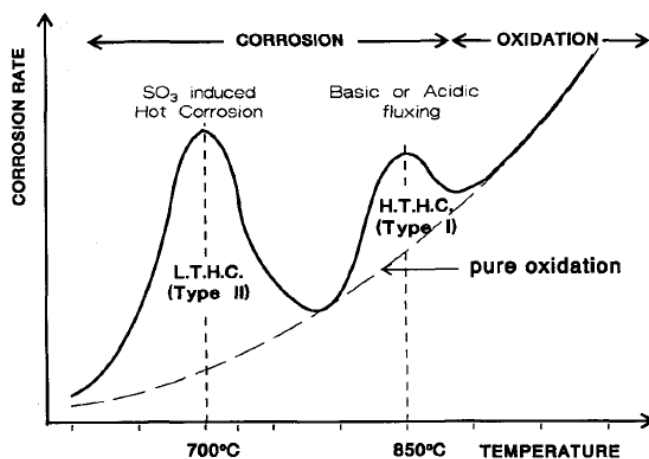


Figure 2 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température dans le cas de la corrosion sous dépôts [14].

On distingue deux types de mécanismes de dégradation par la corrosion à chaud :

- La corrosion de type II se produit principalement à des températures inférieures à 800°C avec une vitesse de corrosion maximale environ à 700°C . Elle se manifeste dans des environnements riches en soufre et en sel (NaCl). À ces basses températures,

la plus grande partie du soufre est oxydé en SO₃ (ou SO₂ pour les températures les plus élevées). En présence de SO₃, NaCl est transformé en Na₂SO₄. La corrosion de type II se traduit par une attaque localisée du substrat sous forme de piqûres remplies d'oxyde. Les modes d'attaque sont la sulfuration ou l'oxydation active en l'absence de SO₃ [15].

- La corrosion de type I intervient à des températures plus élevées, de 800 à 950°C, ce qui correspond à la température de rosée de ces composés. Il s'agit d'une attaque généralisée dont le mode de propagation est le fluxage basique, le fluxage acide induit par des éléments d'alliage ou la sulfuration [16].

La perte du caractère protecteur d'une couche d'oxyde est souvent obtenue, pour la corrosion chaude, par le fluxage des dépôts avec les oxydes protecteurs. Le fluxage est la réaction entre la couche protectrice, généralement un oxyde, et le dépôt liquide. Les dépôts sont principalement composés de sulfates, majoritairement de sulfate de sodium Na₂SO₄. La dissociation de ce sulfate suivant la réaction :

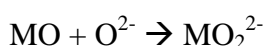


Ou bien :

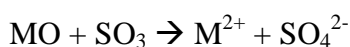


conduit à la définition d'une acido-basicité de ces milieux liquides. Si l'activité de O²⁻ (ou Na₂O) est élevée, le milieu sera basique et inversement. La présence de vapeur de SO₃ ou de V₂O₅ dans l'environnement rend le milieu plus acide [17].

En milieu basique, le fluxage avec les oxydes conduit à la formation d'espèces solubles d'oxyde :



En milieu acide, il conduit à la dissolution d'ions métalliques :



Le chrome inhibe le fluxage basique des alliages à base de nickel, (mais également ceux à base fer et cobalt) en empêchant ou en limitant la formation des oxydes correspondants. Une forte teneur en chrome favorise la formation d'une couche protectrice de Cr₂O₃, qui améliore nettement la résistance à la corrosion chaude, mais des teneurs très élevées en Cr sont nécessaires. Généralement, les alliages Ni-Cr vont être capables, pour des teneurs en chrome de moins de 20% massique, de former des couches complexes d'oxydes tels que NiO, Cr₂O₃ et NiCr₂O₄ (spinnelle) [18]. Une couche continue exclusivement constituée de chromine Cr₂O₃ ne peut être obtenue qu'à partir de 28% de chrome en masse.

Le fluxage acide est induit soit par des composés (SO_3 , V_2O_5) contenus dans l'environnement gazeux, soit par des éléments réfractaires (Mo, W, V) issus de l'alliage métallique. La formation avant utilisation d'une couche d'alumine augmente la durée d'initiation du fluxage acide induite par l'environnement mais ne modifie pas la vitesse de propagation. L'augmentation de la teneur en chrome des alliages ne modifie pas la durée d'initiation mais réduit les vitesses de propagation [15].

Les phénomènes de corrosion à chaud, de types I et II, se rencontreront plus généralement sur les aubes de turbine des étages basse pression, suivant leur température d'utilisation.

Au-delà de 950-1000°C, la dégradation des pièces est principalement due aux mécanismes d'oxydation à haute température. Ce phénomène est notamment présent dans l'étage haute pression de la turbine, là où la température est la plus élevée et les matériaux sont actuellement fabriqués en superalliage monocristallin. Actuellement, la plupart des superallages ont une teneur de moins de 10% massique en Cr. Par ailleurs, le Cr_2O_3 formé peut s'évaporer en $\text{CrO}_3(\text{g})$ à partir de 950°C sous pression partielle élevée de dioxygène. C'est pourquoi la résistance à l'oxydation est assurée par l'oxyde stable d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [19]. Pour cela, bien que du point de vue thermodynamique quelques ppm d'Al suffisent pour former cet oxyde, du point de vue cinétique, des teneurs en Al supérieures à 17 % massique sont souvent nécessaires pour constituer la couche continue, compacte et adhérente d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Puisque la plupart des superallages actuels ne contiennent que 6-8 % massique en Al, leur surface est revêtue pour former un réservoir suffisamment riche en Al.

D. Les revêtements de diffusion d'aluminium

Les revêtements de diffusion d'aluminium constituent un réservoir en aluminium capable de former de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La couche ainsi formée est protectrice contre l'oxydation et la corrosion à chaud. Les revêtements sont donc appliqués très majoritairement dans la turbine basse et haute pression, seuls ou combinés avec du Cr, du Si, du Pt ou dopés avec des terres rares ou leurs oxydes [20-23]. Ces revêtements de diffusion sont formés sur le superalliage par interdiffusion principale de l'Al et du Ni donnant lieu à différentes phases intermétalliques Al-Ni comme celles indiquées dans le diagramme de stabilité thermodynamique de la Figure 3. Parmi ces phases, seules la $\beta\text{-NiAl}$ et la $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ ont un intérêt commercial grâce au rapport adéquat entre teneur suffisante en Al et tenue mécanique. Par ailleurs, si de nouveaux revêtements dits à l'équilibre thermodynamique $\gamma\text{-Ni(Al)}/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ voient à l'heure actuelle le jour [22, 24-30], la plupart des revêtements appliqués aujourd'hui sont fabriqués en $\beta\text{-NiAl}$ et se dégradent progressivement en $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ avant d'être réparés.

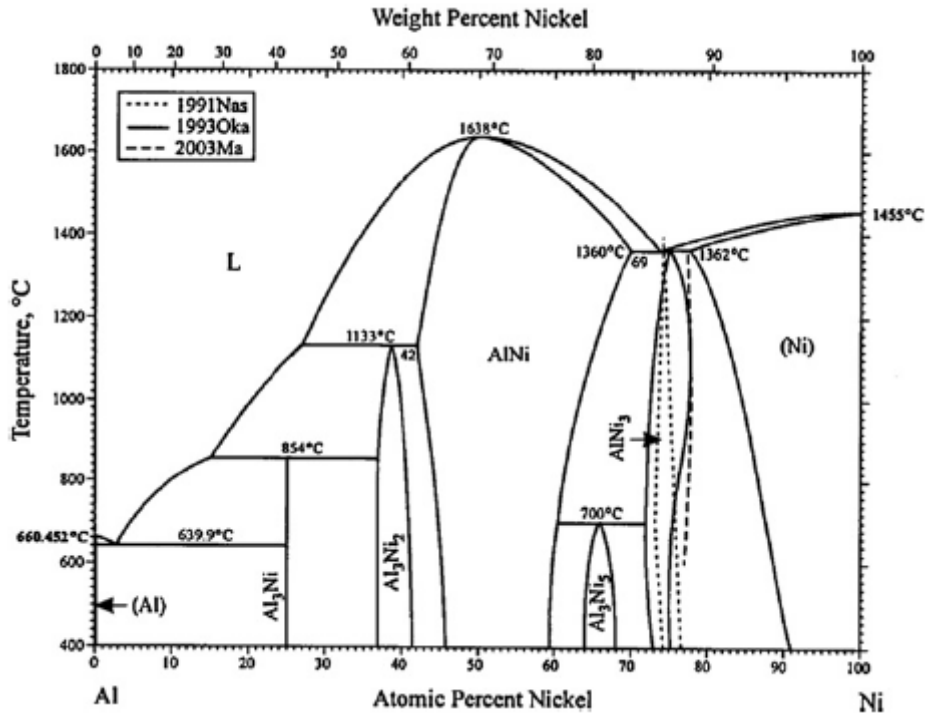


Figure 3 : diagramme binaire Al-Ni [31].

1. Procédés d'obtention

On peut distinguer plusieurs variantes du CVD (Chemical Vapour Deposition : Dépôt chimique en phase vapeur). Le CVD classique, dont la réaction chimique s'effectue à l'écart des pièces, la cémentation en caisse, où les pièces sont directement placées dans le ciment, lieu de la réaction chimique, et enfin le « out-of-pack » (comme « l'APVS » de Snecma) qui est un compromis entre les deux (les pièces sont dans le même « four » que le ciment, mais pas en contact direct avec celui-ci, qui est sous la forme de granules). Les trois variantes sont décrites ci-après.

Le principe général des réactions CVD est décrit dans la figure 4. Un matériau « donneur » réagit, en température, avec un « activateur » pour permettre la formation d'un « précurseur » qui correspond à la molécule contenant l'élément à déposer. Après adsorption du précurseur sur la surface du matériau à revêtir et différentes réactions chimiques (réduction, hydrolyse, etc.) l'élément est libéré et diffuse vers l'intérieur du substrat. Ceci est parfois accompagné d'une diffusion vers l'extérieur des éléments constituant le substrat [32].

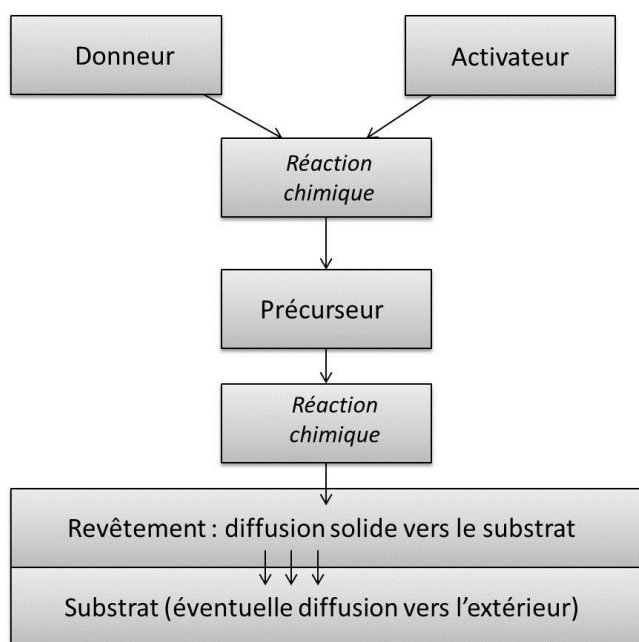


Figure 4 : Principe de l'aluminisation.

a) CVD (dépôt chimique en phase vapeur)

Ce procédé général consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide [33, 34].

La réaction chimique ainsi que la diffusion dans le substrat des éléments apportés en surface sont obtenues grâce à l'énergie fournie par la température du substrat, lorsque celle-ci est suffisamment élevée (800 à 1000 °C). Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et assure généralement une bonne adhérence au revêtement. Le procédé de CVD permet d'obtenir des revêtements d'épaisseur variable de très nombreux métaux, alliages ou composés métalliques, sur des matériaux conducteurs ou isolants. Il peut également permettre d'obtenir des échantillons massifs ou des poudres fines [32].

Plusieurs variantes ont été développées. Certaines utilisent des sources d'énergie non thermique (plasma, lasers) [35] afin d'abaisser les températures d'élaboration. D'autres utilisent des techniques de « spray » afin d'augmenter le rendement des dépôts. Les propriétés des revêtements (adhérence, porosité, stœchiométrie, pureté, etc.) sont généralement suffisamment satisfaisantes pour permettre leur application dans des domaines industriels.

b) Cémentation en caisse (pack cementation)

La cémentation en caisse est une variante de CVD. Dans ce type de procédé, la pièce à recouvrir est mise dans une enceinte close, en contact avec un ciment généralement constitué par un mélange de poudres contenant l'élément donneur et d'un agent chimique convenablement choisi, d'où la dénomination pour ce procédé de cémentation en caisse ou « pack cementation » [36]. Afin d'éviter le frittage entre ces poudres, un diluant inerte (souvent l' Al_2O_3 ou la SiO_2) constitue plus de 90% de la composition des packs [37].

Le procédé est dit « statique », par opposition au CVD classique, qui est appelé procédé « dynamique » [37, 38].

c) APVS

L'Aluminisation Phase Vapeur Snecma (APVS) est une technique spécifique de déposition chimique en phase vapeur (CVD) développée par le groupe SAFRAN-Snecma [39]. Il s'agit d'un procédé intermédiaire entre la CVD et la pack cementation, où les pièces sont dans l'enceinte réactionnelle mais sans contact direct avec le donneur (ciment), qui est donc considéré comme « out-of-pack » ou « above-the-pack ». On utilise alors des granulés (et non des poudres) d'un alliage à base d'aluminium (à hauteur de 20 à 40%) et de chrome (à hauteur de 60 à 80%), permettant l'obtention d'un revêtement d'aluminure NiAl sur les pièces en superalliage (à base nickel), et un activateur, NH_4F (fluorure d'ammonium), requis pour les réactions chimiques. Le principe général des réactions APVS est le même que pour les CVD classique et en caisse (cf. figure 4). Néanmoins, la principale différence entre l'APVS et le CVD ou la cémentation en caisse est que, du fait de l'utilisation des granules, les pièces ne sont pas en contact avec le donneur bien que placées dans le même four. Cela évite les problèmes de présence de résidus dans les revêtements, que l'on retrouve avec la technique en caisse, et diminue la distance supplémentaire nécessaire dans la CVD classique, ce qui augmente les cinétiques de formation de dépôt par rapport à la CVD.

2. Les aluminures simples

Pour ce type de revêtement, il s'agit de faire croître par diffusion sur la surface du substrat une couche enrichie en nickel et en aluminium qui va favoriser ultérieurement la formation d'une couche protectrice d'alumine, et pour laquelle une teneur minimum de 17% (massique) d'aluminium en surface est nécessaire.

On peut distinguer deux types de revêtements de diffusion en fonction de l'activité de l'aluminium : revêtements « haute activité », réalisés à température intermédiaire (environ

700 °C) et revêtements « basse activité », obtenus à une température supérieure à 1000°C. Des revêtements d'aluminure de nickel sont obtenus dans les deux cas. Ceux-ci peuvent présenter des morphologies différentes.

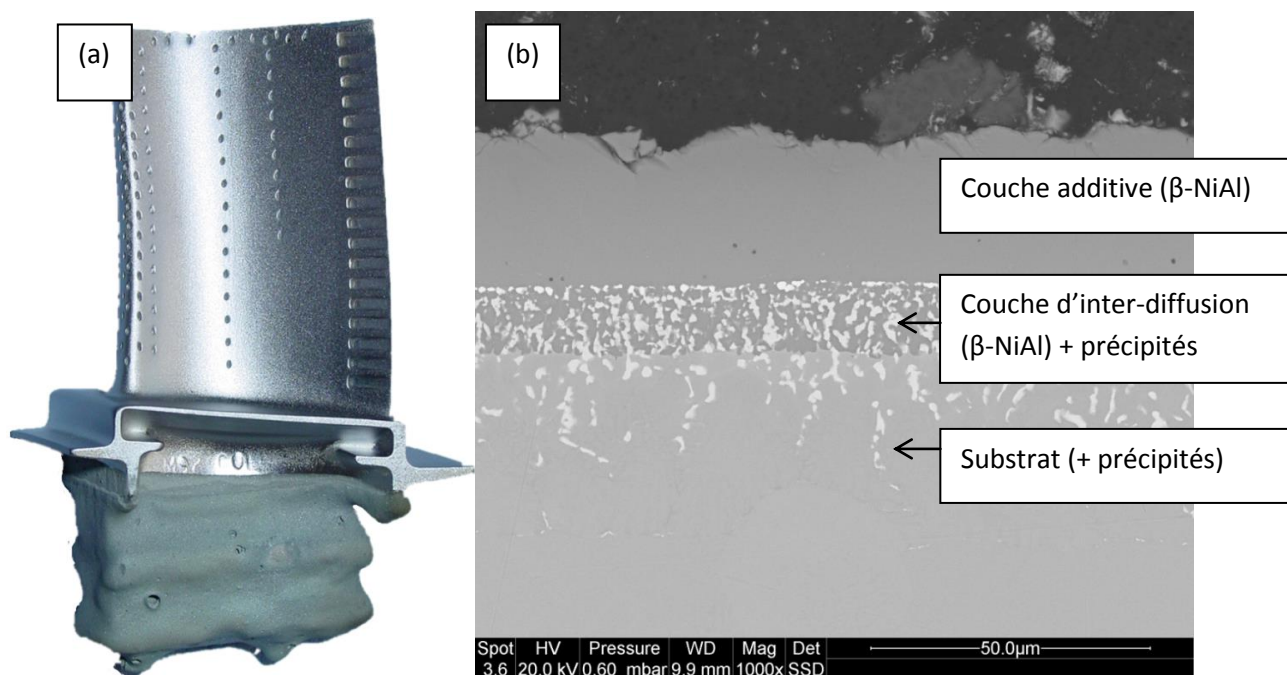


Figure 5 : Aube revêtue NiAl (a) et revêtement NiAl coupe transverse MEB (b).

Les revêtements d'aluminure simple donnent lieu à des revêtements très couvrants, de couleur bleuâtre (riches en Al à la surface, Figure 5a) et bien adhérents par diffusion dans le substrat (Figure 5b).

a) Haute activité

Pour un dépôt avec un donneur correspondant à une forte activité en aluminium (*high activity aluminide coatings*), la couche externe obtenue est formée de Ni_2Al_3 car la température ne peut pas être très élevée afin d'éviter la fusion de l'Al ($T_{\text{fusion}} = 660^\circ\text{C}$). Le plus souvent, cet Al est allié au Cr, Fe, Co ou Ni. L'Al diffuse majoritairement de la surface vers l'intérieur du substrat et donne lieu à la formation principale de $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$. Cette phase intermétallique étant particulièrement fragile car excessivement riche en Al, un traitement thermique supplémentaire vers (1050-1100°C), doit être appliqué afin d'obtenir une couche continue $\beta\text{-NiAl}$ [5].

b) Basse activité

Si le dépôt est réalisé avec un donneur correspondant à une faible activité en aluminium en phase gazeuse (*low activity aluminide coating*), le Ni diffuse majoritairement au-delà de la surface du substrat ce qui aboutit, principalement, à la formation d'une couche NiAl. Ainsi,

l'intérêt d'une aluminisation à basse activité par rapport à la haute activité est que l'on obtient la phase β -NiAl sans traitement thermique secondaire. Une augmentation des épaisseurs totales de paroi se produit cependant à cause de cette diffusion vers l'extérieur du nickel [40].

3. Les aluminures modifiés

Certains revêtements, appelés aluminures modifiés, sont développés afin de mieux répondre à des conditions spécifiques. Dans notre cas, nous nous focaliserons sur les NiAl modifiés avec du platine. La présence de platine en surface permettra alors d'obtenir une meilleure résistance à l'oxydation. Ces traitements utilisant du platine s'avérant très coûteux, ce type de revêtement est utilisé exclusivement sur les premiers étages de la turbine. Au-dessus de la couche d'alumine formée à partir du (Ni,Pt)Al, des revêtements spéciaux céramiques à fort pouvoir d'isolation thermique (appelés barrière thermique) sont déposés afin d'isoler le substrat métallique de la veine gazeuse chaude.

a) Revêtement NiPtAl

L'addition de platine, qui est déposé préalablement sur le substrat par galvanoplastie, au revêtement d'aluminure par diffusion NiAl présente deux avantages : tout d'abord, le platine augmente la diffusion de l'aluminium dans le substrat lors du procédé d'aluminisation. Ensuite, il améliore de façon significative les propriétés relatives à l'oxydation et à la corrosion à chaud du revêtement d'aluminure. L'épaisseur de platine nécessaire est estimée à $6 \mu\text{m}$ [41]. Les revêtements formés sont monophasés [(Ni, Pt)Al] (figure 6b) ou biphasés [(Ni, Pt) Al + PtAl₂] [42-44].

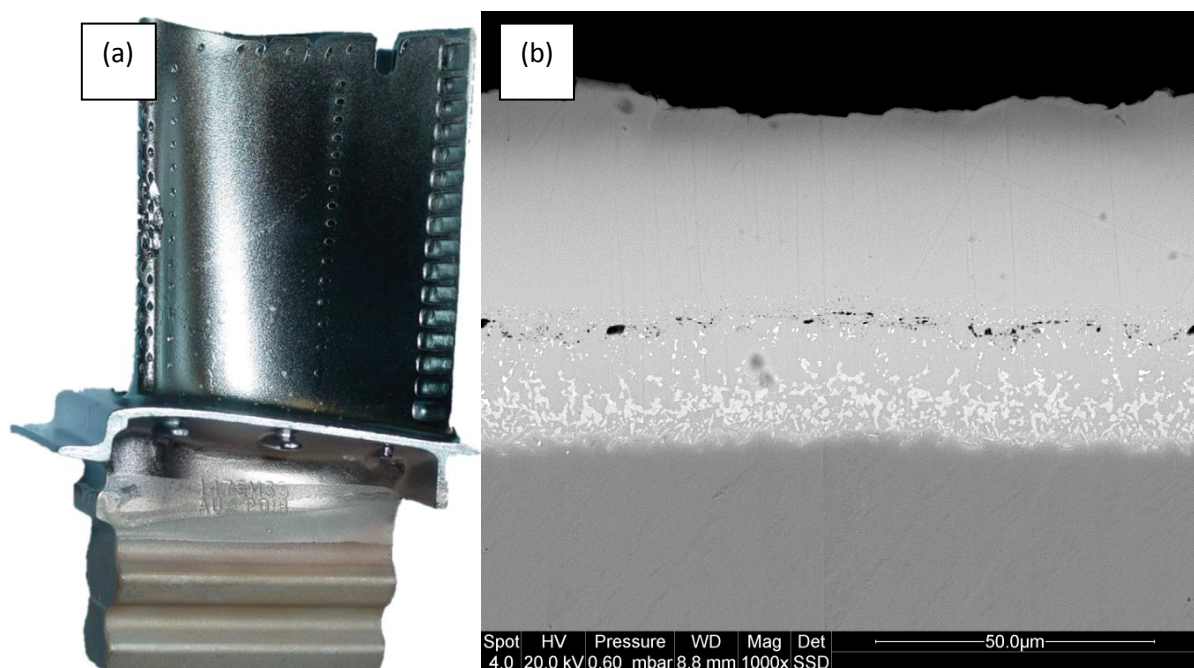


Figure 6 : Aube revêtue NiPtAl (a) et revêtement monophasé NiPtAl coupe transverse MEB (b).

b) Système barrière thermique

Les systèmes barrière thermique (BT) sont largement utilisés dans les moteurs aéronautiques pour diminuer la température superficielle du métal dans la chambre de combustion et dans les premiers étages haute pression de la turbine.

Comme le montre schématiquement la figure 7a, un système barrière thermique typique est constitué de trois couches : une couche de liaison résistante à l'oxydation, généralement un aluminure de diffusion (Ni,Pt)Al comme réservoir d'Al, une couche protectrice d'alumine appelée TGO (*Thermally Grown Oxide*), et une couche supérieure céramique, typiquement 7 à 8% atomique de Y_2O_3 stabilisant ZrO_2 (YSZ), pour réduire le flux de chaleur du gaz chaud à la surface de la pièce. Cette couche d'oxyde protectrice est obtenue avec un traitement de pré-oxydation, avant le dépôt en céramique (par EB-PVD). Lors de l'exposition des pièces à haute température et avec la présence d'une source d'oxygène, ce dernier peut diffuser à travers la structure colonnaire pour maintenir, voire développer davantage cette couche en $\alpha-Al_2O_3$, qui est nécessaire pour assurer la résistance à l'oxydation, ainsi que l'adhésion de la couche supérieure céramique. Dans le cas des turbines aéronautiques qui nous intéressent ici, seule la turbine haute pression (HPT) possède ce type de revêtement aujourd'hui [16, 45, 46]. La couche céramique est généralement appliquée soit par plasma spray, soit par EB-PVD, ce qui donne lieu à différentes microstructures, porosités et propriétés de conductivité thermique.

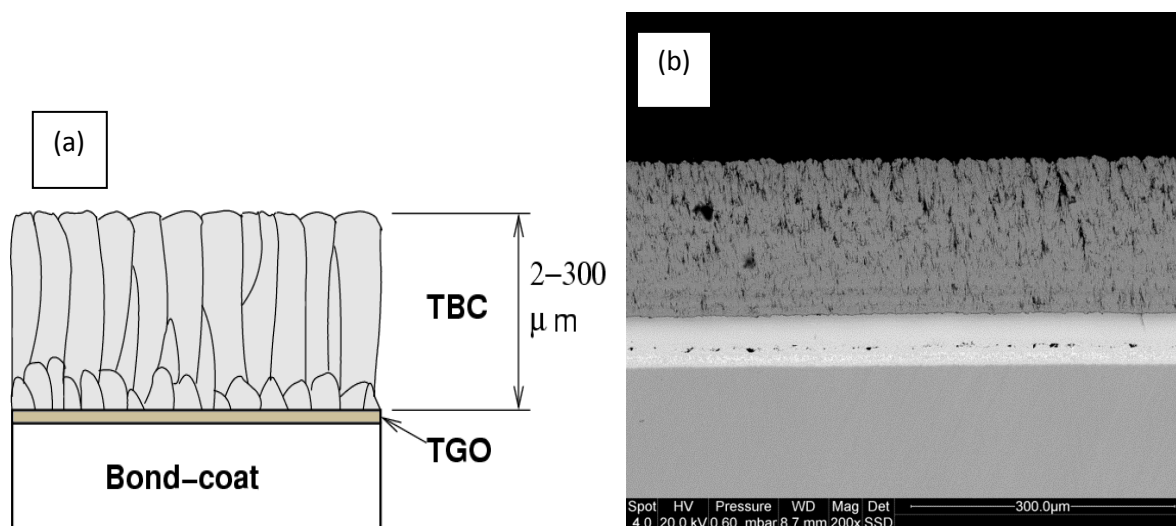


Figure 7 : schéma système BT (a) et micrographie par microscope électronique à balayage (coupe transverse, (b)).

Les barrières thermiques, dans le cas des pièces de la turbine aéronautique, sont obtenues par PVD par faisceaux d'électrons (*electron beam physical vapour deposition*, EB-PVD) (figure 8a et 8b) [18,47]. La PVD permet de déposer des couches minces d'épaisseur bien contrôlée, par la condensation d'une forme vaporisée du matériau désiré sur la surface à recouvrir d'une

pièce. Le chauffage est dans ce cas obtenu à l'aide d'un faisceau d'électrons (Fig. 8a) mais les appareils de fabrication sont particulièrement complexes et chers (Fig. 8b).

La zircone yttrée obtenue par EB-PVD possède une structure colonnaire. Cette forme est la plus adaptée pour l'application aéronautique, car la couche céramique doit suivre la déformation des pièces métalliques lors des changements rapides de température dus aux cycles de températures subis par le moteur. Dans des applications dans le domaine de la production d'énergie (centrales thermiques), cette structure est lamellaire car appliquée par Air Plasma Spray (APS) ou HVOF (high velocity oxy-fuel) [48,49], et la couche de liaison est alors une MCrAlY [50].

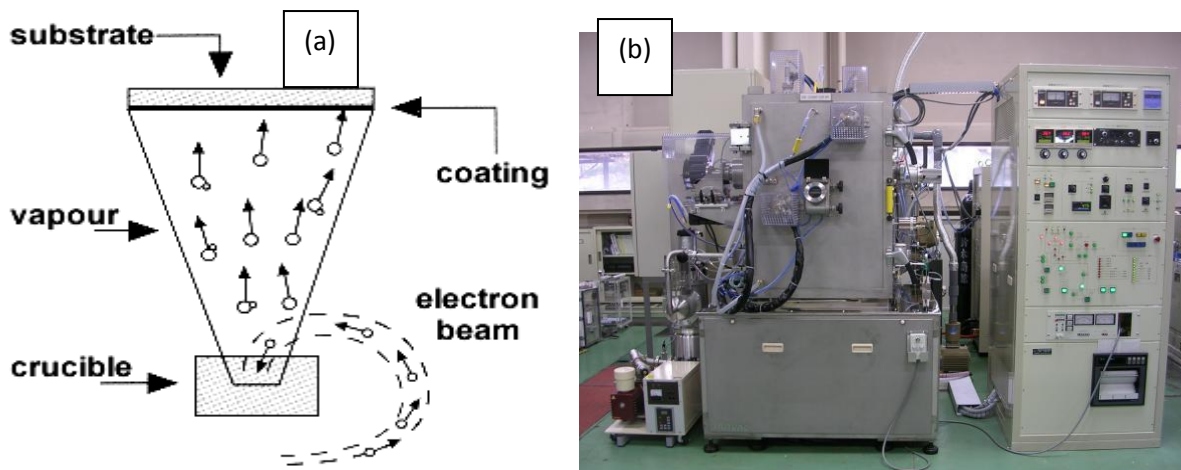


Figure 8 : schéma EB-PVD (a) et EB-PVD d'extérieur (b) [51].

E. Dégradation des revêtements

Bien qu'augmentant largement la résistance à l'oxydation des pièces, les revêtements se détériorent au cours du temps, et selon les conditions d'oxydation et/ou corrosion qu'ils subissent. Le cas le plus général est celui de la dégradation physico-chimique du revêtement. Le revêtement se dégrade au cours du temps en atmosphère oxydante et/ou corrosive selon différents mécanismes :

- Une consommation d'aluminium, impliquant l'**appauvrissement** du revêtement, a lieu du fait de la croissance en surface de la couche d'alumine, ce qui entraîne une **déstabilisation structurale** de la couche β -NiAl [52] qui se transforme en phase γ' -Ni₃Al [53,54]. Cette dernière ne forme pas de couche continue et exclusive d'alumine. D'autre part, une forte diffusion d'aluminium vers le substrat a lieu, ce qui accentue la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ et induit l'apparition d'une zone dite de « réaction secondaire » (*Secondary Reaction Zone, SRZ*). La figure 9 résume ces phénomènes.
- L'incorporation d'éléments d'alliage, qui entraîne la diffusion de ces éléments du substrat à travers la zone d'inter-diffusion vers le revêtement, est un mécanisme

important de la dégradation du revêtement. En effet, certains de ces éléments, tels que le titane ou le tantale, peuvent fragiliser l'interface alumine/revêtement en formant des oxydes non protecteurs, tandis que d'autres, comme le soufre, peuvent provoquer la décohésion (écaillage) de la couche d'alumine [55]. La précipitation des éléments réfractaires (W, Mo, Re, Hf) sous forme de *topologically close-packed phases* (TCPs) s'intensifie au niveau de la zone d'interdiffusion [39], alors que vers l'intérieur du substrat, les éléments contribuent au développement de la SRZ. La présence des TCPs et de SRZ, riches en éléments réfractaires, diminue ainsi le comportement thermomécanique des pièces revêtues [56].

- Le couplage des contraintes dues au cyclage thermique avec les contraintes de croissance des oxydes et les transformations de phases dans le revêtement peuvent conduire au phénomène de « rumpling » (ondulations de l'interface oxyde/revêtement) [57,58]. Celui-ci peut s'avérer critique, en particulier pour les systèmes BT, car il induit l'écaillage de l'alumine et/ou de la BT.

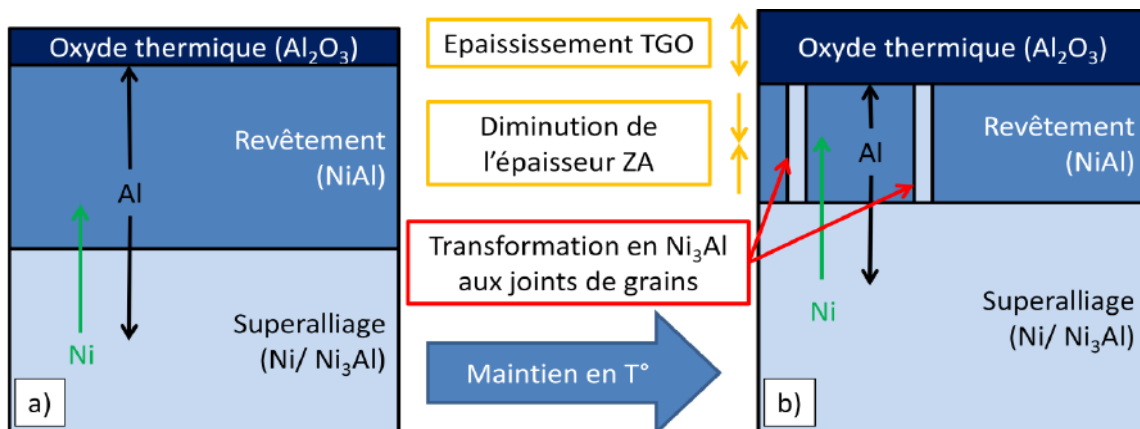


Figure 9 : schéma montrant les phénomènes d'interdiffusion intervenant dans un système revêtu pour un temps court (a) et un maintien (b) [59].

Les zones les plus dégradées sont souvent les plus exposées, c'est-à-dire celles subissant le plus de contraintes ou supportant les plus hautes températures (plates-formes des aubes/extrémité des aubes), comme le montre la figure 10.

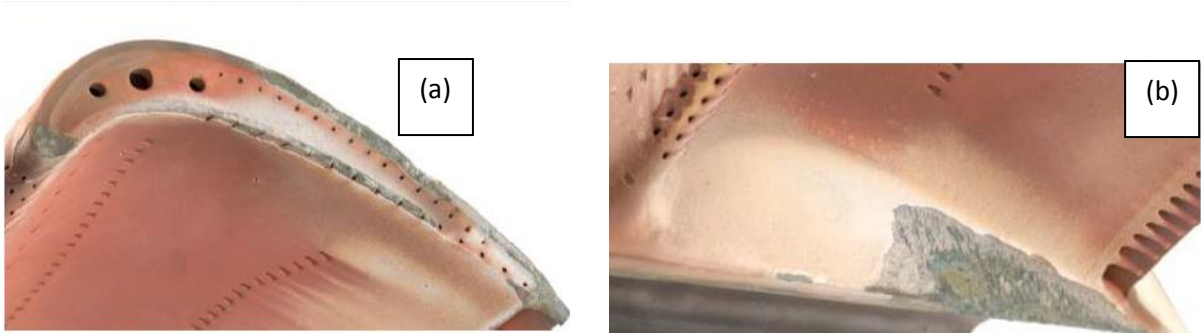


Figure 10 : dégradation de l'extrémité de l'aube (*tip*) (a) et de la plate-forme (b) d'une aube HPT [60].

Par ailleurs, les conditions d'utilisation peuvent engendrer de l'endommagement accéléré du revêtement, par exemple par abrasion ou par action mécanique de particules (FOD : *Foreign Object Damage*, figure 11).

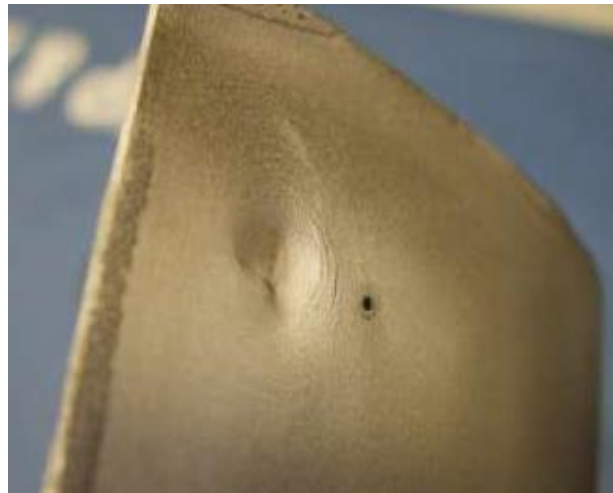


Figure 11 : endommagement FOD [60].

Lorsque les pièces de la turbine, à forte valeur ajoutée, sont dégradées, il convient de les reconditionner plutôt que de les remplacer. Ainsi, ces pièces nécessitent d'être décapées (totalement ou partiellement) avant d'être revêtues par un revêtement neuf.

II. Le décapage

Le décapage du revêtement s'insère dans un processus complexe pour la réhabilitation des pièces de turbine revêtues (Figure 12) [61]. Les autres étapes mentionnées ne seront pas développées dans le cadre de cette étude. Ce décapage correspond à l'enlèvement de produits de corrosion et/ou d'oxydation, puis des revêtements usagés des surfaces préalablement dégraissées (sur toute la surface ou localement). Le contrôle du décapage est essentiel afin de limiter tout risque d'endommagement du substrat. En effet, en cas d'attaque interne du substrat ou de dissolution trop avancée (réduction de section), la pièce peut être rebutée, en raison de la perte de ses propriétés mécaniques. Les méthodes de décapage mécanique et chimique sont les plus couramment utilisées grâce, notamment, à leur facilité de mise en œuvre et leur faible coût.

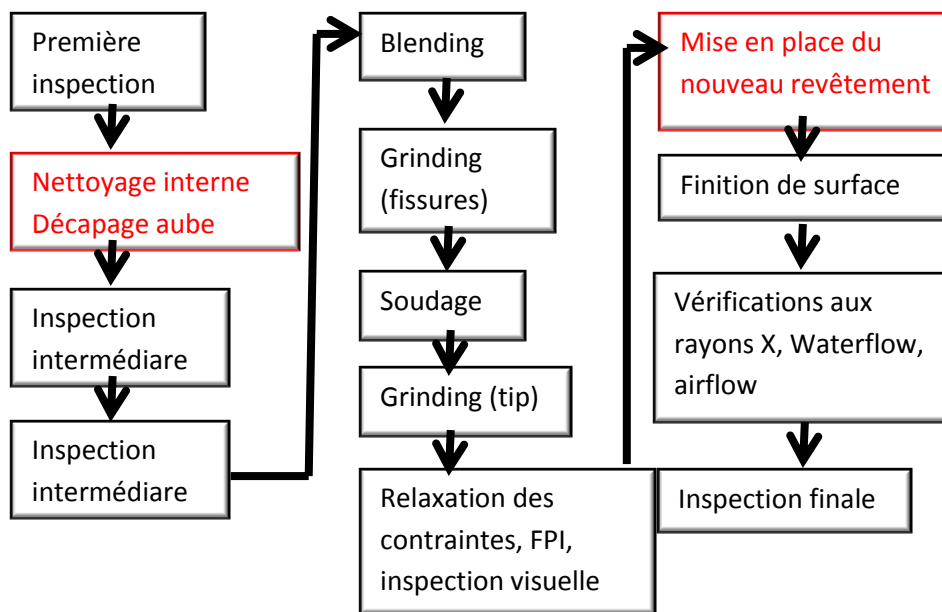


Figure 12 : étapes d'un procédé typique de réparation d'aube haute pression [61].

A. Décapage mécanique

Les méthodes mécaniques d'enlèvement de matière sont assez répandues de par leur facilité de mise en œuvre et bon nombre d'entre elles sont utilisées pour une application concrète (décapage de barrières thermiques) ou comme une étape préliminaire, intermédiaire et/ou finale au décapage chimique.

1. Sablage (« Grit blasting »)

Le *grit blasting* (ou sablage) est une technique très largement utilisée pour décaper la surface de pièces, afin d'enlever les produits d'oxydation/corrosion, débris et autres résidus présents sur la surface des pièces. Même lorsque d'autres techniques de décapage sont utilisées, le *grit blasting* sert souvent d'étape intermédiaire ou finale [62, 63]. L'enlèvement de matière se produit par action abrasive/érosive à l'aide de particules (souvent d'alumine) projetées contre la surface des pièces. La pression, l'angle de projection et la taille des particules d'alumine peuvent varier et sont de paramètres à considérer pour obtenir des résultats reproductibles. Toutefois, le sablage manuel s'appliquant de manière plus courante que l'automatisé, il est souvent à l'origine du rebut des pièces, lié à cause des manques d'uniformité, excès d'enlèvement et perte du profil aérodynamique des pièces.

2. Dry Ice Stripping

Le *Dry Ice Stripping* est une méthode récente de décapage, conçue particulièrement pour enlever la couche céramique des systèmes barrière thermique. Avec cette méthode, des particules solides de glace carbonique, CO₂ (*dry ice*) sont projetées contre la surface des pièces à décaper. Afin d'obtenir un effet plus efficace, les substrats revêtus à réparer sont préchauffés. Ainsi, le procédé agit par la combinaison de mécanismes thermiques et mécaniques dans lesquels l'énergie cinétique du *blasting*, en raison des « ondes de choc » à l'interface entre le revêtement et le substrat, crée des fissures et enlève les particules du revêtement qui sont déjà décollées, ou qui n'adhèrent plus beaucoup au revêtement [45].

Du fait de la faible dureté de la glace carbonique, il n'y a pratiquement aucun effet abrasif. En conséquence, le revêtement BT peut être enlevé sans endommager la couche métallique sous-jacente, même s'il s'agit d'acier doux ou d'acier inoxydable, d'alliage de nickel ou même d'aluminium [64]. La méthode ne semble pas avoir d'impact sur la rugosité ou la morphologie de la surface de la couche de liaison, ce qui permet d'appliquer juste après une nouvelle couche céramique sans qu'aucune autre opération ne soit nécessaire. Ainsi, cette nouvelle méthode réduit le temps et le coût de décapage, évitant toutes les opérations relatives à l'application d'une nouvelle couche de liaison comme résumé dans le tableau 1.

Tableau 1 : comparaison du nombre d’étapes nécessaires pour les méthodes de décapage standard et par « dry ice » (glace carbonique sèche) des revêtements BT [45].

Décapage standard	Décapage « Dry Ice »
Masquage	Décapage « Dry Ice »
Décapage	---
Sablage	---
Revêtement LPPS (couche liaison)	---
Traitement thermique	---
Revêtement APS (couche supérieure)	Revêtement APS (couche supérieure)

Cependant, cette technique n’a été étudiée et testée que pour les barrières thermiques obtenues par APS (Air Plasma Spray), plus épaisses et à structure lamellaire par rapport aux BT colonnaires obtenues par EB-PVD.

3. Water jet (jet d’eau)

Une autre méthode de décapage utilisant une action mécanique est le décapage par jet d’eau (*water jet*). Pour cette technique, le revêtement est placé sous un fluide sous pression, constitué d’un mélange d’un liquide et d’un abrasif. Le fluide et/ou le revêtement (la pièce) sont déplacés de telle sorte que l’intégralité du revêtement soit exposée au fluide. Le revêtement peut être métallique ou céramique, ou bien composé de couches métalliques et céramiques, comme les systèmes barrière thermique (TBC) [65].

L’orientation du jet par rapport à celle du substrat/revêtement peut avoir une influence sur l’homogénéité de la surface décapée et doit donc être contrôlée, tout comme la vitesse de déplacement du jet. Le décapage peut être suivi d’un rinçage du substrat par un fluide ne contenant pas d’abrasif, afin d’éliminer les éventuels contaminants, tels que les matériaux abrasifs résiduels [66].

4. Problèmes généraux du décapage mécanique

Toutes ces techniques de décapage mécanique par effet abrasif et/ou érosif comportent certaines caractéristiques communes et présentent quelques limitations :

- Un manque général de contrôle est à déplorer pour ces méthodes, dont l’application dépend pour beaucoup de l’opérateur. Les résultats ne sont donc pas toujours reproductibles ;

- La mise en œuvre peut s'avérer difficile dans certains cas (procédés directionnels) ;
- Généralement le temps d'application de ces procédés est long sauf dans le cas du *Dry Ice Stripping*, et ils sont relativement onéreux (en particulier le coût de la glace carbonique) ;
- Ces procédés ne permettent pas le décapage de tous types de revêtements et ne peuvent être appliqués que dans des cas bien définis, particulièrement pour le *Dry Ice Stripping*.

Ainsi, bon nombre de ces verrous technologiques peuvent être levés par différentes techniques de décapage chimique, voire électrochimique.

B. Décapage chimique

En sus des bains chauds fortement alcalins à base de potasse pour dissoudre les couches céramiques des systèmes BT [67], les sous-couches à base d'aluminure de nickel, objet de cette thèse, sont enlevées par immersion dans des bains très acides dans lesquels les aluminures se dissolvent. Des immersions dans des bains alcalins ou des rinçages aux vapeurs organiques doivent être réalisés au préalable pour dégraisser les pièces. Les bains et les protocoles peuvent varier mais l'approche est considérée comme très toxique et polluante à cause des substances chimiques employées et le retraitement des bains usagés est assujéti à des contrôles stricts.

1. Bains alcalins (décapage des barrières thermiques)

Des méthodes de décapage de céramiques sur superalliages sont utilisées en industrie depuis de nombreuses années. En 1978, General Electric a développé une technique permettant l'enlèvement de magnésie et d'alumine sur des superalliages de type NiTaC-13 [68]. Les matériaux sont immergés dans des solutions à base de KOH ou de NaOH sous autoclave. Ces solutions sont chauffées à des températures d'environ 300°C. Une agitation mécanique est nécessaire pendant le procédé pour atteindre les cavités. La dissolution s'effectue à une pression élevée. Les bains alcalins ne semblent pas avoir d'effets négatifs sur le superalliage. Quelques années plus tard, Rolls-Royce fait état d'une méthode permettant l'enlèvement de matériaux réfractaires sur des pièces de turbine en superalliage nickel, notamment de d'alumine [69]. Là encore, les auteurs revendiquent l'utilisation de bains alcalins à base d'hydroxyde de potassium (KOH), d'hydroxyde de sodium (NaOH) mais également d'hydroxyde de lithium (LiOH). Les bains sont chauffés à des températures comprises entre 150 et 350°C. La pression peut également atteindre 100 bars environ. La méthode s'applique pour l'enlèvement d'alumine ou de magnésie mais également d'oxydes comme les spinelles.

Dans les années 1990 apparaissent des méthodes permettant l'enlèvement de revêtements barrière thermique. Schilbe et al. [70] développent une technique avec laquelle la couche céramique (YSZ, alumine...) est retirée de la pièce de turbine par immersion dans des bains

alcalins. Une étape d'immersion dans des bains aqueux est nécessaire afin de finaliser l'enlèvement de la céramique. Les bains alcalins sont à base de KOH et de NaOH, mais également de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Ces bains sont chauffés aux alentours de 300-350°C lors du procédé. La technique a été testée avec plusieurs substrats : CMSX-4, PWA 1484 ou encore le René N5. Récemment encore, des techniques ont été revendiquées pour l'enlèvement de barrières thermiques par immersion dans des bains alcalins [71]. Ces bains sont à base de potasse ou d'hydroxyde de sodium. Ils sont utilisés actuellement en industrie, notamment chez Snecma.

Comme le souligne Reeves et al. [72], l'utilisation du sablage en étape intermédiaire, que l'on retrouve pour la plupart des techniques précédemment décrites, est un procédé long et délicat, pendant lequel la surface du substrat peut être altérée. Utilisé de manière trop intensive, le sablage peut mener au rebut de la pièce. De plus, l'emploi de solutions alcalines implique des difficultés du fait de la nécessité d'utiliser des bains autoclaves et des procédés à haute température et pressions élevées. Ces mêmes auteurs ont mis au point en 1997 pour General Electric une technique différente pour enlever la couche céramique d'une pièce conditionnée BT. La pièce est chauffée à une température de 870°C. Elle est ensuite exposée à un agent halogéné, qui va détériorer la sous-couche de liaison et ainsi permettre l'enlèvement de la couche supérieure sans altération de la surface sous-jacente. Cet agent halogéné est introduit sous forme de gaz. Toutefois, cet agent est souvent du fluorure d'hydrogène (HF) ou du fluorure d'ammonium (NH_4F). Ces composés sont dangereux pour l'opérateur. D'une manière générale, ces méthodes d'enlèvement de barrière thermique par bains alcalins ou par nettoyage avec agents fluorés sont très coûteuses en énergie, leurs procédés sont longs et ils présentent un risque d'endommagement de la couche de liaison, ou de réduction de section du substrat [70].

2. Décapage acide des aluminures

L'industrie s'est intéressée très tôt au décapage et/ou polissage par voie chimique. Ainsi, dès 1939, Meyer et al. ont mis au point une technique qui permettait le polissage d'alliages de cuivre par immersion en bain acide [73]. Pour obtenir une finition de surface sur ces alliages, les auteurs indiquent que des bains d'acide nitrique, d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique doivent être utilisés, selon différentes proportions. Meyer et al. précisent également que, lors des travaux avec l'acide nitrique, les vapeurs doivent être évacuées efficacement afin de protéger l'opérateur. De même, les conduites d'aérations doivent être prévues avec un matériau anti-corrosion car le gaz corrode rapidement les métaux « classiques ». De tels équipements sont particulièrement onéreux. De plus, le transfert des pièces vers le bain de rinçage, qui constitue une étape supplémentaire au polissage, doit être rapide afin d'éviter l'endommagement des pièces.

En 1948, Holden Pray et al. ont repris cette méthode afin de permettre le polissage chimique de différents métaux, alliages de cuivre, laitons, mais également du nickel [74]. Les auteurs ont notamment montré que, outre l'utilisation d'acide nitrique et d'acide sulfurique, l'emploi d'acide phosphorique et d'acide acétique permettait d'obtenir de très bons résultats. Empiriquement, un diagramme de concentration pour les différents acides a été déterminé

selon les alliages à polir. En 1971, cette méthode a été utilisée afin de permettre le décapage de revêtement d'aluminure [75]. Ce décapage est effectué sur des alliages à base cobalt ou nickel, pour des pièces de la turbine. Les auteurs précisent que, pour un décapage plus rapide, les bains peuvent être chauffés. Pour cette méthode, l'utilisation des acides phosphorique, nitrique et acétique s'effectue selon des proportions en volume de (2:1:1), bien que celles-ci puissent varier. Afin de s'assurer que toutes les zones à décaper soient atteintes, il est nécessaire de prévoir un mouvement des pièces dans le bain. Selon les auteurs, la technique permet de décaper les aluminures sans endommager le substrat, ceci n'étant démontré que de manière empirique. Quelques années plus tard, General Electric a repris cette méthode en utilisant des bains d'acides nitrique et phosphorique dans une proportion 50/50. [76]. Les auteurs précisent bien que plusieurs étapes se succèdent lors du protocole : une immersion des pièces dans des bains alcalins pour permettre un dégraissage, un rinçage dans des bains aqueux et enfin des étapes de finition mécanique (sablage). Dans les années 1980, Rolls Royce introduit l'utilisation de l'acide sulphamique dans le procédé de décapage chimique [77]. Avec cette technique, la température nécessaire pour les bains chimiques est de 60°C maximum, soit une température bien plus basse que celles préconisées dans les méthodes précédentes. De plus, l'emploi de l'acide sulphamique limite les risques d'attaque intergranulaire. En revanche, il semble que le temps nécessaire pour mener à bien un décapage complet puisse être plus long que pour les méthodes précédemment décrites. Enfin, F. Cork [77] indique que ce procédé est prévu pour le décapage d'aluminures simples uniquement. Il précise néanmoins que le décapage sur aluminures platinés est envisageable, toujours sur substrats base nickel ou cobalt, mais ce dernier point n'est pas montré. Une méthode récente, développée en 2002 par General Electric [78], démontre que le décapage de pièces usées en service, avec des revêtements présentant des produits de corrosion en surface, est nécessairement constitué de nombreuses étapes. Une immersion en bain alcalin permet le dégraissage et l'enlèvement des produits de corrosion. Une immersion dans un bain de « neutralisation » est ensuite nécessaire, avant l'immersion dans un bain acide, contenant de l'acide chlorhydrique, afin de permettre le décapage des aluminures. La présence d'acide chlorhydrique pourrait favoriser la piqûration. Les bains doivent toujours être maintenus à des températures supérieures à la température ambiante.

La majorité des techniques actuelles pour le décapage chimique ont ainsi pour point commun l'utilisation intensive d'acides tels que l'acide nitrique [76,77], l'acide phosphorique [76] ou encore l'acide sulfamique [77]. De même, des bains alcalins, nécessaires pour dégraisser les pièces avant le décapage acide, sont systématiquement utilisés, ainsi que des bains de rinçage [79]. Tous ces bains doivent être traités de manière appropriée, du fait de leur toxicité biologique et environnementale. Les pièces à décaper subissent de nombreuses autres étapes successives avant et après leur immersion dans la solution acide. Elles sont généralement d'abord sablées et nettoyées, puis elles le sont à nouveau entre chaque étape de décapage. Le sablage est donc indissociable du procédé [80] mais il s'agit d'une étape fortement dépendante de l'opérateur, non reproductible, et pouvant favoriser l'endommagement de la pièce.

En 2008, Poupard et al. ont publié une étude approfondie sur le décapage chimique [81]. Les auteurs comparent notamment les effets des agents piqûrant et oxydant. Ils démontrent que ces derniers ont tendance à favoriser la passivation donc desservent la dissolution du revêtement, tandis que les agents piqûrants offrent de meilleurs résultats. Les bains à base aqueuse s'avèrent plus réactifs et plus efficaces que les bains à base organique mais ils favorisent également la piqûration. Poupard et al. montrent également que le temps d'immersion permettant le meilleur décapage tout en évitant une réduction de section, quel que soit le bain utilisé, est compris entre 2 et 4h. Ils s'intéressent également aux mécanismes de dissolution, qui ont été relativement peu décrits dans la littérature. Une dissolution préférentielle semble se produire au niveau des joints de grains, ainsi qu'à l'interface des phases TCP ou des carbures avec la matrice intermétallique. Les tests, effectués pour certains sur des échantillons revêtus d'aluminures puis oxydés, ont montré que cette dissolution est effective si la solution parvient à pénétrer à travers les défauts de la couche d'oxyde. Les auteurs concluent ainsi sur le fait qu'une étape de sablage préalable favoriserait grandement une dissolution efficace. Pour l'ensemble de l'étude, le décapage s'effectue à des températures de 50°C, afin d'accélérer les cinétiques de dissolution.

Les procédés de décapage chimique conventionnels permettent de décaper la majeure partie du revêtement mais les fissures, qui peuvent être profondes mais d'une largeur réduite, ne sont pas toujours correctement décaperées. Il faut donc rajouter des procédés de nettoyage en phase gazeuse adaptés pour pallier ce problème. Le FIC (*Fluoride Ion Cleaning*) est très largement utilisé en industrie [82, 83]. Il permet généralement de décaper les fissures et autres défauts localisés. Cependant, son manque de fiabilité et de contrôle favorise grandement l'attaque inter-granulaire mais surtout l'appauvrissement en aluminium et en titane [84].

On peut noter que Snecma, pour décaper les aluminures simples, possède des bains de décapage composés principalement d'acide nitrique et d'acide sulphamique, ce dernier étant, comme vu précédemment, moins agressif pour éviter l'attaque inter-granulaire et la piqûration. Cela implique cependant des procédés plus longs. En effet, les pièces sont immergées à plusieurs reprises dans le bain acide, et la durée d'immersion est conséquente : le traitement complet prend en pratique entre 5 et 8 heures.

Actuellement, le décapage chimique présente certains verrous :

- Les techniques actuelles ne permettent pas d'assurer le contrôle du décapage. En effet, le sablage au préalable, intermédiaire et à la fin, est aujourd'hui une étape indispensable au décapage et ne donne pas de garanties d'homogénéité, ce qui peut donner lieu à un décapage irrégulier. Notamment, des zones excessivement sablées mettront le substrat potentiellement en état d'être altéré par le bain. Ainsi, la pièce pourra présenter des dommages irréversibles la conduisant au rebut. Les plus graves sont la piqûration ainsi que l'attaque inter-granulaire. On peut également rappeler que les étapes de FIC, également indispensables à l'heure actuelle pour le nettoyage des fissures, favorisent fortement l'attaque inter-granulaire et l'appauvrissement en éléments d'alliage (*alloy depletion*).

- Le bain chimique rend impossible toute sélectivité entre revêtement et substrat, et n'offre pas la possibilité d'un contrôle *in situ* du décapage.
- Le décapage chimique ne peut pas être effectué à température ambiante. Les techniques actuelles nécessitent un maintien à certaines températures (variant selon les méthodes) des solutions afin d'accélérer la dissolution. Ce maintien en température provoque une dépense énergétique non négligeable.
- Il n'est actuellement pas envisageable d'effectuer un décapage chimique par une étape unique. Un processus complet de décapage, outre les étapes de sablage, doit également impliquer d'autres étapes (dégraissage alcalin et enlèvement d'oxydes, rinçage...) qui ralentissent celui-ci. Il est ainsi nécessaire de masquer les parties des pièces qui ne doivent en aucun cas être en contact avec la solution (par exemple le pied des aubes). Par ailleurs, la manipulation précautionneuse des pièces entre chaque étape alourdit de même le processus.
- Le temps total du procédé est compris entre 2 et 5 heures. Un décapage plus rapide n'est pas rendu possible par la méthode industrielle de décapage chimique.
- D'autre part, le procédé utilise de fortes quantités d'acides concentrés, nécessitant un traitement lourd, onéreux et difficile à mettre en place, liés à leurs toxicités environnementale et biologique. Il est impossible de se passer à l'heure actuelle de ces traitements spécifiques.
- Enfin, les techniques actuelles de décapage chimique sont avant tout empiriques et les connaissances vis-à-vis des mécanismes de dissolution sont relativement peu avancées.

Afin de lever ces verrous techniques et scientifiques, on se propose dans cette étude de développer une méthode alternative de décapage par voie électrochimique.

C. Décapage électrochimique

Le décapage électrochimique consiste à immerger la pièce à décaper dans une solution appropriée et à se servir des différences électrochimiques qu'il peut y avoir entre le substrat et le revêtement. Ainsi, pour certains potentiels, le superalliage demeure en état passif (couche mince d'oxyde, très faible dissolution), à l'inverse des revêtements d'aluminures. Le fait d'appliquer une densité de courant ou un potentiel adapté peut ainsi permettre de forcer la corrosion du revêtement, de manière contrôlée, afin d'obtenir sa dissolution. Le substrat demeure quant à lui protégé et donc inaltéré.

Les études menées sur l'approche électrochimique sont en partie dues à l'apparition de la réglementation REACh. En effet, l'un des objectifs est de limiter l'emploi de substances toxiques. Un autre objectif est de disposer d'un procédé permettant la dissolution sélective, ce qui est rendu possible par l'approche électrochimique en mettant à profit les différences

électrochimiques, mentionnées ci-dessus, entre les phases constitutives des revêtements et des substrats.

1. La réglementation REACH

La réglementation REACH (*Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*) est un règlement mis en place par la Commission Européenne en Juin 2007 afin de contrôler la fabrication, l'importation et l'utilisation des produits chimiques en Europe [85]. Cette réglementation est instaurée progressivement jusqu'en 2018, date à laquelle plus de 30 000 substances seront répertoriées selon les risques qu'elles présentent. Les entreprises fabriquant ou utilisant des produits chimiques doivent être en mesure d'évaluer les risques liés. La réglementation concerne tous les produits importés à des quantités supérieures à 1 tonne par an et par entreprise [86, 87]. La Commission Européenne joue un rôle important pour mettre à jour et compléter la législation de REACH. Elle statue sur les autorisations et des restrictions pour les différentes substances chimiques. Les substances dites SVHCs (*Substances of Very High Concern*) sont contrôlées par une procédure d'autorisation, qui vise à maîtriser les risques de ces substances et à s'assurer de leur remplacement à l'aide d'alternatives viables [88]. Ces substances peuvent, après une procédure régulatrice, être incluses dans la liste permettant leur éventuelle autorisation. Les entreprises peuvent alors faire des demandes allant dans ce sens. Les restrictions peuvent parfois limiter voire interdire la fabrication, l'importation ou l'utilisation de certaines substances [89]. Leur but est de permettre la limitation des risques humains et environnementaux liés à ces produits. Les membres de la Commission Européenne sont aptes à proposer des restrictions concernant les substances chimiques, y compris sur ceux ayant déjà été considérés et/ou placés sur liste d'autorisation. N'importe quel produit chimique peut donc à tout moment être sujet à des restrictions. La Commission Européenne, à travers l'ECHA (*European Chemicals Agency*) et suivant diverses opinions scientifiques compétentes, prend alors la décision concernant les restrictions pour une substance visée.

Parmi les produits largement utilisés dans le décapage industriel, l'acide nitrique a été classé, dans la Réglementation REACH, en tant que produit dont la fabrication et/ou l'importation se situe entre 10 000 000 et 100 000 000 de tonnes par an en Europe [90]. En Juin 2013, le comité d'évaluation des risques s'est appuyé sur des opinions scientifiques [91]. Conformément à une proposition faite par l'Allemagne, l'acide nitrique a été classé parmi les liquides oxydants et comme substance pour laquelle l'inhalation est fatale. Au 1^{er} avril 2015, l'acide nitrique était déclaré comme approprié à l'initiation d'une action sur l'évaluation de ses risques [92]. Ainsi, il pourrait s'avérer préférable de chercher à limiter son utilisation dans le futur.

L'acide chlorhydrique est une substance enregistrée parmi celle importée et/ou fabriquée entre 1 000 000 et 10 000 000 de tonnes par an en Europe, mais aucune évaluation ne semble lui avoir été consacrée. Il en va de même pour l'acide phosphorique et l'acide sulphamique, qui semblent moins susceptibles d'éventuelles restrictions.

L'hydroxyde de potassium, ou potasse, utilisé dans le décapage alcalin (pour rappel, notamment par Snecma dans le décapage des systèmes BT), est lui aussi classé dans les annexes de la réglementation REACH (production et/ou importation comprise entre 100 000 et 1 000 000 de tonnes par an). Cependant, ce produit a fait l'objet fin 2014 d'une demande d'évaluation des risques par la Suède, dont les conclusions sont en cours de développement [93]. La potasse présente donc aujourd'hui des incertitudes vis-à-vis d'éventuelles restrictions futures. Enfin l'hydroxyde de sodium, également utilisé dans le décapage alcalin, a déjà fait l'objet d'un rapport d'évaluation, par le Portugal en 2008, dont les conclusions montrent que les risques environnementaux sont relativement bien maîtrisés, mais des inquiétudes sont soulevées vis-à-vis des risques pour la santé humaine, notamment dans certains domaines de l'industrie [94]. La substance pourrait également faire l'objet de restrictions futures.

2. Etat de l'art

Les premiers travaux sur le décapage électrochimique sont apparus il y a plusieurs décennies, aux Etats-Unis (en 1958). Wasserman [95] a breveté un procédé de décapage électrochimique par application d'une densité de courant afin d'enlever de façon sélective le revêtement métallique dans de l'acide sulfurique dilué. Cependant, cela ne s'applique que lorsque les substrats sont à base aluminium, et non sur des superalliages à base nickel, et particulièrement pour des revêtements à base de chrome. Quelques années plus tard, en 1966, Mekjean [96] a proposé une méthode pour un décapage électrochimique sur des pièces anodisées, ou ayant subi des traitements de phosphatation ou de chromatisation. Il préconise l'utilisation de différents bains alcalins selon le type de pièces à décaper. La cuve contenant l'électrolyte peut être utilisée en tant que cathode, ou des électrodes consommables peuvent être utilisées. La pièce à décaper est reliée en tant qu'anode. Une densité de courant est appliquée après immersion dans l'électrolyte. Scott a revendiqué en 1973 la possibilité d'enlever des revêtements à base d'aluminure sur des substrats à base fer en mode potentiostatique [97]. Le principe reprend celui des précédentes techniques : la pièce à décaper est reliée en tant qu'anode au pôle positif d'un générateur de courant, et une cathode est reliée au pôle négatif. La différence de potentiel appliquée peut aller jusqu'à 2,4 V. La méthode nécessite l'utilisation de bains concentrés d'acides sulfurique et phosphorique, ainsi que plusieurs étapes intermédiaires (telles que le dégraissage, le sablage, le lavage et le rinçage), à l'instar de la technique développée par Mekjean. Egalement, la technique était conçue uniquement pour enlever les aluminures neufs, et non les aluminures ayant été utilisés en service. En 1992, Albert a inventé une méthode de décapage électrochimique sur substrat titane [98], dans laquelle le mode potentiostatique est une nouvelle fois utilisé. Il utilise un électrolyte acide, pouvant contenir de l'acide chromique et de l'acide sulfurique, ainsi qu'un certain nombre d'autres acides. L'électrolyte est maintenu à des températures supérieures à l'ambiante (entre 50 et 80 °C).

Une approche similaire a été menée par Fay [99] en 2000, où les modes galvano-statique et potentionostatiques peuvent être appliqués pour enlever totalement ou partiellement les

aluminures de pièces de turbines en utilisant des acides (nitrique, chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique) et des sels (NaCl) à température ambiante. Néanmoins, seul le mode galvanostatique est décrit et, là encore, la méthode ne s'applique pas aux revêtements usagés ni aux produits de corrosion. La méthode de décapage électrochimique de Jaworowski et al. [100] ne s'adresse pas aux MCrAlY ni aux aluminures. Beaucoup de travaux ont été effectués dans les années 2000, comme le montre l'existence de plusieurs autres brevets se rapprochant de ceux précédemment décrits. On retrouve de nombreux points communs parmi ces méthodes, qui ne diffèrent souvent que par des détails. Une protection est parfois posée sur les zones qui ne doivent pas être décapées (cette protection peut être du scotch ou de la cire) [99]. L'aube peut être immergée entièrement dans le bain électrolytique, ou simplement son extrémité (plus efficace si uniquement pour l'extrémité). La forme de la surface conductrice (reliée à la borne négative) est adaptée à la forme de l'aube ou de la partie à décaper, le but étant de limiter les hétérogénéités sur les distributions des lignes de courant. Dans certains cas, une agitation de la solution électrolytique peut être nécessaire, notamment afin de dissiper la chaleur [101].

La technique de Wei et al. [102], développée en 2002, permet également le décapage électrochimique sur des aluminures de diffusion NiAl mais, également, des aluminures platinés. Il est revendiqué que le substrat n'est pas modifié, et un procédé galvanostatique est utilisé. La méthode du brevet requiert l'utilisation d'un mélange plus ou moins toxique de solvants organiques ou inorganiques et de sels, ainsi qu'une température élevée (jusqu'à 150°C), ce qui augmente la dépense en énergie. Il n'y a aucune revendication concernant l'enlèvement de revêtements ayant été mis en service ou de produits de corrosion.

La méthode de Janowsky et al. [103] stipule que le procédé utilise une cuve, contenant la solution de décapage (bain électrolytique), dans laquelle est immergée la pièce à décaper, pour laquelle on garde le contrôle du potentiel électrique, par rapport à une électrode de référence, elle-même immergée dans le bain. C'est l'une des premières méthodes introduisant une 3^{ème} électrode, visant ainsi à obtenir une meilleure maîtrise du décapage. Le procédé demeure néanmoins très lourd car il utilise également une cuve de rinçage, contenant une solution pour rincer les pièces et, enfin, une unité de distillation servant à récupérer la solution de la cuve de décapage contenant les métaux dissous, pour purifier l'électrolyte. La cuve à distillation est équipée d'un système de chauffage, afin de permettre l'évaporation de l'électrolyte usagé et de laisser les métaux dissous dans la cuve. Un condensateur récupère l'électrolyte évaporé, qui peut retourner par gravité à la cuve de décapage.

En 2008, la compagnie européenne MTU Aero Engines [104] a breveté un procédé de décapage électrochimique pour pièces de turbine, montrant la possibilité d'utiliser un montage à 2 électrodes, qui permettrait l'éventuel suivi et adaptation des paramètres. Ce type de montage implique l'absence d'une électrode de référence qui pourrait rendre plus précis le contrôle du procédé. Également, on ne trouve là encore aucune précision concernant les revêtements usagés et les produits de corrosion.

Il est possible à ce jour d'identifier un certain nombre de verrous dans le domaine du décapage électrochimique, auquel l'industrie s'est de plus en plus intéressée ces dernières années :

- Les techniques actuelles utilisent des bains contenant un grand nombre de substances chimiques. Il est difficile d'envisager la limitation de leur utilisation dans le cadre du décapage électrochimique.
- Les méthodes développées à ce jour ne répondent pas au besoin industriel de décaper les aluminures usés en service avec des produits de corrosion superficiels.
- La recherche menée jusqu'à présent ne permet pas d'éliminer les nombreuses étapes alourdissant le procédé de décapage. Selon les cas, des bains alcalins, des étapes de rinçage ou de sablage sont systématiquement nécessaires pour mener à bien un décapage complet.
- De grosses lacunes demeurent à ce jour dans le contrôle du décapage et le suivi en temps réel du procédé. Il est actuellement impossible de déterminer l'état d'un décapage en cours de procédé.
- Enfin, la communauté scientifique s'est relativement peu penchée sur l'explication scientifique des différents mécanismes de décapage électrochimique qui peuvent intervenir.

Bouchaud et al. ont publié en 2008 dans le *Journal of Applied Electrochemistry* des travaux visant à lever une partie de ces verrous actuels [105]. Dans leur étude, les auteurs ont développé une méthode de décapage électrochimique sur superalliages à base nickel (solidifiés directionnellement), revêtus d'aluminures neufs ou oxydés. Une solution aqueuse contenant un acide inorganique oxydant, un agent piqûrant et des molécules d'un complexe inorganique pour assurer la conductivité électrique est utilisée et différentes dilutions ont été testées à température ambiante. Pour de fortes dilutions, soit un bain essentiellement aqueux, on observe des différences de comportement électrochimique marquées entre le substrat brut et l'aluminure oxydé (figure 13), notamment dans le domaine anodique où le revêtement oxydé est actif alors que le substrat est dans son domaine passif (zone plateau) et ne peut donc pas être dissous. Ainsi, l'application d'une densité de courant ou d'un potentiel permettrait de dissoudre le revêtement alors que le substrat restait protégé de la dissolution.

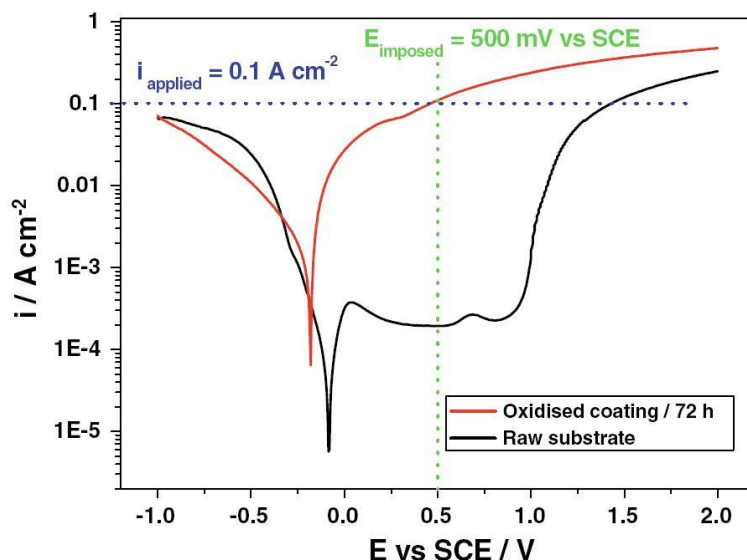


Figure 13 : Courbes de polarisation d'un substrat nu et d'un substrat revêtu et oxydé dans un bain dilué [105].

La caractérisation électrochimique obtenue via les courbes de polarisation cyclique telles que celles de la figure 13 permettent de déterminer les paramètres du décapage électrochimique. Une partie de l'étude a permis de montrer que des polarisations en domaine cathodique, qui donnent lieu à des réactions de bullage d'hydrogène en surface de la pièce (via la réduction des protons présents en solution), étaient un moyen efficace pour l'enlèvement sélectif des produits de corrosion superficiels, voire d'éventuels films passifs. Le montage à 3 électrodes utilisé dans l'étude permet de monitorer en temps réel l'évolution du courant et/ou du potentiel. Une mesure du potentiel d'abandon permet de suivre efficacement l'avancée du décapage.

Un caractère important de l'étude de Bouchaud et al. [105] est l'utilisation, principalement, du mode galvanostatique (densité de courant imposée). Ils concluent sur le fait que, par cette méthode, des pertes de courant sont favorisées par la distribution inégale des lignes de courant. Ainsi, les surfaces décapées semblent plus hétérogènes avec ce mode galvanostatique, par rapport au mode potentiostatique qui semble permettre un décapage plus équilibré. Ce mode est toutefois resté peu étudié.

3. Motivations de la thèse

Si les travaux de Bouchaud et al. [105] ont posé des bases très intéressantes pour permettre de développer le décapage électrochimique selon les besoins de l'industrie, certains aspects demeurent méconnus. Ainsi, on se propose d'étudier lors de cette thèse ces différents points sur des aluminures simples (neufs et oxydés) et modifiés Pt sur différents substrats en superalliage à base nickel (AM1, DS200, René 125 et IN100) et modèles (Ni pur et Ni20Cr),

sous forme d'échantillons et de pièces complètes et en présence ou non de BT en zircone yttrée (YSZ).

Tout d'abord, l'étude cherchera à montrer que le mode potentiostatique peut permettre d'obtenir des résultats très homogènes lors du décapage électrochimique, contrairement à l'approche galvano-statique utilisée par Bouchaud et al. Pour cela, l'intégralité de l'étude sera réalisée à l'aide du mode potentiostatique.

Toutes les études à ce jour ont été effectuées ponctuellement sur différents systèmes et différents substrats. Il est difficile à l'heure actuelle de se rendre compte de la reproductibilité du décapage électrochimique, de la répétabilité de ses résultats, et de la faisabilité du procédé à grande échelle. L'un des objectifs de l'étude sera de vérifier la robustesse du procédé et de déterminer dans quelle mesure le décapage électrochimique s'avère reproductible.

Enfin, les mécanismes de dissolution lors du décapage électrochimique commencent à peine à être abordés aujourd'hui dans la littérature. Bouchaud et al. s'y sont intéressés succinctement. Néanmoins, **une étude approfondie de ces mécanismes pourrait mener à la compréhension des différents phénomènes scientifiques rencontrés et, ainsi, permettre une plus grande maîtrise des procédés. On se propose donc de déterminer les mécanismes se produisant lors d'une dissolution électrochimique.**

La technique de décapage électrochimique, ainsi que plusieurs de ses paramétrages, sont détaillés dans le chapitre II et étudiés dans les chapitres III et IV :

- La première méthode consiste à alterner de courtes phases de décapage avec des phases de polarisation cathodique se traduisant par un bullage d'hydrogène à la surface de la pièce, exerçant une action mécanique pouvant contribuer au nettoyage progressif de la pièce (selon la méthodologie de Bouchaud et al. [105] mais par une approche potentiostatique).
- La deuxième méthode suggère de faire un maintien continu en potentiel dans le domaine de dissolution du revêtement, jusqu'à ce que celui-ci soit décapé, puis de finir par un bullage d'hydrogène.
- La troisième méthode modifie le potentiel imposé lors des polarisations anodiques afin de relancer la dissolution lorsque nécessaire.

Les études menées dans le chapitre III portent notamment sur la géométrie de la contre-électrode. Ainsi, l'étude cherchera à permettre le décapage de pièces complexes à géométries diverses sans attaque particulière du substrat sous-jacent. De même, le contrôle in-situ du procédé sera au cœur de l'étude, qui devra mener à la possibilité de prédire l'avancement d'un décapage à tout moment du procédé. La faisabilité du décapage électrochimique à grande échelle est ainsi recherchée.

Enfin, le chapitre IV cherchera à interpréter et expliquer les mécanismes de dissolution s'appliquant lors du décapage électrochimique, ainsi que les différents phénomènes électrochimiques rencontrés.

III. Références

- [1] R.C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, 14-28
- [2] A.M. Ges, O. Fornaro, H.A. Palacio, *Material Science and Engineering*, A 458 (2007) 96-100.
- [3] J.J. Jackson, M.J. Donachie, R.J. Henricks, M. Gell, *Metallurgical Transactions*, A 8 (1977) 1615-1620.
- [4] P. Caron, T. Khan, *Aerospace Science and Technology*, 3 (1999) 513-523.
- [5] C.M.F. Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, *Material Science and Engineering*, A 396 (2005) 231-239.
- [6] B. Seiser, R. Drautz, D.G. Pettifor, *Acta Materialia*, 59 (2011) 749-763.
- [7] A. Akhtar, S. Hedge, R.C. Reed, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 58-1 (2006) 37-42.
- [8] A. Yeh, A. Sato, T. Kobayashi, H. Harada, *Materials Science and Engineering*, A 490 (2005) 445-451.
- [9] J.J. Moverare, S. Johansson, R.C. Reed, *Acta Materialia*, 57 (2009) 2266-2276.
- [10] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, *Revêtements et traitements de surface*, Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 1999, 414-416.
- [11] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*, Cambridge, Pittsburg, 2006, 274.
- [12] M. Madhava, Chromium diffusion coatings, US Patent 7645485, 2010.
- [13] J. Vigneau, *Techniques de l'ingénieur, Mise en forme des matériaux par usinage* (1999).
- [14] R. Streiff, *Journal de Physique* 3 (1993) 17-41.
- [15] A. Galerie, L. Antoni, *Techniques de l'ingénieur, Corrosion et vieillissement: phénomènes et mécanismes* (2003).
- [16] G.W. Goward, *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 73-79.
- [17] W. Gao, Z. Li, *Developments in high-temperature corrosion and protection of materials*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2008, 168-169.

- [18] S. Bose, High temperature coatings, Elsevier Science and Technology Books, 2007, 73-96.
- [19] F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, Oxidation of Metals 8 (1995) 113–145.
- [20] B. M. Warnes, D. L. Near, D. C. Punola, W. C. Basta, Revêtement par diffusion de platine-aluminure modifié et procédé de dépôt chimique en phase vapeur, EP Patent 1191122B1, 2003 .
- [21] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, Applied Surface Science 268 (2013) 218-224.
- [22] B. Bouchaud, F. Pedraza, Surface & Coatings Technology 248 (2014) 74–80.
- [23] Z. Liu, X. Zhao, C. Zhou, Corrosion Science 92 (2015) 148–154.
- [24] R. Darolia, J. D. Rigney, W. S. Walston, Coating systems containing gamma-prime nickel aluminide coating, US Patent 7264888, 2007.
- [25] B. Gleeson, D. Sordelet, W. Wang, High-temperature coatings with Pt metal modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al alloy compositions, US Patent 7273662, 2007.
- [26] B. Gleeson, B. Li, D. J. Sordelet, W. J. Brindley, Methods for making high-temperature coatings having Pt metal modified γ -Ni + γ' -Ni₃Al alloy compositions and a reactive element, US Patent 7531217, 2009.
- [27] B. Gleeson, D. J. Sordelet, Pt metal modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al alloy compositions for high temperature degradation resistant structural alloys, US Patent 8821654, 2014.
- [28] B. Gleeson, D. Sordelet, W. Wang, High-temperature coatings with pt metal modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al alloy compositions, US Patent 0038582, 2008.
- [29] B. Gleeson, γ' -Ni₃Al matrix phase Ni-based alloy and coating compositions modified by reactive element co-additions and Si, US Patent 0028712A1, 2010.
- [30] M. Terock, E. Fleischmann, C. Hochmuth, R. Völkl, U. Glatzel, Surface & Coatings Technology 236 (2013) 347–352.
- [31] F. Pedraza, M. Mollard, B. Rannou, J. Balmain, B. Bouchaud, G. Bonnet, Materials Chemistry and Physics 134 (2012) 700-705.
- [32] T. Belmonte, Techniques de l'ingénieur, Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, 2010.
- [33] M. Yavorska, J. Sieniawski, M. Zielinska, Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 56, 2011.
- [34] J. Romanovska, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 44 (2014) 114–118.

- [35] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, *Revêtements et traitements de surface*, Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 1999, 413-414.
- [36] Z. D. Xiang, J. S. Burnell-Gray, P. K. Datta, *Journal of Material Science*, 36 (2001) 5673-5682.
- [37] R. Lévêque, *Traitement et revêtements de surface des métaux*, Dunod, Paris, 2007, 216-217.
- [38] T. Belmonte, *Techniques de l'ingénieur : Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu*, 2010.
- [39] J.-P. Fournes, R. J. Morbioli, Aluminum based coatings on surfaces, US Patent 5068127, 1991.
- [40] J. Angenete, K. Stiller, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 107-118.
- [41] G.R. Krishna, D.K. Das, V. Singh, S.V. Joshi, *Materials Science and Engineering: A*, 251 (1998) 40-47.
- [42] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 182 (2004) 14-23.
- [43] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 194 (2005) 48-57.
- [44] F. Pedraza, A.D. Kennedy, J. Kopecek, P. Moretto, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4032-4039.
- [45] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 (2008) 199-213.
- [46] M.J. Pomeroy, *Materials and Design*, 26 (2005) 223-231.
- [47] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 505-553.
- [48] J.R. Nicholls, *JOM*, 52 (2000) 28-35.
- [49] W.J. Quadackers, V. Shemet, D. Sebold, R. Anton, E. Wessel, L. Singheiser, *Surface and Coatings Technology*, 199 (2005) 77-82.
- [50] J.R. Nicholls, N.J. Simms, W.Y. Chan, H.E. Evans, *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002) 236-244.
- [51] <http://sakimori.nims.go.jp/toppng/EB-PVD.jpg> (2013).
- [52] J.H. Chen, J.A. Little, *Surface and Coatings Technology*, 92 (1997) 69-77.

- [53] J. Angenete, K. Stiller, E. Bakchinova, *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004) 272-283.
- [54] R. Swadźba, M. Hetmańczyk, J. Wiedermann, L. Swadźba, G. Moskal, B. Witala, K. Radwański, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 16-23.
- [55] M. Delmas, *Revêtements aluminium-platine obtenus par dépôt chimique en phase vapeur pour la protection de l'alliage Ti6242 contre l'oxydation à des températures inférieures à 600°C*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2005.
- [56] B. Bai, H. Guo, H. Peng, L. Peng, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2721-2727.
- [57] J. Shi, S. Darzens, A.M. Karlsson, *Materials Science and Engineering: A*, 392 (2005) 301-312.
- [58] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Acta Materialia*, 48 (2000) 3283-3293.
- [59] M. Mollard, *Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotines. Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température*, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2012.
- [60] J. DSouza, Pratt & Whitney, IGT Scrap Clinic, Turbine Forum, St-Laurent-du-Var, 2013.
- [61] B. Kriegl, MTU, New repair method for HPT blades with CBN tip, Turbine Forum, St-Laurent-du-Var, 2013.
- [62] Z. Xu, G. Huang, L. He, R. Mu, K. Wang, J. Dai, *Journal of Alloys and Compounds* 586 (2014) 1-9.
- [63] L. Zhang, D. Clayton, J. A. Johnson, Method for removing a coating and a method for rejuvenating a coated superalloy, US Patent 8741381, 2014.
- [64] A. Scrivani, B. Allegrini, Dry Ice stripping of TBC : a New Method for Cost Savings and Improved Quality, Turbine Forum, St-Laurent-du-Var, 2013.
- [65] K. B. Potter, J. Z. Wang, M. Bailey, D. Bucci, Local repair process of thermal barrier coatings in turbine engine components, EP Patent 1832668A1, 2007.
- [66] M.O. Miller, J.F. Rugh, Method of removing a coating from a substrate, US Patent 6905396, 2005.
- [67] J. J. Marcin, S. D. Murray, K. D. Sheffler, Thermal barrier coating removal process, EP Patent 1013798B1, 2006.
- [68] M.P. Borom, Method for removing a magnesia doped alumina core material, US Patent 4073662, 1978.

- [69] D. Mills, A. D. Kington, Removing refractory material from components, US Patent 4552198, 1985.
- [70] J. E. Schilbe, J. L. Cockerill, K. S. Murphy, B. M. Warnes, Removal of thermal barrier coatings, US Patent 6132520, 2000.
- [71] J. J. Marcin, S. D. Murray, K. D. Sheffler, Thermal barrier coating removal process, EP Patent 1013798B1, 2006.
- [72] J. D. Reeves, M. K. Whiteaker, P. C. Fry, Process for removing a thermal barrier coating, 1997, US Patent 5614054.
- [73] M.F. Dunleavy , W.R. Meyer, Production of bright copper, US Patent 2172171, 1939.
- [74] H.A. Holden Pray, I. Igelsrud, G.L. Simard, Chemical polishing of metal surfaces, US Patent 2446060, 1948.
- [75] J.G. Lucas, Chemical stripping process, US Patent 3607398, 1971.
- [76] E. Airola, J. Grisik, Aluminide coating removal method, US Patent 3833414, 1974.
- [77] F. Cork, Method for removing aluminide coatings from nickel or cobalt base alloys, US Patent 4282041, 1981.
- [78] W.C. Brooks, From a nickel superalloy article that has been operated in a gas turbine engine; alkaline hydroxide degreasing/rust removal solution; scale conditioning in an alkaline permanganate; hydrochloric acid stripping solution with etch inhibitor, US Patent 6454870, 2002.
- [79] H. Lada, R.E. Fishter, Method and composition for removing aluminide coatings from nickel superalloys, US Patent 4339282, 1982.
- [80] J. Parkos, C. H. Riewe, T. M. Morin, B. S. Tryon, Method for stripping gamma-gamma prime coating from gamma-gamma prime alloy, EP Patent 2565295, 2013.
- [81] S. Poupard, J.F. Martinez, F. Pedraza, Surface and Coatings Technology, 202 (2008) 3100-3108.
- [82] T. E. Mantkowski, M. M. Olds, N. N. Das, Processus de nettoyage localisé et appareil pour ledit processus, EP Patent 2751306, 2014.
- [83] R. Kornfeld, Fluoride Ion Cleaning (F.I.C), Turbine Forum, St-Laurent-du-Var, 2013.
- [84] M. Faulkner, L. Hampson, Replacement process for fluoride ion cleaning US Patent 0120972, 2011.
- [85] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/REACH,30375.html> (2015).
- [86] http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/how-it-works/index_en.htm (2015).

- [87] <http://echa.europa.eu/web/guest/regulations/reach/understanding-reach> (2015).
- [88] <http://echa.europa.eu/regulations/reach/autorisation> (2015).
- [89] <http://echa.europa.eu/regulations/reach/restriction> (2015).
- [90] <http://echa.europa.eu/web/guest/information-on-chemicals/> (2015).
- [91] http://echa.europa.eu/view-article/-/journal_content/title/rac-concludes-on-14-scientific-opinions (2015).
- [92] http://echa.europa.eu/addressing-chemicals-of-concern/substances-of-potential-concern/pact?search_criteria_name=nitric%20acid&search_criteria_ecnumber=231-714-2&search_criteria=nitric%20acid (2015).
- [93] <http://echa.europa.eu/addressing-chemicals-of-concern/substances-of-potential-concern/> (2015).
- [94] <http://echa.europa.eu/documents/10162/917becd0-b0a4-4b68-8e5e-c2e466d8641a> (2015).
- [95] A. Wasserman, Electrochemical stripping of turbine blades, US Patent 2840521, 1958.
- [96] M. Mekjean, Composition and method for electrolytic stripping of coatings from metals, US Patent 3257299, 1966.
- [97] B. Scott, Method of stripping aluminide coatings, US Patent 3779879, 1973.
- [98] J.A. Sue, Procédé électrochimique pour enlever un dépôt métallique d'un substrat à base de titane, EP Patent 0482565, 2000
- [99] W. Fay, Electrochemical stripping of turbine blades, US Patent 6165345, 2000.
- [100] M. Jaworowsky, M.A. Kryzman, Electrochemical process for the simultaneous stripping of diverse coatings from a metal substrate, US Patent 6932898, 2005.
- [101] D.M. Lipkin, L.S. Macdonald, B. Wei, Electrochemical system and process for stripping metallic coatings, EP Patent 1094134, 2001.
- [102] B. Wei, D.M. Lipkin, L. Spitz, L.S. MacDonald, Electrochemical system and process for stripping metallic coatings, US Patent 6352636, 2002.
- [103] G.T. Janowsky, M.R. Jaworowsky, M.A. Kryzman, C. Riewe, C.C. Shoclin, Coating removal system, EP Patent 1215306, 2002.
- [104] F.-W. Bach, T. Bautsch, A. Guenther, J. Olfe, P.-T. Tai, P. Wilk, Process for Electrochemical Stripping of Components, US Patent 0283416, 2008.

[105] B. Bouchaud, J. Creus, C. Rébéré, J. Balmain, F. Pedraza, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 817-825.

Chapitre II – Matériaux et techniques expérimentales

I.	Matériaux d'étude.....	45
A.	Les substrats	45
B.	L'aluminisation	46
II.	Techniques expérimentales.....	48
A.	Techniques électrochimiques.....	48
B.	Préparation des échantillons.....	51
C.	Techniques de caractérisation	52
1.	Microscopie optique.....	52
2.	MEB	52
3.	DRX	52
4.	Microspectroscopie Raman.....	53
5.	Oxydation cyclique	53
6.	MET.....	54
7.	XPS.....	55
III.	Références.....	56

I. Matériaux d'étude

A. Les substrats

L'ensemble de l'étude portant sur la dissolution sélective par méthodes électrochimiques est menée sur différents superalliages à base nickel. Deux matériaux modèle, le Ni pur et le Ni20Cr, sont également utilisés. Les différents substrats ainsi que leurs compositions sont réunis dans le tableau 1. Trois structures cristallines différentes sont représentées : du mono-cristal (SC), du solidifié directionnellement (DS) et du poly-cristallin (PC). Les deux matériaux modèle Ni pur et Ni20Cr (fournis par Goodfellow) sont poly-cristallins. Les superalliages sont fournis par Snecma, ils peuvent être sous forme de pastilles de différents diamètres, et d'épaisseur d'environ 2 mm, ou bien d'éprouvettes cylindriques de 38 mm de longueur et 7 mm de diamètre environ.

Tableau 1 : composition chimique des substrats étudiés (% massique / % atomique)

Substrat		Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	Autres
Ni	%m	100									
AM1 (SC)	%m	Base	8	6	2	6	9	0	5,2	1,2	
	%at.		9,4	6,2	1,3	2	3	0	11,7	1,5	
R125 (PC)	%m	Base	8,5	10	2	8	3,8	0	4,8	2,5	1,4 Hf
	%at.		9,9	10,3	1,3	2,6	1,3	0	10,8	3,2	0,5 Hf
DS200 (DS)	%m	Base	9	10	0	12	0	1	5	2	1,5 Hf
	%at.		10,5	10,3	0	4	0	0,6	11,3	2,5	0,5 Hf
IN100 (PC)	%m	Base	10	15	3	0	0	0	5,5	4,7	1,0 V
	%at.		11,7	15,5	1,9	0	0	0	12,4	6	1,2 V
Ni20Cr	%m	80	20								1,5 Si
	%at.	75,7	21,3								3,0 Si

Les superalliages étudiés sont utilisés pour les pièces de turbines aéronautiques, à des températures élevées, mais selon différents régimes. Ainsi, le René 125 et le DS200 sont employés à des températures plus basses dans les premiers étages de la turbine (basse pression), tandis que l'AM1 est utilisé à plus haute température dans la turbine haute pression.

Les matériaux modèle Ni pur et Ni20Cr sont formés de la phase γ -Ni uniquement, tandis que les superalliages à base nickel possèdent une microstructure γ -Ni renforcée par la précipitation cohérente de la phase durcissante γ' [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta})$] [1]. Les diffractogrammes des matériaux d'intérêt, obtenus par DRX, sont réunis dans la figure 1. On peut noter que les superalliages solidifiés directionnellement et surtout mono-cristallins montrent la présence de plusieurs pics caractéristiques de la phase γ selon différentes orientations, alors qu'un seul pic devrait être visible. Ce phénomène peut s'expliquer par une fabrication defectueuse, ou bien par une introduction de déformation (notamment lors de la découpe ou du polissage).

Egalement, un matériau ayant un passé thermique peut avoir subi une recristallisation. Tous ces facteurs, seuls ou combinés, peuvent être la cause de l'apparition en DRX de pics selon d'autres orientations cristallines, ou encore d'un décalage des pics.

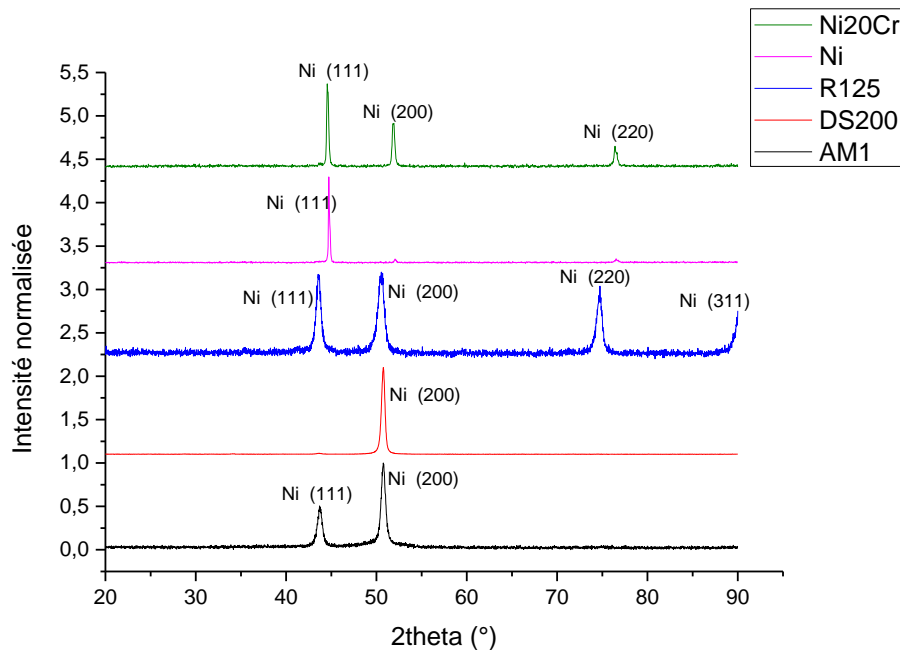


Figure 1 : Diffractogrammes X obtenus pour les substrats d'intérêt (configuration Bragg-Brentano)

Ces matériaux sont utilisés pour leurs bonnes propriétés mécaniques à haute température. Néanmoins, il est nécessaire d'augmenter leur résistance à l'oxydation, à l'aide d'un revêtement de diffusion d'aluminium (aluminure de nickel).

B. L'aluminisation

L'étude de la dissolution par voie électrochimique porte principalement sur des matériaux revêtus par APVS (Aluminisation Phase Vapeur Snecma). Technique dérivée de la CVD, des pierres de 80Cr-20Al (donneur) sont mélangées avec des poudres de $\text{NH}_4\text{F(s)}$ comme activateur dans des paniers. Les pièces à revêtir sont disposées sur une grille au-dessus des paniers, puis l'ensemble est installé dans un four. Pendant la montée en température sous vide, le $\text{NH}_4\text{F(s)}$ se sublime puis réagit avec l'Al du donneur pour former du AlF(g) comme précurseur, puis du $\text{NH}_3\text{(g)}$ et du $\text{H}_2\text{(g)}$ comme réducteurs. Le AlF(g) s'adsorbe sur les surfaces métalliques, puis s'hydrolyse ou est réduit par le $\text{NH}_3\text{(g)}$ ou par le $\text{H}_2\text{(g)}$. Suite au gradient de composition chimique entre la surface riche en Al et le substrat (pauvre en Al), l'Al et le Ni diffusent dans des sens opposés pour constituer le revêtement de diffusion. Dans le cas de nos revêtements, l'aluminisation a été menée à une température de 1080°C pendant 6h. Les échantillons sont fournis par Snecma et, parfois, par l'entreprise irlandaise SR Technics Airfoil Services Ltd.

La micrographie en électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse d'un substrat revêtu d'un aluminure est donnée en figure 2a. Un tel système est composé d'une couche additive externe, qui croît vers l'extérieur à partir de la surface initiale du substrat. Cela correspond à un procédé basse activité, ce qui donne principalement une diffusion du nickel vers l'extérieur. Dans cette couche additive, la teneur en aluminium est très élevée comparée à la teneur dans le substrat. Dans la zone la plus proche de la surface, un contraste plus sombre est observé qui indique une plus grande concentration en aluminium correspondant à une zone β -NiAl riche en aluminium. Sous la couche additive, une zone d'inter-diffusion (IDZ) avec une forte teneur en éléments d'addition est présente. La limite de solubilité en éléments réfractaires dans les phases NiAl conduit à sa formation. De plus, la zone très fine de réaction secondaire (SRZ) apparaît à l'interface IDZ/substrat du fait de la diffusion d'Al vers le substrat, dans la microstructure γ/γ' . La SRZ, tout comme la zone d'inter-diffusion, a une influence négative sur les propriétés mécanique du superalliage et donc sur son intégrité lors de son utilisation à haute température. Par ailleurs, la zone d'inter-diffusion favorise l'initiation de fissures par la présence de phases TCP (topologically close-packed), fragilisantes, ce qui tend également à accélérer les mécanismes de dégradation [2-3].

Les diffractogrammes obtenus en DRX pour des substrats aluminisés sont donnés en figure 2b. Les pics caractéristiques de la phase β -NiAl sont observés. Cette phase permet l'amélioration des propriétés de résistance à l'oxydation du matériau, en favorisant la formation d'une couche d'alumine protectrice lors d'une utilisation à haute température.

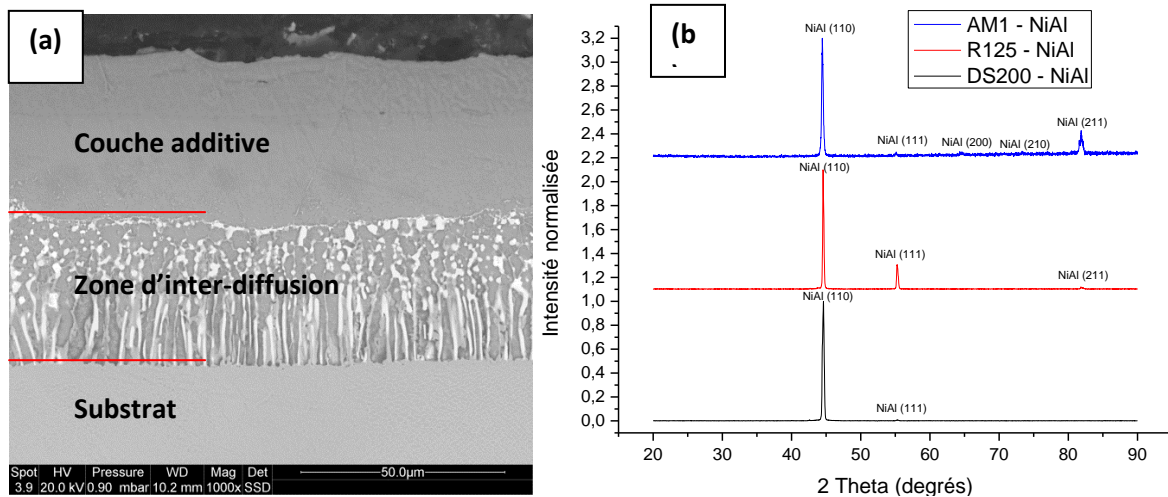


Figure 2 : (a) micrographie MEB en coupe transverse d'un René 125 APVS, (b) diffractogrammes obtenus pour des substrats APVS

II. Techniques expérimentales

A. Techniques électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisés à l'aide du banc ARBIN (figure 3), qui est un potentiostat/galvanostat multivoie comportant 6 voies indépendantes. Celui-ci peut donc permettre de mener à bien jusqu'à 6 décapages simultanément, en les contrôlant indépendamment les uns des autres. En outre, il offre la possibilité de travailler à 3 électrodes, incluant une électrode de référence en plus de l'électrode de travail (pièce) et de la contre-électrode (grille de platine). Cette électrode de référence joue un rôle primordial dans la mesure où elle permet les mesures *in situ* du potentiel d'abandon et de la réponse en courant de la pièce lors du décapage, ce qui permet d'ajuster en temps réel les paramètres de la procédure. Le banc ARBIN peut supporter ± 20 A et ± 5 V, et possède 3 gammes de courant : 20 A, 2 A et 200 mA.

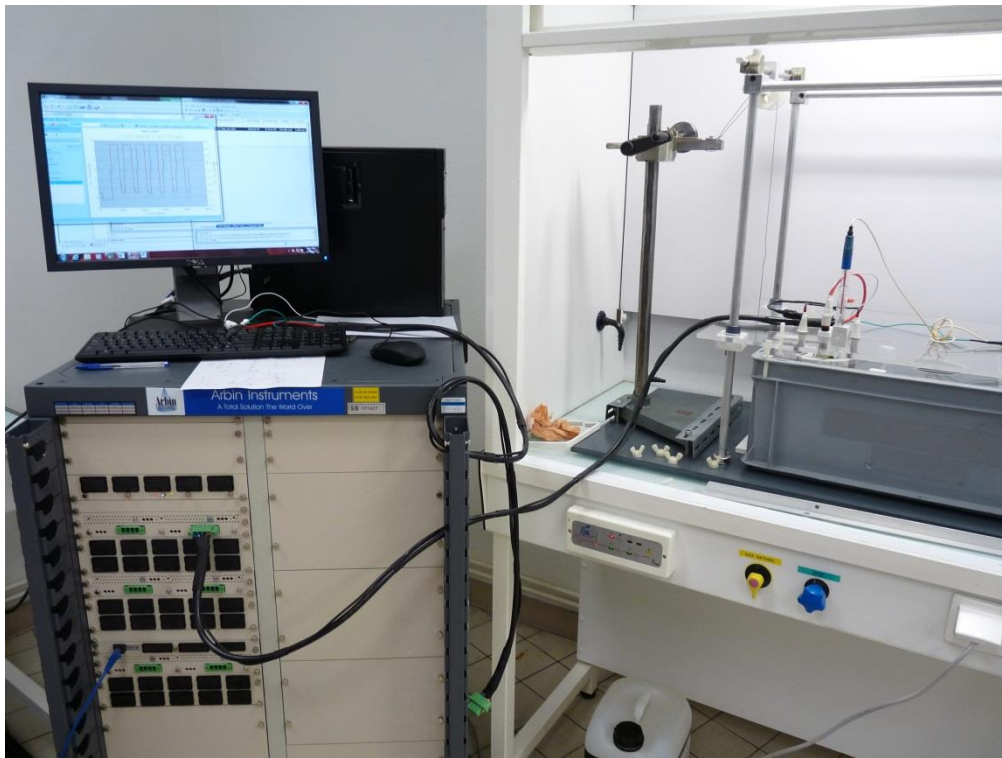


Figure 3 : illustration du banc ARBIN

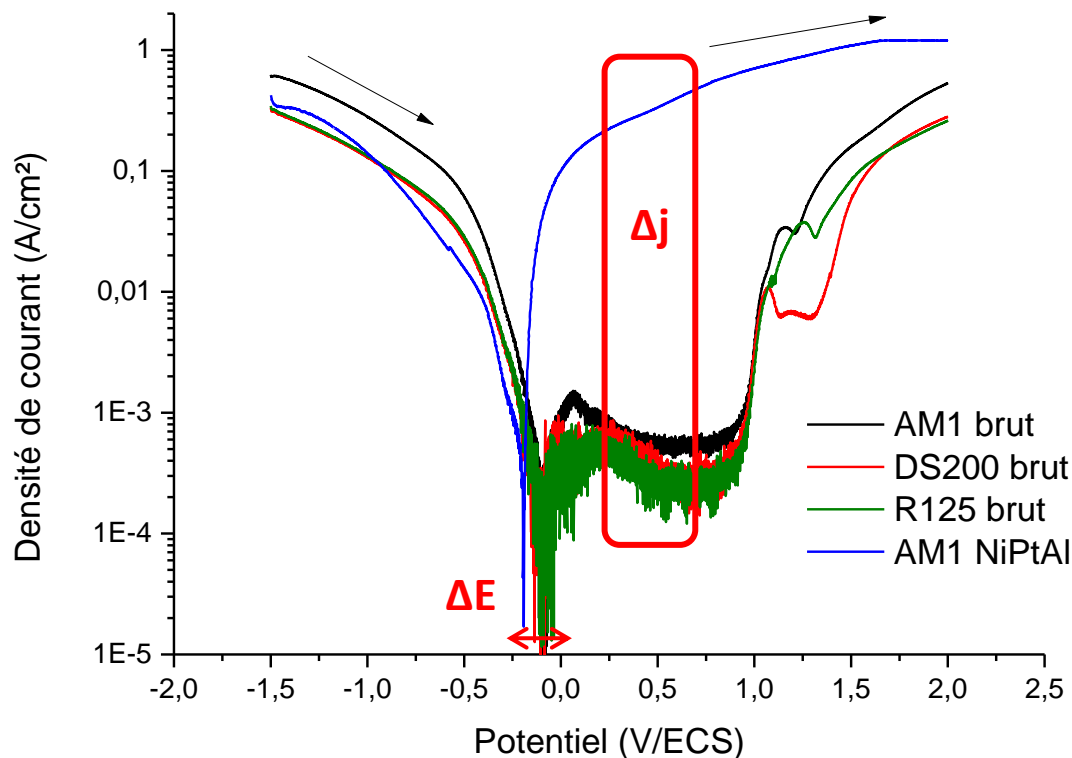
Afin de caractériser électrochimiquement les matériaux, des tests de polarisation cyclique ont été effectués. Il s'agit de balayer une gamme de potentiel aller-retour (ici de -1,5 à 2 V/ECS, puis de 2 à -1 V/ECS) et de mesurer la réponse en courant de l'électrode de travail (échantillon). Les polarisations cycliques effectuées sur les superalliages ont été réalisées à une vitesse de balayage de 10 mV/s. Cette vitesse est plus lente que pour les matériaux modèle (20 mV/s) afin de faciliter l'observation des phénomènes électrochimiques plus

complexes sur ces compositions d’alliages. Le bain utilisé est composé d’un mélange d’acides faiblement concentrés (<5% m.) et de sels conducteurs :

- Un agent oxydant favorisant la dissolution du revêtement : l’acide nitrique
- Un agent piqûrant permettant de percer l’éventuel film passif pouvant se former au contact de l’électrolyte : l’acide chlorhydrique
- Une molécule complexe inorganique assurant la conductivité électrique par sa dissociation dans l’électrolyte : l’heptamolybdate d’ammonium

Les proportions exactes de ces constituants ne seront pas détaillées ici pour des raisons de confidentialité.

Cette polarisation cyclique (aussi appelée voltammétrie cyclique) donne une courbe à partir de laquelle il est possible d’extraire un certain nombre de données relatives au comportement électrochimique des matériaux et systèmes de revêtements. La figure 4 montre la superposition des courbes de polarisation cyclique réalisées sur 3 substrats bruts (AM1, René 125 et DS 200) et sur un AM1 revêtu NiPtAl.



Le principe du procédé de décapage électrochimique repose sur les différences significatives entre le comportement électrochimique dans le domaine anodique ($E > E_{\text{corr.}}$) d’un substrat

brut (que ce soit l'AM1, le R125 ou le DS 200) et celui d'un substrat revêtu, tel que l'AM1-NiPtAl, pour le bain étudié.

Ainsi, on peut constater, dans le cas des substrats bruts, que pour des potentiels anodiques supérieurs à environ 0,1-0,2 V/ECS, l'apparition d'un domaine de passivation est visible et se traduit par la présence d'un plateau de faible densité de courant (encadré en rouge). Au contraire, le revêtement se trouve dans un domaine de dissolution uniforme, caractérisé par une augmentation de la densité de courant avec le potentiel de polarisation. Cela signifie que pour une polarisation à 0,5V/ECS (polarisation dans le domaine anodique), un alliage revêtu subirait une dissolution uniforme jusqu'à ce que le substrat se trouve directement en contact avec la solution de décapage et se passive, réduisant ainsi significativement les cinétiques de dissolution et les risques potentiels de piqûration et/ou attaque intergranulaire et/ou de réduction de section du substrat.

La procédure classique du décapage électrochimique se base sur les travaux de Bouchaud et al. [4], qui alternaient 2 étapes :

- On effectue tout d'abord une polarisation anodique permettant de dissoudre, comme expliqué au-dessus, le revêtement de la pièce
- Cette étape est suivie d'une polarisation dans le domaine cathodique, c'est-à-dire à un potentiel situé avant le potentiel de corrosion E_{corr} , tel que -0,8 ou -1V. Cette polarisation a pour effet la réduction des protons (H^+) présents en solution en gaz dihydrogène (H_2) à la surface de l'échantillon. Cela crée une action mécanique qui permet de détacher, par effet de bullage, les produits de corrosion formés lors de l'étape précédente de décapage de la surface de l'échantillon.

Entre ces deux étapes est intercalée une mesure du potentiel de corrosion de l'échantillon (ou potentiel d'abandon), ce qui donne une information sur l'avancement du décapage et qui permet ainsi son suivi. En effet, on peut constater sur les courbes de polarisation cyclique de la Figure 4 le décalage entre le potentiel de corrosion d'un substrat brut et celui d'un substrat revêtu.

Ces étapes sont répétées un certain nombre de cycles, nécessaires au décapage complet de la pièce. Généralement, le décapage est précédé d'une première étape de bullage de dihydrogène (polarisation cathodique) plus longue, afin de fissurer les éventuelles couches d'oxydes et de faciliter la percolation de la solution.

L'étude se fera en mode potentiostatique (en fixant le potentiel) car le mode galvanostatique a montré, au cours des études précédentes [4], des problèmes de distribution des lignes de courant sur les pièces complexes. Typiquement, la réponse en courant lors du décapage décroît globalement au cours du temps (figure 5). Au début (lors des premiers cycles), cette réponse correspond à la densité de courant caractéristique de la dissolution uniforme de la surface d'un revêtement d'aluminure dans le bain étudié (cf. Fig. 4). Sa décroissance progressive au fur et à mesure des étapes de dissolution traduit ensuite la progression du décapage dans le revêtement dont la teneur en Al diminue pour atteindre des densités de

courant faibles, caractéristiques du phénomène de passivation du substrat lorsque celui-ci entre en contact direct avec la solution.

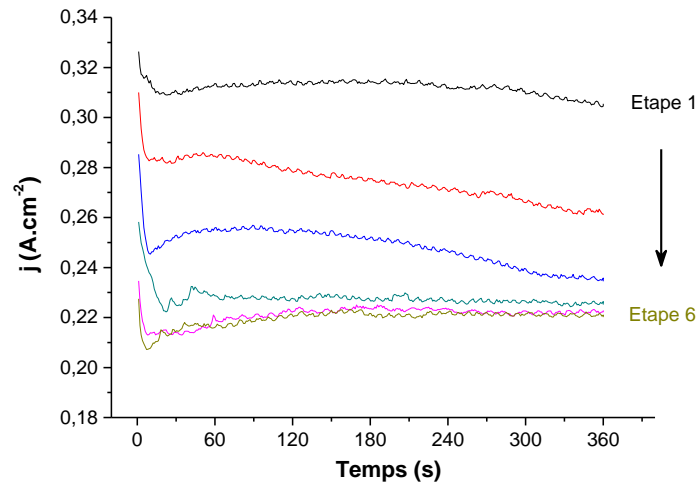


Figure 5 : illustration de la décroissance de la densité de courant à chaque étape au fur et à mesure de l'avancée du décapage [4].

Les décapages, sauf si cela est précisé, sont suivis d'une courte étape de « *cleaning chimique* » (assistée par ultrasons, 2 minutes en général, parfois jusqu'à 10 minutes) dans une solution spécifique composée de HCl et d'isopropanol dans des proportions 50/50 et de CuCl_2 à hauteur de 7,5 g/L, et qui permet d'obtenir une bonne finition de surface avec un front de dissolution relativement régulier [5], ainsi que d'un sablage léger (Al_2O_3 , 220 mesh, 30 psi).

B. Préparation des échantillons

Les pions bruts, sauf mention contraire, sont polis au grade 320 SiC puis sablés. Le sablage s'effectue toujours dans les mêmes conditions : Al_2O_3 corindon, 220 mesh, pression de 30 psi, densité de particules d'alumine de 3. La distance de sablage est de 5 cm, avec un angle d'environ 45° par rapport à la surface.

Pour les observations microscopiques en coupe transverse (optique et électronique à balayage), les échantillons sont d'abord enrobés à l'aide d'une résine isocyanate, puis généralement polis au SiC jusqu'au grade 2400 et, enfin, ils sont préparés à l'OPS (granulométrie de finition de $0,04 \mu\text{m}$), qui permet d'obtenir une très légère attaque « mécano-chimique » en plus d'une finition de polissage, notamment pour les coupes transverses. Parfois, une attaque chimique (généralement Marble's) est effectuée pour révéler la microstructure du substrat et du revêtement.

A l'issue du décapage, les échantillons sont systématiquement dégraissés par ultrasons dans de l'éthanol puis pesés à l'aide d'une balance Precisa XP 205 SR-DR (10^{-5} g).

C. Techniques de caractérisation

1. Microscopie optique

La microscopie optique constitue une première approche pour observer les échantillons en surface et en coupe transverse, afin de déterminer des paramètres métallographiques tels que l'épaisseur de revêtement ou la taille de grain. Un microscope Olympus CK40M est utilisé, et un appareil photo Olympus Camedia C-3040 permet d'obtenir des micrographies jusqu'au grossissements x500.

2. MEB

La microscopie électronique à balayage permettra de caractériser les échantillons (surface et coupes transverses) à plus fort grossissement et avec une meilleure résolution et profondeur de champ. Deux modes seront principalement utilisés : les électrons secondaires de faible énergie donnant un contraste lié à la topographie de surface et les électrons rétrodiffusés d'énergie plus élevée permettant d'observer la distribution des phases et leur répartition spatiale par renforcement chimique du contraste (inversement proportionnel au numéro atomique des éléments) [6].

Deux microscopes électroniques ont été utilisés pour imager les échantillons et faire des analyses chimiques ponctuelles ou fenêtre par EDS (spectroscopie de dispersion d'énergies) avec des détecteurs EDAX ou Oxford. Un premier microscope environnemental à émission de champ (FEG) FEI Quanta 200 F permet d'imager des surfaces peu ou pas conductrice sans préparation préalable (par exemple dépôt d'or ou autre). Les conditions expérimentales utilisées sont : distance de travail de 10 mm, tension d'accélération de 20 kV, spot size généralement de 3,9 et pression de vapeur d'eau entre 0,6 et 0,9 mbar. Un second microscope JEOL 5410LV permettant de travailler sous vide a également été employé. Les conditions expérimentales pour cet appareil sont: distance de travail de 20 mm, tension d'accélération de 20 kV, spot size 10-12.

3. DRX

La diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser un échantillon en déterminant les phases cristallines présentes. La DRX s'applique en surface (et caractérise la surface de l'échantillon) et est non destructive. Les diffractogrammes X sont obtenus à l'aide de deux procédures : l'une dite θ -2 θ (Bragg-Brentano) et une seconde dite à incidence fixe pour les incidences faibles ($\theta = 5^\circ$).

La plage d'angle 2θ balayée est de 20 à 90° avec un temps d'acquisition de 2 secondes et un pas de 0,02 °. Les pics de diffraction présents sur les diffractogrammes permettent de déterminer les phases cristallines présentes en surface par comparaison avec les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction files System) pour les différentes substances selon leur structure cristalline. Dans le cas de pions décapés, la DRX permet donc de suivre également l'avancement du décapage par superposition des diffractogrammes pour chaque cycle de décapage.

4. Microspectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour la caractérisation des matériaux, grâce à un spectromètre Jobin Yvon Horibat LabRam HR équipé d'une source laser monochromatique $\lambda_{\text{He-Ne}}$. 3 objectifs (x10, x50 et x100) permettent d'obtenir différents grossissements. Des filtres permettent de réguler l'intensité du laser. L'acquisition de données est effectuée par un capteur CCD refroidi par un module Peltier. La résolution spectrale est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, tandis que la résolution latérale est de $1 \mu\text{m}$.

Les mesures ont été effectuées avec l'objectif x50 et la plage de nombres d'onde utilisée va de 100 à 2000 cm^{-1} , ce qui permet de visualiser les pics correspondant aux phases inorganiques, tels que les oxydes (alumine, spinelles). Le logiciel LabSpec est utilisé pour le traitement des données, qui sont comparées à celles de la littérature (notamment la base de données de RRUFF) [7].

L'un des avantages de la spectroscopie Raman est que l'observation de l'échantillon à l'aide du microscope permet de focaliser la source laser sur des zones très précises, permettant ainsi des analyses à une échelle très locale. Il faut noter cependant que l'effet Raman n'est pas observable sur les structures métalliques. Aussi, seules les phases oxydées peuvent potentiellement être analysées par cette technique [8].

5. Oxydation cyclique

Certains échantillons, décapés puis réaluminisés, ont été soumis à une étude de cyclage thermique, afin de comparer la tenue des substrats reconditionnés APVS. Les conditions du cyclage thermique permettent de se rapprocher des conditions de fonctionnement réel (décollage/atterrissage).

L'évolution de la masse des échantillons au cours du temps a été mesurée avec une balance Précisa XR205SR-DR, d'une précision de 10^{-5} g .

Le LaSIE possède un four d'oxydation Delta Thermique (figure 6), similaire à ceux utilisés à Snecma Villaroche, qui permet d'effectuer des refroidissements sous air forcé. Il comporte deux fours indépendants, qui permettent d'effectuer des cycles selon différentes procédures. L'un des fours (four 1) peut monter à une température maximale de 1600°C et l'autre (four 2) à 1300°C . Le four 1 a été utilisé afin de réaliser des cycles type « Snecma » de 1h à 1100°C suivi de refroidissement forcé à l'air de 15 minutes. La calibration des températures souhaitées est rendue possible par 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_2O_3 . Les échantillons sont disposés dans des creusets en alumine, eux-mêmes placés sur une sole de 20 cm de diamètre. Quatre tubes percés disposés autour de la sole permettent le refroidissement rapide des échantillons en soufflant de l'air ambiant comprimé.

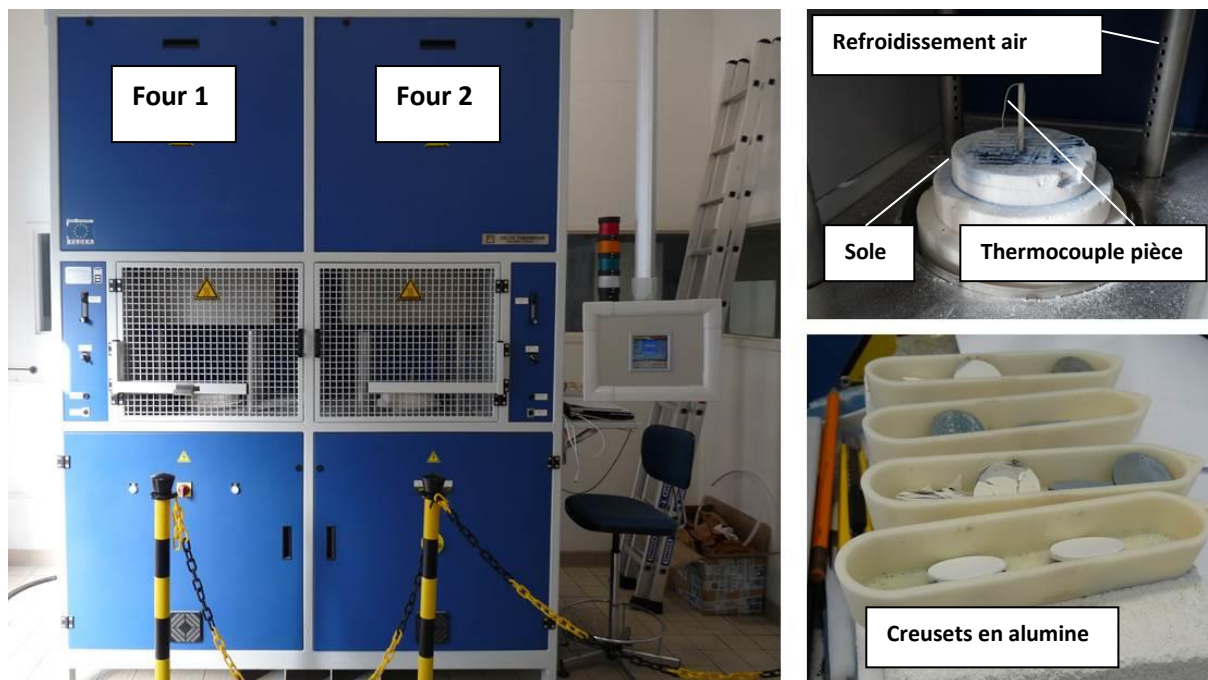


Figure 6 : Illustration du four d'oxydation Delta Thermique et des creusets en alumine utilisés dans l'étude

6. MET

Les analyses au microscope électronique en transmission (MET) permettent d'obtenir des images atteignant une résolution de l'ordre de l'Angström, ainsi que des figures de diffraction permettant la reconnaissance des composés par leur cristallographie. Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil TEM JEOL 2010 200kV. Une pointe en LaB_6 est chauffée afin d'obtenir le faisceau d'électrons. Un vide jusqu'à 10^{-5} Pa est imposé. Les échantillons observés sont des lames minces, de diamètre 3 mm environ et d'une épaisseur comprise entre 75 et 100 μm .

Lors de leur préparation, spécifique au MET, ces échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à un grade 4000, avant d'être amincis électrochimiquement, ce qui permet d'obtenir un trou dans la lame mince en forme de « cuvette », et dont les bords amincis (« plage d'observation ») constituent la zone observable. L'amincissement électrochimique a été réalisé à l'aide d'un appareil TenuPol-5 Struers, et par une solution d'acide nitrique (25%) et de méthanol, particulièrement adaptée aux alliages de nickel [9]. Il s'effectue à une température de -20°C et sous un potentiel de 12, 10 ou 8 V selon les échantillons (pour un courant mesuré compris entre 50 et 80 mA), pendant des temps pouvant varier (entre 30 secondes et 2 minutes généralement). Le procédé d'amincissement s'arrête en effet lorsque la brusque augmentation de l'intensité lumineuse, consécutive au perçage de la lame mince, est détectée par une cellule photosensible. Le côté de l'échantillon correspondant à la surface à observer est recouvert de Parafilm[®] pendant l'amincissement afin de ne pas être altéré.

Des analyses de la composition chimique des lames minces ont également été effectuées par des analyses EDS, à l'aide d'un détecteur INCAx-sight Oxford Instruments. Les images obtenues au MET sont traitées à l'aide du logiciel DigitalMicrograph (Gatan).

7. XPS

Les analyses par XPS ont été effectuées à l'université de Vigo (Espagne), au C.A.C.T.I (Centro de Apoyo Científico Tecnológico a la Investigación). Des analyses préliminaires sur la rugosité des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil Wyko-NT1100 et traitées avec le logiciel WykoVision 32. Le système optique haute résolution permet de réaliser des profils de rugosité et des mesures de surfaces en 3 dimensions. Deux modes différents permettent de mesurer soit des surfaces lisses, soit des surfaces rugueuses. La gamme du premier est de 160 nm, avec une résolution de 0,1 nm, tandis que la gamme du second est de 2 mm, avec une résolution inférieure à 1 nm [10].

Les analyses XPS ont été effectuées à l'aide d'un appareil Thermo Scientific K-Alpha ESCA, équipé d'une source monochromatique $K\alpha$ d'aluminium (1486,6 eV). Les échantillons sont fixés au porte-échantillon par un ruban adhésif double face conducteur. Afin de pallier la non-conductivité de la surface des échantillons, un canon à électrons (*electron flood gun*, électrons entre 0 et 14 eV) a été utilisé. La neutralisation de la charge de surface a également été réalisée à l'aide d'un canon à ions Ar basse énergie. Les photoélectrons sont captés à un angle de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Les mesures ont été effectuées avec le mode CAE (*Constant Analyser Energy*) avec un pas d'énergie de 100 eV pour les spectres *survey* (spectres d'essais) et de 20 eV pour les spectres haute résolution. Le chargement de référence est réalisé en appliquant l'énergie de liaison du pic C1s à 285,0 eV (pic C1s carbone aliphatique). La composition chimique de surface a été déterminée selon la section efficace de photoémission de Scofield standard. La technique de soustraction du bruit de fond (*background*) de type Shirley a été utilisée afin d'obtenir les concentrations atomiques des différents pics [11].

III. Références

- [1] R.C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press (2006).
- [2] C.C. Jia, K. Ishida, T. Nishizawa, *Metallurgical and Materials Transaction A* 25 (1994) 473-485.
- [3] C.M.F Rae, M.S. Hook, R.C. Reed, *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 231-239.
- [4] B. Grégoire, *Décapage d'aubes de turbine aéronautique par techniques électrochimiques*, rapport Master 1 Science et Génie des Matériaux, Université de La Rochelle, 2013.
- [5] S. Poupard, J.F. Martinez, F. Pedraza, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 3100-3108.
- [6] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer 125 (2005) 6558-6562.
- [7] www.rruff.info
- [8] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, *Techniques de l'ingénieur, Spectroscopie Raman* (1999).
- [9] 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.
- [10] J. Cristóbal, *Topographic Characterisation of Nickel Superalloys*, Rapport interne C.A.C.T.I, Universidade de Vigo, 2015.
- [11] J. Cristóbal, *XPS Nickel Superalloys Study*, Rapport interne 2, C.A.C.T.I, Universidade de Vigo, 2015.

Chapitre III –
Décapage
électrochimique, étude
méthodologique

I.	Introduction	59
II.	Etat de l'art	59
A.	Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion	59
1.	Généralités	59
2.	Comportement électrochimique, passivation	61
3.	Notions de vitesses de corrosion	62
4.	Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion	64
B.	Configuration de la cellule électrochimique	65
C.	Influence des paramètres du bain	67
D.	Résumé et objectifs du chapitre	70
III.	Décapage électrochimique des substrats modèle et des superalliages revêtus	71
A.	Décapage des revêtements neufs	72
1.	aluminure simple	72
a)	Substrats modèle	72
b)	Superalliages	86
2.	Aluminure modifié platine	93
a)	Caractérisation	94
b)	Décapage	97
B.	Etude de la passivation lors du décapage par cycles, modification de la procédure ..	100
C.	Décapage sur systèmes vieillis	105
1.	Substrats modèle	105
a)	Caractérisation	106
b)	Décapage	110
2.	Superalliages	122
a)	Caractérisation métallographique	122
b)	Caractérisation électrochimique	126
c)	Décapage	127
IV.	Étude de la viabilité du décapage après <i>recoating</i> par une étude d'oxydation cyclique sur superalliage revêtu après décapage	132
A.	Décapage sur Inconel 100 neuf	132
B.	Oxydation cyclique (1100°C / 1h) : comparaison entre les décapages électrochimiques et industriels	136
V.	Résumé et conclusion intermédiaire	142
VI.	References	144

I. Introduction

Il a été montré dans le Chapitre I que le décapage des pièces de la turbine, effectué après un certain temps de fonctionnement en service, était effectué actuellement en industrie par voie chimique dans des acides forts ou bases fortes.

Ces procédés chimiques, très lourds, présentent des risques d'endommagement des substrats sous-jacents et pourraient entrer en conflit avec la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals). Pour ces raisons, l'intérêt pour des méthodes alternatives de décapage a augmenté ces dernières années. Le décapage électrochimique, qui fait l'objet de cette étude, présente l'avantage, outre une utilisation moins intensive d'acides forts, de permettre un décapage sélectif, c'est-à-dire contrôlable et sans risque pour le substrat.

Ce chapitre s'intéresse ainsi, dans un premier temps, à la faisabilité d'un décapage électrochimique sur des aluminures de nickel élaborées par APVS. La dissolution de revêtements d'aluminures, simples ou modifiées, neufs mais aussi vieillis, sera investiguée sur différents substrats (superalliages et matériaux modèles). L'innocuité de l'électrolyte et du procédé vis-à-vis des superalliages est également démontrée, et les conditions expérimentales permettant d'obtenir un résultat reproductible sont discutées.

La base des travaux, réalisée par Bouchaud et al. [1] et sur laquelle s'appuie cette étude, a montré que le mode galvano-statique menait à des problèmes d'hétérogénéités liées à la distribution inégale des lignes de courant. Ainsi, dans cette étude, le mode potention-statique sera privilégié. De même, certaines observations effectuées par Bouchaud et al. [1] seront vérifiées, afin de préparer le procédé à une adaptation pour des applications industrielles.

II. Etat de l'art

A. Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion

1. Généralités

Le décapage électrochimique consiste à utiliser les différences naturelles de potentiel entre les différents éléments (le platine ou le nickel sont, par exemple, plus nobles que l'aluminium, qui est plus actif), afin de forcer la corrosion du revêtement de manière contrôlée. Le procédé peut donc être assimilé à différentes méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion. Dans cette partie, on cherchera à décrire différents concepts permettant de comprendre le décapage électrochimique.

Si une pièce métallique (formant une électrode) est immergée dans une solution électrolytique contenant des ions métalliques, une différence de potentiel existera entre le métal et la solution. Bien qu'une telle différence de potentiel ne soit pas mesurable, il est possible de mesurer cette différence entre deux systèmes métal-électrolyte de ce type. L'exemple typique est la cellule galvanique composée d'une électrode en zinc immergée dans une solution contenant des ions de Zn, reliée électriquement à une électrode de cuivre immergée dans une solution contenant des ions de Cu (figure 1). Une différence de potentiel positive peut être mesurée dans ce cas, ce qui montre que le cuivre est un métal plus noble que le zinc, traduisant une plus faible propension à l'oxydation [2]. La réaction d'oxydo-réduction qui en découle mènera à la dissolution du zinc, et peut s'écrire avec l'équation :

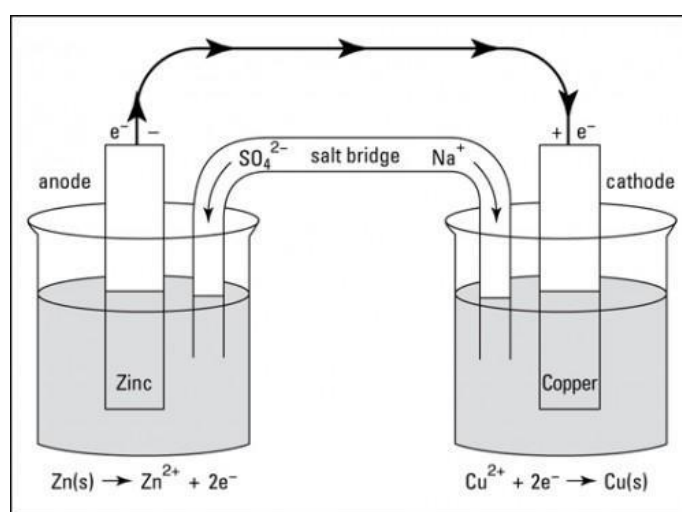


Figure 1 : cellule galvanique cuivre/zinc [3].

Ainsi, dans ce type de cellule électrochimique, les réactions aux électrodes se produisent spontanément et créent un flux d'électrons. Ce flux peut être converti en énergie électrique, comme pour les batteries. Cependant, un générateur de courant peut être placé dans le circuit électrique afin de forcer le flux d'électrons dans le sens opposé ou de le contrôler. Ce processus permet cette fois de convertir l'énergie électrique en énergie chimique, par exemple pour recharger une batterie, **mais aussi pour des cellules électrochimiques permettant l'électrodéposition, ou, avec une polarité inversée, le décapage.**

Lors des réactions de corrosion impliquant ce type de cellules électrochimiques, le métal qui subit la dissolution joue le rôle de l'anode. La corrosion est la réaction anodique, c'est-à-dire, la réaction d'oxydation. Sur une autre surface métallique, les réactions cathodiques, c'est-à-dire les réactions de réduction, ont lieu. Ces réactions, contrairement aux réactions anodiques qui concernent la phase métallique, impliquent l'environnement. La plus commune dans un milieu aqueux acide, qui est le cas qui nous intéresse, est la réaction de réduction des protons :



Cette réaction donne lieu à la production de gaz hydrogène à la surface de la cathode [4].

2. Comportement électrochimique, passivation

Les métaux, les différents alliages et phases métalliques, présentent des différences de comportement électrochimique naturelles selon les milieux dans lesquels ils se trouvent. Les méthodes de polarisation cyclique permettent de déterminer ces comportements. Également appelées voltammétries cycliques, elles consistent à mesurer la réponse en courant d'une électrode lors d'un balayage dans une gamme de potentiel, pour le bain électrolytique étudié. La courbe obtenue permet de déterminer le comportement général du métal en phase anodique et cathodique, mais également certaines valeurs notables (figure 2). A noter que sur cette figure, seul le balayage aller est visible (la polarisation cyclique comprenant normalement un balayage aller-retour).

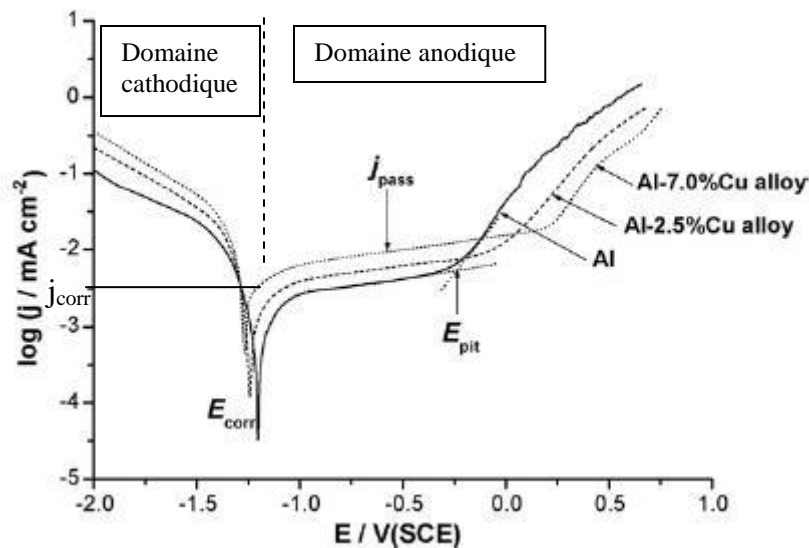


Figure 2 : balayage aller de courbes de polarisations cycliques d'alliages d'Al (solution acide gluconique, 20 °C, 0,2 mV/s) [5].

Le point qui nous intéresse particulièrement ici est le comportement en zone anodique du métal, qui peut être actif ou passif. Si le métal démontre la capacité à se passiver, le courant initial, lors de la polarisation anodique, va augmenter avec l'augmentation du potentiel jusqu'à une certaine valeur. On observera alors une chute marquée de la densité de courant. Cette densité de courant reste faible avec l'augmentation du potentiel, formant ainsi le « plateau passif », jusqu'à atteindre une valeur de potentiel de transpassivation. La densité de courant augmente alors, et le métal entre dans une zone où la piqûration et/ou la corrosion ont lieu. Dans la zone de passivité néanmoins, le métal est protégé par la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Un métal ne montrant pas ce caractère passif serait alors actif lors de la polarisation anodique, ce qui se traduit par la dissolution de celui-ci [2]. Il convient donc de décrire ici certaines notions qui présentent un intérêt pour la suite de l'étude :

- E_{corr} : potentiel de corrosion (peut également s'écrire E_{ab} : potentiel d'abandon). Il s'agit du potentiel auquel se placera l'échantillon pour le bain utilisé si le système est laissé à l'abandon, c'est-à-dire à circuit ouvert (courant nul). On définit donc le domaine cathodique pour des potentiels inférieurs à ce potentiel de corrosion et le domaine anodique pour des potentiels supérieurs au potentiel de corrosion.
- J_{corr} : densité de courant de corrosion. Lorsque l'échantillon est laissé à l'abandon, les valeurs de courant des domaines cathodiques et anodiques sont équivalentes. Cette valeur est la densité de courant de corrosion, et elle traduit la vitesse d'une éventuelle réaction, la corrosion étant contrôlée par le transfert de charges. Elle peut être extrapolée sur une courbe de polarisation cyclique par la méthode des droites de Tafel. La densité de courant de corrosion est généralement très faible.
- E_{tr} (E_{pit}): potentiel de transpassivation. Ce potentiel correspond à celui pour lequel un échantillon sort de sa zone de passivation (c'est-à-dire lorsque la valeur du courant augmente). A partir de ce potentiel, le matériau n'est plus passivé et s'expose à de la dissolution et/ou de la piqûration (initiation, propagation).
- E_{rev} : potentiel réversible. Lors du balayage retour, ce potentiel traduit la capacité d'un matériau à se repassiver et à stopper la piqûration si celle-ci est susceptible de s'initier dans le domaine transpassif. On observe donc généralement un phénomène d'hystérésis plus ou marqué entre le balayage aller et retour selon la composition chimique du matériau et sa capacité à se passiver.
- j_{diss} (j_{pass}): densité de courant de dissolution (ou de passivation). Elle correspond à la densité de courant obtenue pour une polarisation à 0,5 V (choisie arbitrairement car utilisée dans la procédure de décapage). Si la valeur est faible, elle indique une faible dissolution de la pièce (passivation). Si la valeur est importante, la pièce subira une dissolution conséquente.

3. Notion de vitesse de corrosion

Bien souvent, les réactions de corrosion, comme toute réaction électrochimique, sont possibles thermodynamiquement mais seront déterminées par la cinétique. On retrouve dans ce contexte la notion de vitesse de corrosion. La détermination de celle-ci présente des intérêts scientifiques et techniques. Elle permet, entre autres, d'évaluer la durée de vie de matériaux utilisés dans des environnements agressifs, de comparer la corrosivité de différents environnements, ou encore d'étudier les mécanismes de corrosion.

Le flux d'électrons qui circulent entre les zones anodique et cathodique permet de quantifier la vitesse de la réaction d'oxydation. La relation entre la vitesse de réaction en mol/cm² et la densité de courant j en A/cm² est établie à l'aide de la constante de Faraday F , et du nombre d'électrons n nécessaire pour effectuer la réaction électrochimique :

$$j = I/A = nFJ \quad \langle 3 \rangle$$

où I est le courant résultant de la réaction électrochimique, F la constante de Faraday (96 484,6 Coulombs) et A la surface de l'électrode. Enfin, J représente la vitesse de réaction par unité de surface (mol/cm².s)

Le suivi du courant permet d'évaluer la cinétique du procédé de corrosion [2]. Le courant mesuré pendant une polarisation et impliquant un transfert de charges contrôlé par la réaction d'oxydation et un transfert de charge contrôlé par la réaction de réduction est le suivant :

$$i_{app} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F (E - E_{corr})}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F (E - E_{corr})}{RT}\right) \right] \quad <4>$$

Avec i_{corr} la densité de courant de corrosion, E le potentiel appliqué, R la constante des gaz parfaits, T la température et α le coefficient de transfert. Le potentiel de corrosion E_{corr} est un potentiel mixte déterminé cinétiquement et thermodynamiquement, il est donné par « l'intersection » des lignes décrivant les vitesses de réactions anodique et cathodique. Ainsi, au potentiel de corrosion, $i_{ox} = i_{red}$ et la densité de courant de corrosion correspond à la grandeur i_{corr} (figure 3).

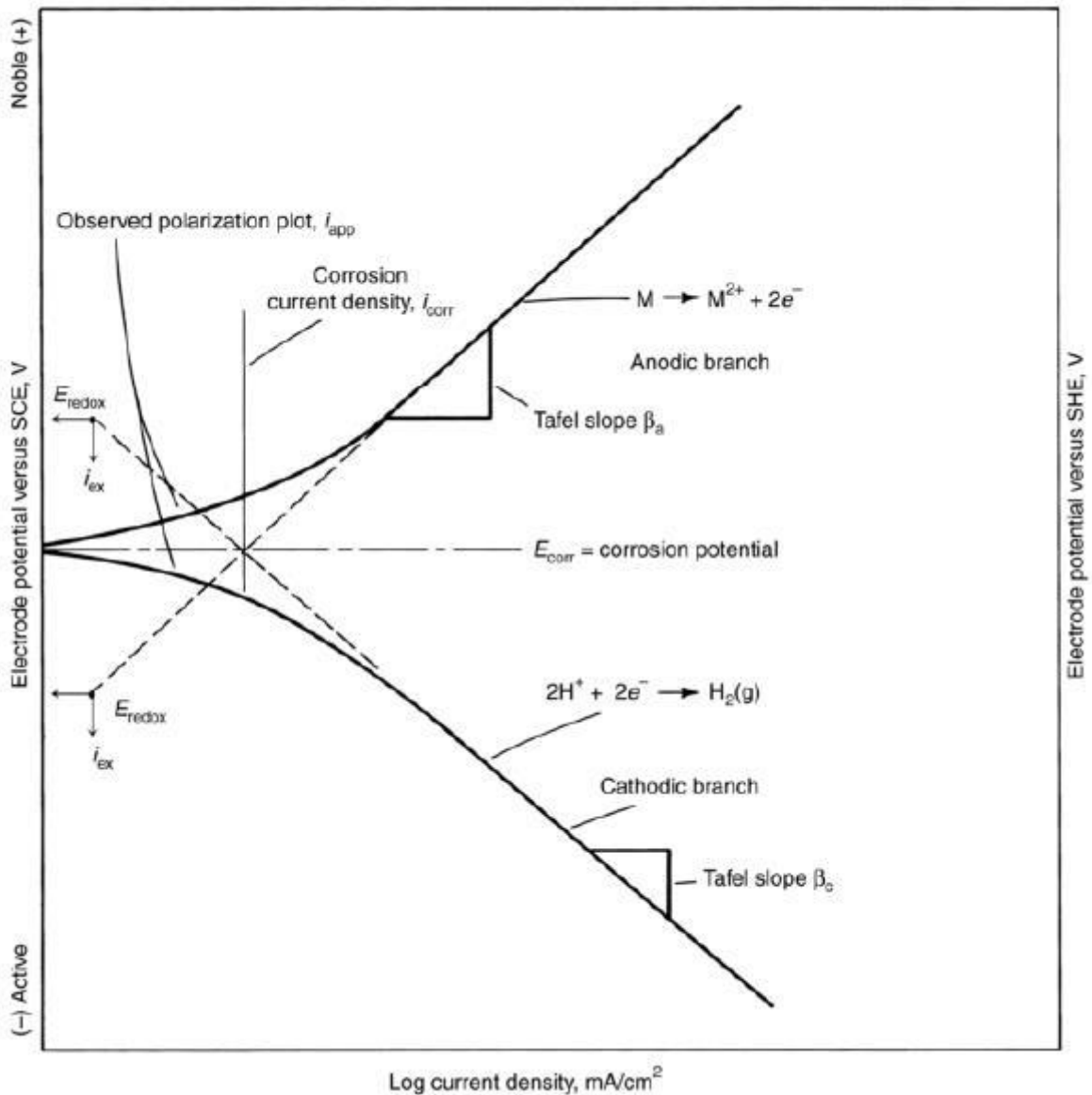


Figure 3 : théorie de l'application d'un potentiel mixte montrant la densité de courant en fonction du potentiel pour un système se corrodant composé d'une réaction anodique et d'une réaction cathodique [6].

4. Méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion

On retrouve plusieurs méthodes électrochimiques permettant d'étudier le comportement en corrosion d'un métal. L'une d'elle consiste à déterminer la relation $E-i_{app}$ en menant à bien une polarisation. La relation <5> suivante est souvent observée expérimentalement :

$$i_{app} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \right] + C \frac{\partial E}{\partial t} \quad <5>$$

Avec C la capacitance associée à la double couche électrochimique [7, 8], et β_a et β_c , respectivement, les pentes anodique et cathodiques des droites de Tafel. La relation <5> est applicable aux procédés de corrosion contrôlés par transfert de charges et constitue la base des techniques de polarisation électrochimique [6-10].

Si η (correspondant à $E - E_{corr}$) est tracé en fonction de i_{app} de telle sorte que l'on obtienne une relation linéaire entre la densité de courant et le potentiel [7, 10-12], alors la vitesse de corrosion peut être déterminée par extrapolation de i_{app} à partir des régions anodique ou cathodique au potentiel de corrosion. Cette méthode d'extrapolation de Tafel est illustrée par la figure 3. L'extrapolation de Tafel, comme d'autres techniques de polarisation, peut être perturbée par la chute ohmique provenant de la résistivité de la solution, de la géométrie de cellule et/ou de la distance entre les électrodes. La chute ohmique peut mener à des mesures de potentiel erronées [13-16]. Pour éviter ce phénomène, des capillaires de Luggin sont notamment utilisés lors des polarisations afin de rapprocher au maximum l'électrode de référence de l'électrode de travail.

Une autre méthode très répandue dans la littérature et permettant d'analyser le comportement électrochimique d'un métal est la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) [8, 17-22]. Cette technique ne sera pas utilisée dans cette étude. Elle consiste à appliquer une perturbation de potentiel sinusoïdale, de très faible amplitude, sur l'électrode de travail. Pour chaque fréquence, le courant montrera une réponse sinusoïdale déphasée par rapport au potentiel appliqué et aura une amplitude inversement proportionnelle à l'impédance de l'interface. L'impédance électrochimique Z est le facteur de proportionnalité, dépendant de la fréquence, qui agit comme une fonction de transfert en établissant la relation entre le potentiel et la réponse en courant du système. On a donc :

$$Z(\omega) = V(\omega)/i(\omega) \quad <6>$$

Avec ω la perturbation sinusoïdale appliquée, et V le potentiel (ici V et non E).

L'impédance électrochimique est une caractéristique du système électrochimique qu'elle décrit. Le fait de connaître la fréquence dont dépend l'impédance sur un système subissant de la corrosion permet la détermination d'un circuit électrique équivalent, décrivant ce système.

B. Configuration de la cellule électrochimique

Il a pu être brièvement mentionné dans le Chapitre I que la configuration de la cellule pouvait avoir une influence sur le procédé électrochimique. La plupart des méthodes actuelles utilise des cellules comportant 2 électrodes. Dans notre étude, l'utilisation d'un montage à 3 électrodes est primordiale dans le but de contrôler le procédé en direct, de maîtriser le décapage et surtout d'étudier les mécanismes de dissolution. En effet, quand un système est à l'abandon, sans circulation d'un courant, une seule électrode autre que l'électrode de travail est nécessaire afin d'être utilisée comme référence. Elle permet de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes. Cependant, quand un courant imposé circule dans une cellule électrolytique (ou spontanée dans une cellule galvanique), les réactions aux électrodes ne sont pas à l'équilibre, avec une surtension sur chacune d'elles. La différence de potentiel alors mesurée entre les deux électrodes prend en compte ces surtensions, ce qui rend impossible la détermination du potentiel exact de l'électrode de travail. C'est pourquoi une troisième électrode, dite contre-électrode, doit être utilisée. Le courant va ainsi circuler entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les variations de potentiel de l'électrode de travail peuvent alors être mesurées à l'aide d'un potentiel référence fixe [23]. Ce principe reste le même dans le cas de potentiels imposés, où ce système permet de contrôler le procédé.

Un élément important dans la configuration des montages à 3 électrodes est la forme de la contre électrode par rapport à celle de l'électrode de travail. Dans le cas qui nous incombe, l'électrode de travail peut correspondre à une pièce à géométrie complexe, et la contre-électrode est une grille de platine dont la géométrie est modifiable. Pour rappel, les travaux de Bouchaud et al. [1] ont montré que la méthode galvano-statique du décapage électrochimique favorisait une distribution inégale des lignes de courant. La figure 4 schématise cette distribution dans le cas d'une électrodéposition, ce qui correspond à un décapage où l'on aurait inversé la polarité.

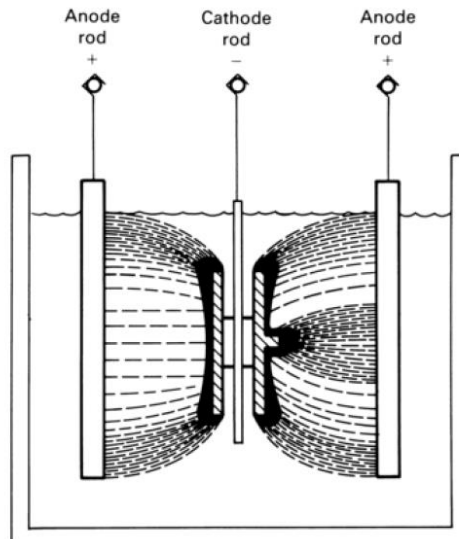


Figure 4 : Distribution des lignes de courant dans le cas d'une électrodéposition [2].

Bien que ces modèles de détermination de la distribution des lignes de courant soient faits de manière empirique, ils démontrent que, selon la géométrie de l'électrode de travail, l'électrodéposition peut varier. Notamment, les effets de bord sont très marqués pour une géométrie à angles vifs, où une concentration bien plus importante des lignes de courant mènera à un dépôt plus épais. Egalement, la distance électrode de travail/contre-électrode (cathode/anode) semble avoir une influence, les zones de l'électrode de travail les plus proches de l'anode ayant tendance à recevoir une plus grande quantité de matière [24]. L'analogie avec le décapage électrochimique peut être réalisée, dans la mesure où celui-ci conserve le même principe que l'électrodéposition, mais consiste à placer l'électrode de travail en anode, où la dissolution a lieu. Des variations de géométries pourraient ainsi donner lieu à des décapages localement hétérogènes ou incomplets.

La littérature a montré que, dans le domaine de l'électrodéposition, les hétérogénéités sur la distribution des lignes de courant varient en fonction de la densité de courant appliquée en mode galvano-statique [2]. Comme cela a été mentionné dans le chapitre 1, Bouchaud et al. [1] ont pu démontrer que le risque d'obtenir des hétérogénéités était supérieur en mode galvano-statique par rapport au mode potentiostatique, pour différentes densités de courant appliquées. La figure 5 montre des surfaces non homogènes obtenues pour un décapage en mode galvano-statique.

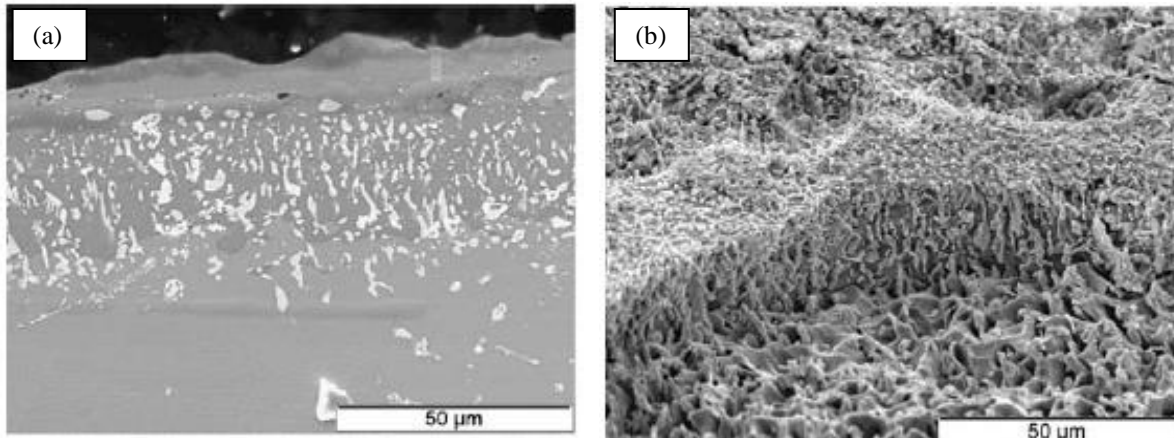


Figure 5 : (a) Coupe transverse MEB après décapage galvano-statique en appliquant $Q_s = 180 \text{ C cm}^{-2}$, (b) Observation MEB de la surface rugueuse en mode galvano-statique (pour $Q_s = 204 \text{ C cm}^{-2}$) [1].

Par souci de concision, la détermination de l'influence de la configuration de la cellule électrochimique 3 électrodes sur l'homogénéité du décapage électrochimique dans le mode potentiostatique sera présentée en annexe II. Cet aspect sera abordé à l'aide d'études spécifiques selon la forme des échantillons et de la contre électrode, ainsi que la distance inter-électrodes. De même, l'étude démarrera sur des échantillons à géométrie simple utilisant une cellule de petite échelle (type bécher), avant d'être extrapolée sur des pièces à géométrie plus complexes et pouvant nécessiter un montage type semi-industriel.

C. Influence des paramètres du bain

Il a été montré dans le chapitre 1 que différents composés sont utilisés dans les bains chimiques et/ou électrochimiques de décapage. On retrouve principalement l'emploi d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique ou encore d'acide sulfurique. Poupard et al. [25] notamment, ont défini l'influence de certains de ces composés en milieux aqueux et organique sur la dissolution chimique de revêtements d'aluminure de nickel oxydés. L'acide nitrique est ainsi considéré comme un agent oxydant, tandis que l'acide chlorhydrique est naturellement connu pour être un agent piqûrant de films passifs. Ils concluent que le milieu aqueux produit de la piqûration alors que le milieu organique traduit un décapage chimique plus lent mais homogène et libre de défauts. Toutefois, le milieu organique est plus toxique, plus cher et le taux d'évaporation est plus important que celui du milieu aqueux.

Le choix de la solution électrolytique de décapage s'est ainsi porté sur un bain aqueux mixte comportant de faibles concentrations d'acides oxydants (accélérant la dissolution) et piqûrant (permettant de percer d'éventuels films passifs), avec également un sel inorganique permettant d'assurer la conductivité ionique. Bouchaud a montré l'effet de la dilution d'un tel bain mixte dans ses travaux [1]. La figure 6 montre l'effet de la dilution de ce bain sur un superalliage nickel.

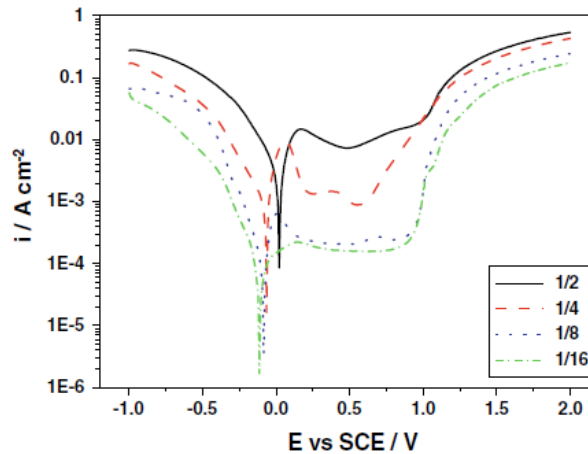


Figure 6 : courbes de polarisations cycliques sur superalliage Ni brut selon différentes dilutions du bain électrolytique [1].

Le domaine anodique, qui est celui où la dissolution se produit, montre que le pic de dissolution consécutif au potentiel de corrosion (entre le domaine anodique et le domaine cathodique) s'atténue nettement lorsque la dilution augmente. Le palier passif semble également s'étaler sur une plus large gamme de potentiel lorsque la proportion en eau du bain augmente. Pour les dilutions plus faibles, les valeurs de densités de courant de corrosion montrent que le superalliage serait menacé d'endommagement dans le domaine anodique, tandis que, pour les dilutions plus fortes, le palier traduit la capacité du substrat à se passiver, de manière à ce que celui-ci ne soit pas altéré. Bouchaud précise également que le balayage retour, qui n'est pas montré sur la figure, montre pour les fortes dilutions une hystérésis traduisant la difficulté que présente le substrat à se re-passiver après être entré dans le domaine transpassif (potentiels très anodiques). Pour les dilutions plus faibles, un balayage retour plus proche du balayage permet de démontrer la stabilité du film passif. Des travaux effectués précédemment au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de l'université de La Rochelle montrent des résultats similaires pour ce type de bain [26, 27].

La conductivité des bains électrochimiques utilisés dans le décapage est un aspect non abordé dans la littérature. Cette conductivité, qui peut s'exprimer en $S \cdot m^{-1}$, dépend notamment de la température (la conductivité augmente avec la température) mais surtout de la concentration de la solution. Les solutions très concentrées s'avèrent peu conductrices, principalement à cause de phénomènes de précipitation chimique [28]. Au fur et à mesure que la dilution d'une solution augmente, sa conductivité augmente jusqu'à atteindre un maximum pour certaines valeurs de concentrations, dépendant de la nature de l'électrolyte. Lorsque ce maximum est atteint, la conductivité diminue avec l'augmentation de la dilution, jusqu'à tendre vers 0. La conductivité d'un électrolyte est régie par le principe de dissociation ionique. Un bain électrolytique est formé de composés dissociés en ions, c'est-à-dire en particules chargées électriquement, et qui assurent la conductivité par leur migration. Dans ses travaux, Bouchaud et al. précisent avoir ajouté dans leur bain électrolytique des sels inorganiques d'heptamolybdate d'ammonium afin de bénéficier de leur dissociation dans la solution diluée, et, ainsi, obtenir une conductivité électrique importante. Pour une dilution maximale parmi celles étudiées, la conductivité mesurée est de $95 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ [1].

Bouchaud et al. ont également cherché à calculer les charges qui devaient être appliquées afin de mener à bien un décapage [1]. La charge permettant la dissolution d'une épaisseur « e » du revêtement peut être calculée à l'aide de la loi de Faraday selon l'équation <7> :

$$\Delta m = \rho_{Ni_3Al} \times e \times S = \rho_F \times \frac{M_{Ni}}{nF} \times Q \quad \langle 7 \rangle$$

Avec Δm la perte de masse ; ρ_{Ni_3Al} la masse volumique du revêtement (considéré dans ces travaux comme majoritairement composé de Ni_3Al si revêtement oxydé ayant subi des transformations de phases) de $8,7g.cm^{-3}$; e, l'épaisseur du revêtement ; S, la surface active électrochimiquement ; ρ_F , le rendement de Faraday ; M_{Ni} la masse molaire du nickel (58,69 g/mol) ; n, le nombre d'électrons échangés pendant la dissolution ; F, la constante de Faraday et Q, la charge de dissolution. Ainsi, la charge de dissolution en surface peut être obtenue par l'équation <8> :

$$Q_S = \frac{Q}{S} = \frac{\rho_{Ni_3Al} \times e \times nF}{\rho_F \times M_{Ni}} \quad \langle 8 \rangle$$

La charge de dissolution ainsi déterminée peut être appliquée de manière à obtenir la dissolution du revêtement en une étape. Cependant, Bouchaud et al. précisent qu'un meilleur contrôle est obtenu en appliquant les charges par étapes, entrecoupées d'étapes de stabilisation du système à l'abandon. Ainsi, en supposant un rendement de Faraday d'environ 80%, la charge de dissolution estimée pour une épaisseur de revêtement de 50 μm serait de $170 C.cm^{-2}$. Afin de ne pas dégrader le substrat, les auteurs ont choisi d'appliquer $34 C.cm^{-2}$ par étapes jusqu'à atteindre la valeur calculée. Bouchaud note également que les réactions d'évolution d'hydrogène peuvent faire varier le rendement de Faraday et donc la charge nécessaire à la dissolution.

La température des bains électrolytiques joue un rôle important dans la réaction de dissolution. Comme cela a été mentionné précédemment, la température augmente la conductivité du bain mais, surtout, la cinétique des réactions. De nombreux procédés chimiques et électrochimiques revendiquent ainsi l'emploi de bains chauffés (cf. Etat de l'art du chapitre 1) afin de permettre l'accélération des processus de décapage. Les températures utilisées peuvent varier ; elles sont comprises entre 50 et 150°C pour le décapage électrochimique, et vont jusqu'à 350°C pour le décapage chimique. Les études effectuées au LaSIE ont montré que le bain électrolytique proposé par Bouchaud et al. permettait d'obtenir des cinétiques de dissolution suffisamment rapides à température ambiante pour réaliser le décapage des aluminures de nickel oxydés [1].

Un dernier point qu'il convient d'aborder ici est l'évolution du bain au cours du temps (vieillessement de la solution électrolytique). Une étude effectuée au LaSIE a porté sur le vieillissement du bain lors de son utilisation pour le décapage électrochimique [29]. Sa modification est envisagée du fait de la réduction des agents oxydants, ce qui pourrait

engendrer des changements chimiques. En effet, l'heptamolybdate d'ammonium, composé inorganique présent pour assurer la conductivité du bain, s'avère être un complexe formé de 7 molécules de molybdate, ce qui en fait le réactif le plus instable. En milieu acide, les ions molybdate peuvent évoluer vers de l'acide molybdique, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui pourrait avoir une influence sur l'efficacité du bain. D'autre part, la dissolution de revêtements mène de manière évidente à l'incorporation de métaux sous forme de cations dans le bain (notamment Al^{3+} ou Ni^{2+}). La réduction de ces cations pourrait réduire là encore l'efficacité du décapage. L'étude menée au LaSIE [29] s'est penchée sur la variation de masse des échantillons décapés dans le bain par rapport au temps cumulé de décapage. Jusqu'à 30 heures d'utilisation du bain, les résultats montrent une très légère augmentation linéaire de la perte de masse. Par ailleurs, les décapages effectués lors de cette étude demeurent très reproductibles, et les décapages semblent homogènes. Sur ces échantillons, des analyses EDS ainsi que par DRX ont été effectuées afin de comparer les résultats entre des décapages avec solution neuve et solution vieillie. Les compositions chimiques ainsi que les phases présentes en surface restent sensiblement similaires quel que soit le vieillissement du bain. Afin d'expliquer les légères variations de masse des échantillons et de contrôler la stabilité des réactifs, la concentration en heptamolybdate a été titrée avec de l'acide orthophosphorique. Les calculs stœchiométriques s'effectuent à l'aide de la réaction <9> :



Le composé $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ est un précipité jaune qui caractérise le complexe phosphomolybdique $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Les auteurs ont ensuite validé l'identification de ce composé par DRX. Les calculs effectués à l'aide de l'équation précédente ont montré que $2,42 \times 10^{-2}$ mol d'heptamolybdate d'ammonium nécessitaient $1,41 \times 10^{-2}$ mol de H_3PO_4 . Le suivi de l'évolution de l'heptamolybdate dans le bain peut ainsi être aisément réalisé. Lors de la titration, la solution passe de la couleur jaune caractéristique du complexe phosphomolybdique à une couleur verte correspondant aux cations Ni^{2+} . Aussi, la courbe de l'évolution de la concentration en molybdate dans le bain en fonction du temps cumulé de décapage a pu être tracée. Cette concentration diminue rapidement jusqu'à 10h de décapage. Ensuite, la diminution est plus lente, ce qui est dû au fait que moins de molécules de molybdate peuvent encore être réduites lors du décapage. L'étude s'est prolongée jusqu'à un vieillissement du bain de 24h, pour lequel la concentration en molybdate était 4 fois plus faible que pour un bain neuf. Cependant, les auteurs soulignent que l'efficacité du décapage ne diminue pas avec le vieillissement du bain. Ils concluent sur le fait que le rôle du molybdate reste incertain et qu'il est possible que la combinaison de l'acide chlorhydrique et du faible pH mène à la formation de l'acide molybdique $[\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, très oxydant et qui assurerait la dissolution [29].

D. Résumé et objectifs du chapitre

Les travaux effectués précédemment, notamment ceux publiés par Bouchaud et al., ont montré que la solution qui sera utilisée dans notre étude, à base aqueuse et fortement diluée,

permet des cinétiques de dissolution suffisamment élevées à température ambiante pour obtenir un décapage électrochimique efficace. De même, la conductivité électrique et/ou ionique de ce bain électrolytique s'avère suffisamment élevée pour permettre d'acquérir des résultats reproductibles. Ceci s'applique pour un bain ayant été utilisé pour jusqu'à 25h de décapage cumulé.

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'innocuité de la solution électrochimique vis-à-vis des substrats fournis par Snecma (Annexe I). Ensuite, l'influence de la géométrie de la cellule sur l'homogénéité du décapage des systèmes substrat/revêtement, également fournis par Snecma, a été étudiée (Annexe II). L'innocuité du bain et la géométrie de la cellule fixée, la première partie de ce chapitre consistera à étudier de manière approfondie la méthode du décapage : les paramètres et la reproductibilité seront investigués sur des systèmes comprenant les substrats AM1, DS200 et René 125, aluminisés et parfois modifiés Pt (dans le cas de l'AM1). La dernière partie du chapitre se penchera sur l'évaluation de la tenue des systèmes décapés électrochimiquement, par le biais d'une étude en oxydation cyclique après décapage puis application d'un nouveau revêtement APVS. Cette étude sera comparative avec des systèmes décapés industriellement.

III. Décapage électrochimique des substrats modèle et des superalliages revêtus

On se propose dans cette partie d'étudier de manière approfondie la méthode de décapage électrochimique. Pour cela, les différents systèmes alliages/revêtements mis à disposition par l'entreprise Snecma seront caractérisés, physico-chimiquement puis électrochimiquement, avant d'être décapés. La procédure de décapage sera adaptée en fonction des différents phénomènes rencontrés lors de ces décapages électrochimiques. On cherchera à obtenir des résultats reproductibles. Les systèmes à disposition comprennent des superalliages base nickel, neufs et vieillis, mais également les matériaux modèle nickel pur et alliage Ni20Cr, neufs et vieillis. Dans un premier temps, ce sont ces matériaux modèles, moins complexes que les superalliages, qui vont nous intéresser. Ils vont permettre de réaliser plus facilement une première approche des mécanismes de dissolution. Soulignons ici que l'étude sur les matériaux modèles a été menée principalement dans le cadre du stage de Master 1 de Benjamin Grégoire au LaSIE au printemps 2013, dans le cadre de sa formation en Sciences et Génie des Matériaux de l'Université de La Rochelle [30].

A. Décapage des revêtements neufs

1. aluminure simple

a) Substrats modèles

(1) Caractérisation

Les coupes transverses des échantillons aluminisés de Ni et Ni20Cr ont été analysées par MEB et EDS (figures 7 et 8, respectivement). Les profils de diffusion ont été dressés afin d'estimer la composition chimique des différentes couches du revêtement et du substrat.

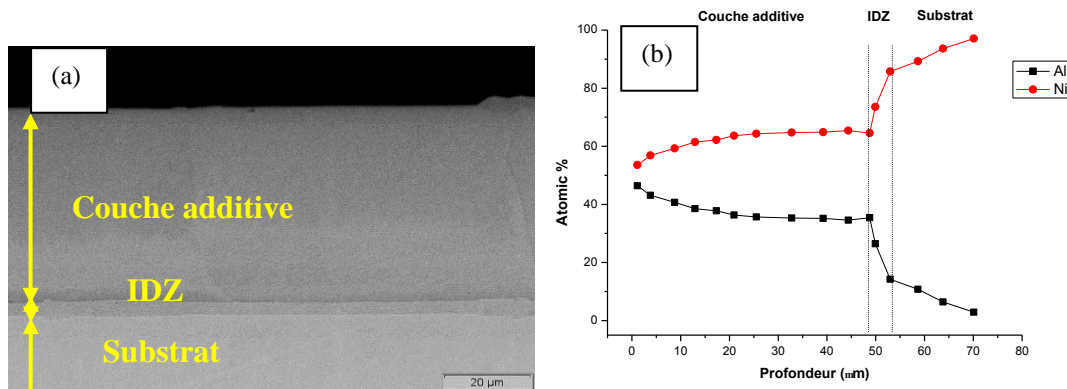


Figure 7 : Coupe transverse MEB (a) et profil de diffusion (b) d'un pion Ni aluminisé

Pour l'échantillon Ni aluminisé, la couche additive est principalement constituée de la phase β -NiAl et présente des grains colonnaires. Son épaisseur est relativement homogène, de l'ordre de 50 μm correspondant à l'épaisseur des grains. La zone d'interdiffusion (IDZ) est constituée de la phase γ' -Ni₃Al d'après l'analyse EDS. Elle est assez mince, de l'ordre de 5 μm . Au fur et à mesure que l'on progresse dans le substrat, la proportion d'Al diminue (celle de Ni augmente). La présence d'Al en solution solide dans le substrat peut s'expliquer par la diffusion interne d'Al lors du traitement d'aluminisation.

Dans le cas d'un alliage Ni20Cr, une couche additive de l'ordre de 42 μm apparaît avec, à l'extrême surface (10 premiers microns), une phase β -NiAl sur-stœchiométrique et libre de précipités (forte teneur en Al marquée par la différence de contraste visible en mode électrons rétrodiffusés) avec des concentrations en chrome et en silicium (le substrat contient 1,5% en masse de Si) relativement faibles. Par ailleurs, la taille de grain est beaucoup plus petite que dans le cas du Ni pur (de l'ordre de 70 μm^2 , contre 105 μm^2 pour le Ni pur). En-dessous de cette zone, on observe un enrichissement progressif en Cr de la couche additive. Cette proportion importante en Cr est probablement liée à la présence de précipités de type Al_xCr_y ou de la phase α -Cr. Des porosités Kirkendall sont aussi observées au niveau de la surface originale du substrat (zone supérieure de l'IDZ) en raison de la diffusion préférentielle externe du Ni, Cr et Si lorsque l'Al est piégé sous forme de précipités de type Al_xCr_y ou Al_xSi_y. Enfin, la zone d'interdiffusion est plus épaisse (10 μm) que celle du substrat en nickel pur aluminisé selon les mêmes conditions.

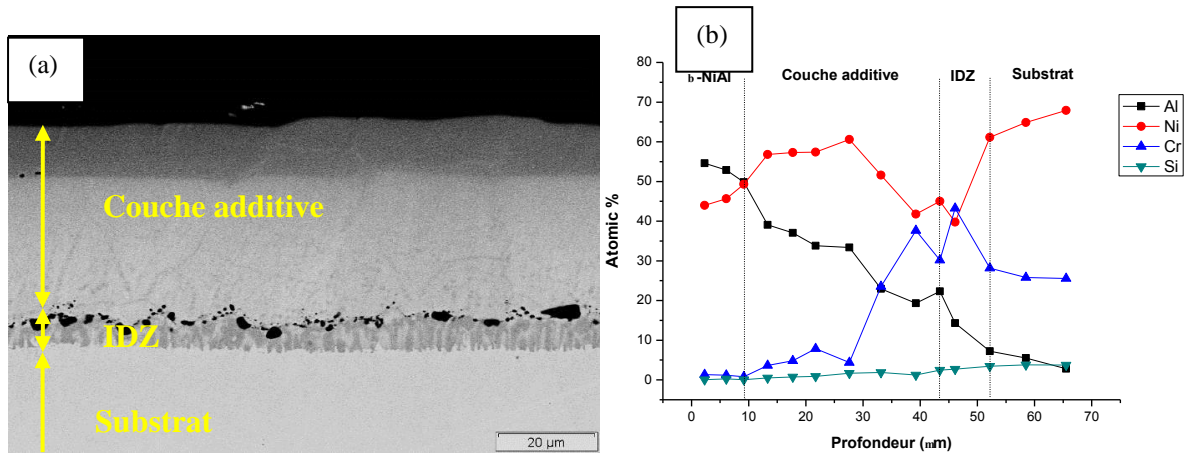


Figure 8 : Coupe transversale MEB (a) et profil de diffusion (b) d'un pion Ni20Cr aluminisé.

La figure ci-dessous (figure 9) montre les diffractogrammes X des matériaux bruts et revêtus. Les pics de diffraction sont sensiblement les mêmes entre les 2 substrats de base (Ni et Ni20Cr). On retrouve les 3 pics caractéristiques de la structure CFC de la matrice austénitique γ -Ni. Le revêtement d'aluminure est exclusivement constitué de la phase β -NiAl en surface comme le suggérait l'analyse EDS.

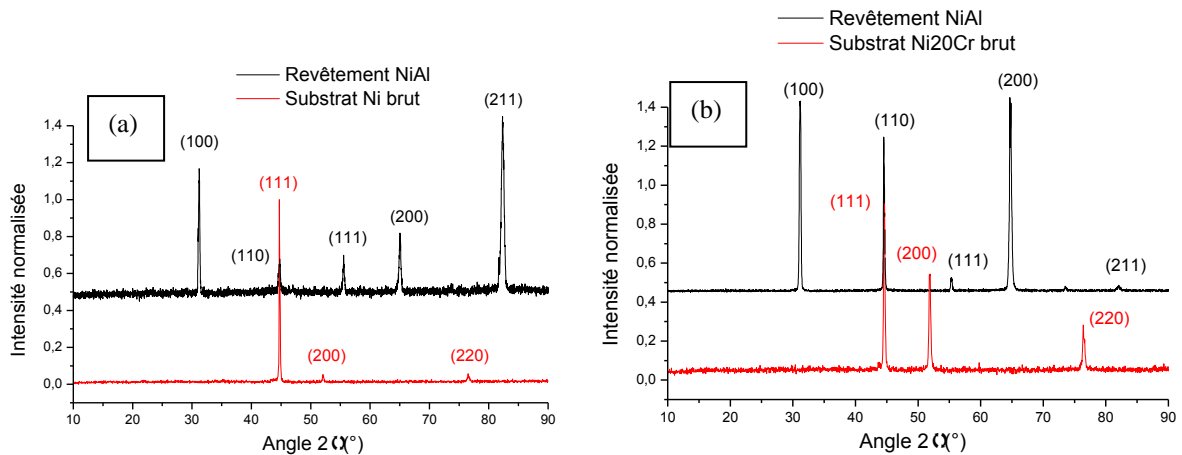


Figure 9 : Diffractogrammes X des substrats modèles Ni (a) et Ni20Cr (b) bruts et aluminisés

Des essais de polarisation cyclique ont été réalisés sur les substrats bruts et aluminisés Ni et Ni20Cr afin de permettre leur caractérisation électrochimique. Les courbes obtenues sont présentées en figure 10. Les données électrochimiques issues de ces courbes de polarisation sont reportées dans le tableau 1.

On remarque que les substrats de Ni pur brut et aluminisé (APVS) ont un comportement électrochimique très proche, que ce soit dans le domaine anodique ou cathodique. En effet, le Ni pur n'est pas capable de se passiver dans ce bain et nous n'observons donc pas la présence d'un plateau de passivation. Au contraire, les branches anodiques du Ni brut et du Ni aluminisé se superposent, traduisant des valeurs de courant de dissolution très proches. Les potentiels de corrosion et potentiels réversibles sont relativement proches ainsi que les densités de courant de dissolution respectives ($\Delta E_{\text{corr}} = 49 \text{ mV}$ et $\Delta j_{\text{corr}} = 2,3 \text{ mA.cm}^{-2}$).

A l'inverse, les substrats de Ni20Cr brut et aluminisés présentent des comportements électrochimiques respectifs différents dans le bain de décapage. Le pion Ni20Cr brut est capable de se passiver en formant probablement à sa surface un film passif de chromine Cr_2O_3 . Ce film passif est stable même pour des potentiels anodiques élevés (jusqu'à 1 V). Néanmoins, la formation de piqûres est observée au microscope optique pour des courants de dissolution élevés (pour $E > 1 \text{ V/ECS}$) où l'on se situe dans le domaine transpassif. Pour $E = 0,5 \text{ V/ECS}$, le substrat Ni20Cr brut se trouve dans son domaine de passivité tandis que l'échantillon Ni20Cr aluminisé subit une dissolution uniforme. Ceci montre une nouvelle fois que le bain de décapage choisi est capable de dissoudre le revêtement de diffusion d'Al sans dégrader le substrat.

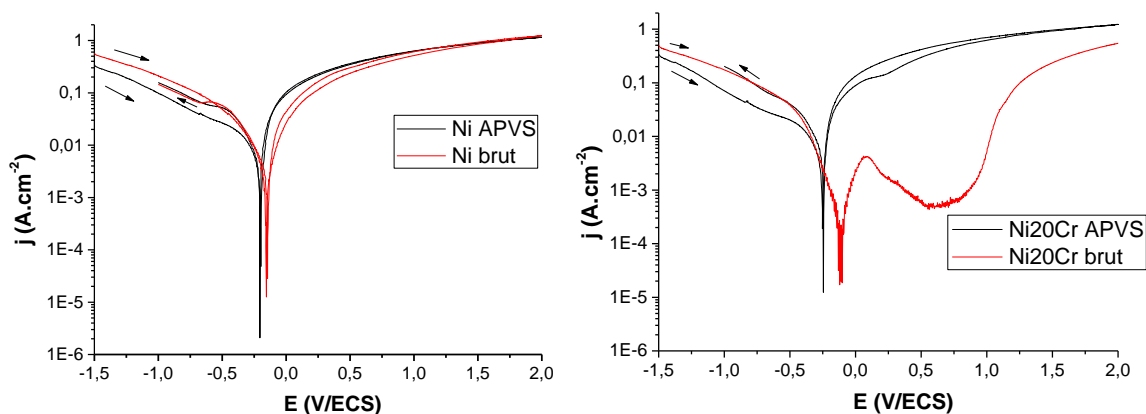


Figure 10 : Superposition des courbes de polarisation des substrats modèle bruts et aluminisés dans la solution de décapage, de -1,5 à 2V, à 20 mV/s

Tableau 1 : Données électrochimiques des matériaux modèle.

	Ni	Ni APVS	Ni20Cr	Ni20Cr APVS
E_{corr} (mV)	-158 ± 5	-207 ± 2	-115 ± 5	-232 ± 11
J_{corr} (mA/cm²)	6,1 ± 1,1	8,4 ± 2,2	0,4	11,4 ± 0,9
E_{rev} (mV)	-158 ± 5	-207 ± 2	902 ± 11	-232 ± 11
J_{diss} (mA/cm²)	300	363	0,6	395 ± 14
ΔE_{corr}-E_{rev}	0	0	1017	0

(2) Décapage

Les premiers essais de décapage ont été réalisés sur des échantillons de Ni pur aluminisés. La procédure électrochimique par cycles est tout d'abord utilisée (alternance de phases de décapage – 6 min - et de bullage de H_2 intermédiaire avec des mesures du potentiel d'abandon intercalées). La figure 11a représente l'état de surface macroscopique des échantillons après les différentes étapes de décapage. On remarque que la progression du décapage est

homogène sur la surface de l'échantillon. Après 3 étapes de décapage, les grains du substrat Ni sont visibles sur la périphérie du pion, ce qui suggère des effets de bord. Au bout de 5 étapes, les grains de nickel sont clairement visibles, ce qui montre que le revêtement est totalement décapé.

L'évolution du potentiel d'abandon confirme les observations macroscopiques. Pour les 2 premières étapes, le potentiel oscille autour de -210 mV/ECS confirmant la présence de la phase β -NiAl en surface. On a ensuite un anoblissement progressif du potentiel et au bout de 6 étapes (36 minutes de dissolution) avec un potentiel proche du E_{corr} du substrat Ni brut (-160 mV/ECS).

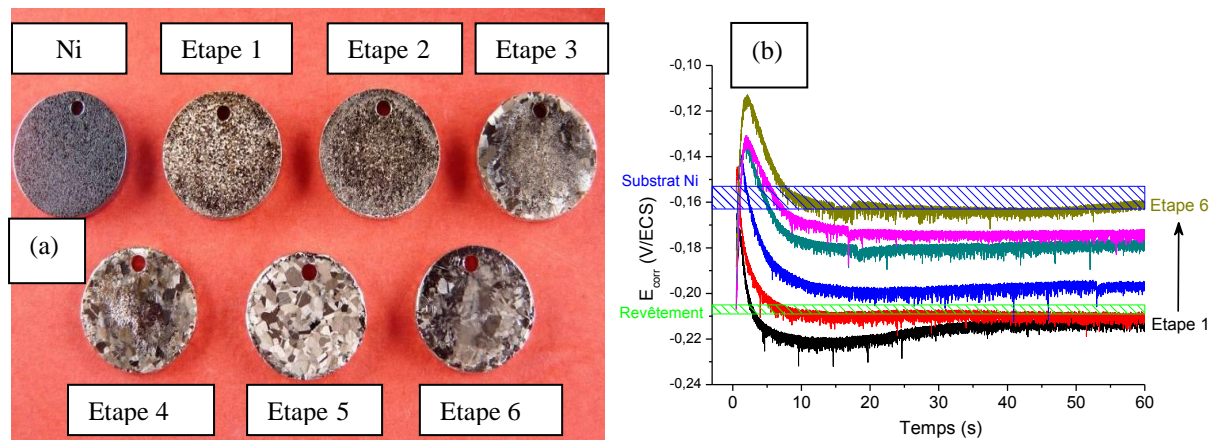


Figure 11 : Macrographies de pions Ni aluminisés (a) et évolution du potentiel d'abandon après différents stades de décapage (b)

Les images MEB en surface viennent confirmer les observations macroscopiques (figure 12). Dès la 3^{ème} étape de décapage, les grains du revêtement ne sont presque plus visibles. De plus, on remarque que la dissolution des grains s'effectue de manière sélective, c'est-à-dire qu'elle dépend de leur orientation cristallographique (nettement visible après 1 étape de décapage avec apparition des plans cristallographiques).

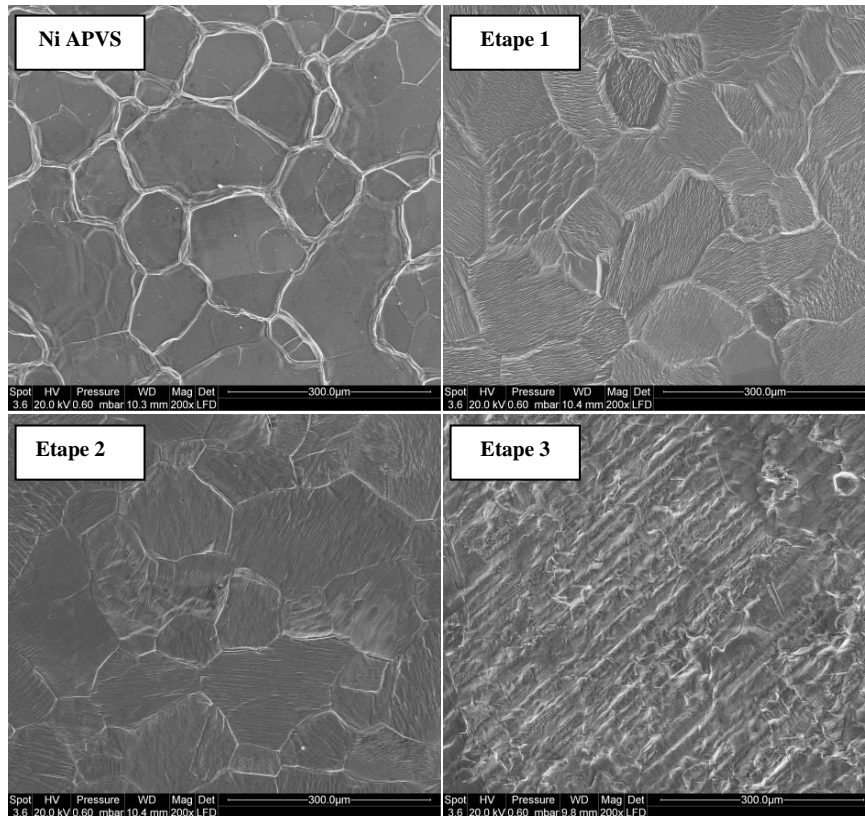


Figure 12 : Images MEB en surface (électrons secondaires) pour des pions Ni aluminisés à différents stades de décapage.

Ces observations sont également appuyées par les analyses EDS. La phase β -NiAl initiale est progressivement dissoute ce qui implique une augmentation de la teneur en Ni en surface. Au bout de 3 étapes, le rapport Ni/Al informe que la phase γ' -Ni₃Al est consommée (proportion en Ni supérieure à 75 % at.). Le revêtement d'aluminure est donc bien décapé et la présence d'Al s'explique par son incorporation en solution solide dans le substrat de nickel.

La vue en coupe après 2 étapes de dissolution (figure 13a) montre le relief de surface lié à la dissolution sélective des grains du revêtement. Les 2 premières étapes de décapage confirment la dissolution rapide du revêtement (épaisseur décroissante du revêtement). Après 3 étapes, la zone d'inter-diffusion a totalement disparu et c'est le substrat en Ni qui est dissous. L'évolution de la masse perdue par rapport à la surface (figure 13b) montre également une certaine linéarité, attestant d'une dissolution progressive du revêtement puis du substrat au cours du temps. En comparant avec la valeur théorique calculée, le revêtement serait entièrement décapé après 2 étapes seulement. Ceci suggère que la perte de masse est principalement liée à la dissolution du nickel.

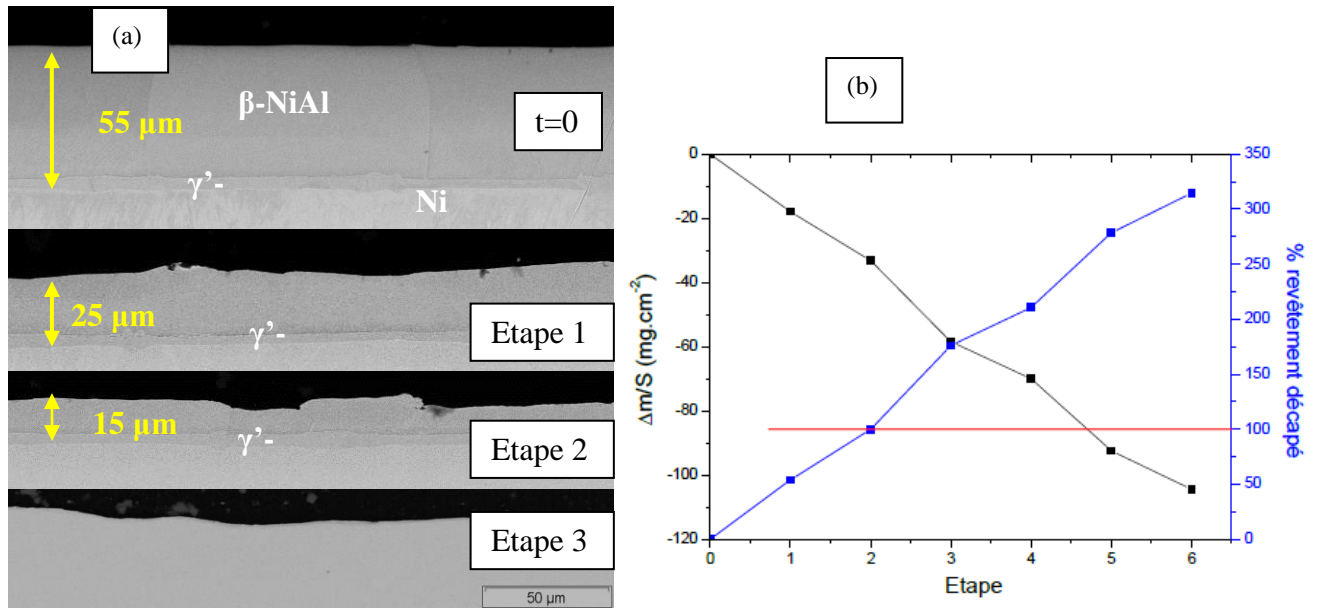


Figure 13 : Progression du décapage par vue en coupe transverse au MEB (électrons rétrodiffusés, (a)) et suivi de la perte de masse rapportée à la surface du pion (b).

L'évolution de la densité de courant avec le temps (figure 14) confirme les résultats précédents. Lors des trois premières étapes de dissolution, la densité de courant diminue progressivement traduisant la dissolution du revêtement. A la fin de la 3^{ème} étape et pour les étapes suivantes, on remarque une stabilisation de la densité de courant autour de $220 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cette stabilisation correspond à la dissolution du substrat Ni . Le suivi de la densité de courant de dissolution apparaît donc comme un bon indicateur pour le suivi de la progression du décapage. Elle est en accord avec les observations macroscopiques et microscopiques.

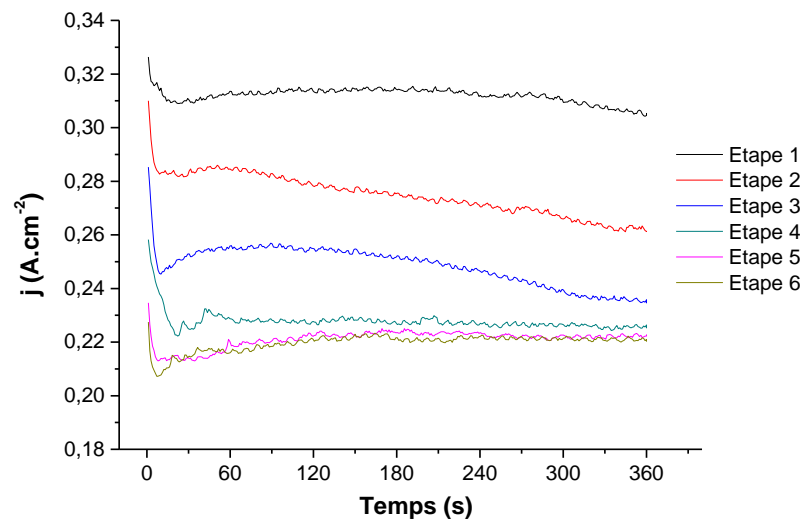


Figure 14 : Evolution de la densité de courant de dissolution en fonction du temps

En conclusion, dans le cas des pions de nickel pur aluminisés, la solution électrolytique décape le revêtement et le substrat de manière indifférente tel un front de dissolution. Les évolutions du courant de dissolution et du potentiel d'abandon au cours du décapage donnent de bons renseignements sur l'avancée du décapage. De plus, les analyses MEB ont pu montrer

que la dissolution du revêtement ne se fait pas au niveau des joints de grains mais de manière progressive en fonction de l'orientation cristallographique du grain.

La corrélation entre les courbes électrochimiques, le suivi gravimétrique et les analyses visuelles permettent de mieux comprendre le mécanisme de dissolution des pions Ni. Afin de mettre en évidence l'effet de la composition chimique sur les mécanismes de dissolution, les mêmes essais ont été réalisés sur des pions Ni20Cr aluminisés.

La procédure électrochimique utilisée dans un premier temps était la même que pour les pions Ni aluminisés : décapage par étapes avec bullage de H₂ intermédiaire.

L'état de surface macroscopique des échantillons après décapage a été analysé (figure 15). On observe que l'effet du décapage est très hétérogène. On remarque la formation de « canaux » et de zones localisées où le décapage semble plus avancé. Après l'étape 4 (4x6 = 24 minutes de temps de décapage effectif), le pion semble mieux décapé avec un visuel lié à la phase β-NiAl moins présent. En revanche, malgré un temps de dissolution total plus important, après 6 étapes (36 minutes de décapage effectif), le pion présente sur la majorité de sa surface le visuel de la phase β-NiAl. L'effet du décapage est donc aléatoire.

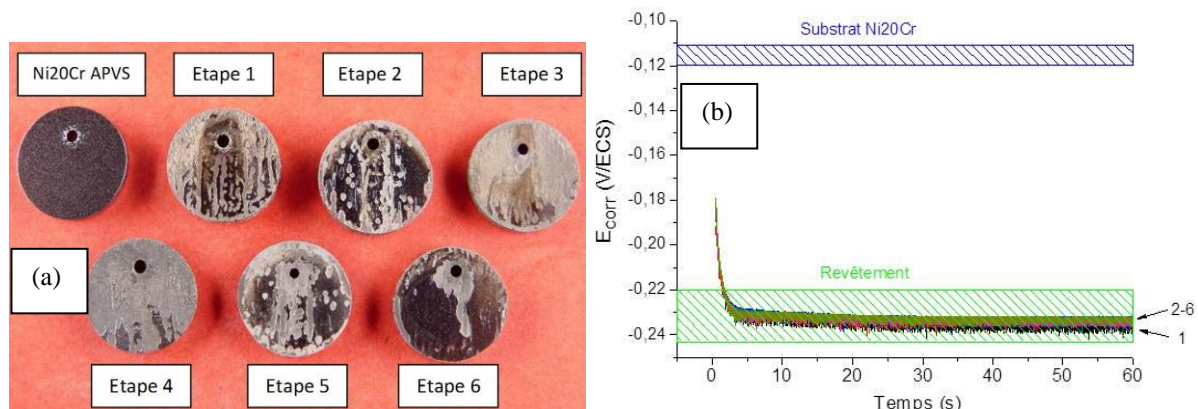


Figure 15 : Macrographies de pions Ni20Cr aluminisés (a) et évolution du potentiel de corrosion après différents stades de décapage (b)

Le suivi du potentiel de corrosion (ou potentiel d'abandon) vient confirmer les observations macroscopiques. En effet, la valeur absolue du potentiel augmente légèrement lors des 2 premières étapes et n'évolue plus par la suite. Le potentiel d'abandon constant mesuré après les différentes étapes est probablement un potentiel mixte entre les zones décapées et les zones toujours revêtues. Il semblerait donc qu'un phénomène se produise en surface pendant la polarisation cathodique (ou lors du temps de repos) entre les étapes de dissolution et contribue au blocage de l'activité de surface du pion. La solution électrolytique ne serait alors pas en mesure de dissoudre le revêtement.

L'évolution de la densité de courant de dissolution (figure 16a) dans le cas des pions de Ni20Cr aluminisés est totalement différente de celle des pions de Ni aluminisés. Lors de la première étape, les valeurs de densité de courant supérieures à 350 mA.cm⁻² traduisent la dissolution de la phase riche en Al présente en surface sur les 10 premiers microns. Dès la

2^{ème} étape de dissolution, une chute brutale de la densité de courant est observée ce qui implique une modification du mécanisme de dissolution. Ces valeurs sont de l'ordre de la densité de courant de passivation du substrat Ni20Cr ($0,6 \text{ mA.cm}^{-2}$) à partir de la 3^{ème} étape. Cette chute d'activité semble être l'une des causes de la mauvaise progression de la dissolution du revêtement.

Contrairement aux pions de Ni aluminisés, la perte de masse lors du décapage n'évolue pas de manière linéaire en fonction du temps total de dissolution (figure 16b). Pour rappel, chaque étape de dissolution dure 6 minutes. Néanmoins, toutes les pertes de masse mesurées sont inférieures à la masse théorique du revêtement (103 mg). Il n'est donc pas entièrement consommé comme le suggère les macrographies et les courbes électrochimiques. Le décapage des pions Ni20Cr aluminisés apparaît donc très aléatoire.

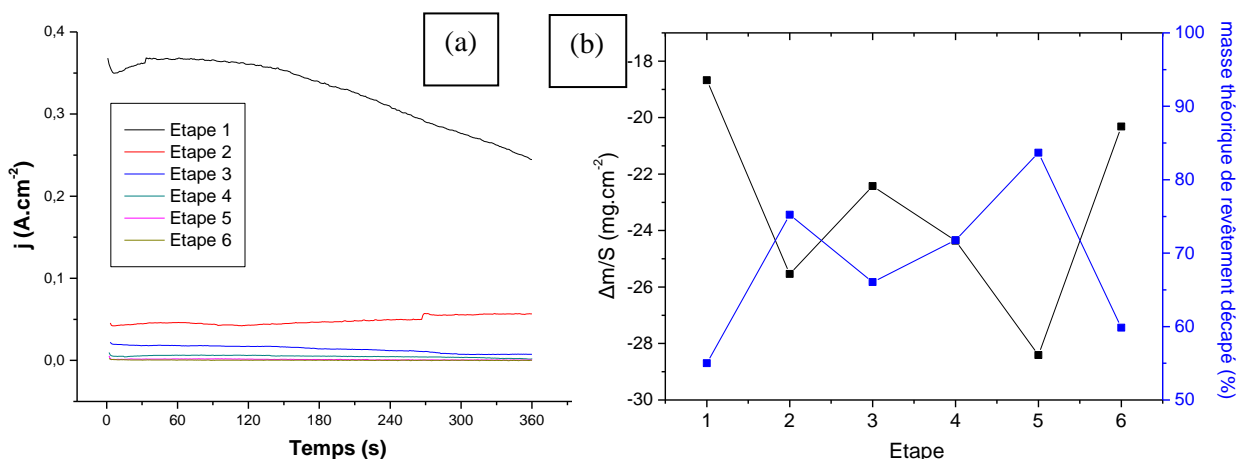


Figure 16 : (a) Evolution de la densité de courant de dissolution et (b) zoom sur le suivi de la perte de masse rapportée à la surface du pion pour différents stades de décapage.

Afin de déterminer la raison de la chute d'activité, l'analyse des surfaces des pions Ni20Cr décapés a donc été réalisée au MEB (figure 17). L'évolution du décapage étant indifférente au temps effectif de dissolution, l'état de surface entre les différents pions est très sensiblement le même. Ainsi, la présence de « canaux » apparaît clairement à la surface des pions montrant la dissolution hétérogène du revêtement. En se plaçant à l'interface entre zone plus décapée et moins décapée, l'observation des différentes strates en « escalier » traduit la dissolution progressive en profondeur du revêtement. Certaines zones montrent tout de même une dissolution uniforme du revêtement avec la visualisation des grains du revêtement. Ces observations confirment la présence de plusieurs mécanismes de dissolution pour les pions Ni20Cr APVS.

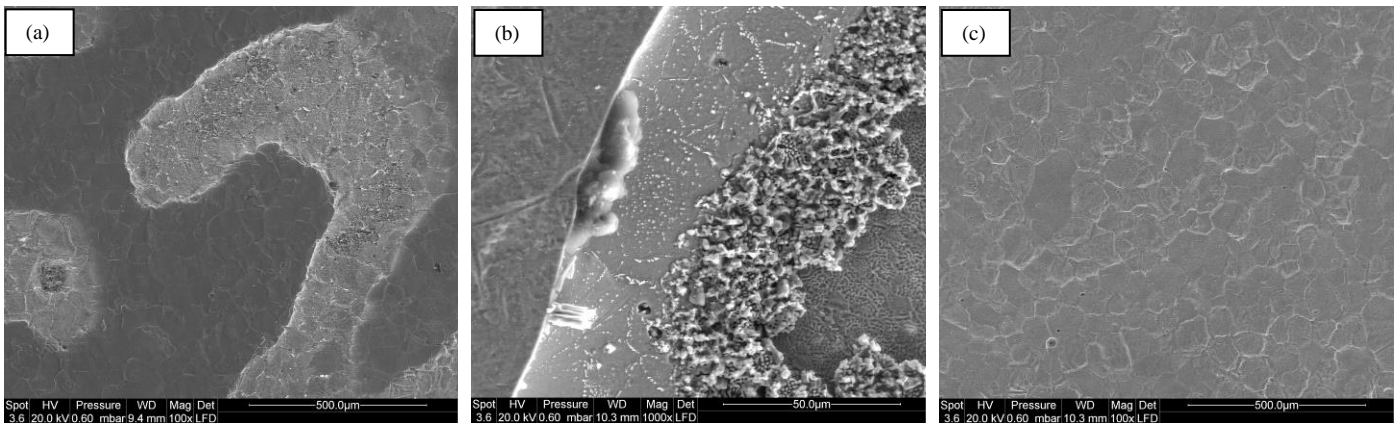


Figure 17 : Progression du décapage sur des pions Ni20Cr aluminisés par vue de surface au MEB : canaux dissous (a), interface (b), zone peu dissoute (c).

Des observations au MEB approfondies des coupes transverses ont permis d'avancer des hypothèses sur le mécanisme de dissolution intervenant au niveau de la zone d'inter-diffusion. Sur la figure 18 ci-dessous, on observe la progression latérale par couches de la dissolution du revêtement. La figure 18b suggère que la solution électrolytique ne permet pas de dissoudre les précipités présents dans la zone d'inter-diffusion. Néanmoins, la matrice contenant ces précipités a été totalement dissoute (observation des précipités en relief).

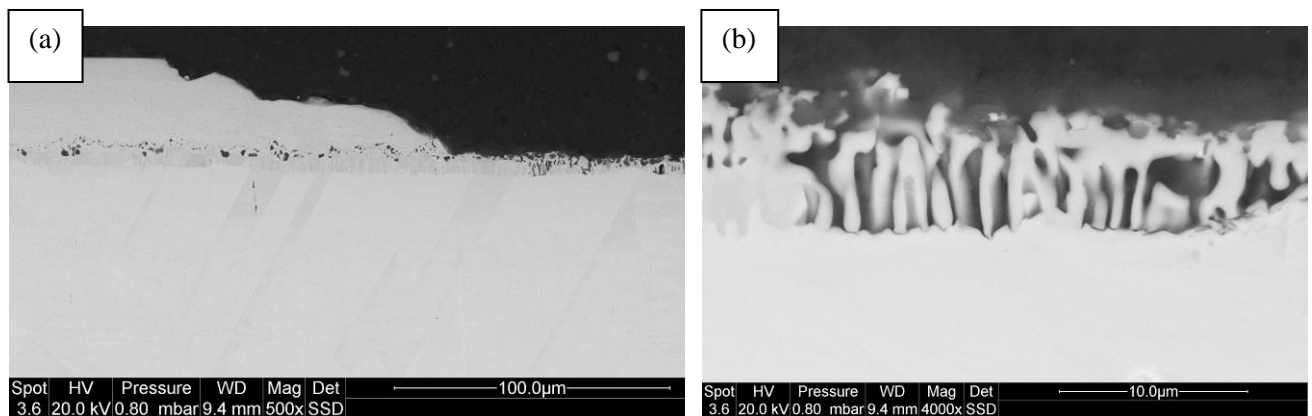


Figure 18 : Coupes transverses de pions Ni20Cr APVS : (a) dissolution hétérogène du revêtement et (b) observation de la zone d'interdiffusion.

Afin d'identifier la nature de ces précipités et de suivre l'évolution du décapage, des analyses DRX ont été effectuées sur les pions « Etape 3 » et « Etape 4 » (figure 19). Une faible diminution de l'intensité des pics du revêtement est observée et traduit une légère consommation du revêtement. Après 3 étapes, seul un pic peu intense identifié comme un précipité Al_3Cr_5 apparaît. Après 4 étapes, les pics relatifs aux précipités sont plus intenses avec l'identification de Cr pur, d' Al_3Cr_5 et de Ni_3Al . On remarque également des pics relatifs au substrat Ni20Cr après 4 étapes. Comme le suggérait l'analyse macroscopique, le pion « Etape 4 » est donc mieux décapé.

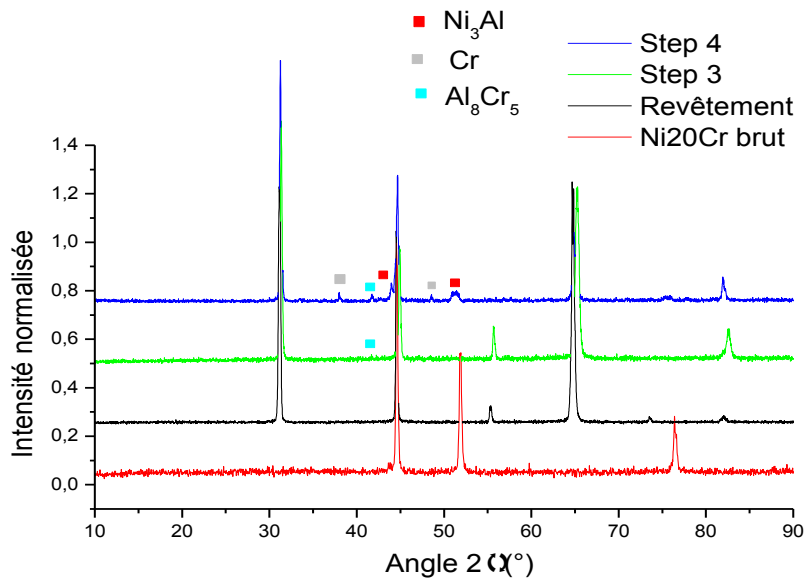


Figure 19 : Diffractogrammes montrant l'évolution du décapage sur des pions Ni20Cr APVS.

Les essais de décapage effectués sur les pions Ni20Cr sont donc très aléatoires et son efficacité ne dépend pas du temps total de dissolution. Il a été montré que la dissolution de la zone enrichie en Al en surface s'effectue de façon homogène et similaire aux pions Ni APVS lors de la première étape de polarisation anodique. Lorsque la solution atteint la zone riche en précipités de Cr, seule la matrice (β -NiAl) autour de ces précipités est dissoute (voir figure 20, où l'on observe ce phénomène de dissolution autour des précipités alors que, d'autre part, la matrice est intacte). Cela explique la chute d'activité, car à ce moment la dissolution est très localisée par rapport à l'ensemble de la surface de l'échantillon. Il semblerait ainsi qu'un phénomène se produise en surface lors des étapes intermédiaires (bullage de H_2 , mesure du potentiel d'abandon) et contribue à cette chute de l'activité et donc à un mauvais décapage du revêtement. Une fois que la solution percole au niveau de la zone d'interdiffusion, la dissolution du revêtement progresse latéralement.

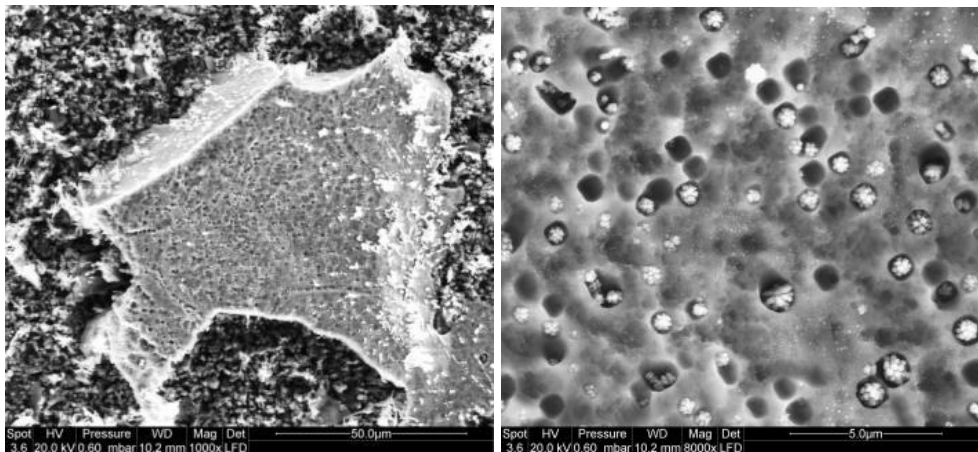


Figure 20 : micrographie MEB de zone non décapée (x1000, (a)) et zoom sur cette zone (x8000, (b)).

Des tests de dissolution continue, supprimant les étapes de bullage de H₂ et de repos intermédiaires, ont donc été réalisés pour étudier si de tels phénomènes se reproduisent.

En appliquant une étape continue de dissolution avec des échantillons prélevés pour des temps de décapage effectif comparables à la procédure par cycle, l'évolution de la densité de courant est différente (figure 21). En effet, la dissolution continue permet de garder une activité de surface suffisante et la diminution progressive de la densité de courant de dissolution semble être liée à la dissolution uniforme du revêtement d'aluminure. Contrairement au décapage par étapes, la chute d'activité n'intervient qu'après 20 min de décapage, ce qui traduit la passivation du substrat avec des densités de courant de l'ordre de 10 mA.cm⁻² inférieures à celles enregistrées précédemment en procédure cyclique. Ces courbes montrent ainsi que la dissolution du revêtement n'est pas totale après 12 ou 18 minutes puisque les valeurs de densité de courant sont encore élevées.

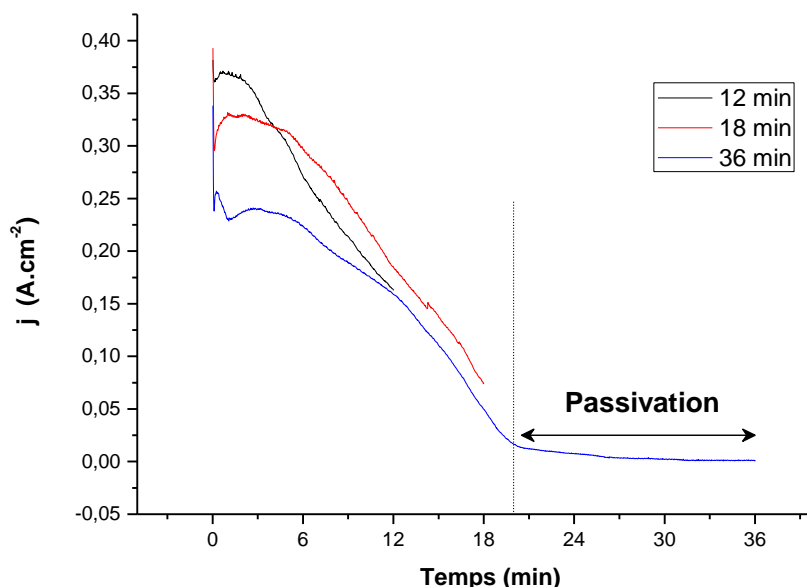


Figure 21 : Evolution de la densité de courant de dissolution en fonction du temps de décapage.

L'observation de l'état macroscopique des pions après les dissolutions continues confirme cette hypothèse (figure 22). Ainsi, les pions ayant subi une dissolution inférieure à 18 minutes ne sont pas totalement décapés. En comparant les 2 pions après 12 minutes de dissolution effective (« 12 min », c'est-à-dire « Etape 2 »), on remarque que les mécanismes de dissolution sont similaires avec la formation de canaux et de zone décapées localement. Après 36 minutes de dissolution continue, le pion est en revanche totalement décapé et de manière uniforme. L'éclat métallique du substrat n'est pas visible, probablement lié à la présence de précipités en surface issus de zone d'interdiffusion qui peuvent présenter une certaine accroche mécanique au substrat. Un sablage léger final permet d'enlever facilement ces précipités et obtenir une finition régulière de décapage.

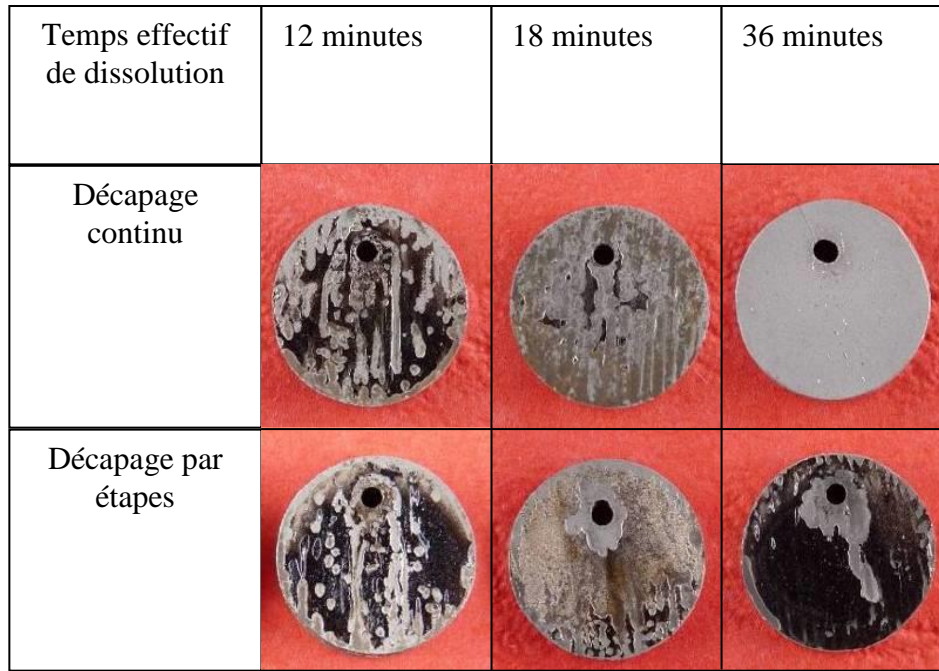


Figure 22 : Macrographies de pions Ni20Cr aluminisés au cours du décapage selon la procédure en continu ou par cycles (étapes).

Afin de confirmer les résultats précédents, des analyses MEB et DRX ont été réalisées. Les images MEB de surface et en coupe confirment le mécanisme de dissolution évoqué lors du décapage par étapes (figure 23), sauf qu'aucune chute de courant n'intervient. Lorsque la solution atteint la couche additive enrichie en précipités α -Cr, des attaques localisées se produisent sur des zones préférentielles (au niveau des joints de grain probablement) puis la dissolution progresse latéralement. Les coupes transverses après 18 et 36 minutes montrent seulement la présence des précipités de l'IDZ à l'extrême surface comme le suggéraient les macrographies.

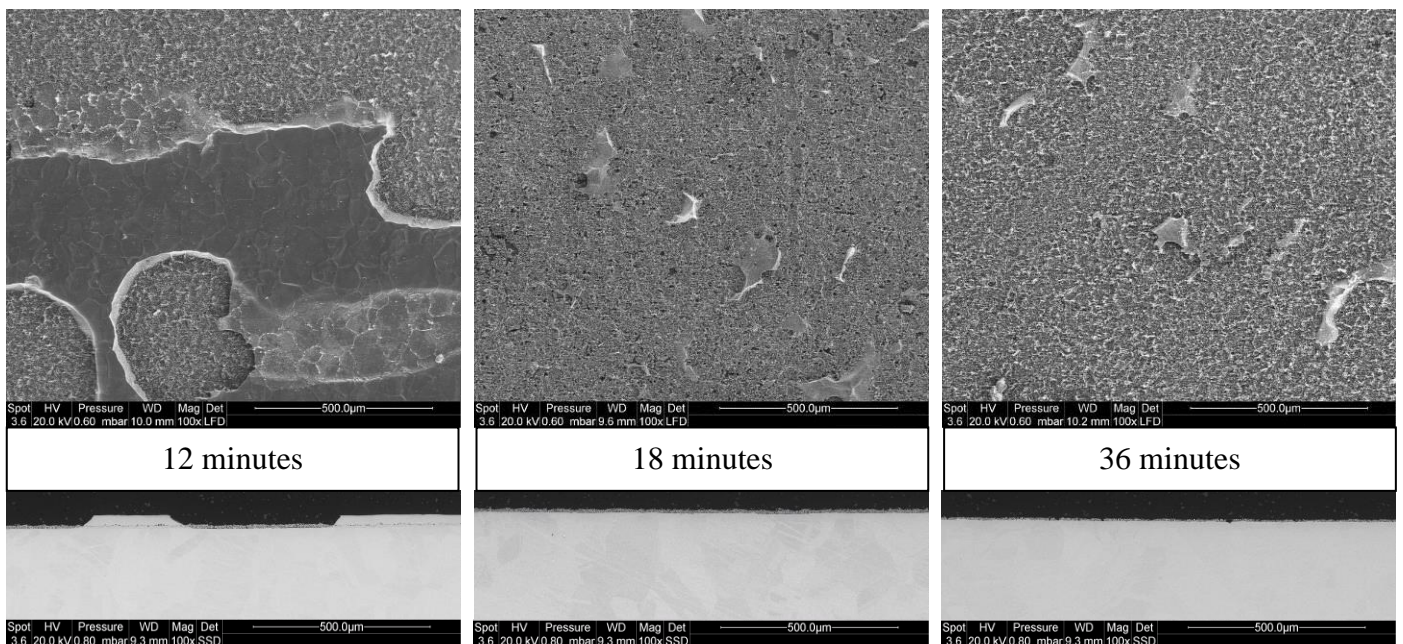


Figure 23 : Observation en surface et en coupe de pions Ni20Cr aluminisés pour différents temps de dissolution selon la procédure continue de décapage.

La comparaison entre décapage par étapes et décapage continu semble confirmer que la chute d'activité observée est en partie liée à l'étape cathodique de bullage entre les étapes de dissolution. Afin de mettre en évidence le rôle du bullage de H_2 intermédiaire, une autre procédure de décapage a été utilisée. La mesure du potentiel d'abandon entre les étapes de dissolution a été conservée mais les étapes intermédiaires de bullage ont été supprimées, afin d'isoler leur contribution.

L'état de surface macroscopique du pion soumis à un décapage par étapes sans bullage de H_2 intermédiaire est révélateur d'un décapage efficace (figure 24a). La surface est homogène de couleur grise, ce qui semble indiquer la présence de précipités (IDZ) en surface. Quelques « reflets » métalliques sont visibles, probablement dus à la mise à nu du substrat Ni20Cr. La comparaison macroscopique entre les pions décapés en 6 étapes (36 minutes de dissolution effective) avec et sans bullage est sans appel. Il semblerait donc que les étapes de bullage de H_2 aient une influence directe sur l'efficacité du décapage, à moins que d'autres réactions cathodiques n'entrent en compte.

L'évolution de la densité de courant de dissolution est également très différente de la première procédure (figure 24b). Les valeurs de densité de courant élevées lors de la 1^{ère} étape indiquent la dissolution du revêtement. Contrairement à la première procédure où une chute de l'activité était observée, on a ici une reprise d'activité pour les étapes 2 et 3. Il faut environ entre une minute et une minute et demie pour reprendre une vitesse de dissolution maximale du revêtement mais l'activité de surface est bien maintenue. Ceci semble indiquer la formation d'un film passif en surface lors de la mesure du potentiel d'abandon. A partir de la 4^{ème} étape, les faibles valeurs de densité de courant semblent indiquer la passivation du substrat et donc un revêtement totalement dissous.

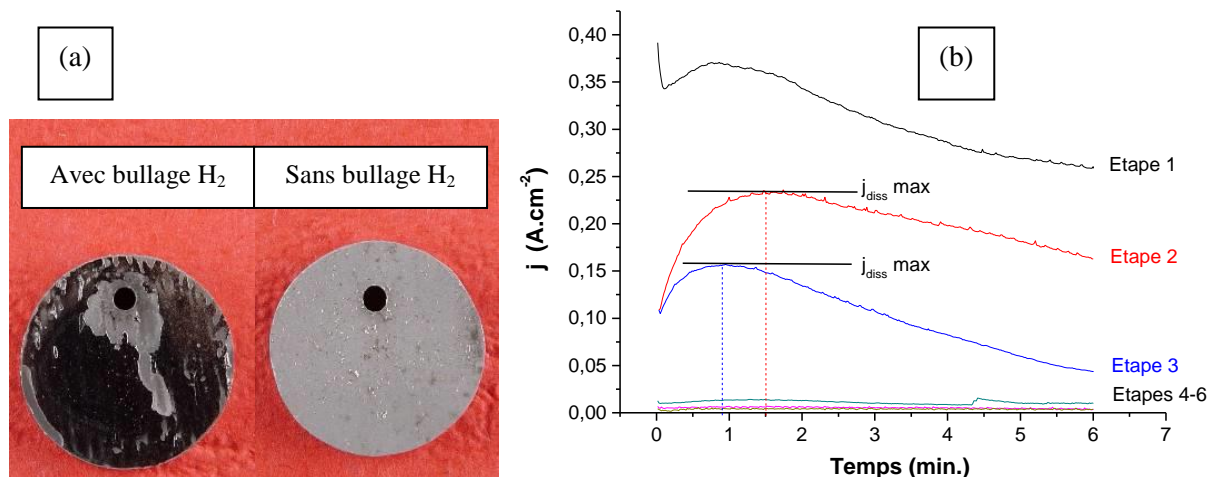


Figure 24 : (a) Macrographies de pions Ni20Cr aluminisés et (b) évolution de la densité de courant de dissolution pour le pion décapé sans bullage intermédiaire.

Le suivi du potentiel d'abandon confirme les résultats précédents. Lors des deux premières étapes, le potentiel d'abandon oscille autour de -230 mV/ECS attestant de la présence du revêtement (figure 25). Puis, à la fin de la 3^{ème} étape, une brusque augmentation du potentiel de corrosion est observée, ce qui indique que l'on progresse dans le revêtement, avec une

teneur en aluminium plus faible. Le potentiel augmente ensuite progressivement et après le bullage de H₂ final, la forte élévation du potentiel s'explique par le décollement des produits de corrosion. On a alors un E_{corr} de l'ordre de -140 mV/ECS légèrement inférieur au E_{corr} du substrat brut, indiquant vraisemblablement la présence en surface de précipités résiduels de la zone d'interdiffusion.

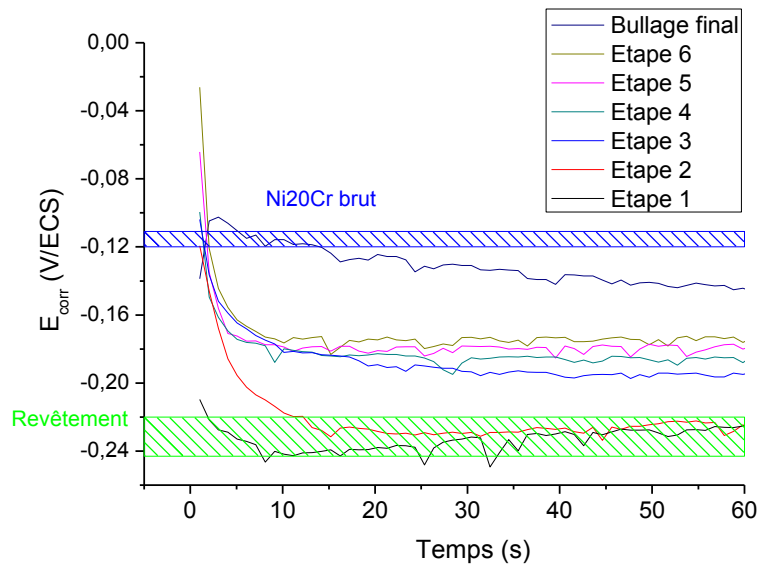


Figure 25 : Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps après chaque étape de dissolution (procédure par étapes sans bullage de H₂).

Les analyses MEB complémentaires montrent que la surface du pion est bien décapée et confirme que la majorité de la surface est recouverte de précipités (figure 26). Quelques zones plus sombres correspondent à la mise à nu du substrat comme le suggèrent les macrographies. Les coupes transverses témoignent de la mise à nu du substrat de façon intermittente. En se focalisant au niveau des précipités, on remarque que leur ancrage mécanique n'est plus assuré (observation d'une zone noire à leur base montrant leur décohésion du substrat).

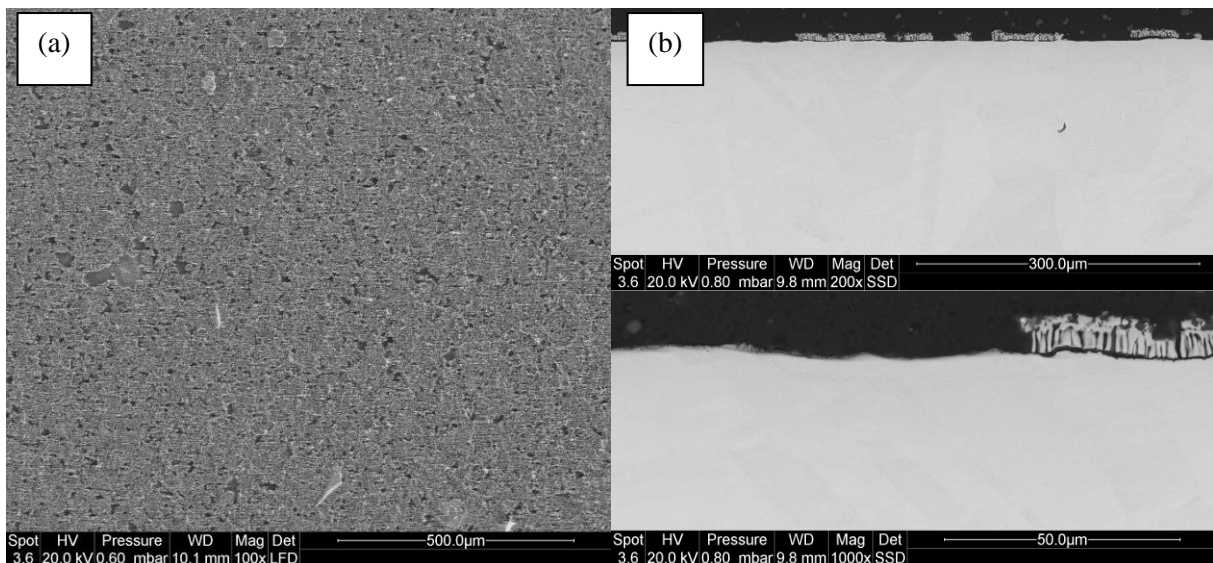


Figure 26 : Observation MEB en surface (a) et en coupe du pion décapé pendant 6 étapes sans bullage (b).

En conclusion, les étapes de bullage de H₂ intermédiaires sont donc, en partie, responsables de la chute d'activité observée dès la 2^{ème} étape de dissolution pour des pions Ni20Cr aluminisés. Ce phénomène, qui n'était pas observé pour les pions Ni aluminisés, est probablement lié à la teneur importante en Cr au niveau de la couche additive (dissous ou sous forme de précipités). Une mauvaise percolation de la solution électrochimique serait alors la cause de la chute d'activité en surface liée à la formation d'un film passif lors des étapes intermédiaires (bullage, repos). Les interprétations obtenues lors de l'étude sur matériaux modèles vont être utilisées lors de l'étude sur superalliages.

b) Superalliages

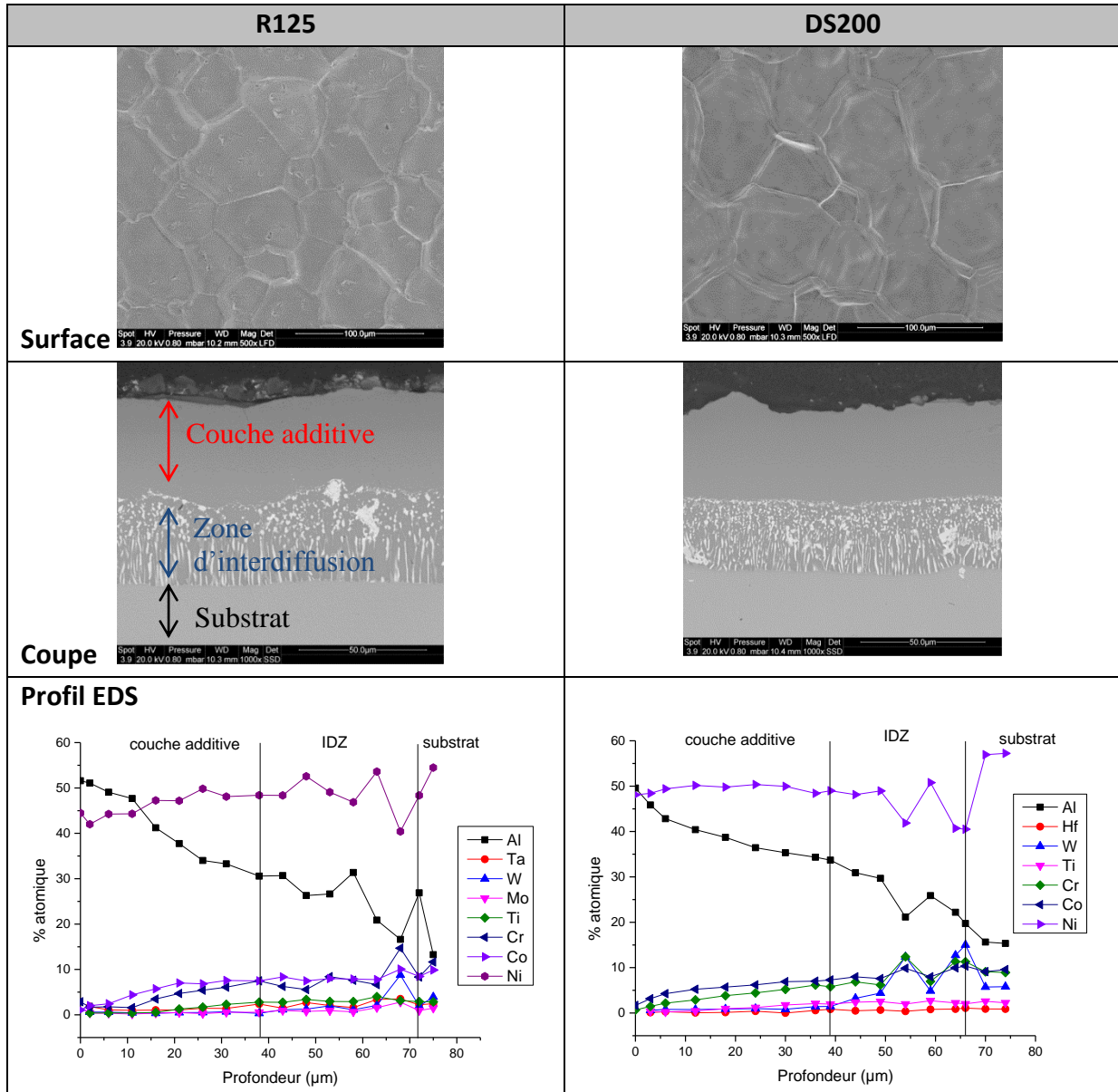
(1) Caractérisation

La caractérisation complète en surface (SEM/EDS + DRX) et en coupe transverse (MEB/EDS) a été effectuée et les résultats sont présentés dans la figure 27. Les données microstructurales issues de ces caractérisations sont regroupées dans le tableau 2.

La coupe transverse de l'échantillon R125 montre un revêtement APVS conventionnel, relativement homogène. On peut observer une couche additive qui, d'après les teneurs en Al et en Ni du profil de diffusion EDS, est constituée de phase β -NiAl. En dessous de celle-ci, une zone d'interdiffusion apparaît, constituée de phase β , de phase γ' -Ni₃Al et de précipités TCP, toujours selon le profil de diffusion.

Dans le cas du matériau DS 200 revêtu NiAl, on obtient une teneur en Al similaire à celle du René 125 aluminisé, mais une taille de grain légèrement supérieure. La coupe transverse montre un revêtement APVS homogène, à l'instar du R125. La couche additive est composée quasi-exclusivement de phase β -NiAl. La zone d'interdiffusion semble être constituée de phase γ' -Ni₃Al, selon le profil de diffusion réalisé à l'aide d'analyses EDS. Les revêtements sur R125 et DS 200 semblent proches et présentent des profils de diffusion très similaires, malgré une légère différence d'épaisseur.

Sur l'analyse DRX qui a été effectuée sur les deux matériaux R125 et DS 200 aluminisés, il est possible d'observer certains pics caractéristiques de la phase NiAl, avec une intensité beaucoup plus importante selon le plan (110), ce qui semble dénoter d'une orientation cristalline marquée.



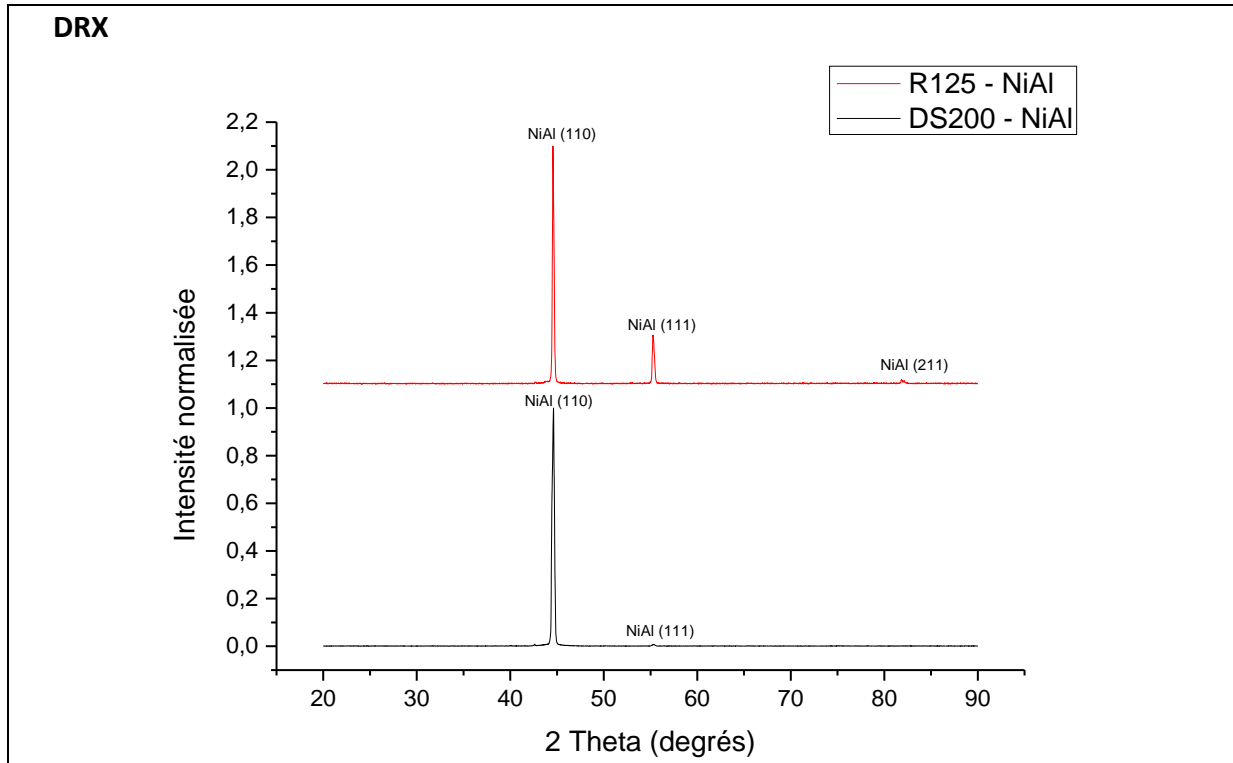


Figure 27 : Caractérisations métallographique et structurale des substrats revêtus R125 et DS 200.

Tableau 2 : Données extraites de la caractérisation métallographique des substrats revêtus R125 et DS 200.

	R125	DS200
Teneur en Al surface (%at.)	51,5 ± 1,0	49,6 ± 0,5
Taille de grain (µm)	41 ± 2	51 ± 5
Épaisseur du revêtement (µm)	72 ± 2	66 ± 1
Épaisseur de la couche additive (µm)	38 ± 2	39 ± 1
Épaisseur de la zone d'interdiffusion (µm)	34 ± 2	27 ± 1

Les deux matériaux revêtus DS 200 et R125 ont également été caractérisés électrochimiquement à l'aide d'essais de polarisation cyclique (figure 28), qui consistent, pour rappel, à effectuer un balayage en potentiel (aller – retour) à partir du domaine cathodique vers le domaine anodique, tout en mesurant la réponse en courant de l'échantillon. Cette réponse dépend de la composition de la solution électrolytique étudiée.

On peut remarquer que les comportements électrochimiques des deux matériaux revêtus sont très proches. Concrètement, les valeurs élevées de densité de courant en domaine anodique, correspondant à un courant de dissolution, traduisent la tendance du matériau (c'est-à-dire du revêtement) à se dissoudre de manière homogène (entre 0 et 2 V/ECS). À l'inverse, les

substrats bruts présentait une valeur de courant très faible pour cette gamme de potentiel, correspondant à un courant de passivation. Toutes les valeurs électrochimiques extraites des courbes de polarisation vont permettre d'identifier les corrélations entre état métallurgique et comportement électrochimique. Elles sont réunies dans le tableau 3 (avec également les valeurs sur substrats brut pour comparaison).

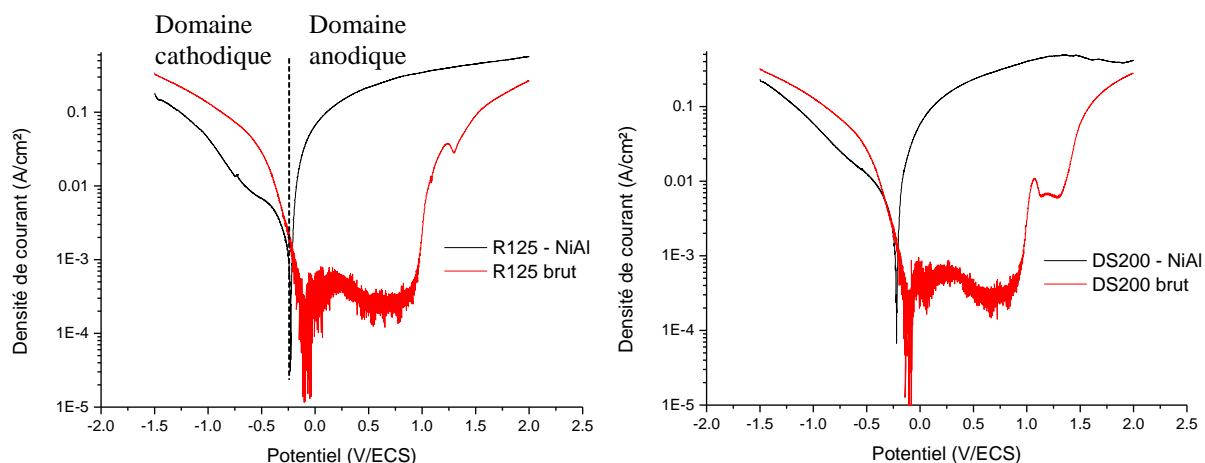


Figure 28 : Superposition des courbes de polarisation cyclique (balayage aller) des substrats R125 et DS 200 revêtus NiAl et bruts dans la solution étudiée, de -1,5 à 2 V, à 10 mV/s.

Tableau 3 : Données électrochimiques des superalliages R125 et DS 200 revêtus NiAl et bruts.

	R125 – NiAl	DS 200 - NiAl	R125 brut	DS 200 brut
E_{corr} (mV/ECS)	-231 ± 3	-219 ± 1	-114 ± 8	-120 ± 7
j_{diss} (mA/cm ²)	285 ± 20	285 ± 30	0,7	0,6
E_{rev} (mV/ECS)	-259 ± 2	-219 ± 3	944 ± 15	919 ± 7

(2) Décapage

Des essais de décapage ont été réalisés sur les deux substrats R125 et DS 200 aluminisés, suivant les procédures « reproductibles » utilisées jusqu'ici. Procédure continue : bullage d'hydrogène initial 10 min, dissolution 36 min, bullage final 3 min, mesure de potentiel d'abandon entre chaque étape. Procédure cyclique : bullage initial 10 min, alternance dissolution 6min/bullage 3 min (6 cycles), bullage final 3 min, mesure de potentiel d'abandon après chaque étape de bullage), ainsi que la géométrie de cellule prédéterminée (cf. Annexe II). Ainsi, un décapage en continu et un décapage par cycles ont été testés sur chacun des systèmes.

Les tests de décapage suivant la procédure continue (figure 29) montrent une décroissance régulière de la réponse en courant, ce qui traduit l'avancement de la dissolution du revêtement. La valeur de densité de courant correspond à un courant de dissolution uniforme au début de l'essai de décapage et tend vers une valeur de courant proche d'un courant de passivation du substrat en fin de décapage.

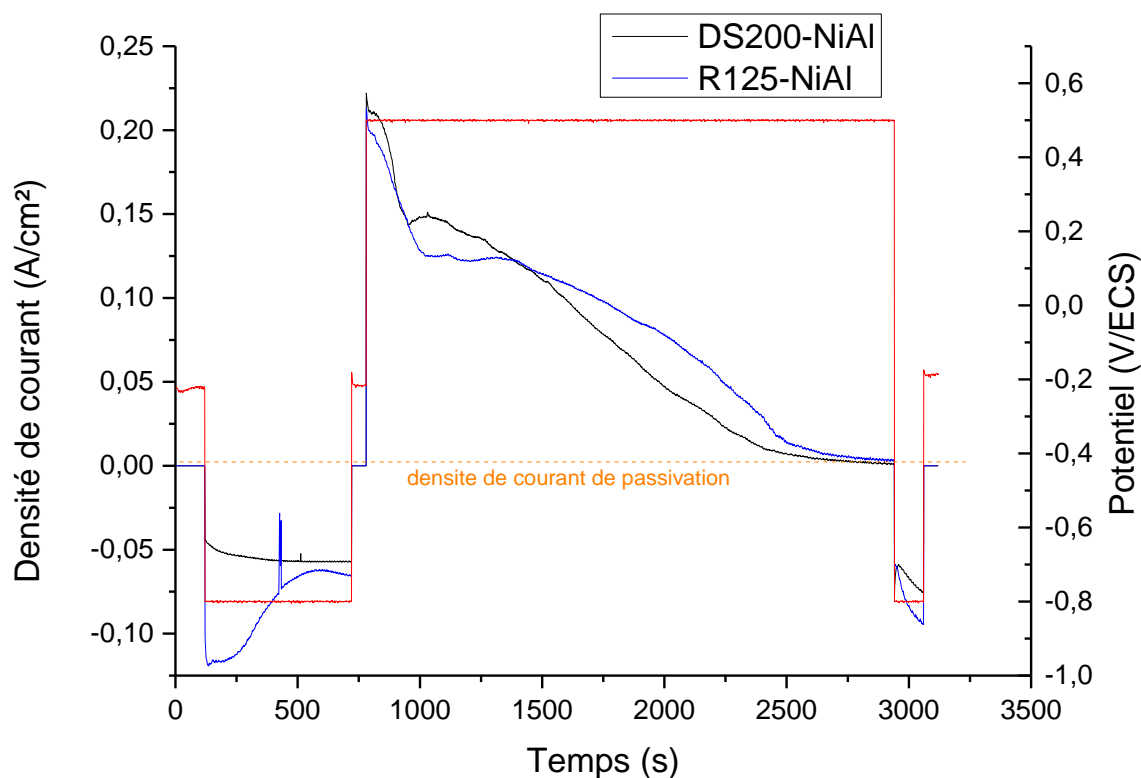


Figure 29 : Evolution de la réponse en courant en fonction du temps lors du décapage continu d'un R125 revêtu NiAl et d'un DS200 revêtu NiAl.

Les observations macroscopiques (Figure 30) et les micrographies MEB des coupes transverses (Figure 30c et 30f) confirment les signaux électrochimiques et montrent une surface décapée de manière très complète. Quelques hétérogénéités peuvent toutefois être décelées très ponctuellement. Ces hétérogénéités correspondent majoritairement à la zone d'interdiffusion.

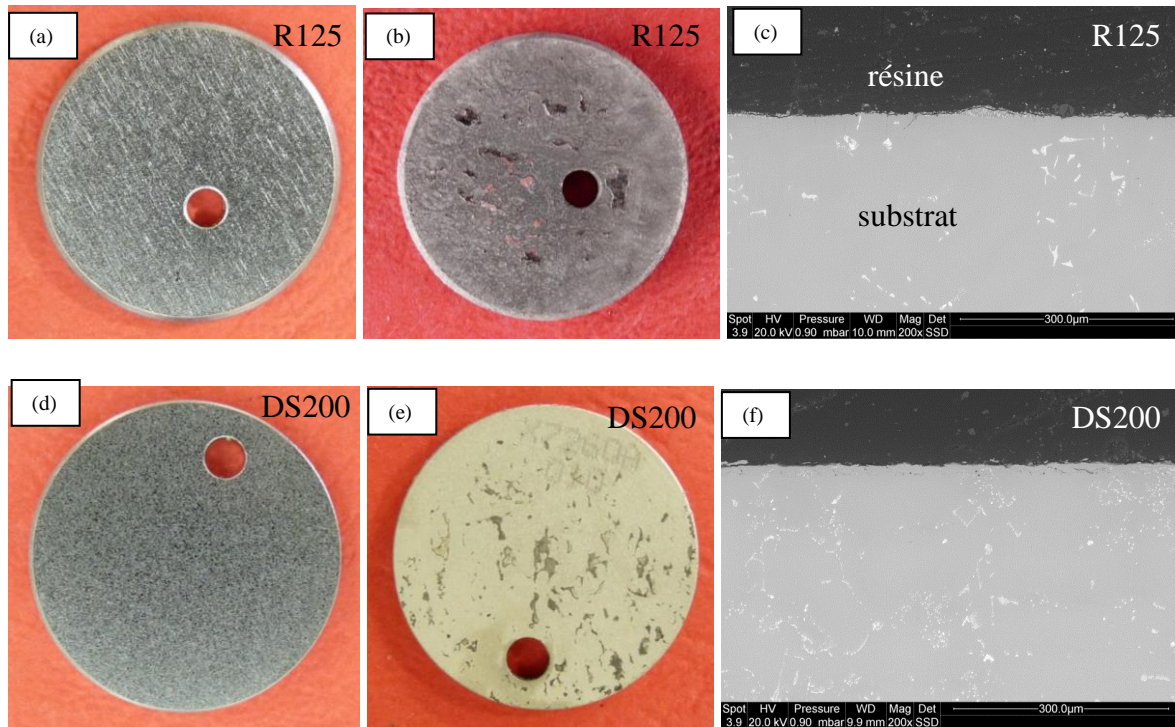


Figure 30 : Echantillon R125 revêtu NiAl avant (a) et après décapage selon la procédure en continu en macrographie (b) et en coupe transverse MEB (x200 (c)), et échantillon DS200 revêtu NiAl avant (d) après décapage selon la procédure en continu en macrographie (e) et en coupe transverse MEB (x200, (f)).

Les études de décapage en procédure cyclique ont été effectuées sur des échantillons similaires (R125 revêtu NiAl, DS200 revêtu NiAl). On remarque, en observant le signal électrochimique obtenu (figure 31), différentes phases dans le processus de dissolution. Lors de la 1^{ère} étape de polarisation anodique (étape de décapage), une valeur initiale de densité de courant élevée est enregistrée, signe d'une dissolution homogène et significative du revêtement, suivie d'une chute assez rapide puis d'une stabilisation de manière similaire à ce qui peut être observé pour les premiers instants de décapage selon la procédure continue sur le même système substrat/revêtement. Une autre observation que l'on peut faire sur cette courbe électrochimique, et valable pour les deux systèmes R125 et DS200, est la chute brutale de la densité de courant à partir de la 2^{ème} étape de polarisation anodique, à l'image de ce qui avait pu être déjà observé pour différents matériaux précédemment, notamment sur les substrats Ni20Cr. Une étude approfondie sur le substrat modèle avait permis de mettre en évidence des mécanismes de dissolution particuliers avec la procédure de décapage par cycles (en présence de phases cathodiques de bullage $H_{2(g)}$), conduisant à une chute brutale de l'activité anodique et, in fine, à un décapage peu avancé et une surface très hétérogène. Dans le cas du DS200, la densité de courant reste non négligeable lors des étapes de polarisation anodique 2 et 3, avant d'atteindre la valeur d'une densité de courant de passivation à l'étape 4.

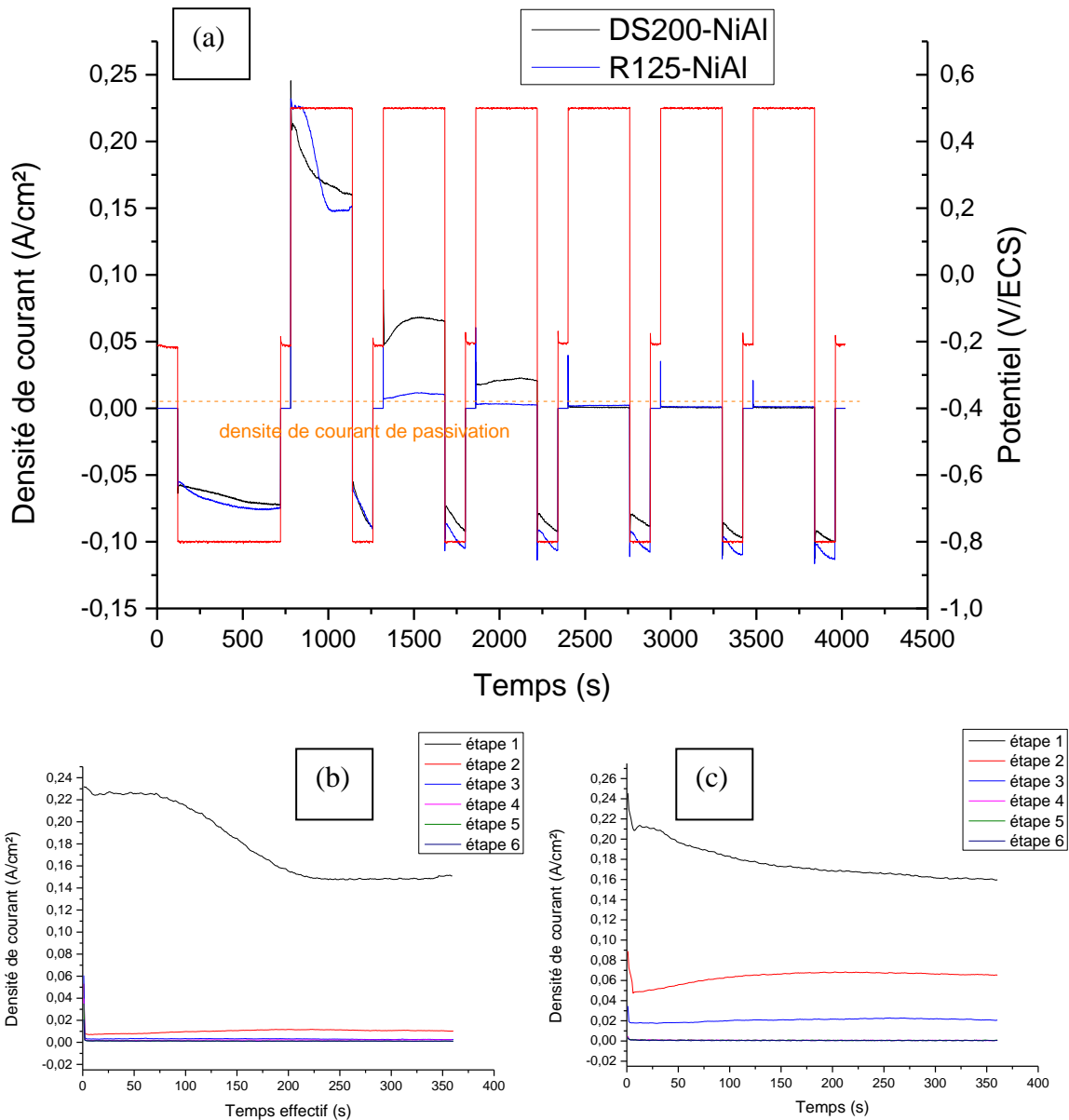


Figure 31 : Evolution de la réponse en courant en fonction du temps lors du décapage par cycles d'un R125 revêtu NiAl et d'un DS200 revêtu NiAl (a) et superposition des étapes de polarisation anodique (étapes de décapage), pour le R125 NiAl (b) et le DS200 NiAl (c).

Pour autant, les macrographies de l'échantillon DS 200 décapé par cycles (figure 32) ne montrent pas un décapage plus efficace que sur le système R125. Elles montrent cette fois un décapage très incomplet. Les canaux de dissolution préférentiels observables sur les macrographies après décapage (figure 32b et 32e) rappellent très fortement les canaux observés sur l'alliage Ni20Cr après décapage par cycles. Les observations des coupes transverses au MEB (figure 32c et 32f) mettent également en lumière un décapage très hétérogène et largement incomplet. En fonction des zones d'observation, on retrouve une épaisseur significative de revêtement restant avec couche additive et zone d'interdiffusion, ou bien parfois uniquement une certaine épaisseur de zone d'interdiffusion. Seule une faible épaisseur de la couche additive semble systématiquement décapée. Cela confirme le front très hétérogène que les observations macroscopiques supposaient.

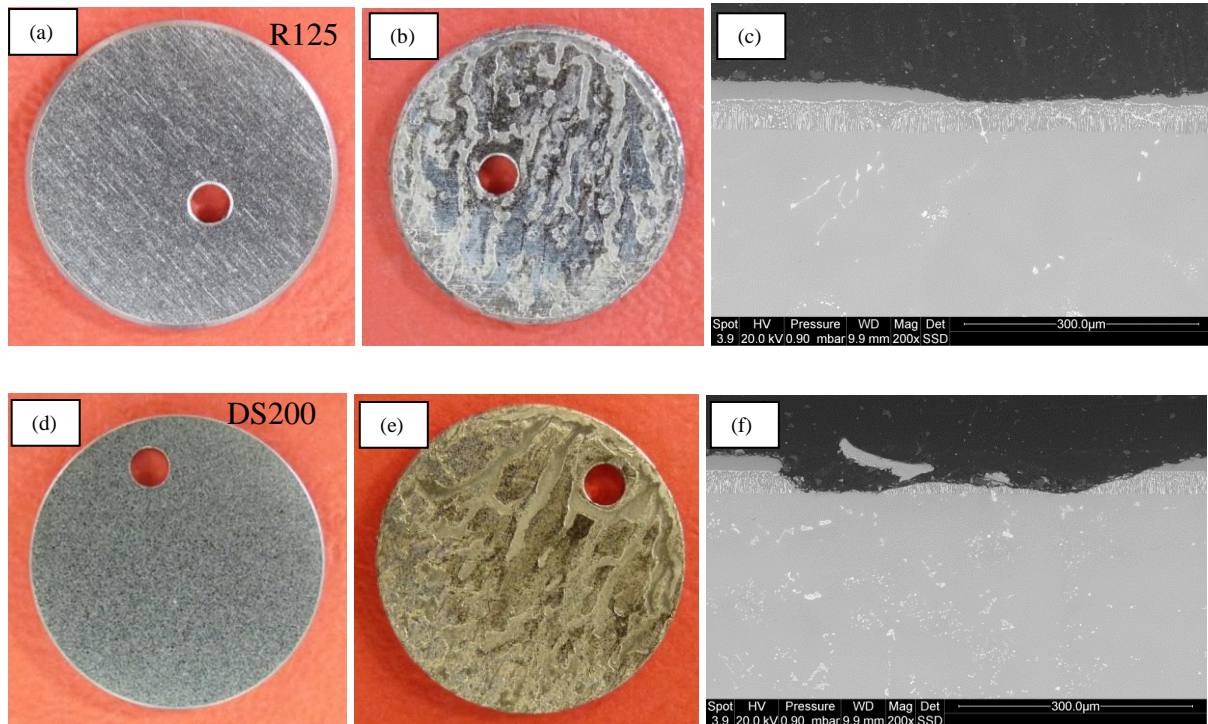


Figure 32 : Echantillon R125 revêtu NiAl avant (a) et après décapage selon la procédure par cycles en macrographie (b) et en coupe transverse MEB (x200 (c)), et échantillon DS200 revêtu NiAl avant (d) après décapage selon la procédure par cycles en macrographie (e) et en coupe transverse MEB (x200, (f)).

Les deux systèmes revêtus d'aluminures simple DS200 NiAl et René 125 NiAl montrent des résultats similaires en matière de décapage électrochimique. La procédure de décapage en continu permet d'obtenir des résultats très concluants, tandis que l'on retrouve les phénomènes de chute d'activité avec la procédure par cycles, que l'on obtenait notamment avec l'alliage Ni20Cr. Une hypothèse retenue pour expliquer ceux-ci est qu'une forme de passivation se produit selon certaines conditions, c'est-à-dire qu'un film passif de très faible épaisseur se crée à la surface. Si la procédure électrochimique (polarisations cathodiques) semble jouer un rôle, la composition chimique des substrats, et notamment la teneur en certains éléments d'alliage, pourrait s'avérer importante. On cherchera à confirmer ou infirmer ces hypothèses dans le chapitre IV (Etude scientifique).

2. Aluminure modifié platine

La méthode de dissolution électrochimique sélective a également été étudiée sur un système comportant un substrat AM1 et un aluminure modifié platine. Pour cela, nous avons réalisé les caractérisations métallographique et structurale, puis électrochimique afin de dresser les relations entre l'état métallurgique des surfaces à décapier et leur activité électrochimique permettant d'obtenir un contrôle précis du décapage.

a) *Caractérisation*

L'observation réalisée au MEB sur le revêtement NiPtAl se trouve sur les figures 33 et 34. En surface, le revêtement présente de nombreux grains de l'ordre de $(34 \pm 6) \mu\text{m}$ avec une teneur en aluminium de $(50 \pm 1)\%$ atomique. En coupe transverse, le revêtement est plus brillant que le substrat en mode d'électrons retrodiffusés. Ceci indique une teneur en élément/s chimique/s plus lourd/s que ceux du substrat. Le revêtement est constitué d'une couche additionnelle séparée de celle d'interdiffusion par un liseré de porosités et de particules incrustées du sablage. Si la couche additionnelle est très homogène, celle d'interdiffusion contient les précipités TCP, très proches du substrat, caractérisés par leur morphologie et un éclat plus brillant.

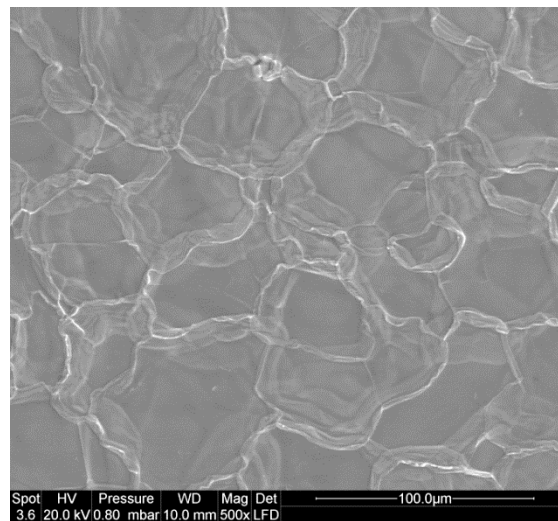


Figure 33 : Micrographies MEB de la surface d'un échantillon AM1 revêtu NiPtAl .

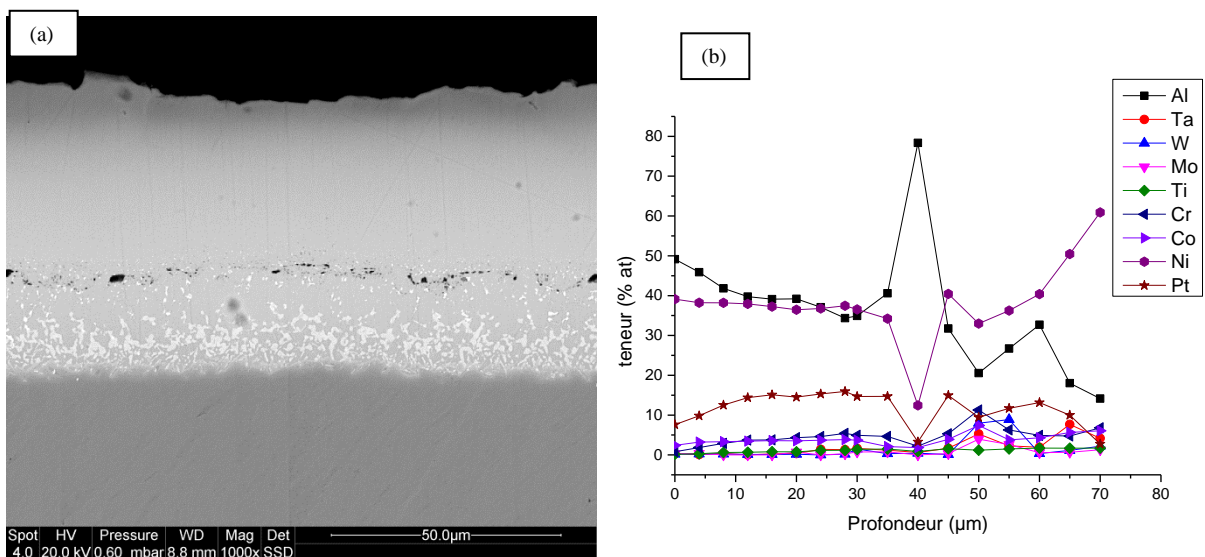


Figure 34 : (a) Micrographie MEB en coupe transverse d'un échantillon AM1 revêtu NiPtAl x1000 et (b) profil de diffusion correspondants.

Selon le profil de composition EDS de la Figure 34b, on semble être en présence d'une couche additive constituée d'un intermétallique type $\beta\text{-Ni(Pt)Al}$ dans laquelle la teneur en Al,

inférieure à 50 at% est complétée par le Pt. Si le profil de Ni est constant à travers cette couche, celui d'Al diminue vers l'interface couche additive/couche d'interdiffusion et celui du Pt augmente. L'interface entre les deux couches est caractérisée par une forte augmentation de la teneur en Cr, puis celle d'interdiffusion par des profils en Al, Ni et Pt similaires qui suggèrent leur association aussi sous forme de β -Ni(Pt).

La comparaison des diffractogrammes X des échantillons AM1 brut, revêtu NiAl et revêtu NiPtAl est illustrée sur la Figure 35. Les revêtements NiAl et NiPtAl montrent des pics situés à des angles caractéristiques pour le composé β -NiAl, et qui sont différents de ceux du nickel. Six pics caractéristiques du NiAl (fiche JCPDS 03-065-0420) apparaissent sur le diffractogramme du revêtement NiPtAl avec une orientation préférentielle des plans (110). Toutefois, la croissance du revêtement NiAl par APVS conduit généralement à des grains colonnaires traversant tout le revêtement qui sont orientés perpendiculairement à la surface [31]. Il convient de noter également que les pics de diffraction du NiPtAl sont décalés vers des angles plus petits que ceux du NiAl faisant état de l'incorporation du Pt dans la maille du NiAl, qui est donc agrandie [32]. Aucun pic relatif aux phases intermétalliques type Pt_xAl_y n'est mis en évidence, ce qui confirme que le revêtement est monophasé.

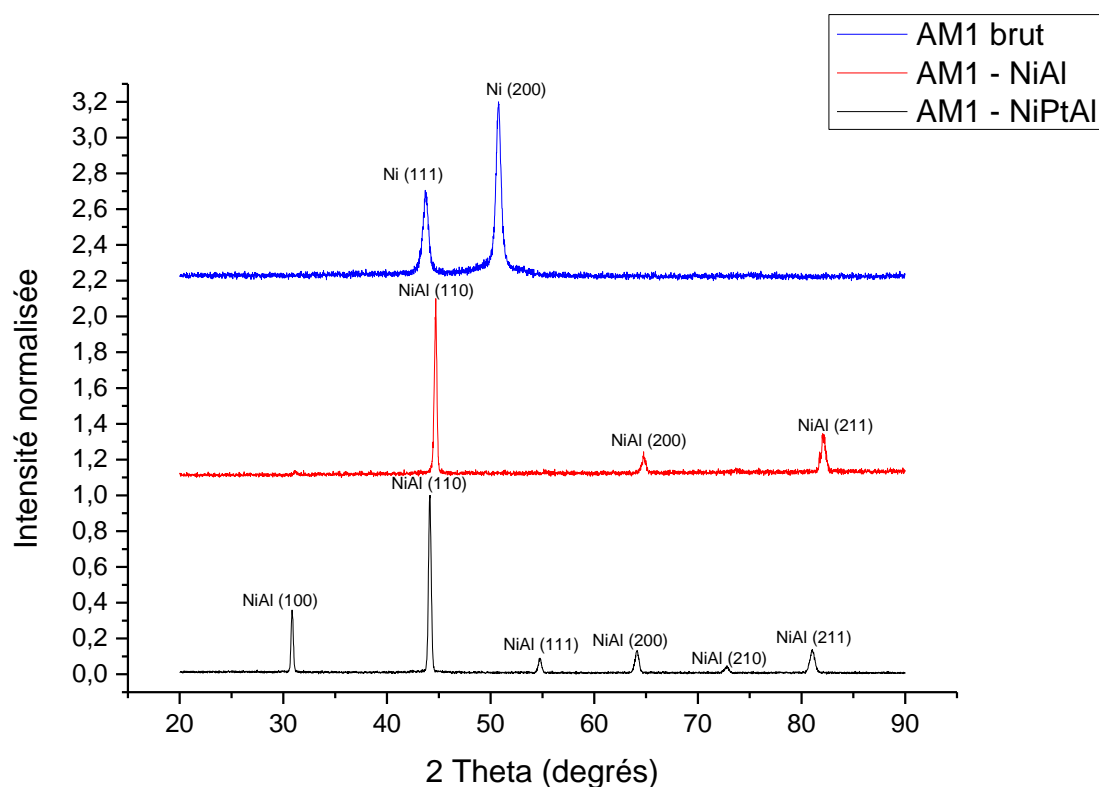


Figure 35 : Diffractogrammes X superposés AM1 brut et revêtus NiAl et NiPtAl.

La caractérisation électrochimique de l'AM1 brut et revêtu NiAl ou NiPtAl est donnée par les courbes de polarisation cyclique de la figure 36. Les paramètres électrochimiques de référence issus de ces courbes, propres à chaque type de matériau, se trouvent réunis dans le tableau 4.

Nous pouvons observer un comportement relativement similaire dans le domaine cathodique entre les trois matériaux. Cependant, dans le domaine anodique, tout comme pour les

matériaux R125 et DS200 revêtus NiAl, le substrat brut, non revêtu, présente un palier de passivation alors que les revêtements NiAl et NiPtAl sont actifs dans la même gamme de potentiel. Si l'activité est continue dans le NiPtAl, ce qui pourrait traduire une dissolution continue et uniforme, celle dans le NiAl présente 2 chutes notables. Ceci peut s'expliquer par la dissolution rapide de l'extrême surface du revêtement riche en Al lors du balayage anodique (10 mV/s) pour atteindre la couche inférieure plus riche en Cr, ce qui se traduit par une chute d'activité. Ainsi, la réponse en courant variera légèrement en fonction de la dissolution effective pour un potentiel donné.

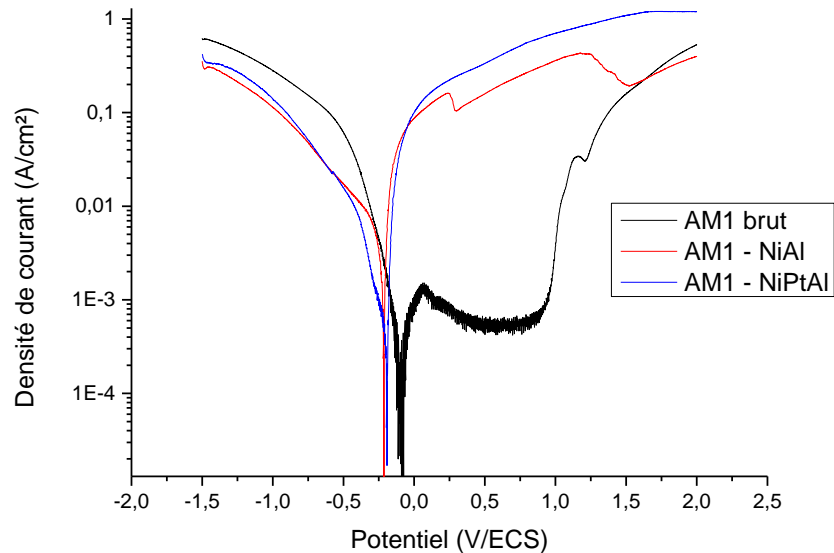


Figure 36 : Courbes de polarisation d'un superalliage AM1 brut, revêtu NiAl et revêtu NiPtAl.

Selon les données électrochimiques du Tableau 4, les valeurs de potentiel de corrosion sont très proches pour l'AM1 revêtu NiAl et l'AM1 revêtu NiPtAl, cependant, il existe des différences entre les valeurs de E_{corr} du substrat brut et revêtu (Tableau 5). Pour pouvoir réaliser le décapage de manière sélective, nous mettrons à profit précisément ces (relativement faibles) différences électrochimiques.

Tableau 4 : Données électrochimiques d'un superalliage AM1 brut, revêtu NiAl et revêtu NiPtAl tirées des courbes de polarisation de la Figure 36.

	AM1	AM1- NiAl	AM1- NiPtAl
E_{corr} (V)	-0,088	-0,211	-0,19
J_{corr} (A/cm ²)	5×10^{-4}	3×10^{-3}	8×10^{-4}
E_{tr} (V)	1,036	-	-
E_{rev} (V)	0,904	-0,223	0,095
J_{diss} (A/cm ²)	6×10^{-4}	0,158	0,335
$\Delta E_{\text{corr}} - E_{\text{rev}}$	0,992	-0,012	0,285

Tableau 5: Différences entre potentiels de corrosion des matériaux bruts et revêtus.

	AM1/AM1-NiAl	AM1/AM1-NiPtAl
ΔE_{corr}	0,123	0,102

b) Décapage

Comme pour les matériaux R125 et DS200 revêtus NiAl, nous avons souhaité comparer le comportement en décapage de la procédure par cycles et de la procédure continue sur des pastilles AM1 revêtues NiPtAl (figure 37).

Du point de vue électrochimique, le décapage suivant la procédure continue conduit à une décroissance régulière de la réponse en courant. De même, la valeur de la densité de courant est élevée et correspond à un courant de dissolution en début de polarisation anodique, et devient quasi-nulle à la fin du décapage (passivation). La décroissance de la densité de courant traduit l'avancement dans la dissolution du revêtement, aboutissant à une surface de moins en moins active, sans doute moins riche en aluminium par comparaison avec le profil de composition EDS.

En procédure cyclée, la courbe de la réponse en courant en fonction du temps suit également une décroissance. Cette réponse en courant diminue au fur et à mesure de l'avancée des cycles jusqu'à atteindre des valeurs proches mais supérieures à celles du courant de passivation du substrat. Cette réponse, à chaque cycle, ne semble pas avoir le temps de se stabiliser. En effet, la reprise d'activité après chaque étape de bullage fait que le courant de dissolution maximum n'est jamais atteint. En comparaison, la procédure continue nécessite un certain laps de temps pour atteindre le maximum du courant de dissolution, mais y reste par la suite. Cela indique que les phases de bullage peuvent engendrer des modifications en surface de l'échantillon. L'activité maximum en phase de décapage est alors rétablie seulement au bout d'un certain temps. Si l'on excepte ce phénomène, la courbe suit la tendance qu'on obtiendrait pour un décapage réussi, tel que pour une procédure en continu.

Les observations macroscopiques après un léger sablage et les observations MEB des coupes transverses confirment ce résultat, avec, dans le cas de l'échantillon décapé avec la procédure continue, des surfaces très homogènes, sans le moindre relief apparent, qui pourrait démontrer la présence de la zone d'interdiffusion ou de précipités sans matrice restés ancrés mécaniquement (qui par ailleurs peuvent être enlevés lors d'un léger sablage). De plus, on peut observer que le substrat n'a subi aucun endommagement (ni piqûration, ni attaque intergranulaire).

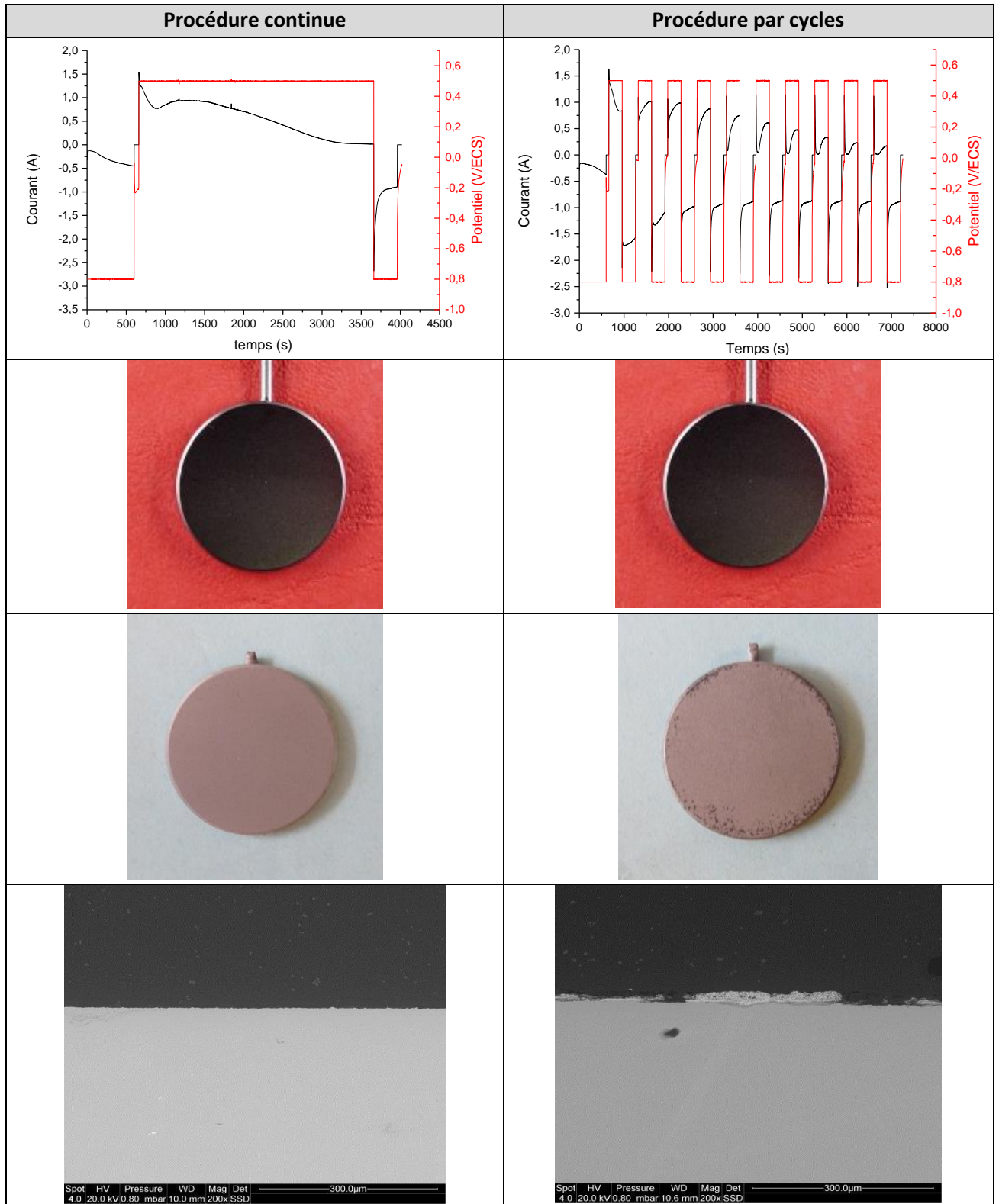


Figure 37 : Evolution de la réponse en courant en fonction du temps lors du décapage d'un AM1 revêtu NiPtAl selon la procédure continue (a) et par cycles (b), macrographies avant décapage (c, d), macrographies après décapage (+ étape de finition chimique et sablage) selon procédure continue (e) et procédure par cycles (f), et observation au MEB en coupe transverse, grossissement x200, après décapage (+ étape de finition chimique et sablage) selon procédure continue (g) et procédure par cycles (h).

Dans le cas de l'échantillon décapé avec la procédure par cycles, les macrographies des échantillons montrent des effets de bord où l'on peut distinguer nettement des restes du revêtement (précipités/couche inter-diffusion) malgré une surface majoritairement décapée de façon homogène. Ces effets de bord peuvent être liés à la géométrie de la cellule. La reprise d'activité, à chaque étape de bullage, doit être provoquée par la passivation qui a déjà été observée sur les autres systèmes en décapage par cycles. Cependant, la dissolution parvient à reprendre probablement du fait de la présence de platine, qui permet d'augmenter les différences de potentiel électrochimique entre les différentes phases. On a donc des mécanismes de décapage tels que ceux vu précédemment, notamment sur les matériaux modèle : dissolution hétérogène jusqu'au substrat puis progression latérale. Les précipités restés ancrés mécaniquement ont pu être pour la plupart retirés à l'aide du léger sablage. On peut noter que ces effets de bord sont indépendants des points de contact avec la pince du montage. Sans ces effets de bord, le décapage s'avèrerait aussi bon que celui obtenu avec la procédure continue, et pour un temps effectif de décapage identique (temps cumulé des phases de dissolution), comme en attestent les micrographies au MEB. La coupe transverse montre, à faible grossissement et sur des zones restreintes, les restes de zone d'interdiffusion que l'on pouvait observer macroscopiquement. Cependant, sur la majorité de la surface, et particulièrement au centre de la coupe transverse, il ne reste plus de trace du revêtement. Tout comme pour l'échantillon précédent, aucune amorce de piqûres ou d'attaque intergranulaire n'est observée.

L'analyse comparative par diffraction des rayons X des phases présentes est réunie sur la Figure 38. La disparition des pics du NiPtAl et la présence des phases austénitiques de l'AM1 confirment donc le bon décapage, notamment en mode continu, où aucune trace de carbures ou de précipités de la zone d'interdiffusion [pics à gauche du Ni(111)] n'est visible.

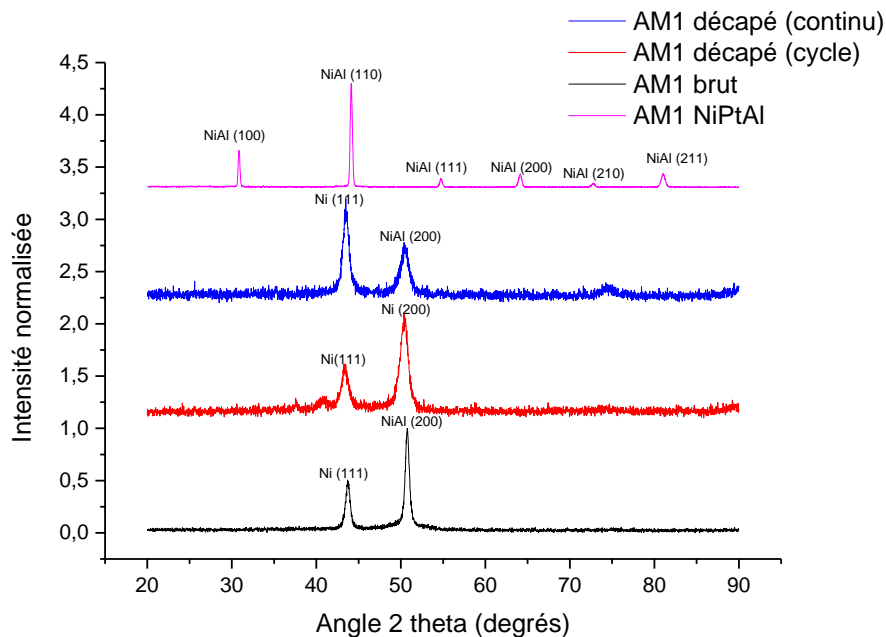


Figure 38 : Diffractogrammes X des échantillons AM1 brut, revêtu NiPtAl et décapés selon les procédures continue et par cycles.

On peut conclure de l'étude sur AM1 revêtu NiPtAl que le principe et le procédé de décapage offrent des résultats concluants. En effet, tant le mode continu que le cyclique permettent de décapier le revêtement NiPtAl sur des pastilles d'AM1 de manière très homogène et complète, sans avoir menacé le substrat d'aucune façon. Par ailleurs, on peut noter la différence marquante des résultats obtenus par la procédure par cycles sur ce système platiné par rapport aux systèmes étudiés précédemment, R125 et DS200 revêtus NiAl. Sur ces derniers, la procédure par cycles ne permettait que d'obtenir des résultats très hétérogènes. La différence de comportement électrochimique proviendrait ainsi de la présence de platine dans le revêtement d'aluminure, qui va modifier les cinétiques de dissolution. En effet, le platine est un élément naturellement noble, et surtout dont l'écart avec l'aluminium est plus important que pour le nickel (cf. échelle galvanique, figure 39).

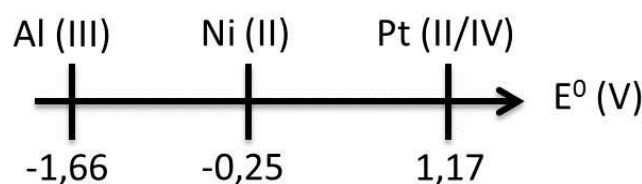


Figure 39 : échelle galvanique (potentiels standards des couples oxydo-réducteurs de l'aluminium, du nickel et du platine) [33]

Ainsi, le *gap* entre les potentiels des différentes phases va impliquer une dissolution plus aisée aux interfaces, et par conséquent rendre plus facile, efficace et homogène le décapage sur système platiné.

B. Etude de la passivation lors du décapage par cycles, modification de la procédure

Au cours de l'étude de décapage électrochimique, il a été observé un phénomène récurrent se produisant lors du décapage par cycles. Pour rappel, cette procédure consiste à alterner phases de polarisation anodique pour dissoudre le revêtement, et phases de polarisation cathodique pour nettoyer la pièce des produits déjà dissous à l'aide du bullage d' H_2 . La procédure a montré des difficultés dans l'efficacité du décapage. En particulier, on observait un phénomène de chute d'activité dès la deuxième étape de polarisation anodique, qui suivait la première étape de polarisation cathodique. Ce phénomène conduisait invariablement à un décapage particulièrement hétérogène, avec des zones complètes non dissoutes, des zones partiellement dissoutes et des zones totalement dissoutes.

L'étude qui suit vise à étudier électrochimiquement un matériau ayant subi ce type de phénomène, afin de comprendre les phénomènes mis en jeu, et ainsi trouver une méthode d'amélioration de cette procédure de décapage par cycles.

La démarche suivante a été suivie : un échantillon R125 NiAl a été utilisé lors de plusieurs décapages/polarisations successifs, pour permettre le suivi de l'évolution de son comportement électrochimique. Un premier décapage par cycles a été réalisé sur cet échantillon, afin d'aboutir au résultat décrit précédemment (décapage hétérogène), puis le comportement électrochimique de celui-ci, après ce décapage par cycles, a été observé à l'aide d'une polarisation cyclique. Celle-ci va permettre de visualiser quel paramètre peut être ajusté afin de continuer la dissolution, malgré la chute d'activité spécifique qui a lieu lors d'un décapage par cycles.

Ainsi, un pion (pastille) de superalliage R125 revêtu NiAl a été utilisé pour un décapage effectué avec procédure par cycles, selon les paramètres les plus couramment utilisés :

- Etape initiale de mesure de potentiel d'abandon/stabilisation
- Etape initiale de bullage à $-0,8$ V/ECS/dégraissage
- 6 étapes de 6 minutes de dissolution à $0,5$ V/ECS
- 6 étapes intermédiaires de bullage de 3 minutes à $-0,8$ V/ECS
- 6 étapes intermédiaires de mesure de potentiel d'abandon
- Etape finale de bullage à $-0,8$ V/ECS

Ce décapage a mené aux résultats mentionnés plus haut, à savoir une dissolution très hétérogène et incomplète. Sur cet échantillon après décapage, une polarisation cyclique a été réalisée, afin de permettre l'étude de son comportement électrochimique. La figure 40a montre la courbe en résultant (balayage aller uniquement). On y observe un pic d'activité très marqué en début de domaine anodique, juste après le potentiel de corrosion. Son maximum se situe environ à $0,05$ V/ECS, avec une chute brutale juste après. Le test de décapage par cycles a été repris sur ce même échantillon, en utilisant, selon cette courbe de polarisation cyclique, une valeur de $0,04$ V/ECS lors des polarisations anodiques pour correspondre au pic d'activité (avec une marge de $0,01$ V/ECS). La courbe obtenue est montrée en figure 40b. On observe clairement que lorsque la polarisation anodique passe à $0,04$ V/ECS (850 s environ sur la figure 40b), l'activité reprend brusquement, avec un courant qui repasse à près de $0,25$ A, conformément à ce qui a été observé sur la courbe de polarisation cyclique (figure 40a). Puis, ce courant diminue progressivement au fil de l'avancée des cycles, typiquement comme lors de l'avancée d'un décapage uniforme. Au troisième cycle, on observe de nouveau une brusque chute de la réponse en courant.

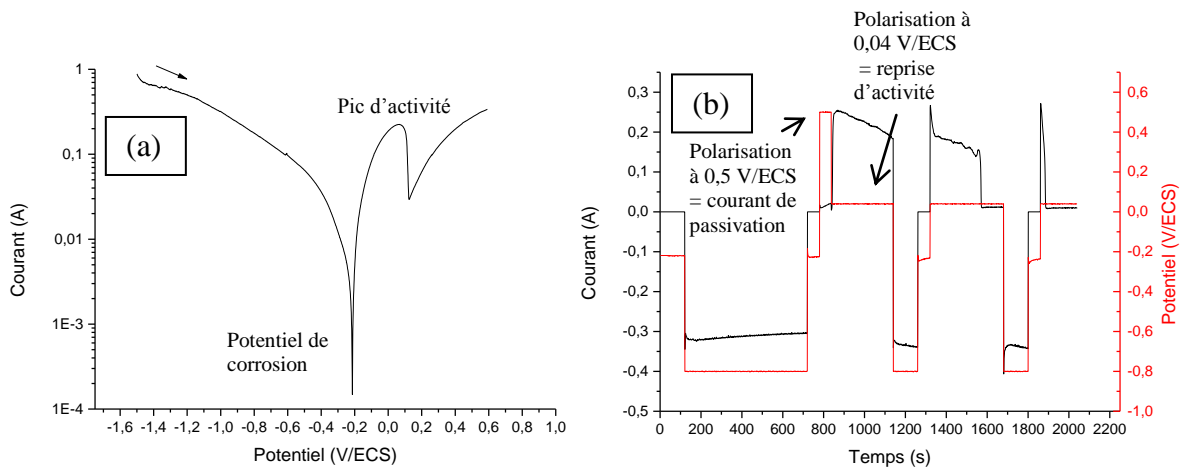


Figure 40 : (a) Courbe de polarisation cyclique de -1,5 à 0,6 V/ECS à 10 mV/s sur R125 NiAl décapé par cycles, et (b) courbe de décapage électrochimique sur R125 NiAl décapé par cycles (polarisation anodique à 0,04 V/ECS). Première procédure d'ajustement d'activité.

A nouveau, le même échantillon a été réutilisé après ce dernier décapage afin de procéder à une nouvelle polarisation cyclique. Cette courbe est donnée en figure 41a. On observe comme précédemment un pic d'activité marqué, qui est décalé vers les potentiels plus bas par rapport à la courbe précédente de la figure 40a). Juste après son maximum vers 0 V/ECS, une chute de courant est visible, avec une activité qui se relance à peine jusqu'à 0,6 V/ECS. En accord avec cette observation, le décapage par cycles a été repris sur l'échantillon, avec cette fois des phases de polarisation anodique à une valeur de -0,04 V/ECS, permettant de se situer dans le pic d'activité (un peu avant son maximum). La courbe obtenue est donnée en figure 41b. Comme lors du test précédent, on peut voir que pour une telle valeur de polarisation anodique (soit -0,04 V/ECS), l'activité en courant est relancée, alors qu'elle donnait une valeur de courant de passivation lors du dernier cycle de polarisation anodique à 0,04 V/ECS lors du dernier test de décapage. Au bout de 8 cycles (seuls 4 cycles sont montrés sur la figure pour plus de lisibilité), le courant commence à chuter drastiquement.

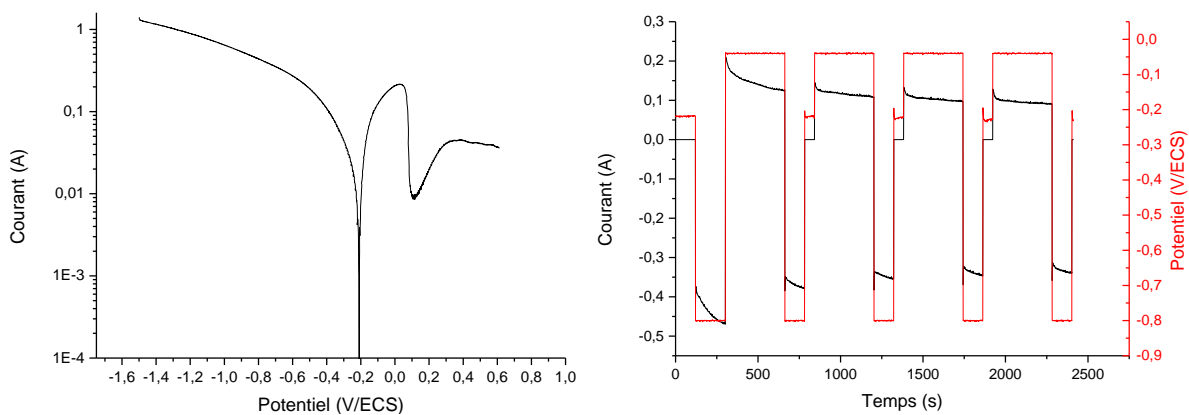


Figure 41 : (a) Courbe de polarisation cyclique de -1,5 à 0,6 V/ECS à 10 mV/s sur R125 NiAl décapé par cycles, et (b) courbe de décapage électrochimique sur R125 NiAl décapé par cycles (polarisation anodique à -0,04 V/ECS). Deuxième procédure d'ajustement d'activité.

Une dernière fois, et toujours selon le même principe, l'échantillon R125 a été récupéré pour une nouvelle polarisation cyclique. La figure 42a montre le résultat. On observe le même

phénomène que précédemment, avec un pic d'activité encore décalé vers de plus bas potentiels, suivi d'un courant très faible dans le reste du domaine anodique. Un dernier décapage a donc été réalisé, avec des polarisations anodiques à -0,1 V/ECS, pour correspondre au pic d'activité observé. On peut observer sur la figure 42b, que lors du premier cycle le courant n'a pas encore une valeur de courant de passivation, il dépasse en début de cycle l'ordre de 0,01 A. Ensuite, le courant se stabilise à une valeur proche de 0 A (courant de passivation).

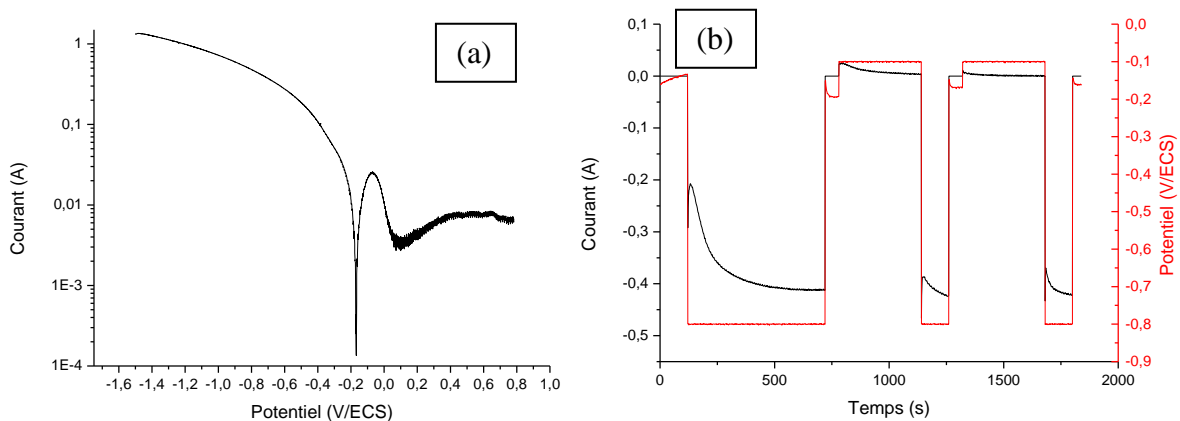


Figure 42 : (a) Courbe de polarisation cyclique de -1,5 à 0,6 V/ECS à 10 mV/s sur R125 NiAl décapé par cycles, et (b) courbe de décapage électrochimique sur R125 NiAl décapé par cycles (polarisation anodique à -0,1 V/ECS) . Troisième procédure d'ajustement d'activité.

Cet échantillon, après ces tests successifs, semble avoir été décapé de manière efficace d'après les observations macroscopiques. Néanmoins, afin d'apporter plus de clarté et pour permettre la reproductibilité des résultats, un décapage complet, sans interruption et sans prélèvement, a été effectué sur un nouvel échantillon R125 NiAl. Cet essai consiste donc en un décapage par cycles, en faisant varier les valeurs de polarisation anodique selon ce qui a été observé dans les tests précédents, à savoir :

- 3 cycles à 0,5 V/ECS (valeur « standard » utilisée)
- 5 cycles à 0,04 V/ECS
- 2 cycles à -0,04 V/ECS
- 3 cycles à -0,1 V/ECS

Ces étapes sont entrecoupées d'étapes de bullage d'hydrogène (polarisation cathodique) de 3 minutes, permettant toujours le nettoyage progressif du pion. Ceci donne une procédure totale d'une durée s'avérant plus longue (environ 2 heures) que celles utilisées généralement (environ 1 heure).

La figure 43 montre la courbe électrochimique résultant de cet essai. On peut observer que, malgré la chute initiale en courant aux cycles 2 et 3 pour une polarisation à 0,5 V/ECS (que l'on retrouve donc habituellement), on a ensuite une décroissance progressive et linéaire de la réponse en courant, similaire à ce que l'on peut obtenir en décapage continu. Cette baisse traduit l'avancée du décapage et peut être mise en relation avec la teneur en aluminium dans le revêtement.

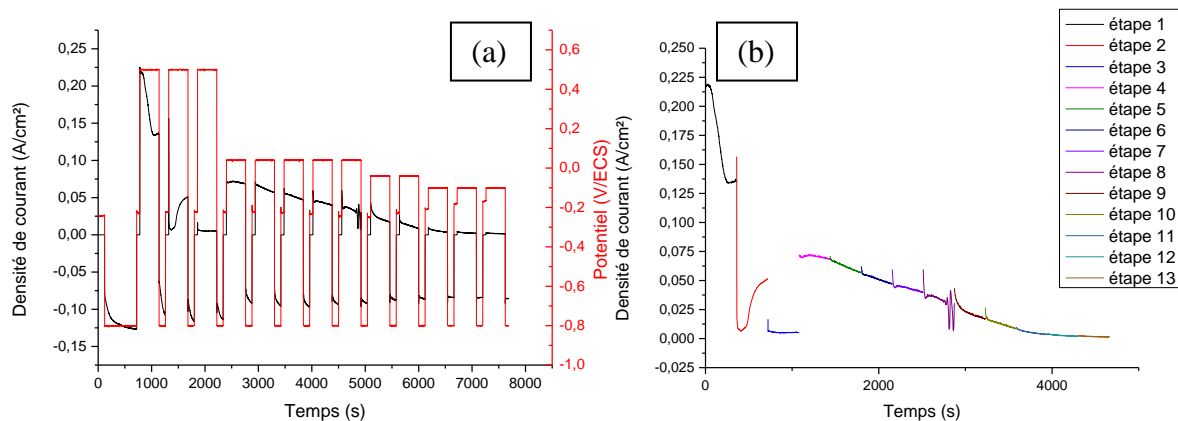


Figure 43 : (a) Courbe électrochimique de décapage par cycles sur échantillon R125 NiAl avec variation du potentiel anodique au cours du décapage et (b) réponse en courant pour les phases de polarisation anodique mises bout à bout.

On peut observer sur la figure 44, où la réponse en courant pour chaque étape de polarisation anodique est superposée, la baisse progressive de la densité de courant au fur et à mesure des étapes de dissolution.

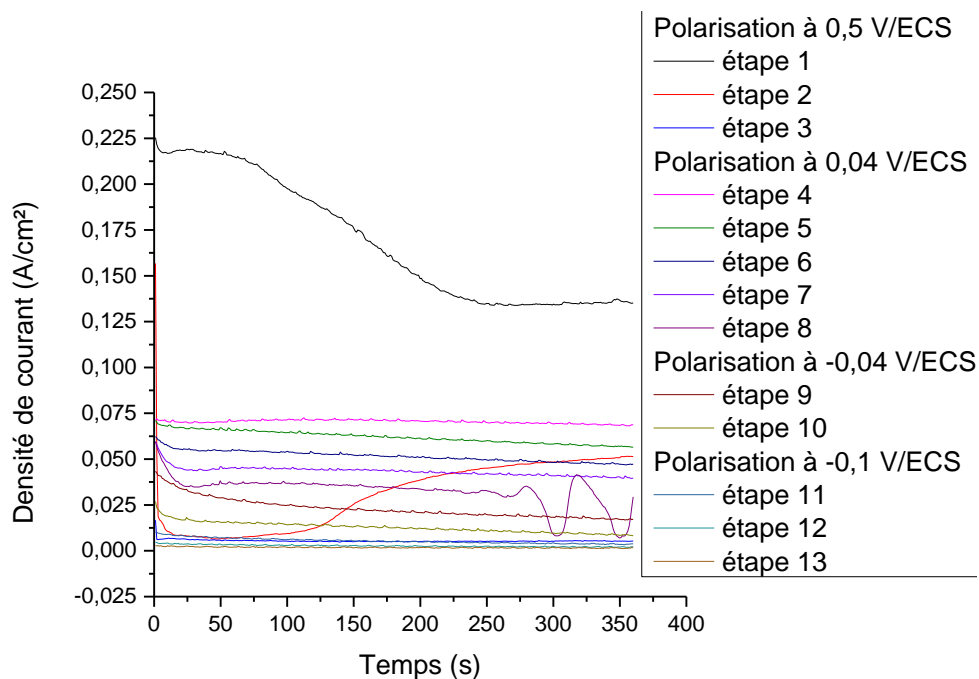


Figure 44 : Réponses en courant pour les différentes étapes de polarisation anodique avec variation du potentiel anodique au cours du décapage.

A la fin de cette procédure, les échantillons montrent sur les deux faces la dissolution similaire du revêtement, qui est mieux mis en évidence après une courte étape de « cleaning » dans le bain approprié (Isopropanol/HCl 50/50, CuCl_2 30g/L) et un léger sablage (Figure 45). Cet état de surface particulièrement homogène n'avait jamais été observé pour des décapages par cycles, excepté sur le matériau modèle de Ni pur.

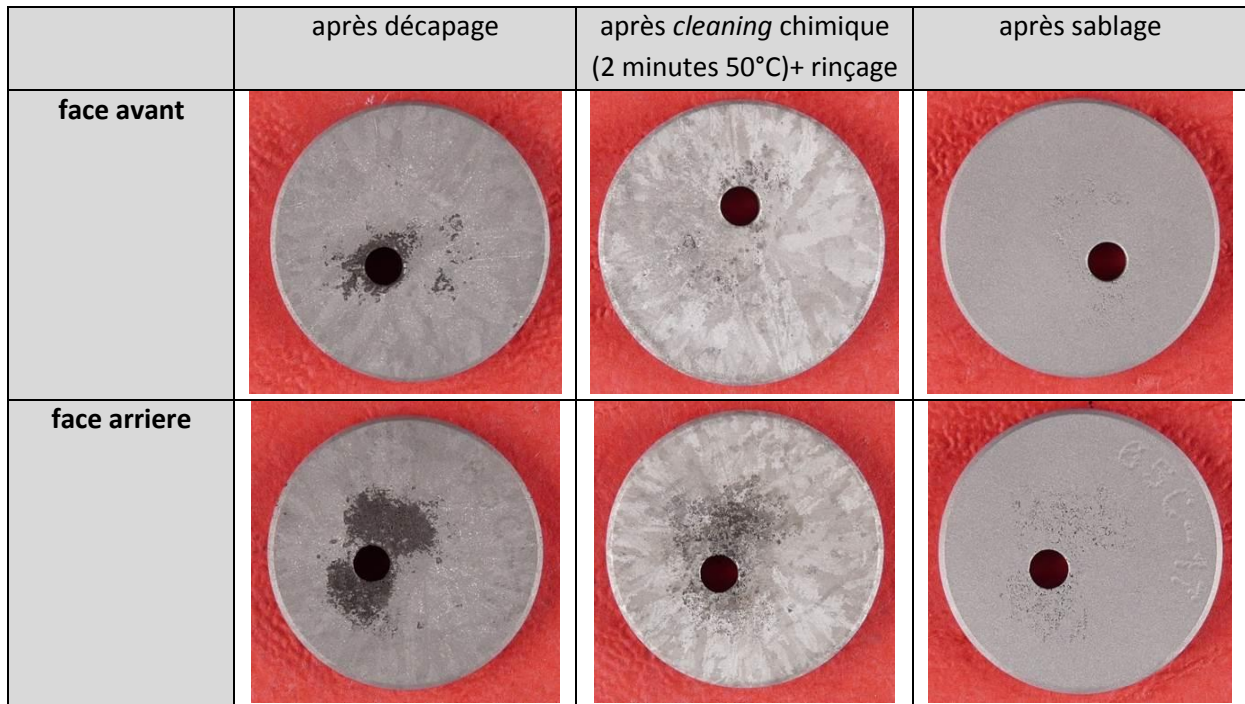


Figure 45 : Observations macroscopiques de l'échantillon R125 NiAl après décapage par cycles avec variation du potentiel anodique au cours du décapage.

Faire varier les valeurs de polarisations anodiques semble donc être une méthode efficace dans le cas du décapage par cycles. On peut ajouter que, malgré ces différentes valeurs de potentiels, **l'intégrité du substrat ne sera pas menacée**, car les études sur superalliages bruts ont montré l'absence totale d'éventuels pics d'activité aux valeurs concernées et dans le bain étudié. Seul le matériau modèle Ni20Cr présentait des phénomènes similaires. En outre, les tests de décapage ont clairement montré que le courant finissait par atteindre des valeurs de courant de passivation à la fin de la dissolution, quelles que soient les valeurs de potentiel utilisées.

C. Décapage sur systèmes vieillis

Dans le cas des systèmes vieillis, de façon similaire aux systèmes neufs, une étude préliminaire a été réalisée sur matériaux modèle Ni pur et Ni20Cr, toujours dans le cadre du stage de Benjamin Grégoire [30], afin d'effectuer une première approche des mécanismes de dissolution sur des matériaux simples, visant par la suite une extrapolation aux matériaux plus complexes que sont les superalliages.

1. Substrats modèle

Les études ont porté sur des revêtements vieillis après oxydation cyclique 3 x 24h à 1100°C sous air ambiant. La comparaison entre revêtements neufs et oxydés permettra notamment de

mettre en évidence le rôle de la couche d'oxyde et des transformations métallurgiques du substrat/revêtement sur les mécanismes de dissolution.

a) *Caractérisation*

L'état de surface macroscopique des échantillons Ni et Ni20Cr aluminisés après oxydation cyclique (3 x 24h à 1100°C) a été observé. Dans le cas des échantillons de Ni APVS, la surface est hétérogène avec une couleur gris-vert et la présence de petites zones blanches. Ceci semble indiquer la formation de plusieurs oxydes en surface avec des phénomènes d'écaillage très présents. Après oxydation, la surface des échantillons Ni20Cr APVS est, à l'inverse, homogène. Une teinte grise mate est visible, ce qui pourrait indiquer la présence d'une couche continue et protectrice d'alumine en surface.

Les analyses MEB en surface par électrons rétrodiffusés viennent confirmer les observations macroscopiques. Dans le cas des pions Ni APVS, la surface est hétérogène avec différents contrastes observés. Les zones les plus sombres correspondent à l'alumine (α -Al₂O₃) et les zones de contraste intermédiaire attestent la formation d'un oxyde moins protecteur riche en Ni (spinnelle NiAl₂O₄ ou NiO probablement). Des zones plus contrastées sont visibles et témoignent de l'écaillage important des couches d'oxyde (apparition de la phase Ni₃Al sous-jacente confirmée par analyse EDS). Il y a donc eu transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al au cours de l'oxydation. La surface des pions Ni20Cr aluminisés après oxydation est plus homogène et une couche d'alumine recouvre la quasi-totalité de l'échantillon. De l'écaillage est présent également sur ces pions (zones plus contrastés) mais il reste localisé au niveau des joints de grains du revêtement. Pour les pions Ni20Cr APVS oxydés, il semblerait que la phase β -NiAl se soit également transformée en γ' -Ni₃Al en raison de l'appauvrissement en Al du revêtement (confirmé par analyse EDS).

Les analyses MEB par électrons secondaires montrent également une surface beaucoup plus hétérogène dans le cas des pions Ni APVS oxydés. Les zones plus contrastées sont liées à la formation d'oxydes moins protecteurs en surface après écaillage de l'alumine (zones sombres). Dans le cas des pions Ni20Cr, la quasi-totalité de la surface est recouverte d'une couche compacte et protectrice d'alumine. La morphologie typique du corindon α -Al₂O₃ est clairement identifiée avec une structure alvéolaire et filamenteuse. Des portions écaillées sont visibles localement.

Les analyses DRX viennent confirmer les résultats précédents (figure 46). Pour les pions Ni APVS oxydés, les pics de la phase Ni₃Al sont très intenses en raison de l'écaillage important des couches d'oxyde et traduisent la transformation de β en γ' . Les pics d'alumine α -Al₂O₃ sont peu intenses et la présence de la spinnelle NiAl₂O₄ est identifiée. Pour les pions Ni20Cr APVS oxydés, les pics de diffraction relatifs à l'alumine sont très intenses. Ceci confirme la formation d'une couche dense et continue d'alumine à la surface de ces pions. De plus, les pics de Ni₃Al sont beaucoup moins intenses que pour les pions Ni APVS oxydés attestant d'un écaillage moins prononcé des couches d'oxyde. En comparant aux diffractogrammes

obtenus pour les revêtements neufs, on remarque que les pics relatifs à la phase β -NiAl ont totalement disparu, indiquant des transformations métallurgiques très rapides du revêtement au cours des périodes d'oxydation (3x24 h à 1100°C sous air).

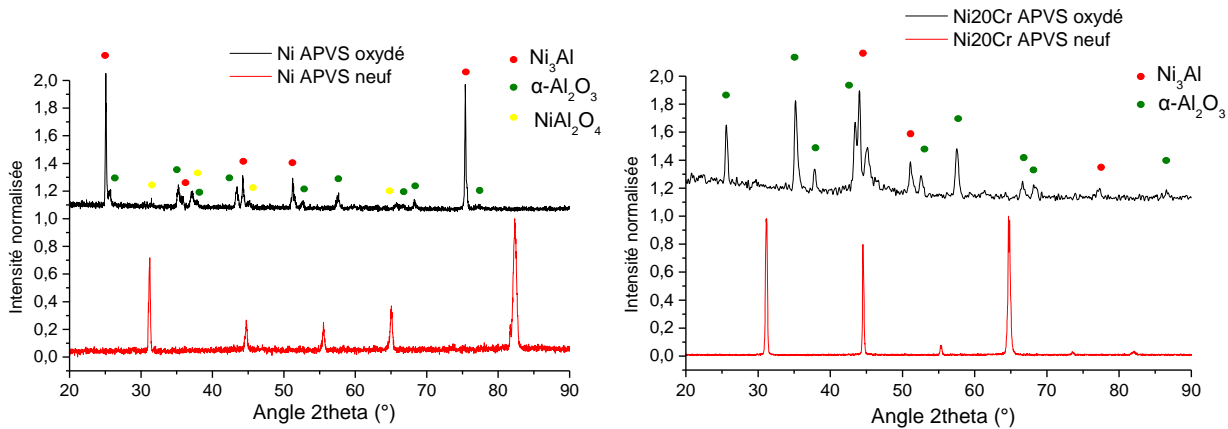
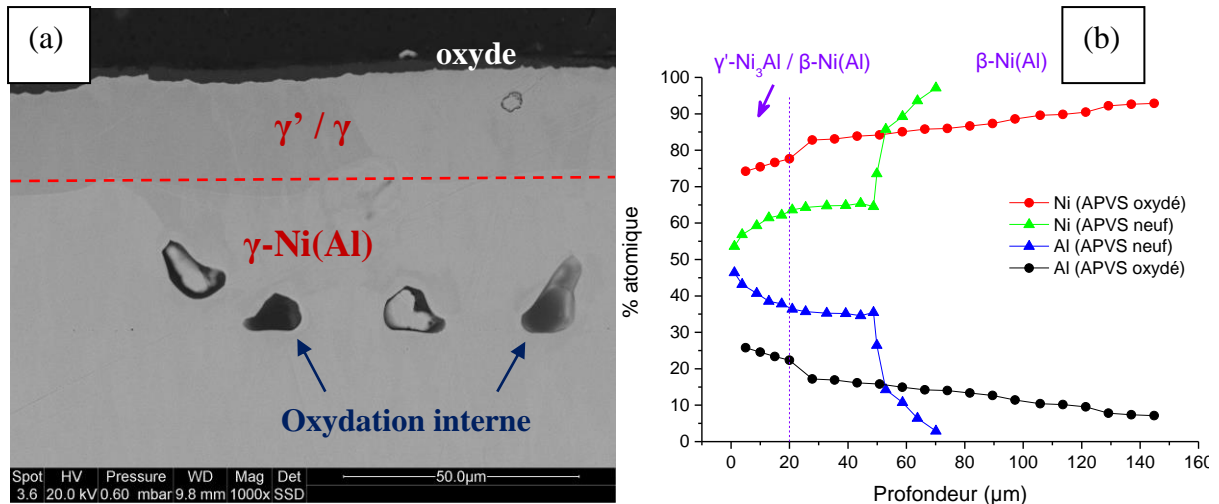


Figure 46 : Diffractogrammes obtenus en mode rasant (incidence fixe, 5°) sur pions après 3 cycles d'oxydation de 24 h à 1100°C sous air.

Les coupes transverses accompagnées des profils de diffusion permettent de caractériser l'évolution de composition chimique et de microstructure des revêtements après oxydation. En effet, des transformations métallurgiques interviennent lors du traitement thermique à haute température des échantillons par des phénomènes d'oxydation et d'interdiffusion en particulier.

Premièrement, dans le cas des pions Ni APVS, la composition du revêtement a été totalement modifiée après oxydation (figure 47). La proportion en Al du revêtement a considérablement diminué. En-dessous de la couche d'oxyde, une zone plus sombre est observée avec une épaisseur d'environ 20 μm ce qui indique une concentration en Al plus élevée comme le montre le profil de diffusion (figure 47b). La phase β -NiAl a été totalement transformée en γ' -Ni₃Al en raison de l'appauvrissement en Al du revêtement. Le pourcentage en Al étant inférieur à 25 % atomique, cette zone externe correspond probablement au domaine biphasé γ' -Ni₃Al/ γ -Ni(Al) avec γ' -Ni₃Al très majoritaire. En dessous de ces 20 premiers microns, on a un contraste homogène et la phase γ' de la zone d'interdiffusion a totalement disparu. On a ainsi une solution solide d'Al dans le Ni [γ -Ni(Al)] et il n'y a plus d'interface franche substrat/revêtement comme pour les pions aluminisés non oxydés. En comparant avec un revêtement neuf, on peut noter que la présence d'Al dans le substrat subsiste à une profondeur beaucoup plus élevée (supérieure à 150 μm) impliquant des phénomènes de diffusion à l'état solide. La formation continue d'oxydes en surface et la diffusion interne d'Al expliquent l'appauvrissement du revêtement en Al. Localement, des porosités et de l'oxydation interne apparaissent, notamment au niveau de l'ancienne zone d'interdiffusion.



Des transformations métallurgiques sont également apparues après oxydation des pions Ni20Cr APVS (figure 48). Néanmoins, contrairement au Ni, le revêtement est encore bien délimité avec une couche additive homogène et une zone d'interdiffusion très marquée. La couche additive du revêtement s'est appauvrie en Al, impliquant la transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al. Le contraste similaire entre la couche additive et le substrat informe sur la diffusion interne d'Al lors des périodes d'oxydation, ce qui est révélé par le profil de diffusion (gradient de concentration en Al dans le substrat Ni20Cr). On a ainsi une solution solide de type Ni(Al). La zone d'interdiffusion est encore clairement identifiable, cependant la majorité des précipités de Cr et Al-Cr ont été solubilisés expliquant la teneur plus importante en Cr dans les premiers microns dans le cas des pions oxydés (diffusion externe de Cr). De plus, les précipités de Cr de la couche additive ont été totalement dissous et on a une homogénéisation de la teneur en Cr sur tout l'échantillon. La zone d'interdiffusion disparaît au profit d'une couche d'oxydation de 10 μm d'épaisseur. Elle est constituée principalement d'alumine liée à des phénomènes d'oxydation interne en raison de la perméabilité de l'oxygène au travers des couches d'oxyde, puis de sa diffusion préférentielle au travers des joints de grains du revêtement (zone sombre en électrons rétrodiffusés et teneur en Al très élevée). Toutefois, quelques précipités de Cr non solubilisés sont encore présents (précipités brillants au sein de l'alumine interne). Il semblerait donc que l'ancienne zone d'interdiffusion soit une zone préférentielle pour les phénomènes d'oxydation interne.

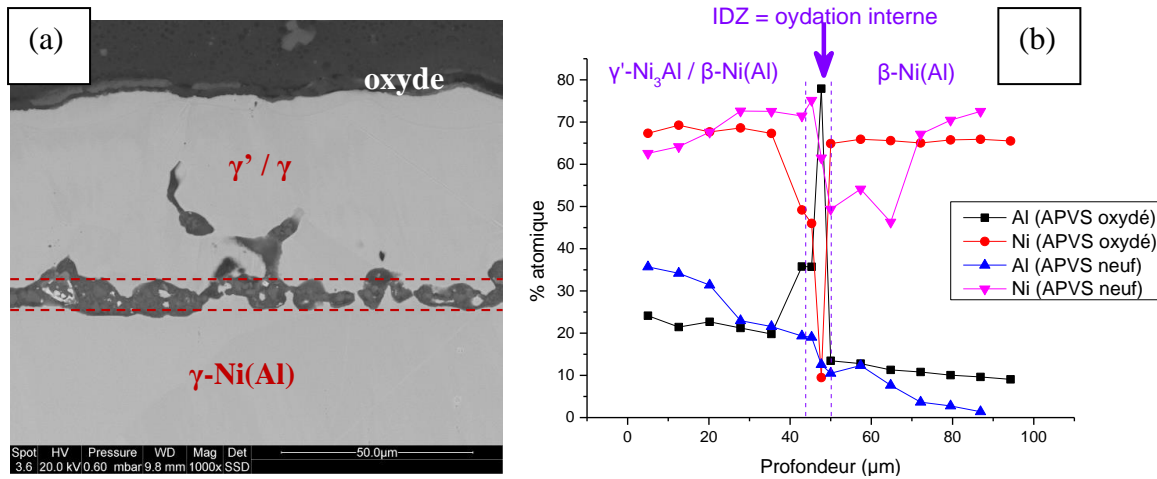


Figure 48 : (a) Coupe transversale MEB d'un pion Ni20Cr APVS oxydé et (b) profil de diffusion correspondant après 3 cycles d'oxydation de 24 h à 1100°C sous air.

Après avoir mis en évidence les transformations métallurgiques du revêtement après oxydation et la différence de morphologie entre les couches d'oxyde pour des pions de Ni et de Ni20Cr APVS, des essais de polarisation cyclique ont été réalisés de manière à définir le comportement électrochimique des pions oxydés dans le bain de décapage utilisé.

Les courbes de polarisation des substrats revêtus oxydés ont été superposées aux substrats Ni et Ni20Cr bruts et APVS en figure 49. Premièrement, on remarque que le substrat Ni brut, Ni APVS et Ni revêtu oxydé ont un comportement électrochimique similaire dans la solution électrolytique utilisée. Les données électrochimiques tirées de ces courbes sont référencées dans le tableau 6. On peut noter que le potentiel réversible du Ni revêtu oxydé est supérieur à son potentiel de corrosion. Ceci peut s'expliquer par un masquage de la surface par la couche d'oxyde donnant la mesure d'un potentiel mixte entre revêtement et oxyde. Lors du balayage retour, le potentiel mesuré est ainsi le potentiel réel du revêtement (domaine biphasé γ'/γ) puisque la solution semble avoir pu percoler. En fixant le potentiel à 0,5 V/ECS, la solution devrait donc dissoudre de manière indifférente le revêtement et le substrat. En effet, les valeurs de densité de courant de dissolution du substrat brut et revêtu oxydé sont très proches à 0,5 V/ECS ($\Delta j_{\text{diss}} = 12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

A l'inverse, le comportement électrochimique est différent entre un revêtement neuf et oxydé sur substrat Ni20Cr. En effet, la branche anodique du pion Ni20Cr revêtu oxydé présente un léger saut autour de 0,1 V/ECS. Cette semi-passivation pourrait s'expliquer par la présence importante de Cr en surface après oxydation (plus de 6% atomique en Cr et par la diminution de la teneur en Al (transformation de β en γ'/γ). La dissolution active du revêtement intervient pour des valeurs de potentiel plus élevées. Le potentiel de corrosion et le potentiel réversible du pion Ni20Cr APVS oxydé sont plus nobles que pour le revêtement neuf (environ 40 mV de différence). Ceci peut s'expliquer par la transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al qui, étant plus riche en Ni, possède un potentiel de corrosion plus noble. En fixant le potentiel à 0,5 V/ECS, la solution électrolytique devrait pouvoir dissoudre le revêtement tout en assurant la protection du substrat qui se trouve placé dans son domaine de passivité. Les valeurs de

densité de courant de dissolution à 0,5 V/ECS sont en effet significativement différentes dans le cas du Ni20Cr ($\Delta j_{\text{diss}} > 244 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Les densités de courant de dissolution dans le tableau 6 sont données pour un potentiel de 0,5 V/ECS qui est le potentiel imposé dans les procédures de décapage lors des étapes de dissolution. Les valeurs obtenues permettront notamment de suivre la progression du décapage à l'aide de la réponse en densité de courant mesurée à l'aide du montage à 3 électrodes.

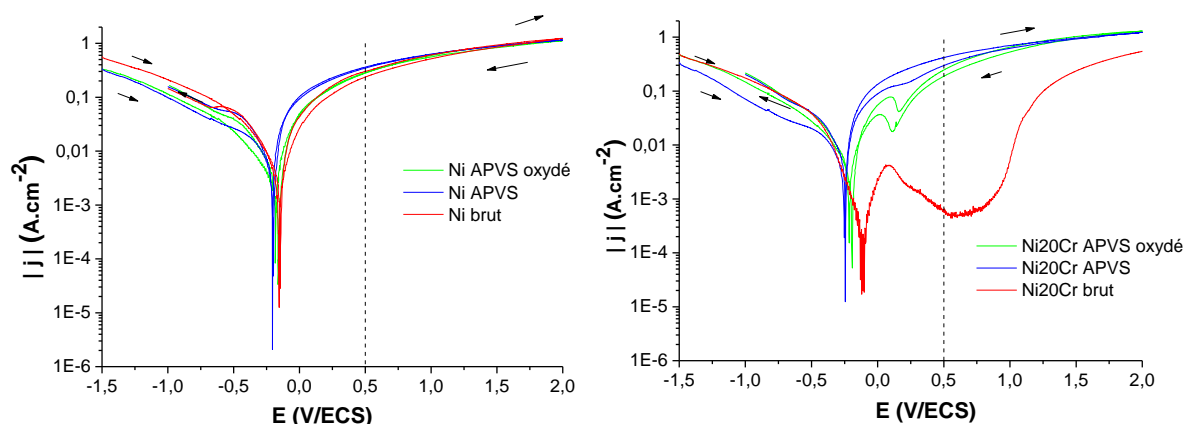


Figure 49 : Courbes de polarisation cyclique superposées de substrat brut et revêtu oxydé dans le bain de décapage utilisé.

Tableau 6: Données électrochimiques issues des courbes de polarisation pour des pions Ni et Ni20Cr bruts et revêtus oxydés.

Echantillon	Ni brut	Ni APVS oxydé	Ni20Cr brut	Ni20Cr APVS oxydé
E_{corr} (mV/ECS)	-158 ± 5	-185 ± 6	-115 ± 5	-194 ± 10
$E_{\text{rév}}$ (mV/ECS)	-158 ± 5	-161 ± 2	902 ± 11	-187 ± 6
j_{corr} (mA.cm ⁻²)	$6,1 \pm 1,1$	5 ± 1	0,4	$3,7 \pm 0,2$
$j_{\text{rév}}$ (mA.cm ⁻²)	$3,9 \pm 0,2$	$4 \pm 0,2$	0,2	$4,3 \pm 0,3$
$j_{\text{dissolution}}$ (mA.cm ⁻²)	300	312 ± 27	0,6	245 ± 5

b) Décapage

Il a été montré que les couches d'oxyde formées étaient très différentes entre Ni et Ni20Cr aluminisés d'un point de vue morphologique et chimique. Ainsi, dans le cas du Ni, une grande portion de la surface est écaillée avec la présence de plusieurs oxydes ce qui laisse penser que la percolation de la solution sera facilitée. En revanche, dans le cas des pions Ni20Cr

aluminisés, une couche protectrice, compacte et adhérente d' α -Al₂O₃ est formée avec très peu d'écaillage. Les résultats obtenus permettront donc une corrélation directe avec la nature de la couche d'oxyde.

Des études précédentes menées par Bouchaud et al. ont permis de montrer que l'étape de polarisation cathodique initiale, consistant en un bullage de H₂ actif lié à la réduction des protons H⁺, permettait de fissurer et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle selon la nature des couches d'oxyde [1]. En effet, l'énergie mécanique apportée par les bulles de H₂ et leur petit diamètre leur permettent de pénétrer à travers les défauts de la couche d'oxyde (zones écaillées, porosités, etc.) afin de la fragiliser. Cette étape permet ensuite à la solution électrolytique de percoler convenablement, c'est-à-dire d'avoir une surface de contact avec le revêtement sous-jacent à la couche d'oxyde.

L'efficacité du bullage initial est tributaire de la morphologie et de la composition de la couche d'oxyde superficielle. Lorsque la couche est fortement écaillée avec la présence d'oxydes moins protecteurs que l'alumine, le bullage est très efficace et la surface active avant de procéder aux étapes de dissolution est importante. En revanche, lorsqu'une couche d'alumine adhérente et compacte est présente, le bullage semble moins efficace et la fissuration de la couche est plus difficile. Ainsi, l'influence du sablage combiné à l'étape de bullage initiale sera étudiée dans le cas des pions Ni₂₀Cr APVS oxydés de manière à optimiser les essais de décapage.

Pour les premiers essais de décapage, la procédure de décapage par étapes a été utilisée. La figure 50a représente l'état de surface macroscopique des pions après 1 ou plusieurs étapes de décapage. De façon analogue aux revêtements neufs sur substrat Ni, la progression du décapage semble homogène avec toutefois des effets de bord visibles après 2 étapes. Après 3 étapes (soit 18 minutes de dissolution effective), le revêtement semble être entièrement décapé et les grains du Ni sont visibles. Au bout de 6 étapes, la perte de masse du pion est importante et le substrat a été fortement consommé (surface non texturée donnant un aspect sombre). L'évolution du potentiel d'abandon (figure 50b) confirme les observations macroscopiques. En effet, on observe une élévation progressive du potentiel d'abandon au cours des étapes qui tend vers celui du substrat brut Ni. Le revêtement est bien dissous progressivement lors des étapes de dissolution (polarisation anodique).

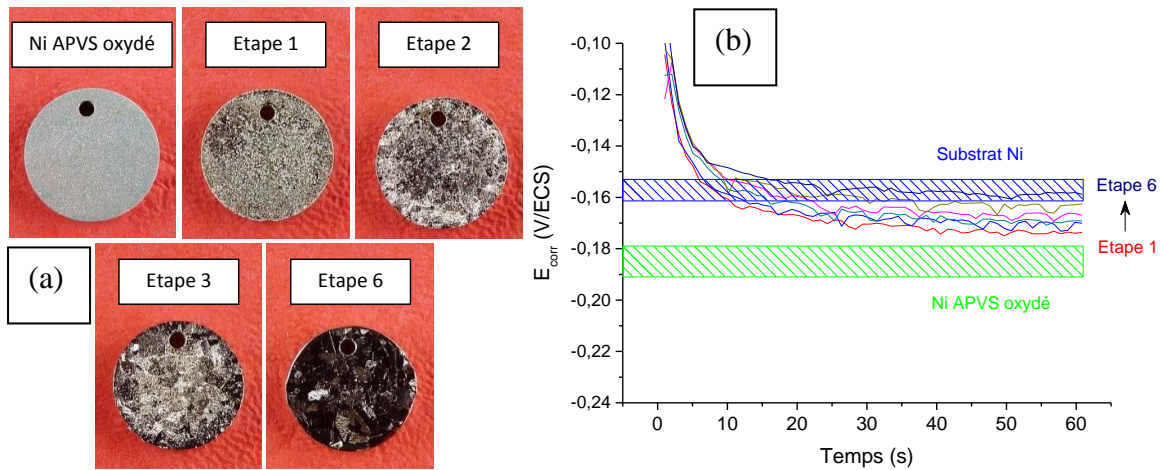


Figure 50: (a) Macrographies de pions Ni aluminisés oxydés et (b) évolution du potentiel d'abandon après différents cycles de décapage.

Des analyses MEB complémentaires, non présentées ici, ont été réalisées en surface afin de montrer la progression du décapage. On peut noter que le décapage est hétérogène en raison de la présence de la couche d'oxyde. En effet, lorsque la couche est bien adhérente, la dissolution du revêtement est hétérogène et des îlots moins dissous sont observés après 1 et 2 étapes de dissolution. Lorsque la solution peut percoler, la dissolution de la phase γ' -Ni₃Al puis de la solution solide γ -Ni(Al) s'effectue de manière homogène tel un front de dissolution (surface plus homogène après 2 étapes). L'image en électrons rétrodiffusés après 2 étapes de décapage (12 minutes de dissolution) montre une surface relativement homogène avec des résidus de la couche d'oxyde (en sombre) empêchant la percolation de la solution. Après 3 étapes, les plans cristallographiques d'un grain du substrat Ni pur sont clairement visibles. Des analyses EDS ont recensé une concentration atomique moyenne de 12% d'Al sur la surface du pion. En confrontant cette valeur avec le profil de diffusion, le décapage a atteint 90 μm de profondeur attestant de la dissolution complète du revêtement et de la consommation partielle du substrat.

Des coupes transverses de pions décapés après 1 et 2 étapes ont été analysées également au MEB. En comparant avec un pion oxydé non décapé, on peut observer la dissolution hétérogène du revêtement après 1 étape (figure 51). On retrouve la présence d'îlots moins dissous probablement liée à une barrière physique de dissolution par la présence de la couche d'oxyde. Ces hétérogénéités peuvent également provenir des oxydes internes présents aléatoirement dans le revêtement. La surface est plus régulière après 2 étapes avec néanmoins une certaine rugosité. La solution a donc pu dissoudre les îlots probablement grâce à l'étape de bullage intermédiaire qui a permis de fragiliser les résidus de la couche d'oxyde. On a ainsi un front de dissolution homogène qui progresse dans la solution solide γ -Ni(Al). Des analyses EDS sur le pion ayant subi 2 étapes de décapage, à 5 μm sous la surface, ont donné une concentration atomique moyenne en Al de 14,7 %. En confrontant ce résultat avec le profil de diffusion, environ 55 μm ont donc été décapés. La dissolution a bien progressé et arrive sous la zone d'interdiffusion après 2 étapes. Lorsque la couche d'oxyde est bien fissurée et que la percolation de la solution est assurée, la dissolution du revêtement s'effectue alors plus

rapidement que sur les revêtements neufs pour substrats Ni purs. En comparant la coupe oxydée et la coupe après 1 étape, on peut remarquer que la zone supérieure de 20 μm constituée majoritairement de la phase γ' -Ni₃Al a été totalement dissoute en seulement 6 minutes.

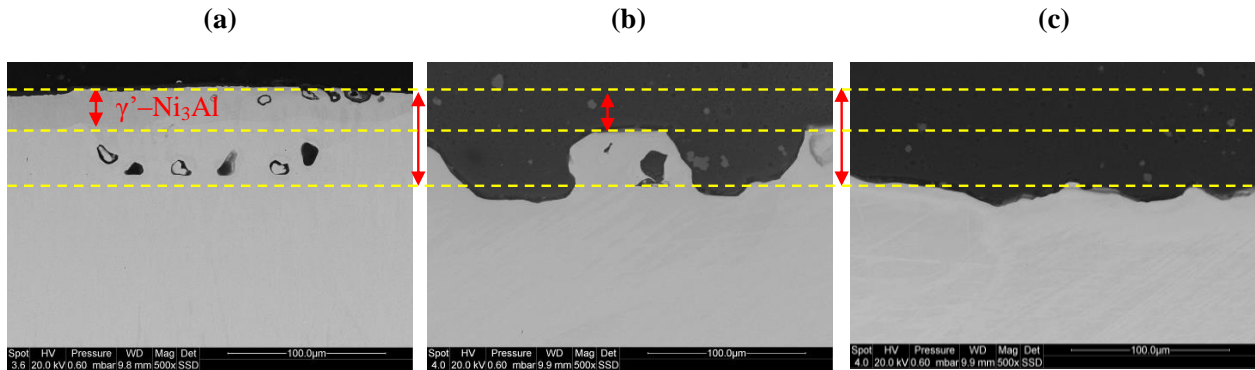


Figure 51 : Coupes transverses MEB de pions Ni APVS oxydés (a) non décapé, (b) après 1 étape et (c) après 2 étapes de décapage.

L'évolution de la densité de courant (figure 52) vient confirmer les résultats précédents. Lors de la première étape, un temps d'incubation est nécessaire avant d'atteindre une densité de courant maximale (environ 0,31 mA.cm⁻²). Ceci peut s'expliquer par la présence de la couche d'oxyde qui entrave la pénétration de la solution pour entrer en contact avec le revêtement. Il faut alors un certain temps pour avoir une surface active importante et atteindre la densité de courant de dissolution du revêtement (phase γ' -Ni₃Al). Une stabilisation est observée entre la 2^{ème} et la 3^{ème} étape confirmant la dissolution progressive du revêtement (phase γ -Ni(Al)). Ensuite, la densité de courant diminue progressivement, en rapport avec la teneur en Al décroissante à mesure que la solution progresse dans le substrat.

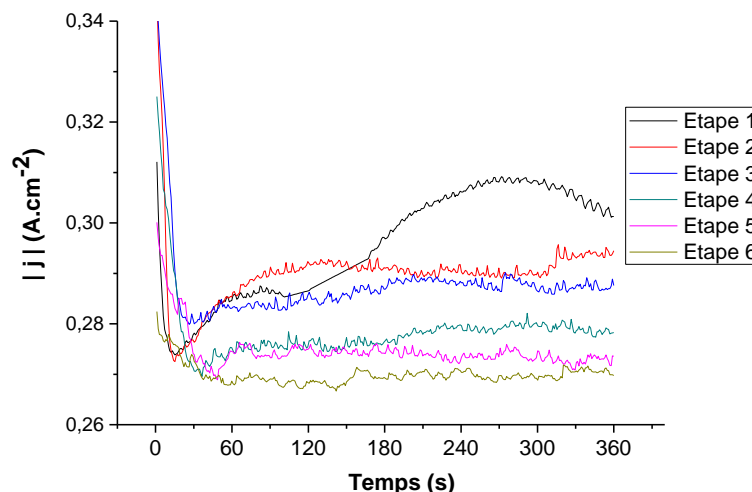


Figure 52 : Evolution de la densité de courant au cours du décapage sur pion Ni APVS oxydé.

Le suivi de la perte de masse des pions oxydés après les différentes étapes de décapage (figure 53) vient confirmer les observations en coupe transverse. Premièrement, on remarque que la

perte de masse est fonction du temps total de dissolution témoignant de la dissolution uniforme du revêtement oxydé puis du substrat enrichi en Al (diffusion interne). La ligne rouge en pointillés représente la masse théorique estimée du revêtement oxydé. Ainsi, il serait décapé en seulement 2 étapes de dissolution (soit 12 minutes de dissolution effective). Ceci avait également été mis en évidence par les coupes transverses. La dissolution du revêtement oxydé est donc très rapide et l'estimation de la masse théorique est validée. On remarque après 6 étapes une perte de masse très importante comme le suggérait la macrographie. Ces pertes de masse sont très proches de celles obtenues pour le décapage de revêtements neufs sur substrats Ni. **Ainsi, les transformations métallurgiques du revêtement au cours des périodes d'oxydation dans le cas de pions Ni APVS n'interfèrent pas sur l'efficacité du décapage et ne modifient que très peu les cinétiques de dissolution.**

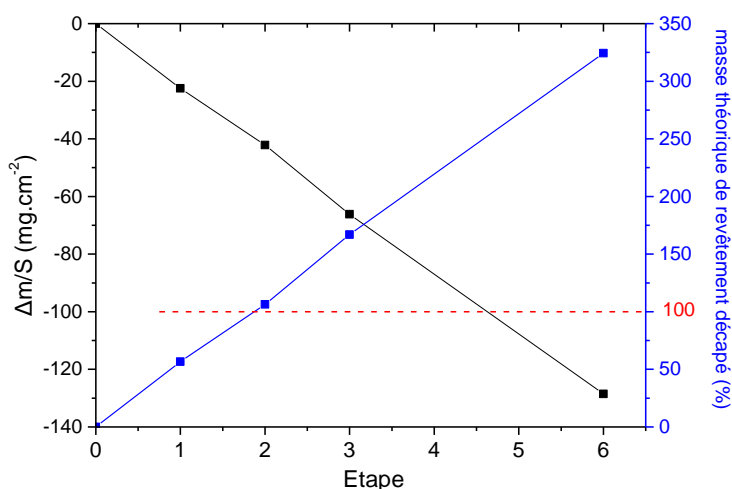


Figure 53 : Suivi de la perte de masse sur pions Ni APVS oxydé à différents stades de décapage.

Deux autres essais complémentaires ont été réalisés pour évaluer si la procédure électrochimique utilisée (décapage par étapes, continu ou par étapes sans bullage intermédiaire de H₂) avait une incidence sur l'efficacité du décapage pour des pions Ni APVS oxydés. Nous avons pu constater que l'évolution du courant de dissolution est similaire quelle que soit la procédure électrochimique utilisée. Il décroît progressivement puis se maintient autour de 0,67 A dans les 3 cas, attestant de la dissolution progressive du revêtement puis du substrat. **Ainsi, la procédure électrochimique employée ne semble pas avoir d'effet sur l'efficacité du décapage et les mécanismes de dissolution sur le Ni aluminisé oxydé**, que ce décapage se fasse par étapes, en continu ou par étapes sans bullage intermédiaire d'hydrogène dans ce type de substrat.

En conclusion, les mécanismes de dissolution entre revêtements APVS neufs et oxydés sur les pions Ni brut sont peu différents. La différence majeure réside dans l'amorçage de la dissolution en présence d'une couche d'oxyde. Le décapage est hétérogène lors des premières minutes de dissolution avec l'apparition de zones moins dissoutes. Néanmoins, **une fois la couche d'oxyde éliminée, le décapage progresse de façon homogène tel un front de dissolution continu**. Il a pu être montré que les transformations métallurgiques du revêtement

(appauvrissement en Al, transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al, oxydation interne,...) modifient sensiblement peu les mécanismes et les cinétiques de dissolution des pions Ni APVS.

Après les pions de Ni APVS oxydés, les efforts de recherche se sont concentrés sur les pions Ni20Cr APVS oxydés. La procédure de décapage par étapes a été utilisée dans un premier temps. Le premier essai effectué sans sablage préliminaire ne permettant pas d'avoir une surface active pour la dissolution (en raison de la couche compacte d'alumine en surface), l'influence d'une étape de sablage préliminaire a été étudiée. Pour cela, une comparaison entre un pion Ni20Cr APVS oxydé décapé durant 6 étapes avec et sans sablage initial a été réalisée. Pour rappel, le sablage est très léger (30 psi, 3 de charge, angle de 45° et distance de travail de 10 cm) et ne dure que quelques secondes.

L'état de surface macroscopique des pions après les 6 étapes de décapage a été observé. Le pion ayant subi un sablage préliminaire semble avoir été mieux décapé avec une surface hétérogène et plutôt rugueuse. Sans sablage, la couleur gris-marron de la couche d'oxyde est visible ce qui suggère que le décapage est moins efficace sans sablage préliminaire.

Des analyses en surface complémentaires au MEB ont une nouvelle fois été réalisées, mais ne seront pas montrées ici. Les images en électrons rétrodiffusés ont permis de confirmer l'importance de l'étape de sablage préliminaire. Ainsi, sans sablage, la couche d'alumine compacte et adhérente est toujours bien présente avec seulement apparition de la phase γ' -Ni₃Al au niveau des joints de grain. Avec sablage, les résidus de la couche d'oxyde sont moins présents et la dissolution du revêtement a pu progresser. Les images en électrons secondaires donnent les mêmes informations. La phase γ' -Ni₃Al entre les portions d'alumine apparaît sur le pion décapé non sablé mais ne semble pas dissoute. La surface est plus hétérogène avec un sablage préliminaire, quelques résidus d' α -Al₂O₃ sont visibles et les grains du revêtement apparaissent. La dissolution des grains du revêtement semble en revanche homogène.

Les coupes transverses MEB viennent appuyer les observations de surface. En effet, sans sablage préliminaire, la dissolution n'a pas progressé et la couche d'alumine superficielle est toujours présente (figure 54a). Le revêtement (phase γ' -Ni₃Al) est parfois à nu en accord avec les images de surface. Le décollement observé de la couche d'oxyde est probablement dû au polissage lors de la préparation de la coupe transverse. La rugosité de surface du pion décapé ayant subi un sablage avant décapage est confirmée en coupe transverse (figure 54b). La présence d' α -Al₂O₃ est observée en surface sur les portions non décapées. Ceci confirme que la présence d'une couche compacte d'alumine ne permet pas à la solution d'entrer en contact avec le revêtement et de le dissoudre.

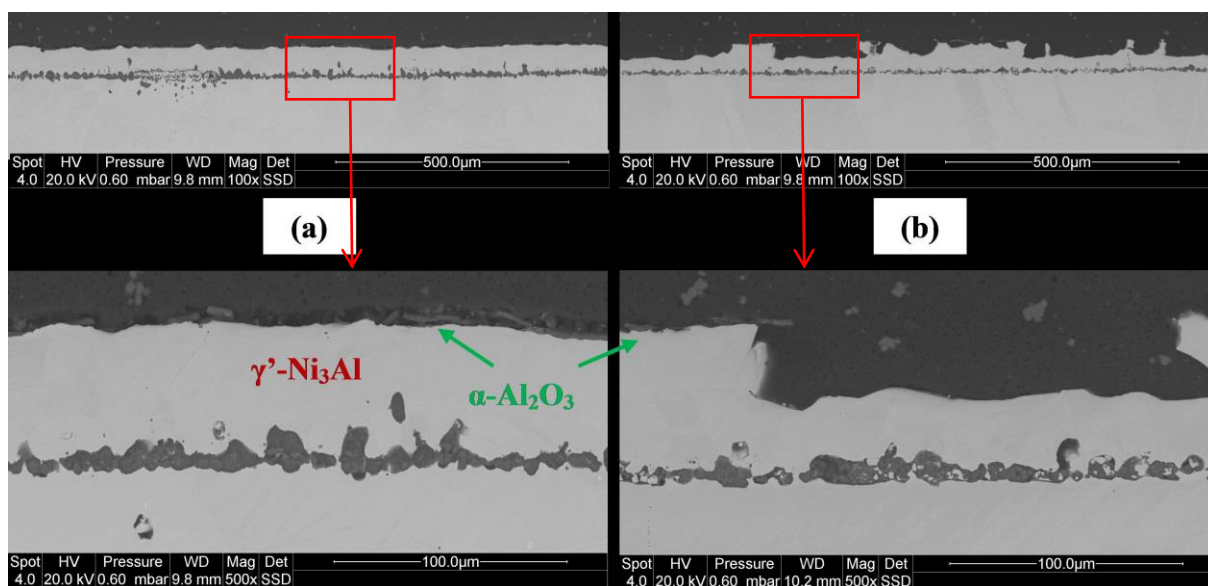


Figure 54 : Coupes transverses de pions Ni20Cr APVS oxydés (3x24 h à 1100°C sous air) après 6 étapes de dissolution (a) sans et (b) avec sablage préliminaire et leurs grandissements correspondants.

Les pertes de masse mesurées confirment également l'influence du sablage pour favoriser la fragilisation de la couche d'oxyde et la dissolution du revêtement oxydé. Ainsi, une perte de masse de 20 mg.cm^{-2} a été mesurée pour le pion sablé (58 % de la masse théorique du revêtement décapé) alors qu'elle n'est que de 1 mg.cm^{-2} pour le pion non sablé (2 % de la masse théorique du revêtement décapé). Ces valeurs sont en adéquation avec les coupes transverses où l'on constate donc qu'environ la moitié du revêtement a été décapé dans le cas du pion sablé.

Les observations précédentes sont également confirmées par l'évolution de la densité de courant de dissolution au cours du temps pour chaque étape. Avec une étape de sablage préliminaire, la densité de courant est bien plus élevée lors de la 1^{ère} étape de dissolution confirmant le décapage de la phase γ' -Ni₃Al en surface (figure 55a). Cependant, dès la 2^{ème} étape, une chute brutale de l'activité de surface est observée comme pour le décapage par étapes des revêtements neufs sur Ni20Cr. Les valeurs de densité de courant sont alors très faibles et semblent indiquer la passivation du pion. Dans le cas d'un pion non sablé (figure 55b), l'activité de surface est déjà très faible dès les premières secondes de dissolution. La densité de courant ne dépasse pas 30 mA.cm^{-2} et tend rapidement vers la valeur de la densité de courant de passivation du pion. Il semblerait donc que sans sablage préliminaire, la couche dense et continue d'alumine ne permet pas à la solution d'entrer suffisamment en contact avec le revêtement pour assurer une bonne dissolution (même après 6 min x 6 étapes = 36 minutes d'immersion dans le bain de décapage).

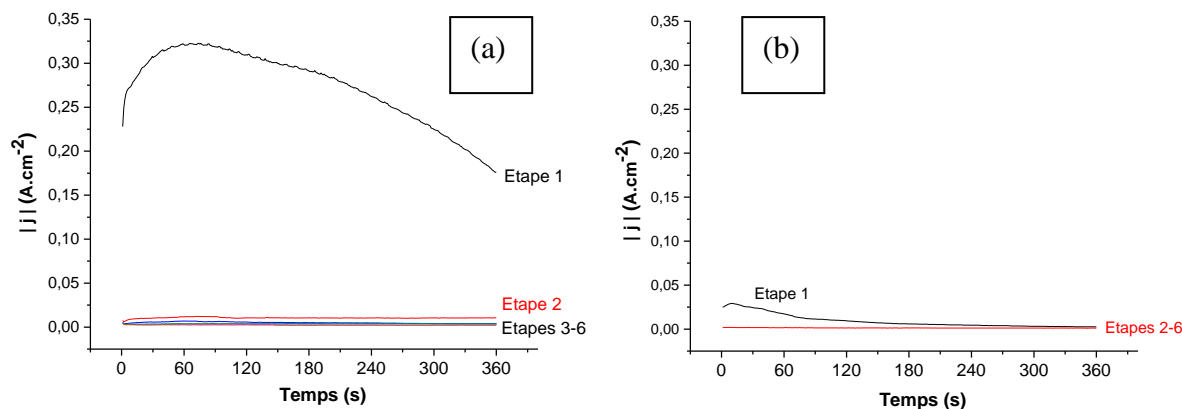


Figure 55 : Evolution de la densité de courant lors des essais de décapage par étapes sur pion Ni20Cr APVS oxydé (3x24h, 1100°C sous air) (a) sablé et (b) non sablé.

Ainsi, une étape de sablage préliminaire sur pion Ni20Cr APVS oxydé permet de fragiliser la couche d'alumine et de favoriser la pénétration de la solution. Pour cette raison, une étape de sablage sera systématiquement effectuée avant les essais de décapage pour les pions Ni20Cr APVS par la suite. Néanmoins, même avec sablage, une chute brutale de l'activité de surface est observée dès la 2^{ème} étape de dissolution. Le revêtement oxydé ne présentant plus de précipités de Cr dans la couche additive, il semblerait qu'un autre phénomène soit à l'origine de cette chute d'activité. En particulier, la quantité importante de Cr solubilisé dans la matrice en surface (supérieure à 6%at) pourrait entraîner la passivation rapide du pion. Le film passif étant relativement stable, il pourrait empêcher la dissolution du revêtement en abaissant considérablement les valeurs de densité de courant. Peu de pions étant à disposition, l'essai de décapage par étapes avec bullage de H₂ intermédiaire a été abandonné. Ainsi, la procédure de dissolution continue a été utilisée afin de suivre la progression du décapage.

Les temps de dissolution choisis sont 12, 18 et 36 minutes afin de comparer directement les résultats obtenus aux essais de décapage continu sur revêtements neufs. Les pions ont été légèrement sablés avant les essais de décapage (perte de masse moyenne de 0,2 mg/cm²). L'état de surface macroscopique des pions après décapage semblait indiquer que la dissolution du revêtement est homogène avec toutefois des effets de bord, visibles après 12 et 18 minutes. Après 36 minutes, la surface du pion semble mieux décapée avec une rugosité de surface prononcée. Cependant, la dissolution semblait beaucoup moins avancée que pour les essais de décapage continu sur revêtements neufs. Les transformations métallurgiques du substrat et du revêtement ainsi que la couche d'oxyde superficielle semblent alors avoir une influence sur les mécanismes de dissolution dans le cas du Ni20Cr.

Les analyses de surface MEB en électrons rétrodiffusés semblent indiquer que la progression de la dissolution est très lente après les 12 premières minutes. En effet, l'état de surface microscopique des pions est comparable après 12 et 36 minutes avec des résidus de la couche d'oxyde (zones sombres) qui subsistent et une surface de revêtement à nu quasiment identique. Ces observations sont confirmées par l'évolution de la densité de courant au cours du temps pour les 3 échantillons décapés (figure 56). Les valeurs de densité de courant

initiales sont assez différentes suivant le pion considéré (environ 75 mA.cm^{-2}) et peuvent s'expliquer par le caractère aléatoire du sablage préliminaire. Une diminution progressive mais très rapide de la densité de courant est observée dans les 3 cas avec une activité de surface quasi inexistante après 6 à 10 minutes (beaucoup plus courte que pour des revêtements neufs avec une vingtaine de minutes de dissolution active). Ainsi, la dissolution du revêtement lors de ces essais s'effectue essentiellement lors des premières minutes. Toutefois, contrairement aux essais de décapage par étapes sur pions Ni20Cr APVS oxydés, une dissolution résiduelle existe même si elle progresse très lentement.

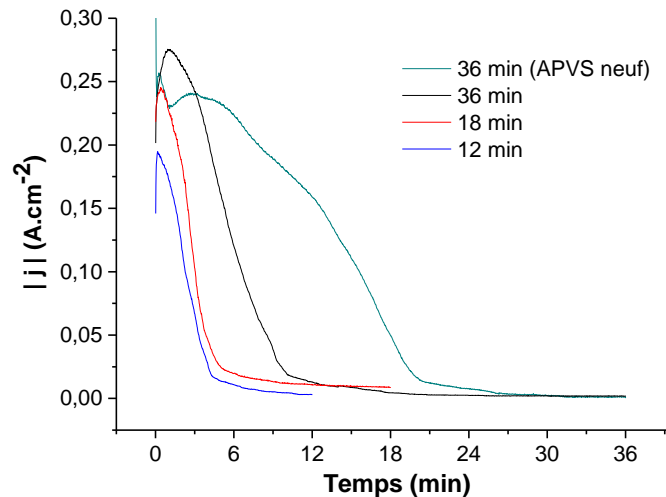


Figure 56 : Evolution de la densité de courant au cours du temps lors des essais de dissolution continue sur pions Ni20Cr APVS oxydés (3x24h à 1100°C sous air) et neuf.

Les résultats précédents sont confirmés par les analyses DRX qui ont été réalisées (figure 57). Les diffractogrammes montrent que la progression du décapage est très lente avec une diminution sensible des pics de diffraction du revêtement (phase γ' -Ni₃Al essentiellement). Comme le suggéraient les analyses de surface, des résidus de la couche d'alumine subsistent sur l'échantillon même après 36 minutes. Il semblerait également que la dissolution progresse péniblement, du fait de la présence majoritaire de la phase Ni₃Al, même après 36 minutes de dissolution.

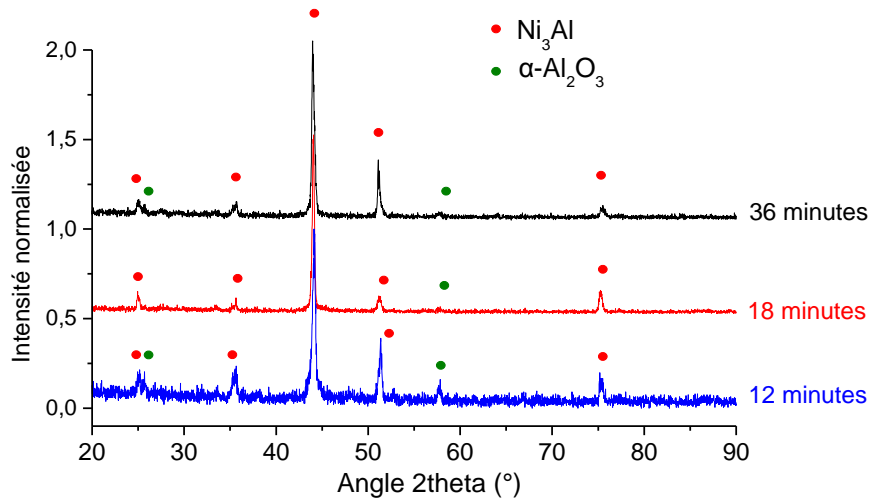


Figure 57 : Diffractogrammes de pions Ni20Cr APVS oxydés (3x24h à 1100°C sous air) après différents temps de dissolution.

D'après les coupes transverses MEB présentées en figure 58, l'avancement de la dissolution semble, en effet, très lente. Après 12 et 18 minutes, seulement quelques microns de la phase γ' -Ni₃Al ont été consommés. Au bout de 36 minutes, la dissolution a progressé mais seulement 1/3 de l'épaisseur totale du revêtement a été dissoute. Ceci confirme l'activité de surface plus importante dans le cas du pion décapé 36 minutes comme le montrait l'évolution de la densité de courant (figure 55). De plus, il semblerait que même si la dissolution progresse très lentement après 5-10 minutes, elle reste efficace pour consommer le revêtement. Après 36 minutes, on retrouve une certaine rugosité de surface visible à l'œil nu.

La corrélation entre les pertes de masse mesurées et les coupes transverses est intéressante. Comme le montre la figure 59, la perte de masse est fonction du temps total de dissolution de la même manière que pour le décapage continu de revêtements neufs sur Ni20Cr. Néanmoins, ces valeurs de perte de masse restent très faibles et semblent même surestimées. En effet, la coupe transverse pour le pion décapé 36 minutes suggère qu'un 1/3 du revêtement (phase γ' -Ni₃Al) a été consommé alors que la masse mesurée indique que plus de 50 % de la masse théorique du revêtement a été dissoute. Ceci peut s'expliquer par la perte de masse liée à la couche d'alumine et par les effets de bord où le décapage est plus avancé.

L'estimation de la masse théorique du revêtement semble donc un bon indicateur pour suivre qualitativement la progression du décapage. En revanche, elle ne permet pas de suivre quantitativement la dissolution puisque plusieurs facteurs peuvent interférer sur les variations de masse mesurées. Le suivi des pertes de masse permet donc de donner une tendance sur la progression du décapage.

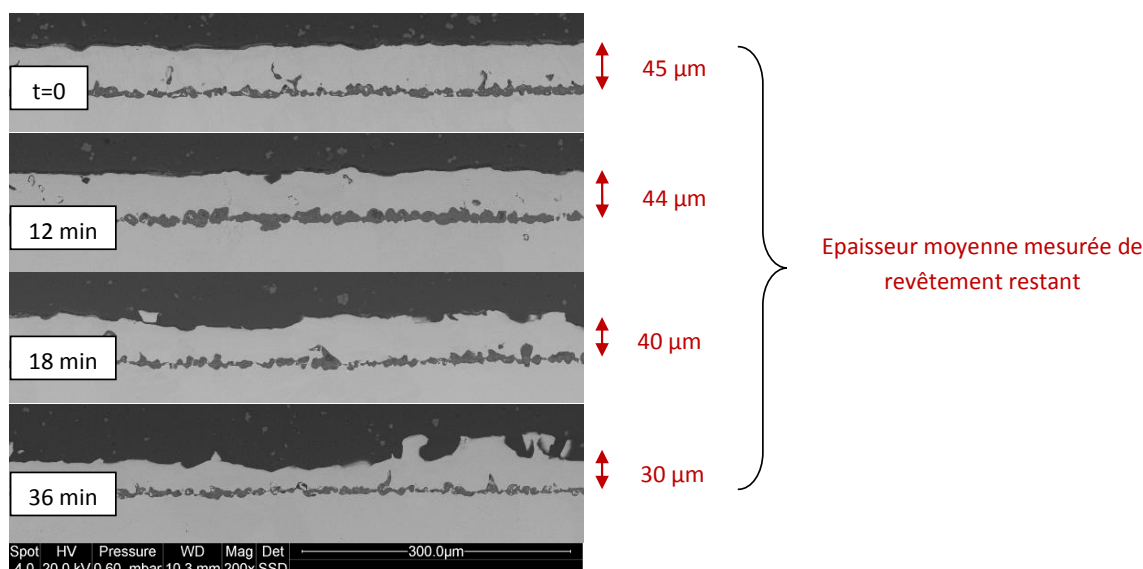


Figure 58 : Images MEB de coupes transverses (électrons rétrodiffusés) de pions Ni20Cr APVS oxydés (3x24h à 1100°C sous air) après différents temps de dissolution.

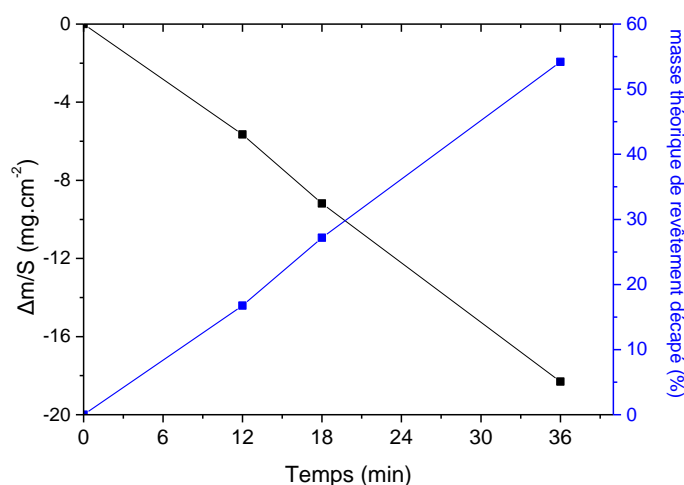


Figure 59 : Suivi gravimétrique de pions Ni20Cr APVS oxydés (3x24h à 1100°C sous air) après différents temps de dissolution.

En conclusion, les mécanismes de dissolution de revêtements APVS sur Ni20Cr sont totalement modifiés après oxydation. Premièrement, la couche d'alumine dense et continue qui recouvre les pions Ni20Cr APVS oxydés nécessite une étape de sablage préliminaire afin de la fragiliser et de permettre la pénétration de la solution électrolytique. Cette étude a en effet démontrée que le bullage de H_2 employé ne permettait pas à lui seul de fissurer la couche d'alumine. De plus, les transformations métallurgiques du revêtement, notamment l'appauvrissement en Al (transformation de la phase β -NiAl en γ' -Ni₃Al) et la solubilisation des précipités de α -Cr et Al_xCr_y de la couche additive et de la zone d'interdiffusion, ont fortement modifié les cinétiques de dissolution. La densité de courant de dissolution de la phase γ' -Ni₃Al ($245 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est bien plus faible que celle de la phase β -NiAl ($395 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ce qui implique une dissolution plus lente du revêtement. Néanmoins, cette seule différence

ne peut pas expliquer une telle chute de la cinétique de dissolution entre revêtements neufs et oxydés sur pions Ni20Cr.

Ainsi, l'hypothèse avancée pour expliquer ces phénomènes réside dans la composition chimique du revêtement et principalement dans la teneur en Cr (plus de 6% atomique après oxydation dès l'extrême surface). Lors des essais de décapage sur revêtements neufs, il a déjà été montré que la proportion en Cr avait une influence sur la rapidité et l'efficacité de la dissolution. En effet, la phase β -NiAl (sur les 10 premiers microns) libre de Cr est très rapidement dissoute et la dissolution est ensuite fortement ralentie lorsque la solution arrive au niveau de la couche additive enrichie en Cr (teneur supérieure à 3% atomique). Cependant, il semblerait que ce ne soit pas les précipités de Cr à proprement parler qui soient responsables de la chute d'activité observée lors du décapage par étapes de revêtements neufs sur Ni20Cr. La relativement forte concentration de Cr à ce niveau favoriserait la passivation du substrat et donc abaisserait considérablement la cinétique de dissolution (voire la stopperait avec un décapage par étapes). La dissolution de la matrice semble alors s'effectuer préférentiellement autour des précipités, ce qui pourrait s'expliquer par la faible énergie nécessaire en raison de la présence de ces hétérogénéités (interface franche et donc plus réactive). Les essais réalisés sur Ni20Cr APVS neufs ont montré que les étapes de polarisation cathodique intermédiaire (bullage de H_2) contribuaient à une mauvaise dissolution de la matrice β -NiAl. Ceci est en accord avec l'hypothèse émise puisque l'arrêt de la dissolution favoriserait la passivation du substrat sur la quasi-totalité du pion lors de l'étape de repos après nettoyage de la surface du pion par le bullage de H_2 . De plus, lors du décapage par étapes sans bullage, il a été montré qu'un certain laps de temps était nécessaire avant de revenir à une densité de courant maximale. Ces reprises d'activité décalées peuvent s'expliquer par la présence en surface du film passif qui gêne le contact solution électrolytique-revêtement. La présence de Cr libre (en solution solide) dans la couche additive du revêtement neuf étant relativement faible, ceci peut expliquer que le film passif formé gêne très peu la dissolution et que les pions après 36 minutes de dissolution sont bien décapés.

En extrapolant ces résultats aux revêtements APVS oxydés sur Ni20Cr, la teneur en Cr importante dans la couche additive semble être la principale responsable de sa mauvaise dissolution. L'absence de précipités de Cr dans les revêtements oxydés indique qu'ils ne sont pas responsables de la chute d'activité observée. En effet, la concentration atomique en Cr dans le revêtement est élevée (supérieure à 6 %at.) favorisant la formation rapide d'un film passif continu sur la surface du pion (Cr libre en solution solide). Il semblerait que l'épaisseur et la nature du film passif formé dépendent des étapes intermédiaires rencontrées (repos uniquement ou bullage H_2 + repos). Ceci expliquerait les variations d'activité (perte ou reprise d'activité) observées suivant les procédures employées. Cette remarque confirme que les étapes intermédiaires favorisent la formation du film passif empêchant la percolation de la solution et contribuent à un arrêt de la dissolution. Toutes ces observations semblent donc indiquer que la teneur en Cr libre dans le revêtement est le facteur clé pour obtenir un décapage plus ou moins efficace. Cette hypothèse va alors être retenue lors de l'étude sur superalliages base nickel.

Au vu de ces observations, nous étudierons également, et de manière approfondie, les hypothèses ici avancées dans le Chapitre IV de ce manuscrit à l'aide de techniques d'analyse de surface (XPS) et d'observation fine (MET).

2. Superalliages

Plusieurs systèmes superalliages/revêtements étaient disponibles et ont été utilisés pour l'étude :

- AM1 revêtu NiPtAl vieilli 600 cycles de corrosion à 880°C, 1h
- René 125 revêtu NiAl vieilli 40 cycles de corrosion à 880°C, 1h
- Inconel 100 revêtu NiAl vieilli 40 cycles de corrosion à 880°C, 1h

a) Caractérisation métallographique

La caractérisation au MEB des trois systèmes revêtus et corrodés a été réalisée uniquement en coupe transverse car les éprouvettes cylindriques ne favorisent pas les observations en surface. Les micrographies de l'AM1, ayant subi 600 cycles de corrosion de 1h à 880°C, montrent un revêtement APVS presque similaire à un revêtement neuf (figure 60a). Il est notamment facile de distinguer la couche additive du revêtement, ainsi que la zone d'inter-diffusion. L'épaisseur totale du revêtement a été mesurée à $(63,8 \pm 0,8) \mu\text{m}$. En outre, il est très difficile de détecter par ces images MEB une éventuelle couche d'oxyde en surface. La présence d'oxydation semble minimale sur ce type d'échantillon.

La figure 60 montre le profil de diffusion de l'AM1. Ce profil nous permet de constater que le revêtement est un aluminure modifié, avec la présence de platine. Ceci était observable sur les images MEB, avec un revêtement monophasé caractéristique ((Ni, Pt) – Al) [34-36]. Le profil confirme donc ces observations. D'autre part, on peut observer un profil de diffusion caractéristique d'un revêtement APVS, avec une décroissance en Al et une croissance en Ni au fur et à mesure que l'on se rapproche du substrat. De même, une teneur équivalente en Al et en Ni dans la couche additive montre la présence de la phase β -NiAl, tandis que la présence de phase γ' -Ni₃Al dans la zone d'inter-diffusion est attestée par les teneurs en Al plus faibles.

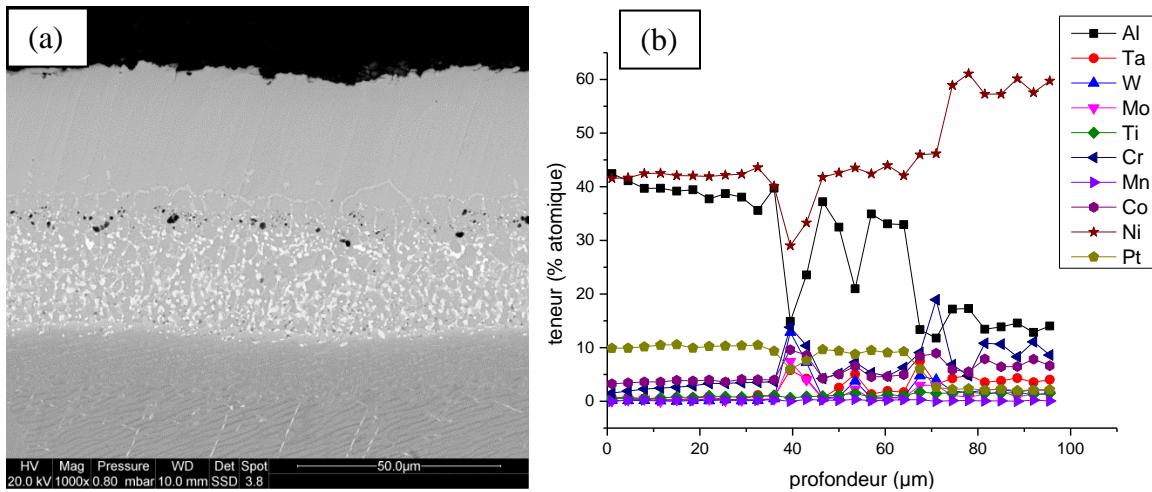


Figure 60 : (a) Observation au MEB en coupe transverse grossissement x1000 de l'AM1 corrodé 600 cycles (880°C, 1h) et (b) profil de diffusion.

Le cas du René 125 s'avère relativement proche de celui de l'AM1 corrodé 600 cycles. Ainsi, les échantillons R125, ayant subi 40 cycles de corrosion à 880°C pendant 1h, montrent la présence d'une couche d'oxyde qui a crû en surface, par ailleurs plus visible au MEB en coupe transverse (figure 61) que dans le cas de l'AM1. Visuellement, cette couche d'oxyde semble relativement fine et compacte. Par ailleurs, le revêtement APVS est aisément observable, avec notamment la couche additive distinguable facilement de la zone d'interdiffusion. L'épaisseur totale du revêtement a été mesurée à $(43 \pm 3) \mu\text{m}$. Le profil de diffusion se rapproche de celui de l'AM1, avec une décroissance rapide de la teneur en Al lorsque l'on s'approche du substrat. La couche superficielle riche en Al que l'on retrouve sur des revêtements APVS neufs a disparu au profit d'une couche d'oxyde lors du vieillissement du système, la teneur maximale en Al près de la surface est seulement de 42% atomique.

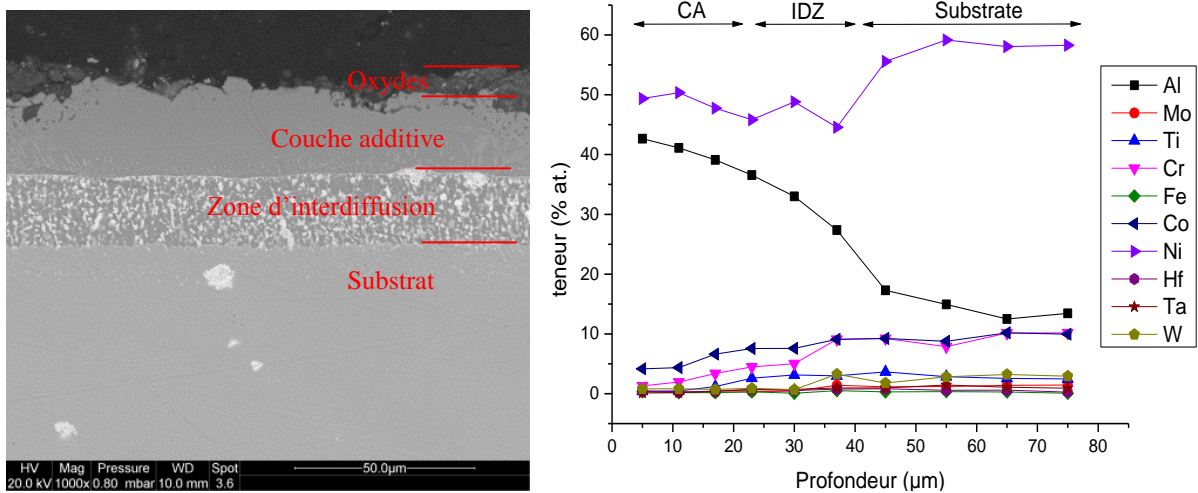


Figure 61 : (a) Observation au MEB en coupe transverse grossissement x1000 du R125 corrodé 40 cycles (880°C, 1h) et (b) profil de diffusion.

Pour l'Inconel 100, qui a subi 40 cycles de corrosion de 1h à 880°C (figure 62), on observe une corrosion très marquée du revêtement, caractéristique d'une corrosion sous dépôts, de type I si l'on en juge par la température des cycles de corrosion [37]. Il est néanmoins possible d'observer une partie de la zone d'inter-diffusion du revêtement APVS, près du substrat. Le revêtement possède une épaisseur de $(71 \pm 3) \mu\text{m}$. Là encore, une étude

approfondie est nécessaire afin de déterminer l'influence de cette couche de produits de corrosion sur le comportement électrochimique du matériau. Les analyses EDS ayant été plus difficiles à appréhender car plus difficilement interprétables du fait des nombreux oxydes en présence, une cartographie des éléments par rayons X a été effectuée à la place du profil de diffusion. Celle-ci est montrée en figure 62 (c) à (h).

Ces analyses montrent certains points intéressants. Tout d'abord, on peut voir que l'épaisse couche d'oxyde en surface est composée majoritairement d'oxydes d'aluminium, mais on retrouve une présence importante, outre d'Al et d'oxygène, d'éléments tels que le Cr, le Ti, mais également du Ni. On peut donc en déduire que cette couche comporte de nombreux oxydes mixtes, tels que l'alumine, mais aussi du spinelle $NiAl_2O_4$, ou encore des oxydes de Ti et de Cr. Un autre point important est la présence de soufre dans les précipités situés entre le substrat et l'oxyde. Ces précipités sont donc des sulfures, qui se sont formés lorsque l'éprouvette a subi les cycles de corrosion de type I [37].

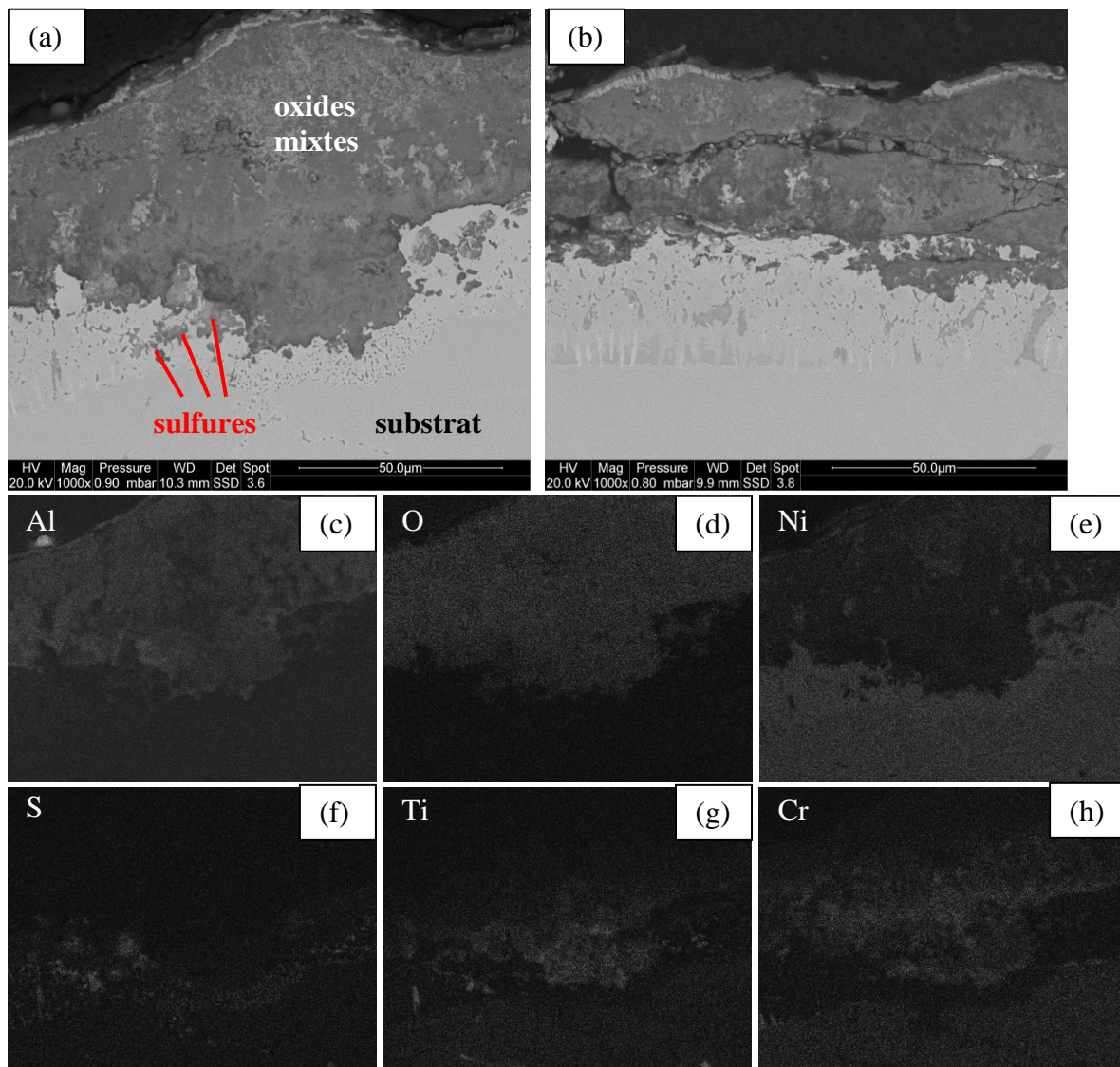


Figure 62 : (a) et (b) Observations au MEB en coupe transverse de différentes zones grossissement x1000 de l'IN-100, et cartographie chimique (c) Al, (d) O, (e) Ni, (f) S, (g) Ti et (h) Cr

Les différentes informations obtenues par les observations MEB et les analyses EDS peuvent être complétées et/ou confirmées par des analyses en DRX et au Raman. La figure 63 présente ainsi les diffractogrammes obtenus pour chacun des matériaux étudiés. Principalement, la présence d'alumine est confirmée dans chaque système. En outre, il est possible de trouver des pics correspondant au spinelle dans les autres systèmes.

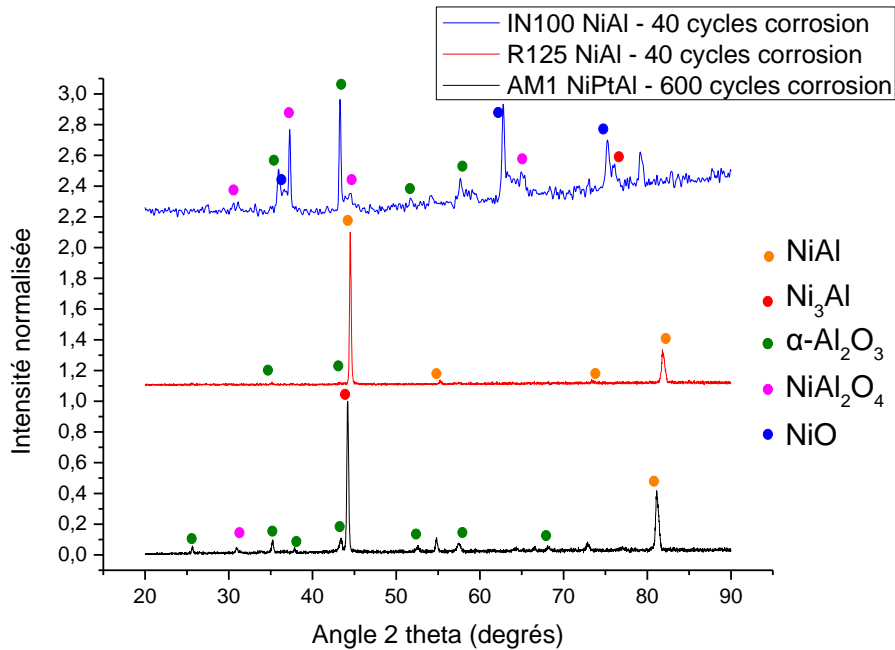


Figure 63 : Diffractogrammes X des éprouvettes aluminisées puis corrodées par Snecma.

Les analyses en spectrométrie Raman de la figure 64 ont été obtenues sur les surfaces à partir des coupes transverses. Pour les 3 systèmes, l'alumine α ressort nettement (double pic proche de 1400 cm^{-1} [38]). Ceci est en accord avec les analyses par DRX. De même, il est possible de retrouver des pics correspondant au spinelle sur chacun des systèmes (pics vers 650 et 900 cm^{-1} [39], voir zoom sur les spectres de l'AM1 et du René 125). A noter enfin la présence de signaux correspondant à l'alumine θ sur le spectre du René 125 (pics à 1200 et 1300 cm^{-1} environ).

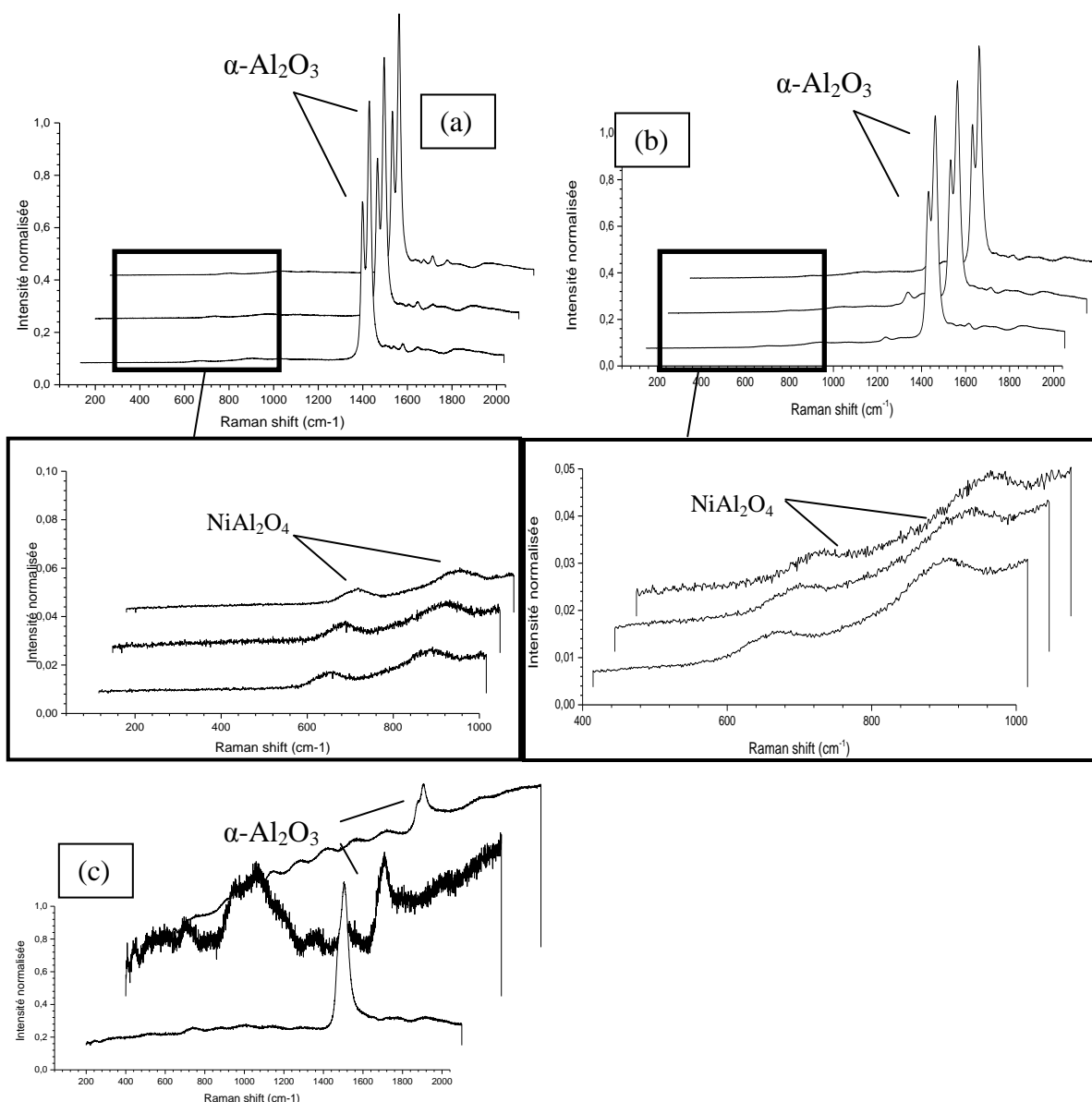


Figure 64 : Analyses par spectrométrie Raman des éprouvettes (a) AM1, (b) R125, et (c) IN100.

Les différents essais menés sur les éprouvettes oxydées ont permis de caractériser d'un point de vue métallographique ces matériaux, notamment au niveau des oxydes présents en surface. L'étape suivante est l'observation du comportement électrochimique de chaque système, qui sera à mettre en parallèle avec cette caractérisation métallographique et structurale.

b) Caractérisation électrochimique

Afin de caractériser électrochimiquement les éprouvettes vieilles, des tests de polarisation cyclique ont été menés sur certains systèmes dans le bain électrolytique de décapage. La figure 65 montre les essais de polarisation cyclique réalisés sur AM1 et R125 après les essais de corrosion. Il apparaît que, au vu des valeurs de densité de courant extrêmement faibles, le

contact entre l'électrolyte et le substrat est très limité, presque inexistant. L'oxyde présent à la surface empêche ainsi d'assurer pleinement le contact entre les parties métalliques des échantillons et l'électrolyte, celui-ci ne parvenant pas à percoler. Il a été vu dans les études précédentes sur alliages modèle que l'alumine, formant une couche compacte et protectrice, agissait comme une barrière au contact entre la solution électrolytique et le revêtement à décaper. Le bruit important que l'on observe sur les courbes est lié au fait que la résolution minimale de l'appareil est pratiquement atteinte du fait de ce faible courant mesuré.

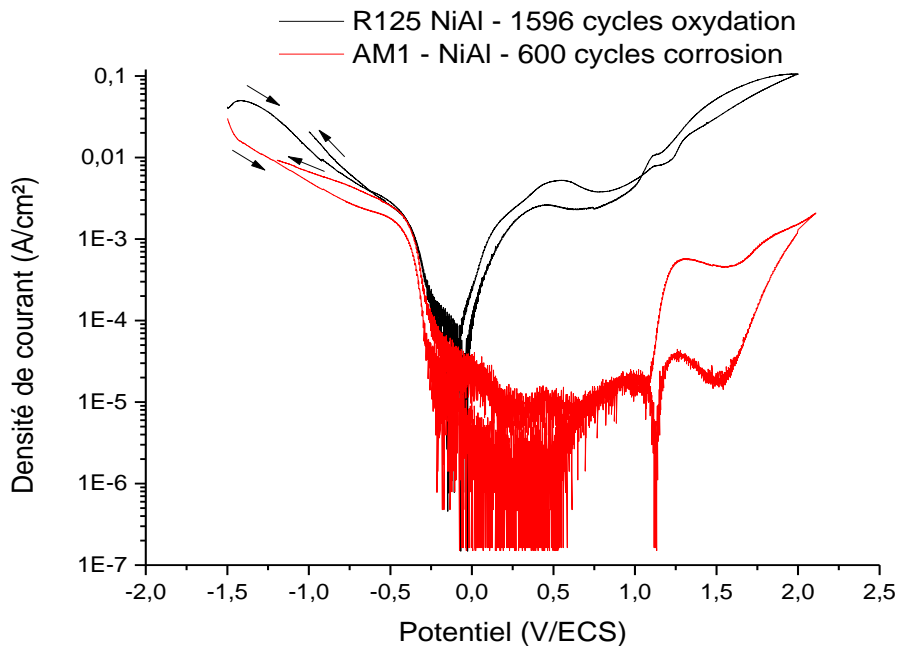


Figure 65 : essais de polarisation cyclique balayage aller-retour de -1,5 à 2 V/ECS puis 2 à -1 V/ECS à 10 mV/s réalisés dans le bain étudié sur AM1 et R125.

L'alumine étant présente dans chacun des systèmes, un manque de contact électrique se produit entre la solution électrolytique et le substrat sous-jacent. Il apparaît donc nécessaire d'introduire une courte étape de sablage avant de réaliser les essais électrochimiques. Les paramètres de sablage sont ceux déjà décrits précédemment, permettant de qualifier celui-ci de léger comparé à celui de l'industrie (particules d'alumine, 220 mesh, pression de 30 psi, charge d'alumine de 3, distance de sablage de 10 cm, angle d'environ 45° par rapport à la surface).

c) Décapage

Des essais de décapage ont donc été réalisés sur les 3 systèmes de revêtement/substrat étudiés, après que ceux-ci ont subi un léger sablage. Le protocole utilisé pour le décapage est une procédure continue, avec des paramètres déjà utilisés à de nombreuses reprises précédemment. Ce protocole est privilégié car il a montré des résultats convaincants par le passé, sur les superalliages neufs, et parce que l'on manque ici d'informations sur le comportement électrochimique exact des systèmes vieilliss.

La procédure électrochimique est la suivante :

- Etape de mesure de potentiel d'abandon (2 minutes, laissant plus de temps à la stabilisation du système).
- Etape de polarisation cathodique à -0,8 V/ECS (10 minutes, bullage d'hydrogène permettant le dégraissage de la surface de la pièce).
- Etape de mesure de potentiel d'abandon (1 minute).
- Etape de polarisation anodique à 0,5 V/ECS (60 minutes (temps pouvant varier en fonction du comportement), dissolution du revêtement).
- Etape de polarisation cathodique à -0,8 V/ECS (2 minutes, bullage d'hydrogène permettant un enlèvement des produits dissous).
- Etape finale de mesure de potentiel d'abandon (1 minute).

La figure 66 montre les courbes électrochimiques résultant de ces essais de décapage. La première constatation à faire est que les densités de courant atteignent des valeurs non négligeables, et non assimilables à des valeurs de densité de courant de passivation. Cela indique d'ores et déjà que le sablage des éprouvettes a permis, comme espéré, de fissurer les couches d'oxydes et ainsi de favoriser la percolation de la solution jusqu'aux parties métalliques des pièces. Ces réponses en courant prouvent qu'une surface importante du matériau est en effet entrée en contact avec la solution électrolytique.

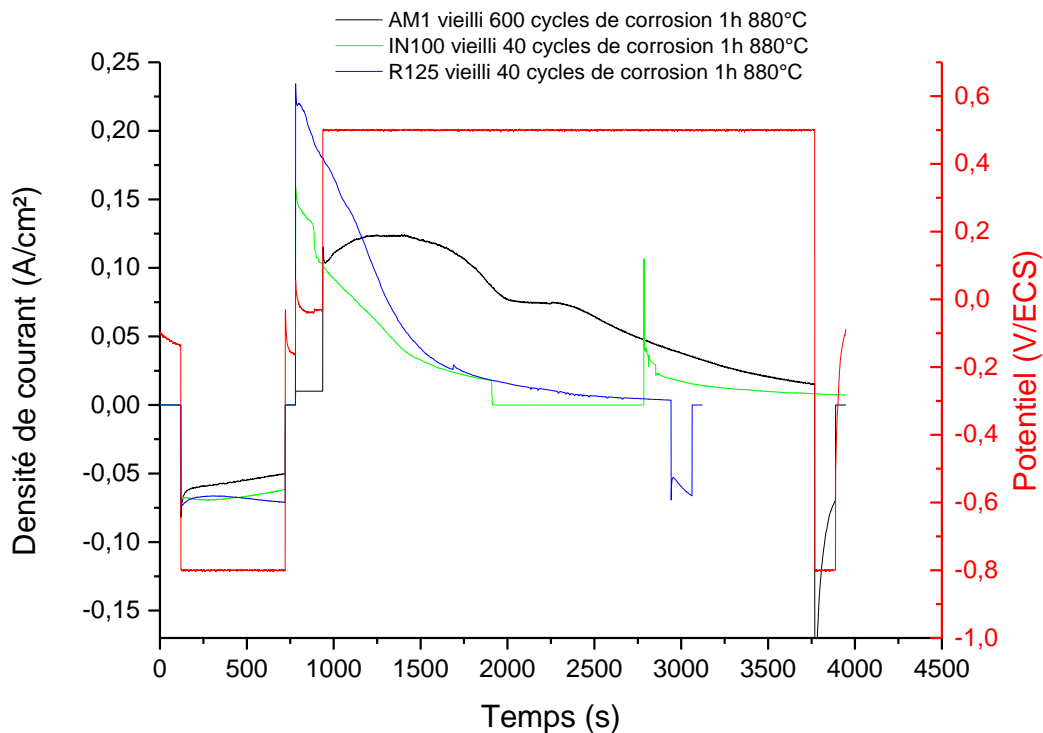


Figure 66 : Courbes de décapage électrochimique obtenues par procédure continue sur AM1, R125, et IN100 revêtus et vieillis après sablage.

La courbe électrochimique de l'AM1 montre la tendance typique que l'on pouvait observer sur aluminure modifié neuf. La densité de courant relativement élevée au début de la phase de polarisation anodique traduit l'activité lorsque la solution est en contact avec la couche additive du revêtement, riche en aluminium. Puis, une décroissance progressive de la densité

de courant traduit l'avancée en profondeur dans le revêtement et, donc, la baisse de la teneur en aluminium au fur et à mesure de l'avancée du décapage. A la fin de la phase de polarisation anodique, la valeur de densité de courant est proche de celle d'une densité de courant de passivation, mais celle-ci n'est pas tout à fait atteinte. Un temps de dissolution très légèrement augmenté aurait pu le permettre.

La courbe du René 125 montre une décroissance typique du courant dans le domaine anodique, traduisant une nouvelle fois la baisse de teneur en aluminium et donc l'avancée du décapage. La valeur initiale en courant élevée (environ 2 A/cm²) indique que la surface métallique riche en aluminium est bien en contact avec la solution électrolytique. A environ 2500s du procédé, soit 1800s de dissolution anodique, la valeur du courant atteint une valeur proche de celle d'un courant de passivation du substrat ($\approx 10^{-2}$ A). On semble ainsi se diriger vers un décapage réussi et complet, proche de ce qui a été obtenu sur le système AM1 aluminisé et oxydé.

Enfin, la courbe électrochimique correspondant à l'Inconel 100 montre tout d'abord que, malgré l'épaisse couche d'oxyde en surface, le sablage permet à la solution de pénétrer jusqu'aux parties métalliques. En effet, on observe des valeurs élevées de densités de courant en début de phase de dissolution (de l'ordre de 0,17 A/cm² environ) montrant à la fois le contact avec la solution et la contribution électrochimique du revêtement NiAl. On constate ensuite la décroissance progressive de la réponse en courant, d'abord assez rapide traduisant la dissolution des zones les plus riches en Al, puis plus lente lorsque le front de dissolution s'approche du substrat. Le courant nul enregistré entre 2000 et 3000 secondes environ correspond à une perte temporaire mais totale du contact électrique, indépendante du contact physique entre l'échantillon et la solution. Cette perte de contact électrique (liée à la pince de contact électrique du montage) ne change en rien la tendance du test, elle a pour seule conséquence de rajouter environ 1000 secondes à la durée de la phase anodique. A la fin de la polarisation anodique, la densité de courant atteint une valeur de densité de courant de passivation.

Les observations au MEB en coupe transverse des échantillons décapés ont été effectuées (figure 67), afin de valider ou d'étayer les différentes interprétations réalisées à l'aide des courbes électrochimiques.

Premièrement, l'observation MEB de l'AM1 après décapage (figure 67a) permet de constater que le revêtement a été dissous de manière homogène, et surtout quasi-complète. Quelques rares zones du revêtement demeurent (de la zone d'inter-diffusion), mais celles-ci étaient en cours de dissolution. Comme on l'a vu sur la courbe électrochimique, un temps de polarisation anodique un peu plus long aurait permis d'atteindre une dissolution vraiment complète. D'autre part, le substrat montre une absence totale de tout endommagement.

Les images MEB du René 125 « après décapage » permettent de confirmer le bon décapage de l'éprouvette, dans la mesure où l'on observe que le revêtement semble totalement dissous.

L’Inconel 100 montre un très bon décapage, avec un revêtement totalement dissous. Les zones plus sombres à la surface du substrat observables sur la figure 67c ne sont pas des phénomènes d’endommagement par piqûration ou attaque inter-granulaire, ils étaient déjà visibles sur les observations au MEB avant décapage et sont associées à la corrosion à chaud du substrat.

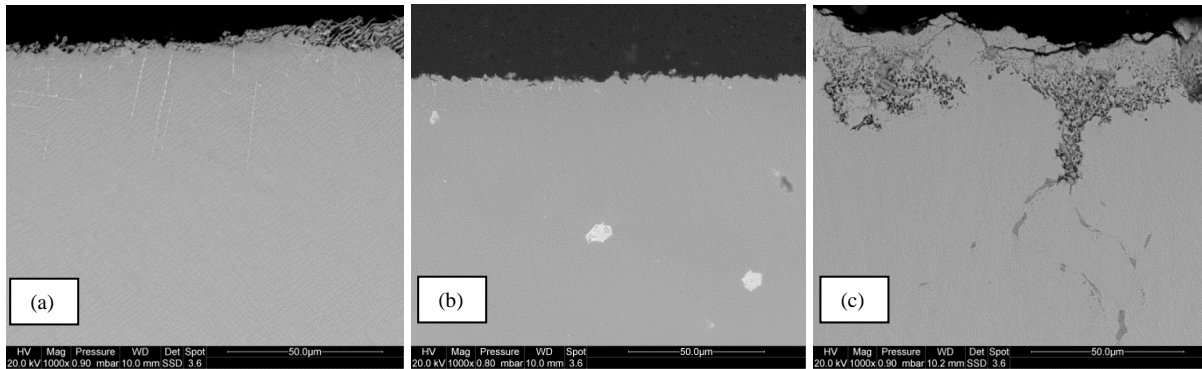


Figure 67 : Observations en coupe transverse au MEB grossissement x1000 après décapage électrochimique sur (a) AM1, (b) R125, et (c) IN100 revêtus, vieillis et sablés.

Dans le but de confirmer les conclusions précédentes, les pertes de masse de chaque échantillon ont été mesurées et sont rassemblées dans le tableau 7. Bien qu’il soit difficile d’exprimer avec précision la masse du revêtement oxydé, notamment du fait de la complexité de certains oxydes, les ordres de grandeur des pertes de masses suffisent pour valider les résultats de manière significative. En effet, on peut observer que les pertes de masses les plus importantes sont celles des éprouvettes AM1 et IN100. Cela confirme que les revêtements de ceux-ci ont été dissous de manière efficace.

Tableau 7 : pertes de masses après décapage pour les 3 éprouvettes vieilles et sablées étudiées

	AM1	R125	IN100
Masse initiale (g)	15,807	12,071	13,681
Masse finale (g)	15,117	11,801	13,280
Perte de masse $\Delta m/S$ (g/cm²)	0,065	0,024	0,037

Les diffractogrammes X obtenus sur chaque éprouvette après décapage sont donnés en figure 68.

Les résultats obtenus permettent de valider les conclusions précédentes. En effet, les diffractogrammes de l’AM1, du René 125 et de l’Inconel 100 montrent les pics caractéristiques de la phase cfc du Ni. On notera par ailleurs que la présence une nouvelle fois de 3 pics de Ni selon 3 plans différents pour l’AM1 est anormale, dans la mesure où l’AM1 est un monocristal, puisque seul un pic devrait apparaître. Comme discuté précédemment, il est possible que ce substrat procède d’un rebut de fabrication. Ces pics caractéristiques du Ni

montrent néanmoins que pratiquement plus aucun revêtement ne demeure à la surface de ces éprouvettes.

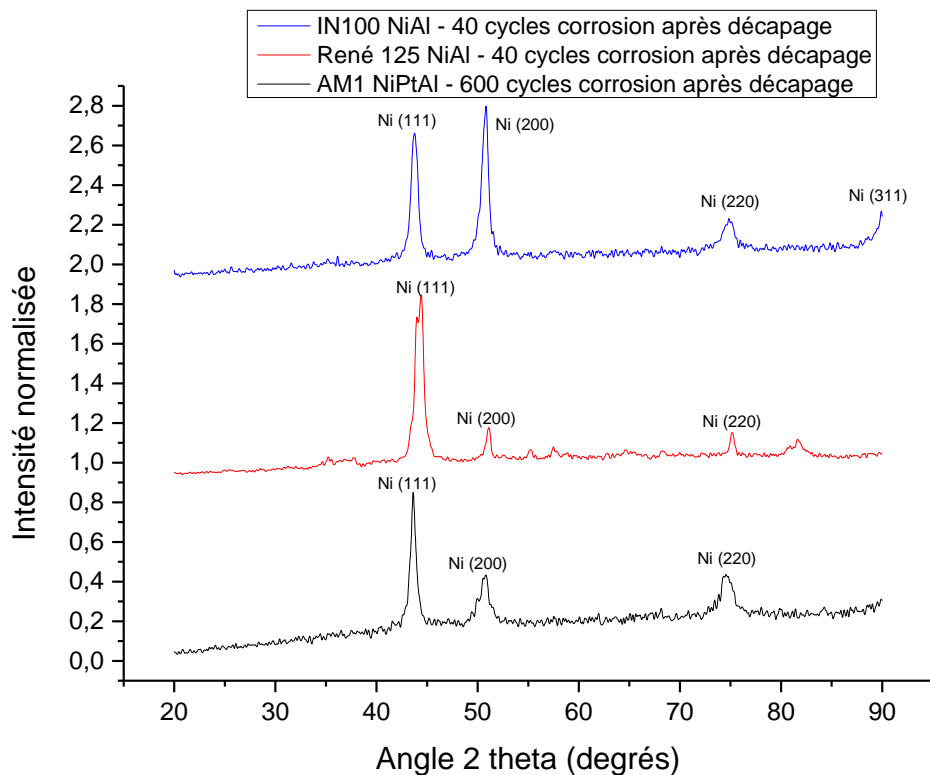


Figure 68 : Diffractogrammes après décapage électrochimique de l'AM1 corrodé 600 cycles (880°C, 1h), du R125 corrodé 40 cycles (880 °C, 1h) et de l'IN100 corrodé 40 cycles (880°C, 1h).

Les différents essais de décapage réalisés dans cette partie ont permis de montrer qu'il était envisageable d'appliquer la méthode électrochimique sur des pièces ayant été vieillis en corrosion à 880°C ou en oxydation à 1100°C et qui avaient développé différents produits de corrosion/oxydation sur les aluminures de nickel simples et modifiés platine. Il est important ici de souligner que la polarisation cathodique, induisant un bullage d'hydrogène en surface de la pièce, n'est pas suffisante pour fissurer l'oxyde et permettre alors la mise en contact de la solution électrolytique avec le substrat sous-jacent. Nous avons montré que cet obstacle peut être surmonté par une étape de sablage léger préalable à la procédure de décapage, permettant de fissurer les couches des produits de corrosion/oxydation.

L'étude a été répétée afin de permettre de tirer des conclusions sur la reproductibilité des résultats sur éprouvettes vieilles. Celle-ci semble bonne, dans la mesure où seul le décapage sur système René 125 vieilli diffère significativement. Le tableau 8 résume les résultats.

Tableau 8 : Récapitulatif de l'efficacité du décapage sur systèmes vieilliss.

Substrat		AM1	IN100	R125
épaisseur initiale (μm)	Oxyde	$3,4 \pm 0,4$	$46,8 \pm 5,4$	$5,4 \pm 3,3$
	Revêtement	$63,9 \pm 1,2$	$23,0 \pm 5,2$	$43,4 \pm 3,0$
épaisseur finale (μm)	Oxyde	0 ± 0	$7,4 \pm 11,9$	0 ± 0
	Revêtement	0 ± 0	$2,6 \pm 4,1$	$11,8 \pm 11,8$
% décapage		100 ± 0	86 ± 23	76 ± 24

Il est à noter qu'il est difficile de prendre en compte la présence de rares hétérogénéités sur certains systèmes. Elles n'ont pas été considérées pour l'AM1 car très rares, d'où le chiffre de 100%, et elles expliquent les fortes incertitudes sur l'IN100. Enfin, les incertitudes importantes sur le René 125 sont liées à la faible reproductibilité du décapage.

IV. Étude de la viabilité du décapage après *recoating* par une étude d'oxydation cyclique sur superalliage revêtu après décapage

Cette partie du chapitre vise à vérifier la tenue en oxydation cyclique des revêtements après un APVS consécutif à un décapage par la méthode électrochimique, comparé à la tenue en oxydation cyclique d'un revêtement ayant été appliqué après un décapage chimique standard de l'industrie. Pour cela, on se propose d'effectuer une étude utilisant un substrat Inconel 100 car fourni en plus grande quantité par la Snecma.

A. Décapage sur Inconel 100 neuf

Pour permettre une étude en oxydation cyclique, un lot d'échantillons Inconel 100 APVS neufs a été fourni par Snecma. La figure 69 montre le revêtement neuf en coupe transverse (figure 69a) ainsi que le profil de diffusion correspondant (figure 69).

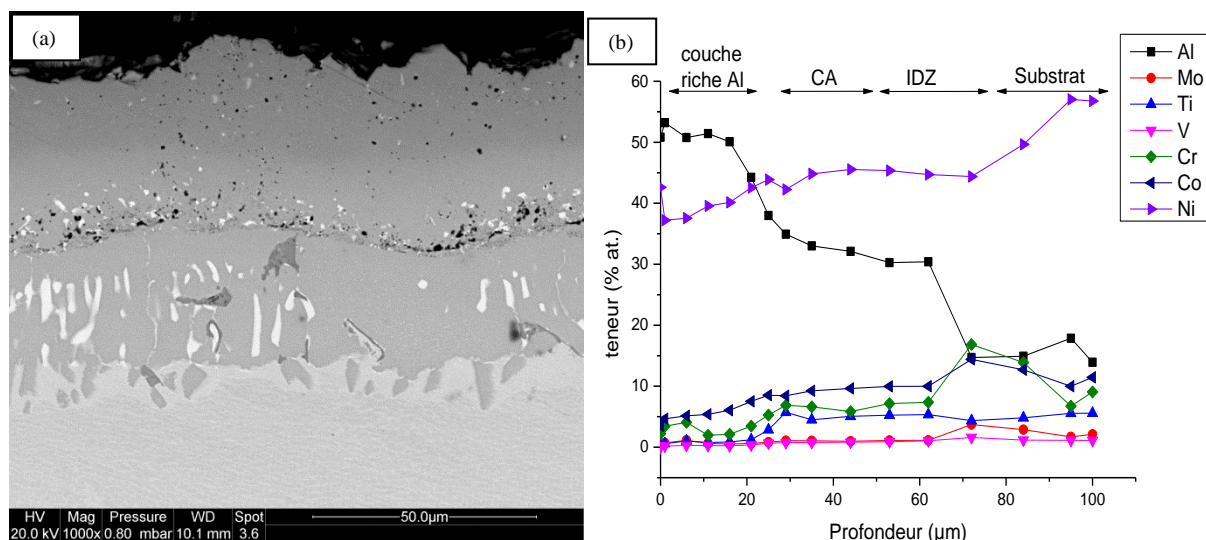


Figure 69 : Coupe transverse d'un échantillon type IN100 APVS neuf (a) x1000 et (d) profil de diffusion correspondant.

A différents grossissements, le revêtement apparaît très homogène et son épaisseur totale est d'environ 70 μm . Il est constitué d'une couche additive dont l'extérieur est très riche en Al et d'une zone d'inter-diffusion. La présence de nombreux précipités dans le substrat et à l'interface couche additive/zone d'inter-diffusion, ainsi que la répartition inégale des phases TCP dans la zone d'inter-diffusion, suggèrent que le substrat a probablement un passé thermique conséquent. Le profil de diffusion illustre un APVS traditionnel, avec notamment la décroissance en Al et l'augmentation de la teneur en Ni lorsque l'on s'approche du substrat. Les teneurs au niveau de la couche d'inter-diffusion correspondent à une phase NiAl classique. On peut noter la teneur relativement élevée dans le système des éléments d'alliage Cr, Co, voire Ti, ce qui pourrait avoir une incidence importante pour la suite de l'étude. Le Cr, notamment, pourrait en effet jouer un rôle dans la passivation du matériau lors du décapage électrochimique.

Un décapage sur certains de ces pions IN100 APVS était donc prévu avant une ré-aluminisation, afin de vérifier l'influence de la méthode électrochimique sur le comportement en oxydation cyclique. Cependant, les décapages sur IN100, utilisant une procédure « standard » en continu utilisée pour la reproductibilité des résultats, ont démontré certaines difficultés. Pour rappel, sur substrats R125, AM1 **revêtus d'alumineux neufs**, cette procédure type continue permet d'obtenir un décapage globalement complet et homogène. Or, dans le cas IN100, une chute rapide d'activité est observée lors de la polarisation anodique (figure 70).

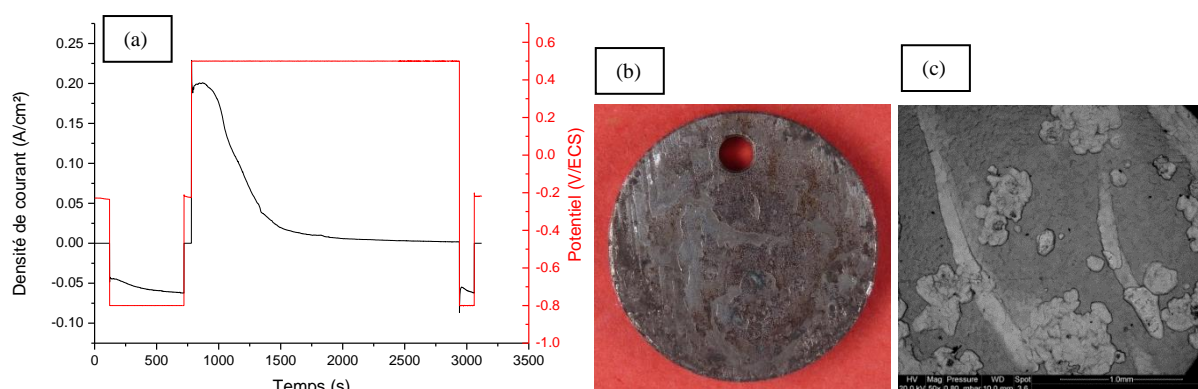


Figure 70 : Décapage sur In100 APVS neuf (a) courbe électrochimique, (b) macrographie après décapage et (c) surface observée au MEB grossissement x50.

Ce schéma rappelle les phénomènes observés sur la plupart des substrats (excepté le Ni pur) lors d'un décapage avec une procédure par cycles. De plus, on peut voir sur les macrographies l'aspect caractéristique de l'échantillon après une telle procédure, avec un décapage incomplet, hétérogène, et une surface présentant des canaux de dissolution préférentiels. Il est possible d'observer plus clairement ce phénomène à l'aide des observations MEB en surface (figure 70c). Des canaux de dissolution préférentielle apparaissent clairement, ainsi que les différentes zones où le décapage s'est effectué localement. L'observation est réalisée en mode électrons rétro-diffusés, dans lequel les éléments plus lourds apparaissent plus clairs. La dissolution a donc eu lieu jusque dans la zone d'interdiffusion dans les canaux, où les

éléments lourds constituant les phases TCP sont visibles. De même, ces zones moins riches en aluminium, élément léger, apparaissent moins sombres.

Les diffractogrammes obtenus en diffraction des rayons X sur ces échantillons après le décapage montrent 3 pics caractéristiques du NiAl (figure 71). La présence de ces pics confirme le fait que l'aluminure est toujours majoritairement présent en surface après le décapage.

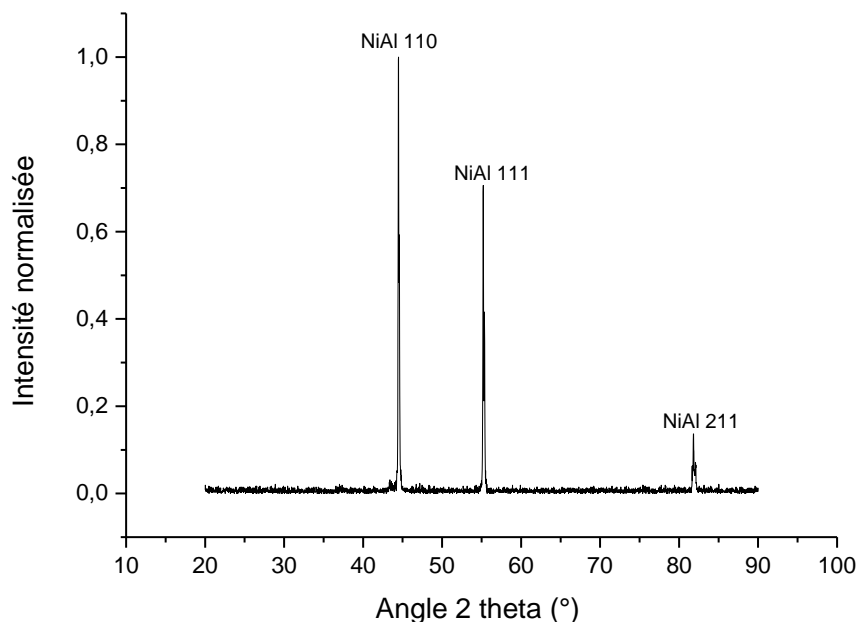


Figure 71 : Diffractogramme d'un échantillon In100 APVS neuf après décapage en continu.

Afin de parvenir à un décapage plus complet, qui permettrait de procéder à la ré-aluminisation, une modification des paramètres électrochimiques a été effectuée. Reprenant une étude précédente (cf. paragraphe « III.B : Etude de la passivation » p105), le potentiel appliqué lors de la polarisation anodique a été baissé à des valeurs de 0 V/ECS puis -0,05 V/ECS. Des exemples de courbes électrochimiques obtenues avec cette procédure modifiée sont donnés dans la figure 72. Les mêmes échantillons IN100, décapés avec la procédure en continue, ont été repris afin de compléter le décapage. Il est à noter que dans cette procédure, le critère d'arrêt a été fixé à 0,05 A. Lorsque le courant atteint cette valeur, le décapage est stoppé. Un échantillon a ainsi été « polarisé » à 0 V/ECS (maintenu à une différence de potentiel nulle) pendant environ 600 secondes avant d'être polarisé à -0,05 V/ECS, tandis qu'un autre a été polarisé à 0 V/ECS pendant environ 2000 secondes avant d'être polarisé à -0,05 V/ECS.

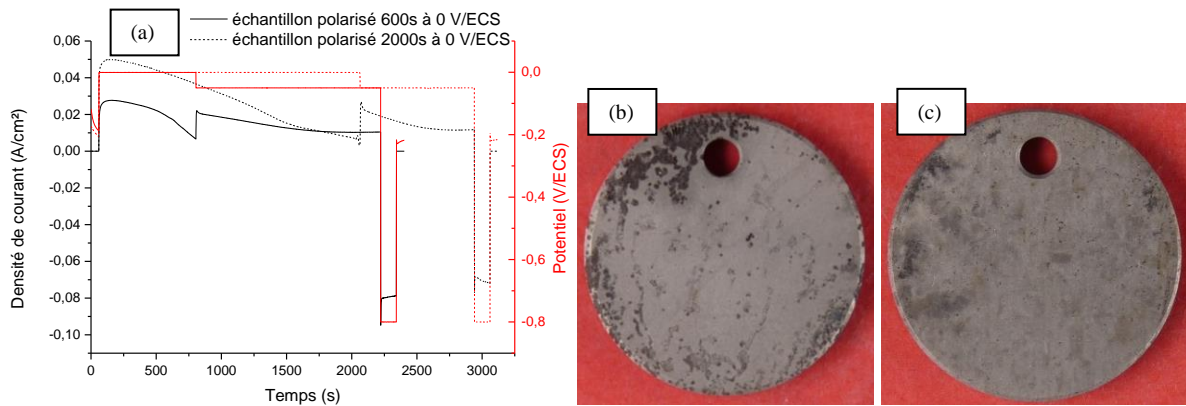


Figure 72 : Décapages avec procédure modifiée sur IN100 APVS après premier décapage (a) sur deux échantillons et macrographies correspondantes après décapage, (b) sur l'échantillon polarisé à 0 V/ECS pendant 600s, et (c) sur l'échantillon polarisé à 0 V/ECS pendant 2000s.

On constate immédiatement que l'activité en courant est relancée avec l'application du potentiel de 0 V/ECS. La teneur en aluminium en surface des échantillons permet encore d'obtenir un courant entre 0,03 et 0,05 A/cm² selon les cas, différents car leur état de surface peut varier dû au premier décapage hétérogène. La réponse en courant diminue ensuite progressivement, indiquant l'avancée de la dissolution. Lorsque sa valeur devient inférieure à 0,01 A avec un potentiel de 0 V/ECS, la consigne applique un potentiel de -0,05 V/ECS. Le courant montre alors une nouvelle reprise, suivie d'une décroissance progressive. Les macrographies montrent des pions très bien décapés, avec très peu de revêtement restant (et uniquement de la zone d'inter-diffusion), comme le montre la coupe transverse MEB de l'un de ces échantillons (figure 73).

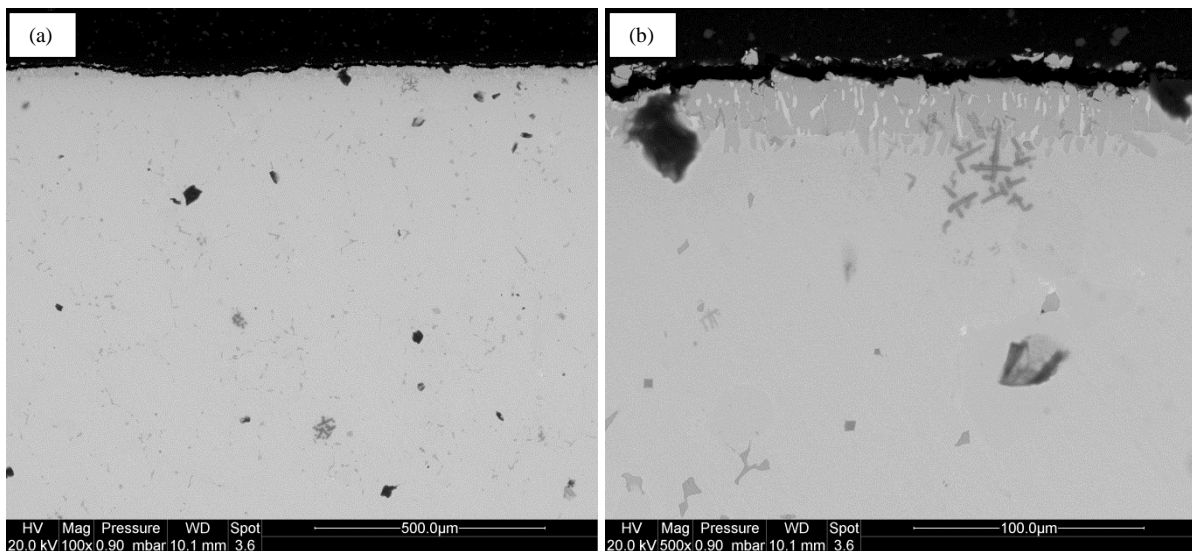


Figure 73 : Coupe transverse d'un échantillon IN100 APVS après décapage par modification du potentiel, grossissement (a) x100 et (b) x500.

Le décapage est alors effectif et relativement régulier sur l'ensemble de la surface de la pièce. Une partie de la zone d'inter-diffusion semble demeurer, mais le front de dissolution est homogène et la couche additive a été totalement dissoute. L'observation confirme que la

modification de la consigne en potentiel dans la procédure de décapage permet d'obtenir un décapage plus complet.

En plus de permettre la ré-aluminisation des échantillons en vue de l'étude par oxydation cyclique, ces décapages permettent de vérifier la reproductibilité des résultats déjà obtenus avec ce type de procédure. Abaisser le potentiel de polarisation anodique semble être une mesure efficace pour éviter la passivation de l'échantillon avant la fin du décapage.

Afin de mieux comprendre ces possibles mécanismes de passivation qui bloqueraient la dissolution sélective de l'aluminure, et qui se produisent notamment lors de la procédure par cycles, une étude de caractérisation physico-chimique par XPS et par MET sera réalisée par la suite dans le Chapitre IV.

B. Oxydation cyclique (1100°C / 1h) : comparaison entre les décapages électrochimiques et industriels

Cette étude vise à comparer la tenue des échantillons réaluminisés après décapage électrochimique LaSIE par rapport à des échantillons réaluminisés après avoir été décapés chimiquement par Snecma. Pour cela, trois des échantillons IN100 qui ont été décapés au laboratoire par procédure électrochimique (cf. ci-dessus) ont été renvoyés à Snecma afin de permettre leur réaluminisation. En parallèle, 3 échantillons aluminisés dans le même lot et qui ont été décapés par la méthode chimique industrielle à Snecma Châtellerauld ont également été réaluminisés. Ces échantillons, renvoyés ensuite au LaSIE, ont été utilisés dans une étude en oxydation cyclique.

Des échantillons témoins, décapés et réaluminisés dans les mêmes conditions, ont été observés au préalable (figure 74).

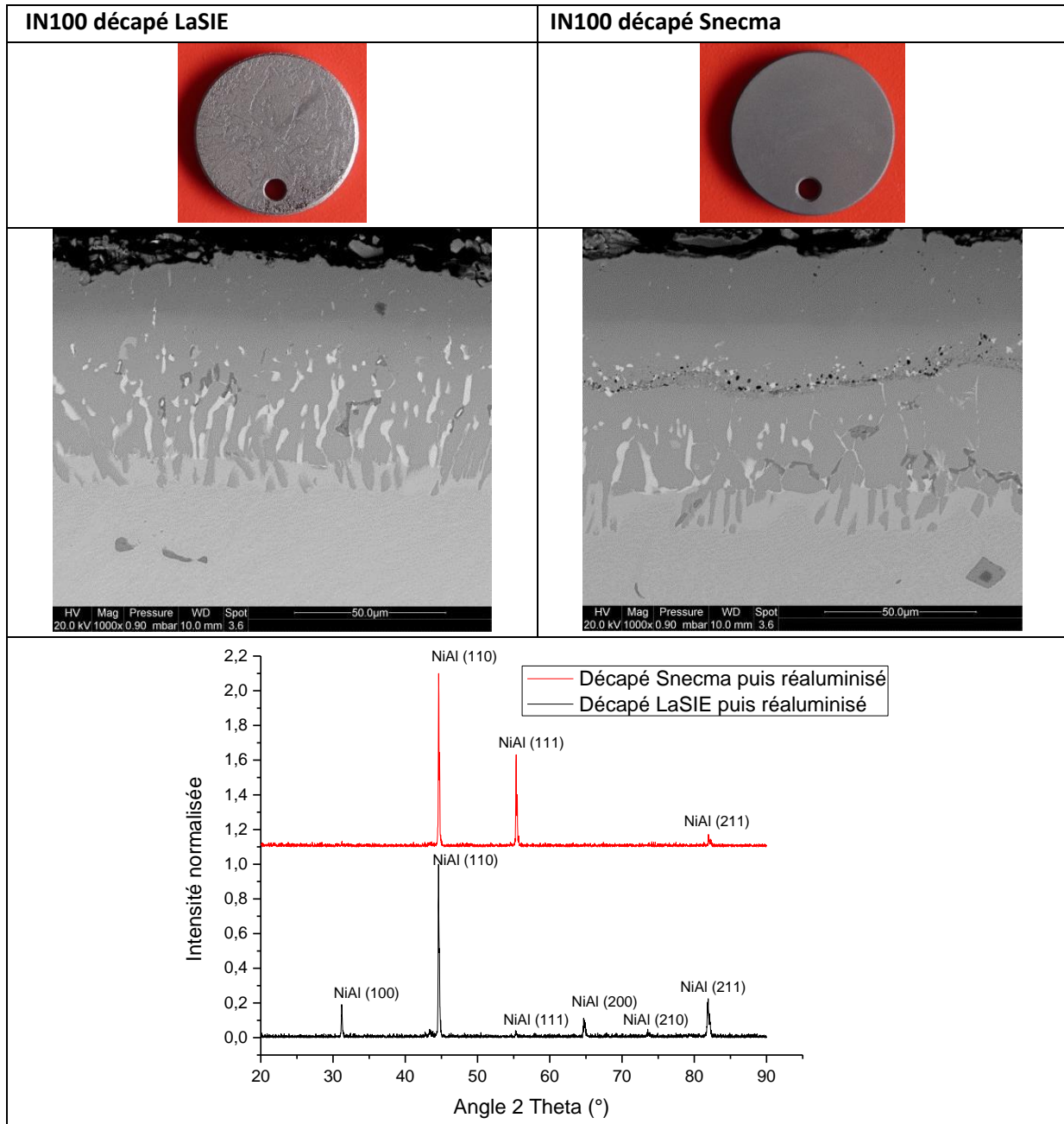


Figure 74 : Macrographies, observations en coupe transverse au MEB et analyses en DRX des échantillons décapés LaSIE et Snecma puis réaluminisés.

Les échantillons décapés LaSIE et Snecma avant oxydation cyclique apparaissent différents macroscopiquement. L'échantillon décapé LaSIE puis réaluminisé semble hétérogène, et présente des différences de relief. Celui décapé Snecma puis réaluminisé est homogène et ressemble à un échantillon APVS standard. Les coupes transverses présentent la structure d'un aluminure classique. Le revêtement d'aluminure décapé LaSIE est homogène sur l'ensemble de la section transversale. Son épaisseur est d'environ 75 μm , ce qui correspond à un revêtement APVS traditionnel. La couche superficielle apparaît plus sombre, ce qui semble indiquer que la teneur en aluminium est plus élevée sur les 15-20 premiers microns. On distingue clairement la zone d'inter-diffusion, d'une épaisseur d'environ 30 μm . Dans le cas

de l'échantillon décapé Snecma puis réaluminisé, le revêtement possède une épaisseur de près de 85 μm , et la zone d'inter-diffusion semble moins marquée, dans la mesure où peu de précipités d'éléments lourds sont visibles par rapport au revêtement de l'échantillon décapé LaSIE. Pour ce dernier, les précipités semblent être présents jusque dans la couche additive. L'épaisseur plus importante du revêtement de l'échantillon décapé Snecma pourrait indiquer que la réaluminisation a eu lieu sur une surface dont le décapage s'était arrêté à l'interface couche additive/zone d'inter-diffusion. D'autre part, l'interface couche additive/zone d'interdiffusion semble bien plus nette sur l'échantillon décapé Snecma puis réaluminisé. Pour ces raisons, les deux revêtements semblent être éloignés d'un point de vue structural. Les diffractogrammes X montrent néanmoins des pics caractéristiques de la phase NiAl dans les deux cas.

L'oxydation cyclique a été réalisée dans un four « Delta Thermique » similaire à celui de Snecma Villaroche suivant la procédure suivante :

- 1 heure de maintien à 1100 °C
- 15 minutes de refroidissement forcé à l'air

Les échantillons ont été prélevés à certains nombres de cycles, plus courts lors des premiers stades, puis plus espacés lorsque l'oxydation avançait dans le temps, afin de permettre le suivi de leur variation de masse. Celle-ci est reportée dans la figure 75. Bien qu'il faille tenir compte des erreurs de mesure (pied à coulisse et balance), nous avons constaté premièrement que les échantillons décapés Snecma puis réaluminisés permettaient d'obtenir des résultats reproductibles et la courbe tracée correspond donc à la moyenne avec son écart-type. Les variations de masse par unité de surface sont toutes positives même après 200 cycles d'oxydation. En revanche, les échantillons décapés LaSIE puis réaluminisés présentent beaucoup de variabilité dans leur comportement et ont donc été tracés séparément. En effet, chacun de ces 3 échantillons offre des résultats très différents. L'un d'entre eux a vu sa masse chuter très rapidement, un autre est resté stable jusqu'à 100 cycles puis a chuté brutalement, jusqu'à pratiquement atteindre le critère Snecma de -20 mg/cm^2 , et enfin l'un reste stable sur les 200 premiers cycles effectués jusqu'ici, bien que sa masse commence à chuter également.

Afin de mieux comprendre ces différences, les échantillons décapé LaSIE et décapé Snecma présentant le plus grand écart de variation de masse ont alors été prélevés après 62 cycles pour observation et analyse. Les figures 76 et 77 réunissent, respectivement, les observations macroscopiques et microscopiques ainsi que les diffractogrammes X et les spectres Raman obtenus sur les échantillons décapé LaSIE et décapé Snecma, à 62 cycles.

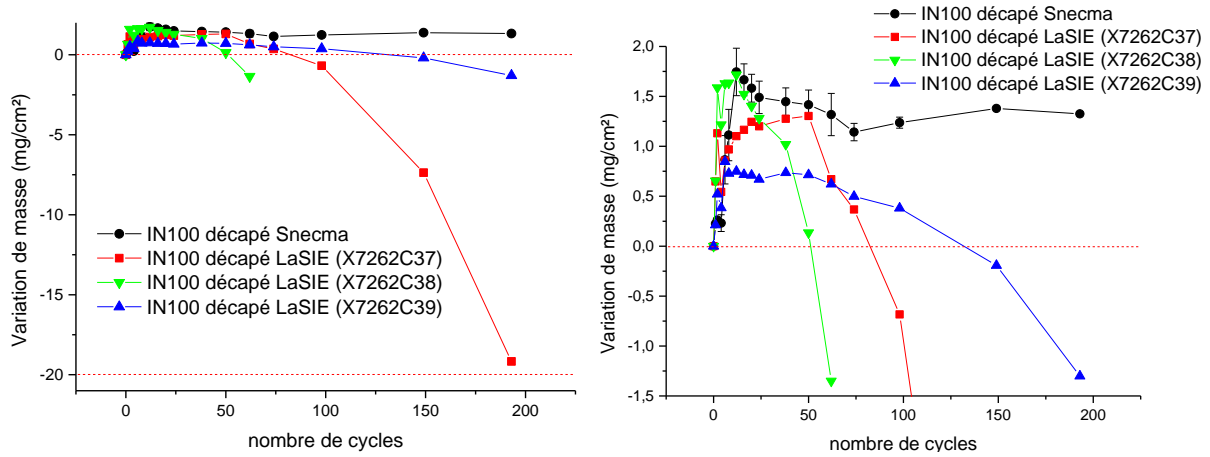


Figure 75 : Variation de masse en fonction du nombre de cycles de 1h à 1100°C sous air des échantillons décapés LaSIE et Snecma puis réaluminisés (a) et détail avec une échelle plus resserrée (b).

Après 62 cycles d'oxydation, la surface des échantillons est visuellement recouverte d'oxydes mais celui décapé LaSIE puis réaluminisé montre des zones très écaillées sur les bords, ce qui peut expliquer la perte de masse importante qui a été mesurée à ce stade. Les analyses en Raman sont très proches pour les 2 types d'échantillon. Le double pic caractéristique de l'alumine α est notamment visible, autour de 1400 cm^{-1} [38]. Egalement, les pics présents à 650 et 900 cm^{-1} correspondent au spinelle NiAl_2O_4 [39]. Les diffractogrammes laissent apparaître la présence de plusieurs oxydes à la surface des matériaux. L'alumine α est très majoritairement visible. Les deux matériaux, décapé LaSIE puis réaluminisés et décapé Snecma puis réaluminisés ont, par ailleurs, des diffractogrammes très proches.

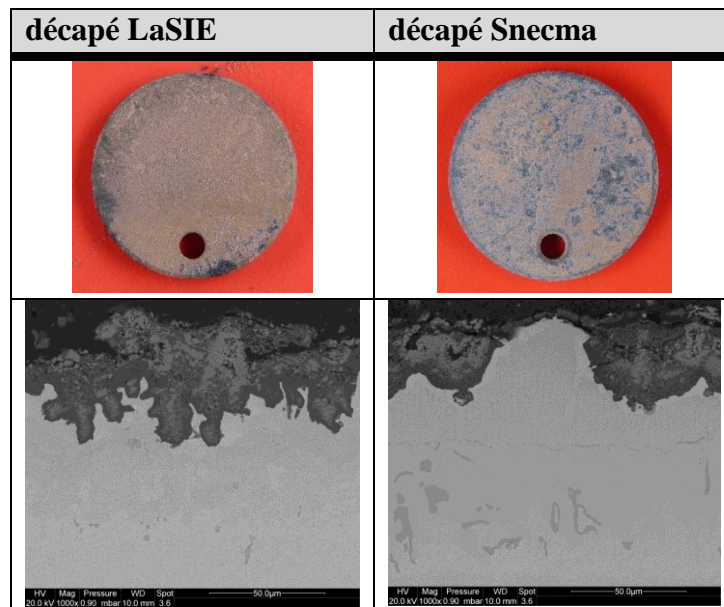


Figure 76 : Macrographies et observations en coupe transverse au MEB des échantillons décapés LaSIE et Snecma après 62 cycles d'oxydation (1h à 1100°C + 15 minutes de refroidissement sous air).

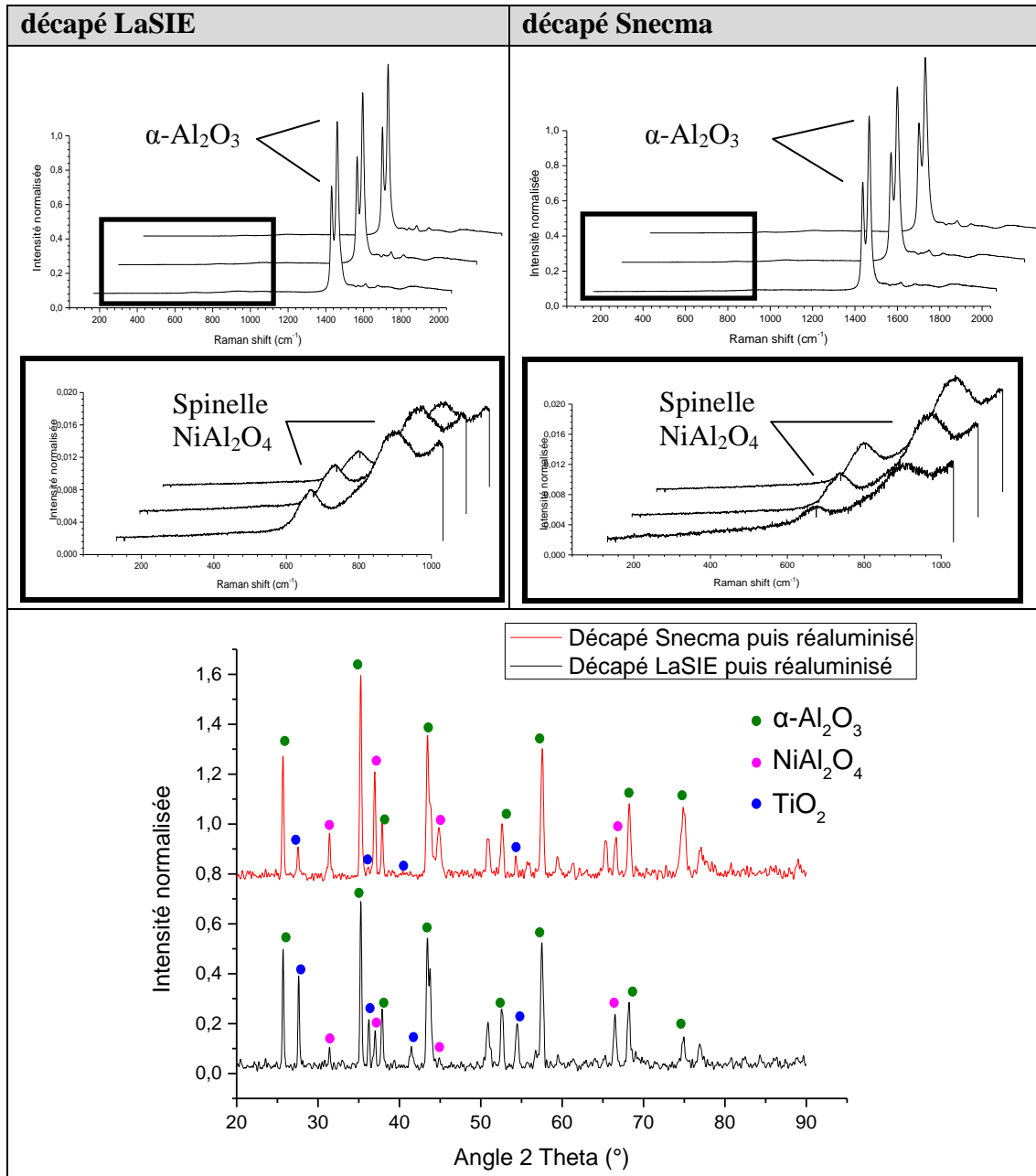


Figure 77 : Spectres Raman et diffractogrammes X obtenus pour des échantillons décapés LaSIE et Snecma après 62 cycles d'oxydation (1h à 1100°C + 15 minutes de refroidissement sous air).

L'écaillage important qui a lieu sur l'échantillon décapé LaSIE et réaluminisé après un nombre réduit de cycles d'oxydation montre que les irrégularités du revêtement, liées aux difficultés du décapage électrochimique sur substrat IN100, joue un rôle important sur sa tenue dans le temps. Le titane, qui est présent en quantité dans ce système [40], pourrait participer à la perte de masse, car sa diffusion vers le revêtement lors de l'oxydation cyclique peut entraîner la formation d'oxydes de titane à la surface de l'échantillon, comme ont pu le mettre en évidence Pfennig et al. [41] dans le cas du PWA1483, qui possède également une forte teneur en Ti. Cet oxyde est peu protecteur et adhérent et a tendance à mener rapidement à une perte de masse importante (après un

gain éventuel). Les analyses en spectroscopie Raman démontrent que l'oxyde de titane ne s'est pas formé à la surface, du fait de l'absence de ses pics caractéristiques [42, 43]. Ce constat est valable pour les 2 types d'échantillons (décapés Snecma et LaSIE). Cependant, les analyses en DRX montrent la présence de pics correspondant à l'oxyde de titane TiO_2 . Ces pics sont nettement plus intenses dans le cas de l'échantillon décapé LaSIE. Ainsi, afin de mieux déceler les différences de comportement en oxydation cyclique, des cartographies ont été réalisées sur les coupes transverses de chacun des échantillons à 0 et 62 cycles (figure 78).

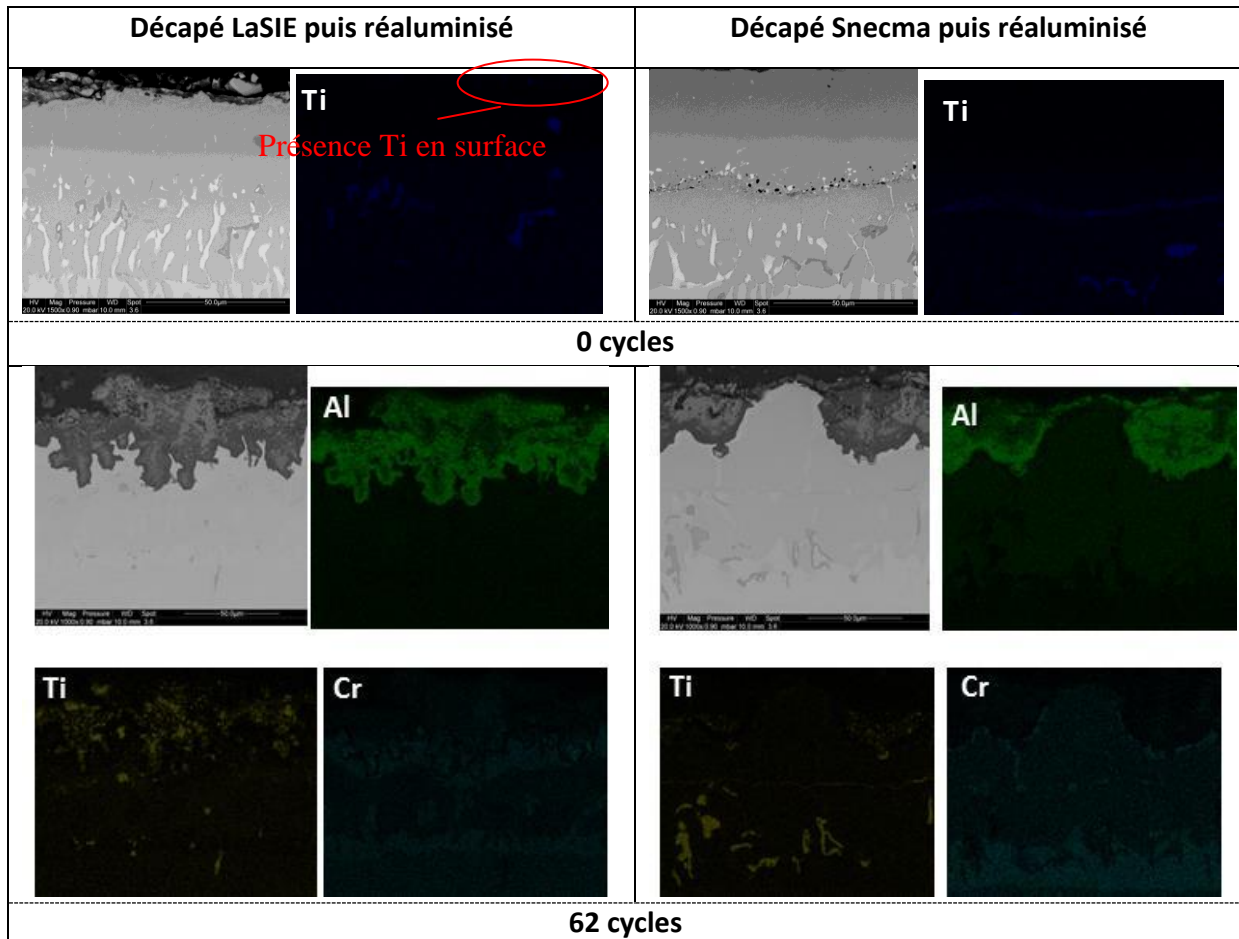


Figure 78 : cartographies EDS sur échantillons décapés LaSIE puis réaluminisés et Snecma puis réaluminisés à 0 et 62 cycles d'oxydation de 1h à 1100°C

On retrouve initialement (à 0 cycles) la présence de titane à la surface de l'échantillon décapé LaSIE puis réaluminisé, contrairement à l'échantillon décapé Snecma puis réaluminisé. Un décapage plus proche de l'interface du substrat, effectué au LaSIE, a pu favoriser la diffusion du titane vers l'extérieur lors de la réaluminisation. En effet, après 62 cycles d'oxydation cyclique, les cartographies montrent que le titane est beaucoup plus présent dans les oxydes en surface sur l'échantillon décapé LaSIE puis réaluminisé. En outre, la couche d'alumine semble très épaisse et irrégulière. Ces phénomènes peuvent expliquer un écaillage rapide. Enfin, le Cr a l'air très réparti dans tout le revêtement, présent surtout en solution solide, ce qui tend à montrer que le revêtement de l'échantillon décapé LaSIE a subi beaucoup de transformations de phase. A l'inverse, l'échantillon décapé Snecma semble comporter une couche d'alumine extérieure fine et compacte,

mais des nodules internes apparaissent. Par ailleurs, l'interface revêtement/substrat est encore parfaitement visible et, surtout, très peu de titane semble présent en surface. Ce pourrait ainsi être la diffusion du titane du substrat vers l'extérieur qui serait responsable de l'écaillage rapide subi par l'échantillon décapé LaSIE puis réaluminisé.

L'étude par oxydation cyclique a montré que les résultats sur les échantillons décapés LaSIE puis réaluminisés sont très peu reproductibles. Certains échantillons voient leur masse chuter très rapidement, tandis qu'un autre reste stable malgré une légère perte de masse. Ce résultat est attribué au manque de reproductibilité obtenu lors du décapage électrochimique sur ces systèmes. Pour obtenir un meilleur aperçu de la viabilité du décapage électrochimique par rapport à la tenue dans le temps d'un échantillon reconditionné APVS, il serait nécessaire d'utiliser différents substrats, notamment ceux sur lesquels le décapage électrochimique est reproductible (R125 et AM1), sur un plus grand nombre d'échantillons et à partir de substrats dont le passé thermique est connu.

V. Résumé et conclusion intermédiaire

Ce chapitre portait d'une manière générale sur l'étude de la méthode du décapage électrochimique (donc approche méthodologique).

Une fois l'innocuité du bain sur les substrats et l'influence de la géométrie de la cellule sur l'homogénéité du décapage vérifiés (cf. Annexes I et II), deux procédures de décapage ont été principalement explorées : une procédure dite par cycles, dans laquelle des polarisations cathodiques permettant le bullage d'hydrogène à la surface de la pièce viennent entrecouper les polarisations anodiques permettant la dissolution du revêtement, et une procédure continue, où la polarisation anodique se fait en une étape. La procédure par cycles montre des difficultés dans le décapage liées à une possible passivation de l'échantillon lors des étapes intermédiaires qu'il conviendra d'étudier dans le chapitre IV, à vocation plus scientifique. Ce phénomène se retrouve sur tous types de systèmes, à l'exception du nickel pur. La procédure continue offre des résultats concluants d'une manière générale sur la plupart des systèmes, neufs et vieillis. Cependant, certaines difficultés semblent liées à la teneur initiale en Cr du superalliage, dans la mesure où le substrat Inconel 100, contenant le plus de Cr, n'a pas pu être décapé de manière complète. Une étude menée vis-à-vis du protocole de décapage a permis de déterminer des paramètres permettant de contrer les phénomènes de passivation présents notamment en décapage par cycles, par modification du potentiel imposé.

Enfin, l'étude d'oxydation cyclique menée sur des échantillons décapés électrochimiquement puis réaluminisés a permis de montrer la faible tenue de ces revêtements comparés à ceux obtenus après décapage chimique. Il semble qu'à l'issue du procédé APVS après décapage, le revêtement d'aluminure obtenu soit différent pour un échantillon ayant été décapé électrochimiquement. La diffusion du titane présent dans le substrat IN100 vers l'extérieur a pu causer la perte de masse rapide des échantillons lors de l'oxydation. La tenue du

revêtement pourrait s'avérer meilleure après décapage électrochimique sur un substrat ne comportant pas ou peu de titane.

Afin d'interpréter les difficultés rencontrées en décapage par cycles et sur certains systèmes, une étude approfondie va être menée par caractérisations physico-chimique et structurale en extrême surface. Une hypothèse a pu être formulée : l'un des facteurs déterminant menant à un décapage hétérogène pourrait être la teneur en chrome. Le chrome, qui est un élément favorisant la passivation, pourrait faire baisser l'activité électrochimique d'un système. Egalement, d'autres éléments d'addition pourraient jouer un rôle, comme le molybdène, qui favorise la re-passivation et réduit la piqûration.

VI. References

- [1] B. Bouchaud, J. Creus, C. Rébéré, J. Balmain, F. Pedraza, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 817-825.
- [2] E. Protopopoff and P. Marcus, *Electrode Potentials, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 8–12
- [3] Site web : <http://www.stansstuff.com/les-cellules-electrochimiques-la-pile-daniell/> (2015)
- [4] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 2nd ed., McGraw-Hill, 1978, p 251–303.
- [5] M. A. Amin, S. S. Abd El Rehim, A. S. El-Lithy, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5996–6003
- [6] C. Wagner, W. Traud, *Z. Electrochem.*, 44 (1938) 391-454.
- [7] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2*, Plenum Press, 1970.
- [8] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*, VCH Publishers, 1993.
- [9] W.D. France, Jr., *Controlled Potential Corrosion Tests: Their Application and Limitations*, *Material Research Standard*, 9 (1969) 21-26.
- [10] Z. Tafel, *Physical Chemistry*, 50 (1904) 641-712.
- [11] M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1978.
- [12] H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons, 1985.
- [13] D. Britz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 88 (1978) 309-352.
- [14] M. Hayes, J. Kuhn, *Journal of Power Sources*, 2 (1977–1978) 121-136.
- [15] F. Mansfeld, *Corrosion*, 38 (1982) 556-559.
- [16] L.L. Scribner, S.R. Taylor, Ed., *The Measurement and Correction of Electrolyte Resistance in Electrochemical Tests*, STP 1056, American Society for Testing and Materials, 1990, p 5-26.

- [17] S. Cattarin, M. Musiani, B. Tribollet, V. Vivier, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 6963–6970.
- [18] D.D. MacDonald, M.C.H. McKubre, *Electrochemical Corrosion Testing*, STP 727, F. Mansfeld, U. Bertocci, Ed., American Society for Testing and Materials, 1981, p 110.
- [19] J.R. Scully, *Corrosion*, 56 (2000) 199–218.
- [20] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, 2001.
- [21] F. Mansfeld, *Corrosion*, 36 (1981) 301-307
- [22] Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, G 106, Wear and Erosion; Metal Corrosion, Vol 03.02, Annual Book of ASTM Standards, ASTM.
- [23] E. Protopopoff, P. Marcus, *Potential Measurements with Reference Electrodes, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 13–16.
- [24] MFSA, *Quality Metal Finishing Guide, Copper-Nickel- Chromium, Nickel-Chromium and Nickel-Iron-Chromium Coatings*, 1983, p 3-10.
- [25] S. Poupard, J.F. Martinez, F. Pedraza, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 3100-3108.
- [26] F. Pedraza, J. Creus, C. Rébéré, B. Bouchaud, J. Balmain, *Electrolytic stripping of aluminum coated superalloy substrate : study at laboratory scale*, Rapport interne LaSIE, 2005.
- [27] J. Creus, J. Balmain, C. Rébéré, J.M. Brossard, *Electrolytic stripping of surface layers of coated engine superalloys after service exposure*, Rapport interne LaSIE, 2004.
- [28] M. Griffé, *Chimie*, Presses Universitaires de Namur, Namur, 2008, p-344-358.
- [29] F. Pedraza, B. Bouchaud, J. Balmain, J. Creus, C. Rébéré, *Electrochemical stripping of aluminum coated superalloy substrates : large scale testing*, Rapport interne LaSIE, 2007, p 16-19.
- [30] B. Grégoire, *Décapage d'aubes de turbine aéronautique par techniques électrochimiques*, rapport Master 1 Science et Génie des Matériaux, Université de La Rochelle, 2013.
- [31] B. Bouchaud, J. Balmain, F. Pedraza, *Oxidation of Metals* 69 (2008) 193-210

- [32] Y. Chen, X. Zhao, M. Bai, A. Chandio, R. Wu, P. Xiao, *Acta Materialia*, 86 (2015) 319–330.
- [33] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005, section 8 p 23-33).
- [34] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 182 (2004) 14-23.
- [35] J. Benoist, K.F. Badawi, A. Malié, C. Ramade, *Surface and Coatings Technology*, 194 (2005) 48-57.
- [36] F. Pedraza, A.D. Kennedy, J. Kopecek, P. Moretto, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4032-4039.
- [37] A. Galerie, L. Antoni, *Techniques de l'ingénieur, Corrosion et vieillissement: phénomènes et mécanismes, Corrosion sèche des métaux - Cas industriels : dépôts, milieux fondus - Corrosion sous dépôt* (2003).
- [38] Z. Zhou, H. Guo, J. Wang, M. Abbas, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2630-2635.
- [39] B. D. Hosterman, *Raman spectroscopic study of solide solution spinel oxides*, thèse de doctorat, University of Nevada (2011).
- [40] R.C. Reed, *The Superalloys Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006, p 14-28.
- [41] A. Pfennig, B. Fedelich, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2484–2492.
- [42] S. Mandl, G. Thorwarth, M. Schreck, B. Stritzker, B. Rauschenbach, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 84–88.
- [43] U. Balachandran, N. G. Eror, *Journal of Solid State Chemistry*, 42 (1982) 276-282.

Chapitre IV – Etude approfondie des mécanismes de dissolution

I.	Introduction	149
II.	Relations métallurgie/physico-chimie/électrochimie	149
A.	Différences entre procédures par cycles et procédures continues	153
B.	Influence de la teneur en Al.....	156
C.	Influence de la présence de platine sur le comportement électrochimique	158
III.	Etude sur matériaux massifs.....	158
A.	Phases du diagramme NiAl : matériaux massifs NiAl et Ni ₃ Al.....	158
B.	Matériau type NiCoCrAlYTa	163
IV.	Etude du phénomène de passivation	166
A.	Etat de l’art	168
1.	Degré d’oxydation des éléments dans les films passifs	169
2.	Caractérisation de revêtement à l’échelle nanométrique	170
3.	Réactions électrochimiques dans le bain de décapage.....	174
B.	Etude par XPS	179
1.	Principe de la méthode.....	179
2.	Préparation des échantillons	180
3.	Résultats et discussions.....	183
C.	Etude au MET.....	191
1.	Principe de la méthode.....	191
2.	Préparation des échantillons	192
3.	Résultats et discussions.....	194
V.	Résumé et conclusion intermédiaire	201
VI.	Références	203

I. Introduction

D'une manière générale, on retrouve très peu d'études électrochimiques sur les superalliages à base nickel dans la littérature, bien que quelques travaux se soient intéressés à leur comportement en corrosion en milieu acide [1-4]. L'objectif de ce chapitre est de chercher à mettre en évidence puis de comprendre les mécanismes de dissolution mis en jeu lors du décapage électrochimique. Ainsi, la mise en parallèle entre les propriétés physico-chimiques et le comportement électrochimique des différents systèmes servira de base pour une étude approfondie qui mènera à l'étude séparée des différentes phases constitutives d'un revêtement d'aluminure (phase β -NiAl, phase γ' -Ni₃Al). Egalement, on se propose de combiner des techniques d'analyse en surface très fines, le XPS et le MET, afin de confirmer ou d'infirmer les hypothèses émises dans le chapitre précédent relatives aux phénomènes de passivation observés lors du décapage électrochimique.

II. Relations métallurgie/physico-chimie/électrochimie

On rappelle que l'étude porte sur différents superalliages utilisés chez SAFRAN-Snecma, l'AM1 (monocristal), le René 125 ou l'Inconel 100 (polycristallin), ou encore le DS 200 (solidifié directionnellement), ainsi que sur 2 matériaux modèles pour les superalliages base nickel, le nickel pur et l'alliage Ni20Cr1.5Si (tous deux polycristallins). Les superalliages de type monocristal sont utilisés dans la turbine haute pression, avec des systèmes de revêtement aluminure modifié Pt et barrière thermique. Les pièces type solidification directionnelle sont utilisées dans la turbine basse pression, avec des revêtements type aluminure simple. Les substrats polycristallins sont utilisés depuis longtemps, dans les turbines basse pression également. Chaque substrat a donc des visées et des intérêts différents. Les pièces monocristallines, plus onéreuses, sont notamment de plus en plus présentes dans les moteurs. Chacun de ces matériaux, pour les besoins de l'étude, a été caractérisé d'un point de vue métallurgique, mais également électrochimique (tableaux 1 et 2). Ceci a pour objectif d'établir des corrélations entre ces paramètres métallurgiques et électrochimiques afin de mettre en exergue certains paramètres clés qui détermineront et/ou influenceront les mécanismes de dissolution sélective des systèmes substrat/revêtement. Cette étude a notamment déjà été menée en profondeur sur les matériaux modèles dans le chapitre 3, ce qui a permis d'identifier certains mécanismes de dissolution selon la composition, microstructure et orientation cristalline des matériaux.

Tableau 1 : propriétés métallurgiques et électrochimiques des matériaux (substrats modèles)

	Ni brut	Ni20Cr brut	Ni APVS	Ni20Cr APVS
Type APVS			1080°C, 6h	1080°C, 6h
Epaisseur revêtement			61 ± 6 μm	55 ± 5 μm
Epaisseur couche additive			55 μm	45 μm
Epaisseur zone d'inter-diffusion			6 μm	10 μm
Taille de grains			105 ± 12 μm	70 ± 6 μm
Teneur Al surface			48 ± 2% At.	56 ± 2% At.
Présence précipités			Non	Oui (Al _x Cr _y)
Type de grains	équiaxe	équiaxe	Colonnaire	Equiaxe
Orientation préférentielle	111	111	Non	Non
E _{corr} (mV/ECS)	-158 ± 5	-115 ± 5	-207 ± 2	-232 ± 11
j _{diss} (mA/cm ²) à 0,5 V/ECS	299 ± 1	0,6	363 ± 1	395 ± 14
E _{rev} (mV/ECS)	-158 ± 5	902 ± 11	-207 ± 2	-232 ± 11

Tableau 2 : propriétés métallurgiques et électrochimiques des matériaux (superalliages)

	AM1 brut	DS200 brut	R125 brut	AM1 NiAl	AM1 NiPtAl	DS200 NiAl	R125 NiAl
Type APVS						1150°C, 3h	1150°C, 3h
Epaisseur revêtement				40 ± 0,8 μm	60 ± 1,3 μm	66 ± 0,9 μm	72 ± 1,5 μm
Epaisseur couche additive				25 μm	40 μm	39 μm	38 μm
Epaisseur zone d'inter-diffusion				15 μm	20 μm	27 μm	34 μm
Taille de grains				49 ± 4 μm	34 ± 6 μm	51 ± 5 μm	41 ± 2 μm
Teneur Al surface				50 % At.	50 % At.	50 % At.	51 % At.
Présence précipités				Oui (ID)	Oui (ID)	Oui (ID)	Oui (ID)
Type de grains	grain unique	colonnaire	équiaxe	Equiaxe	Equiaxe	Equiaxe	Equiaxe
Orientation préférentielle	non	200	non	110	110	110	110
E _{corr} (mV/ECS)	-117 ± 4	-120 ± 7	-114 ± 8	-213 ± 4	-190	-219 ± 0,5	-231 ± 3
j _{diss} (mA/cm ²) à 0,5 V/ECS	0,6	0,6	0,7	122 ± 58	168	285 ± 30	285 ± 20
E _{rev} (mV/ECS)	904 ± 13	919 ± 7	944 ± 15	-209 ± 11	-95	-219 ± 3	-259 ± 2
E _{tr} (mV/ECS)	1021 ± 15	1008 ± 4	1011 ± 6	-	-	-	-

Les courbes de polarisation cyclique permettant d'obtenir ces valeurs électrochimiques, dans le cas des matériaux modèles, sont présentées en figure 1. La comparaison de ces courbes nous permet de distinguer la différence fondamentale de comportement électrochimique entre un matériau constitué de nickel pur et un matériau comportant du Cr à hauteur de 20% comme élément d'alliage, aluminisés APVS ou non. Cette différence consiste en la présence, dans le cas du Ni20Cr brut, d'un plateau passif dans le domaine anodique, et absent dans les autres cas.

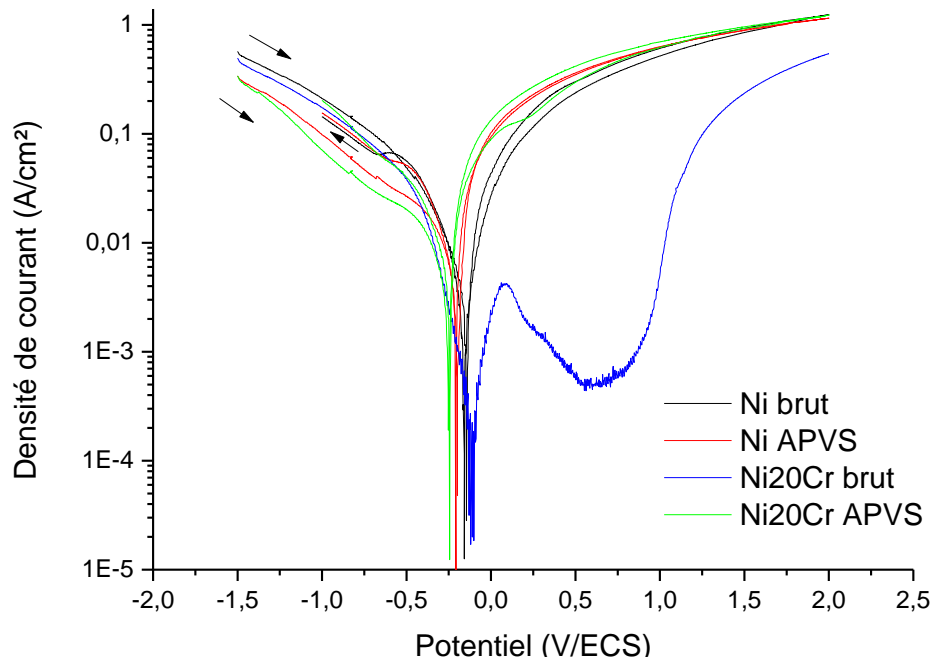


Figure 1 : courbes de polarisation cyclique sur les systèmes Ni brut, Ni20Cr brut, Ni aluminisé et Ni20Cr aluminisé dans le bain étudié (20 mV/s)

Ainsi, la présence du chrome dans la composition chimique du matériau modèle semble modifier radicalement le comportement électrochimique. Sur l'alliage Ni20Cr brut, le Cr permet d'obtenir un plateau passif lors de la polarisation en domaine anodique, ce qui traduit le fait que le matériau sera protégé par une couche passive. Cependant, sur le même alliage aluminisé, des phénomènes de passivation semblent se produire en cours de décapage. Ces phénomènes n'apparaissent pas sur un matériau Ni pur aluminisé, pour lequel la différence majeure est l'absence de chrome dans sa composition chimique. La valeur de j_{diss} du Ni20Cr brut (cf. tableau 1), très faible, illustre ce plateau passif. La densité de courant de dissolution est de 0,6 mA/cm², alors qu'elle est de l'ordre de 3×10^2 mA/cm² pour le Ni pur (brut et aluminisé) ou pour le Ni20Cr aluminisé.

En comparant les valeurs électrochimiques des deux tableaux, il est intéressant de relever que les valeurs de densité de courant de dissolution sont du même ordre de grandeur pour les superalliages bruts que pour le Ni20Cr brut (cf. tableau 1 et 2) tandis que celles des superalliages revêtus sont similaires au Ni pur brut et revêtu, et au Ni20Cr revêtu. Ainsi, la présence de Cr pourrait être responsable des phénomènes de passivation rencontrés en cours de décapage électrochimique, que l'on retrouve dans le cas des superalliages.

Un autre point qu'il est important de soulever est la relation qui semble évidente entre la teneur en Al du système et la cinétique de dissolution électrochimique. Il a en effet été montré à plusieurs reprises dans le chapitre 3 que cette teneur gouverne directement la dissolution du revêtement, et que la baisse progressive de la teneur en Al illustre parfaitement l'avancée du front de dissolution, et donc l'avancement du procédé de décapage électrochimique. La figure 2 permet de visualiser cette corrélation à l'aide de la superposition des courbes électrochimiques avec les profils de diffusion (concernant l'Al uniquement) pour différents systèmes.

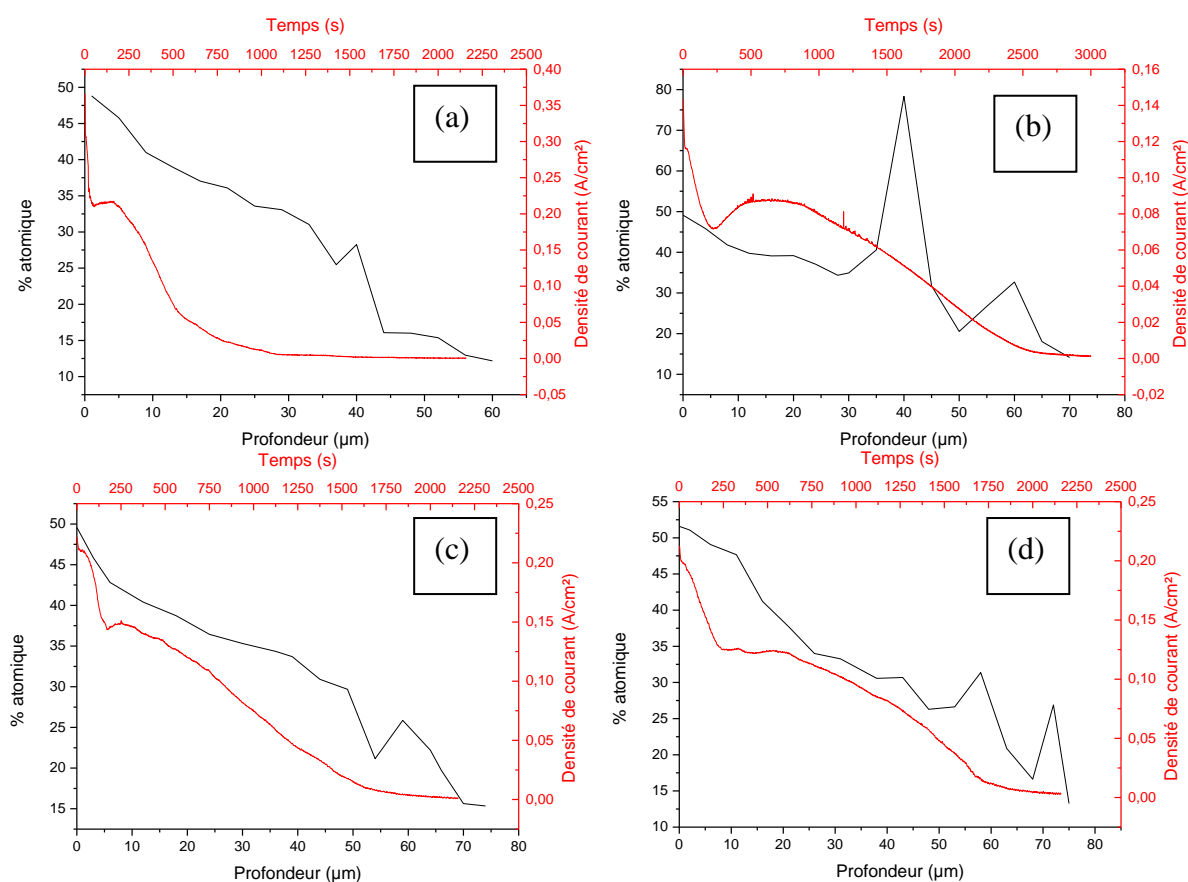


Figure 2 : superposition des teneurs en Al (at%) au sein du revêtement avec la densité de courant lors du décapage, pour différents systèmes : (a) AM1 – NiAl, (b) AM1 - NiPtAl, (c) DS 200 - NiAl et (d) R125 - NiAl .

Les courbes de densité de courant, en rouge sur la figure 2, semblent épouser la tendance des profils de diffusion, en noir. Ces derniers suivent une décroissance progressive au fur et à mesure de l'augmentation de la profondeur, c'est-à-dire lorsque l'on se rapproche du substrat. On retrouve ainsi cette tendance sur les courbes de décapage, où la densité de courant diminue de manière linéaire, illustrant l'avancement de la procédure.

Ainsi, la dissolution semble directement reliée à la teneur en Al, mais également aux éléments d'alliage du substrat qui peuvent être incorporés dans le revêtement. Ces hypothèses, émises principalement au vu de l'étude sur matériaux modèles, semblent se confirmer au travers des résultats obtenus sur superalliages. Aussi, il est possible de classer les systèmes selon leur activité électrochimique, en fonction de leur composition chimique :

Forte activité électrochimique



- Matériau modèle sans élément d'alliage (Ni pur)
- Superalliages à faible teneur en Cr (AM1, DS200, René 125,...)
- Superalliages à teneur importante en Cr (IN100, René 77,...)
- Matériau modèle à forte teneur en Cr (Ni20Cr)

Faible activité électrochimique

A. Différences entre procédures par cycles et procédures continues

Les courbes superposées de décapage selon la procédure cyclée et la procédure continue permettent de mettre en évidence les écarts significatifs de réponse en courant (figure 3) sur différents systèmes substrat/revêtement.

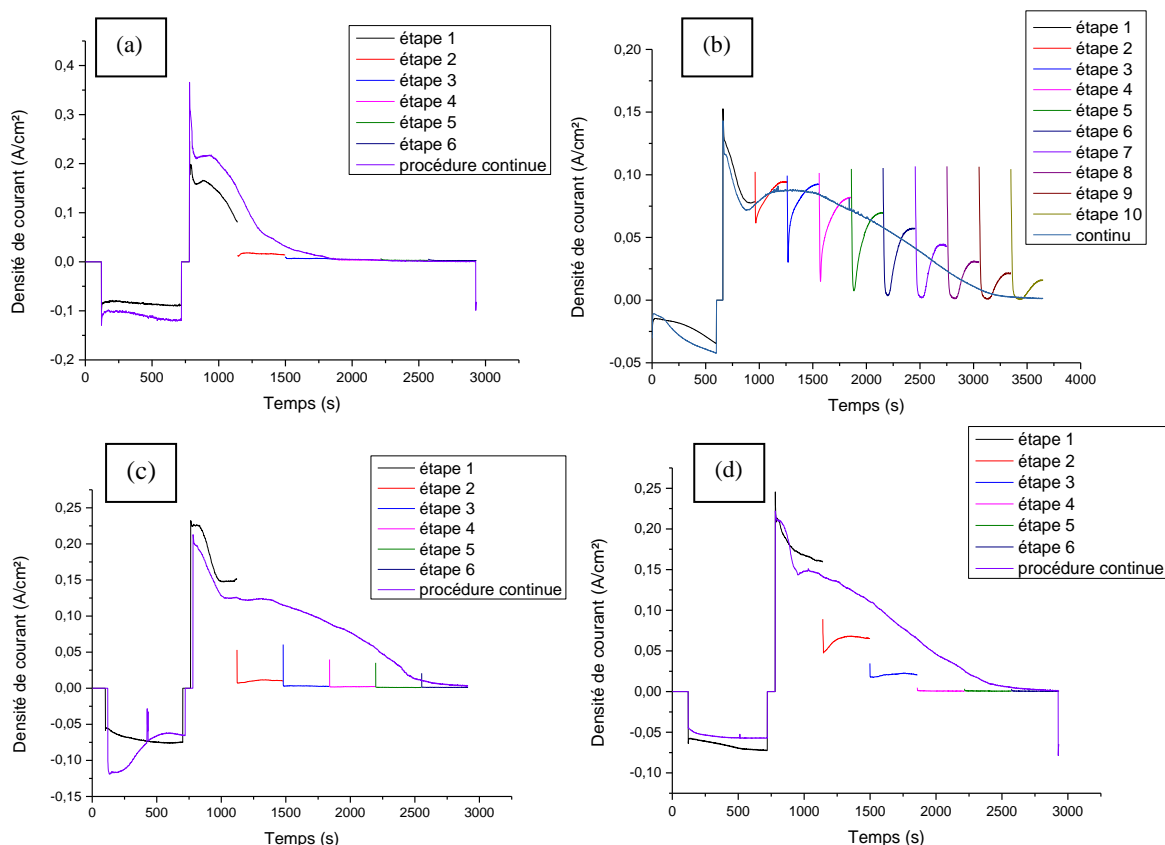


Figure 3 : évolution de la densité de courant en fonction du temps pour des décapages par cycles et continu sur AM1-NiAl (a), AM1-NiPtAl (b), R125-NiAl (c) et DS 200-NiAl (d).

Pour chaque revêtement NiAl, indépendamment du substrat, le même phénomène apparaît après 2, voire 3 étapes de dissolution anodique. A ce stade, la densité de courant chute brutalement, alors qu'elle semble suivre une décroissance progressive lors de la première étape de dissolution, ce qui éloigne du comportement observé en procédure continue. Seul le substrat AM1 revêtu NiPtAl, malgré la présence d'une reprise d'activité anodique à chaque étape anodique de la procédure par cycles (se traduisant par un laps de temps avant d'atteindre la densité de courant maximale à chaque étape), montre une tendance générale assimilable à celle enregistrée en mode continu, comme cela a déjà été observé dans le cas du Ni20Cr revêtu NiAl et décapé selon une procédure par cycles, où les étapes cathodiques de bullage avaient été supprimées (figure 4). On peut d'ores et déjà constater que le revêtement NiPtAl, pour une épaisseur équivalente aux revêtements NiAl, montre un temps de décapage plus long, ce qui confirme que la composition du revêtement joue un rôle important.

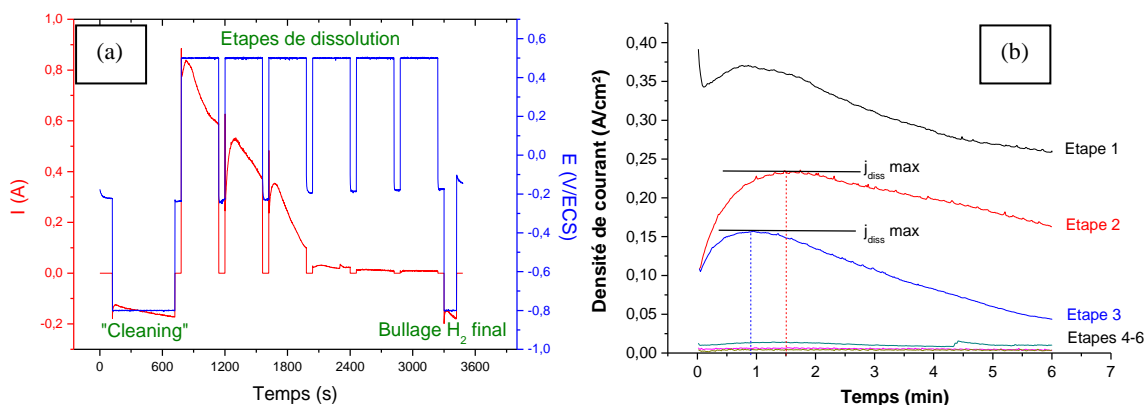


Figure 4 : exemples de (a) procédure par cycles sans étape cathodique (étape anodique + abandon) et (b) courbe de décapage étape par étape selon cette procédure d'un échantillon Ni20Cr aluminisé .

La procédure par cycles, selon les résultats des revêtements NiAl, semble donc engendrer une chute d'activité anodique significative qui intervient généralement entre le 1^{er} et le 2^{ème} cycle de décapage (à l'exception du DS200 revêtu pour lequel cette chute d'activité semble moins marquée et plus monotone au fil des cycles). De manière générale, cette perte d'activité faisant systématiquement suite à une étape de polarisation cathodique (bullage d'hydrogène), on s'intéressera à l'influence de cette étape cathodique intermédiaire sur les mécanismes de dissolution.

Afin de mieux comprendre les mécanismes entrant en jeu lors des étapes cathodiques intermédiaires suspectées d'être à l'origine de ces pertes d'activité, des prélèvements en cours de décapage par cycles ont été réalisés (principalement sur le superalliage R125 revêtu NiAl en raison du plus grand nombre d'échantillons disponibles) suivant la même méthodologie mise en œuvre pour les substrats modèles. Ces prélèvements seront notamment effectués à l'issue de la première phase de décapage (polarisation anodique – cycle 1), ainsi qu'à l'issue de la première phase de bullage intermédiaire (soit après une étape de décapage + une étape de bullage). Les essais ont été effectués sur 4 échantillons différents, dont deux prélevés avant et deux après la phase de bullage.

Les observations superficielles au MEB après ces prélèvements semblent montrer quelques différences, avec une surface moins nette après l'étape de bullage par rapport à celle obtenue après le premier décapage (figure 5). Les observations en coupe transverse ne permettent pas d'observer ces différences, et les analyses EDS en surface donnent des résultats qui ne permettent pas de mettre en évidence une tendance particulière. La teneur en Al en surface varie de 20 à 48% atomique en fonction des zones plus ou moins décapées. De plus, l'analyse par DRX, bien qu'effectuée en mode rasant (5°) afin de privilégier une signature de l'extrême surface du matériau, ne montre aucun changement avant et après phase de bullage (figure 6) et ne semble donc pas adaptée pour ce type d'investigation. Il est à noter que l'intensité des pics de la phase NiAl ne donnera pas d'indication quant à l'orientation cristalline préférentielle en mode rasant.

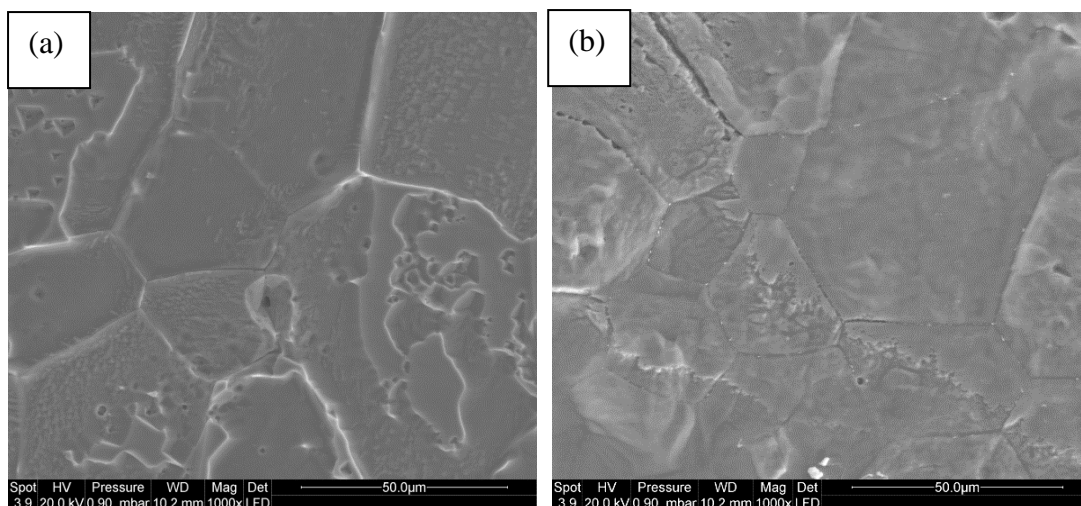


Figure 5 : micrographies MEB en surface d'un R125 - NiAl prélevé (a) après la 1^{ère} étape de décapage et (b) après la 1^{ère} étape de bullage intermédiaire (b)

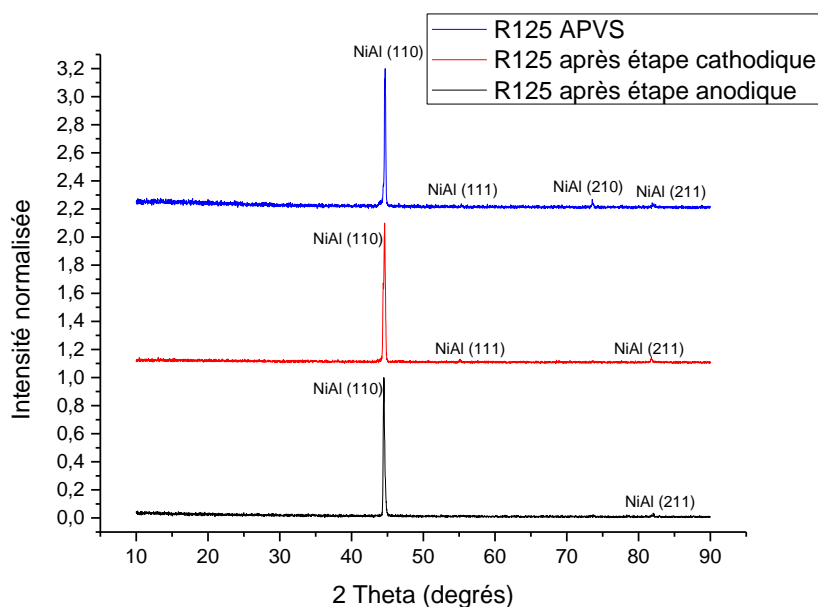


Figure 6 : Diffractogrammes X superposés d'échantillons R125 - NiAl prélevés après étape de décapage (anodique) et étape de bullage (cathodique) et d'un R125 APVS.

Des analyses par spectroscopie Raman ont également été réalisées sur ces échantillons prélevés (figure 7). Les signaux ainsi obtenus montrent la présence de phases autres que la phase NiAl, qui ne donnerait aucun signal au Raman, puisque de nature métallique. Bien qu'il soit difficile d'attribuer précisément les pics obtenus au Raman, il serait possible d'assimiler certains signaux au spinelle (pics théoriques à 650 et 900 cm^{-1}) [5], à l'alumine α (doublet à environ 1400 cm^{-1}) [6], à l'alumine θ (doublet à environ 1200 cm^{-1}) [7], voire à la chromine α (5 pics théoriques à 300, 353, 533, 559 et 622 cm^{-1}) [7] après l'étape cathodique de bullage. Cependant, tous ces pics possèdent une intensité relative nettement inférieure après l'étape anodique, en particulier ceux des alumines et certains de la chromine.

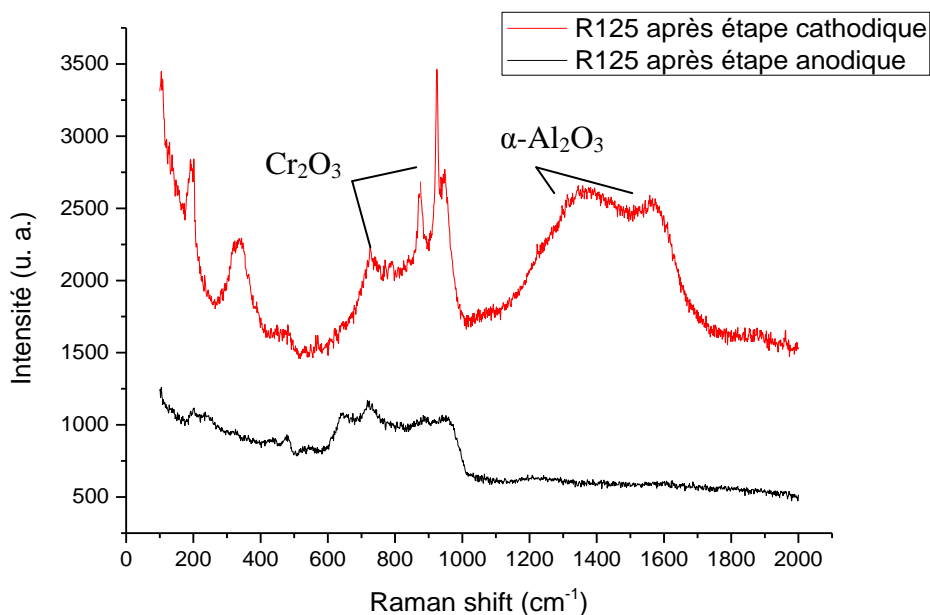


Figure 7 : spectres Raman obtenus sur échantillons R125 - NiAl prélevés avant et après 1ère étape de bullage intermédiaire

Au vu des éléments précédents, il est possible de faire l'hypothèse que la phase de bullage d'hydrogène peut favoriser une certaine passivation de la surface à partir du moment où celle-ci a commencé à être décapée. En effet, une polarisation cathodique en milieu acide est à même de favoriser la passivation de l'aluminium. Une telle configuration se rapproche d'un procédé utilisé en milieu industriel, l'anodisation, qui consiste à faire croître volontairement une couche d'alumine d'une certaine épaisseur sur l'aluminium métal ou ses alliages [8]. Dans notre cas, cette passivation doit donner lieu à une couche superficielle de très faible épaisseur, car inobservable en DRX. Néanmoins, électrochimiquement, la présence d'une couche superficielle diélectrique causerait des pertes d'activité importantes, quelle que soit son épaisseur. Ainsi, l'impossibilité d'observer cette fine couche passive, qui pourrait être liée à la teneur en Cr du substrat/revêtement, par des méthodes conventionnelles (DRX/Raman/MEB) justifie une étude par des techniques d'analyse fines telles le XPS ou le MET, que nous discuterons plus tard dans ce chapitre.

B. Influence de la teneur en Al

Il a été montré précédemment, et notamment lors des décapages sur DS 200 et R125 revêtus NiAl, que la phase d'amorçage montre une décroissance marquée de la densité de courant sur superalliages, qui n'est pas la même sur matériaux modèles, en particulier sur Ni (figure 8). Afin d'expliquer ce phénomène, la teneur superficielle en aluminium a été relevée. Bien que les différences de teneur en Al entre les revêtements déposés sur les superalliages et sur le Ni ne soient pas très significatives, il semble qu'une couche riche en aluminium présente à l'extrême surface dans le cas des superalliages revêtus soient la cause d'une dissolution rapide en début de procédé de décapage. Cela se traduit sur les profils EDS (pentes nettement décroissantes en Al), et, par ailleurs, les coupes au MEB présentent une surface très

légèrement contrastée (plus sombre, cf. figure 9a) en mode électrons rétrodiffusés, l'Al étant un élément léger.

La dissolution homogène de cette couche superficielle est mise en évidence sur les observations en coupe transverse d'un échantillon prélevé après la première étape de dissolution (6 minutes, figure 9b). Ceci serait la cause de la chute relativement nette du courant lors de l'amorçage, observable sur les signaux électrochimiques. Celle observée, dans une moindre mesure, pour le Ni20Cr, peut être assimilée à un phénomène analogue : la dissolution de la couche superficielle de β -NiAl pur (par opposition à la zone riche en Cr, à partir de quelques microns en profondeur du revêtement).

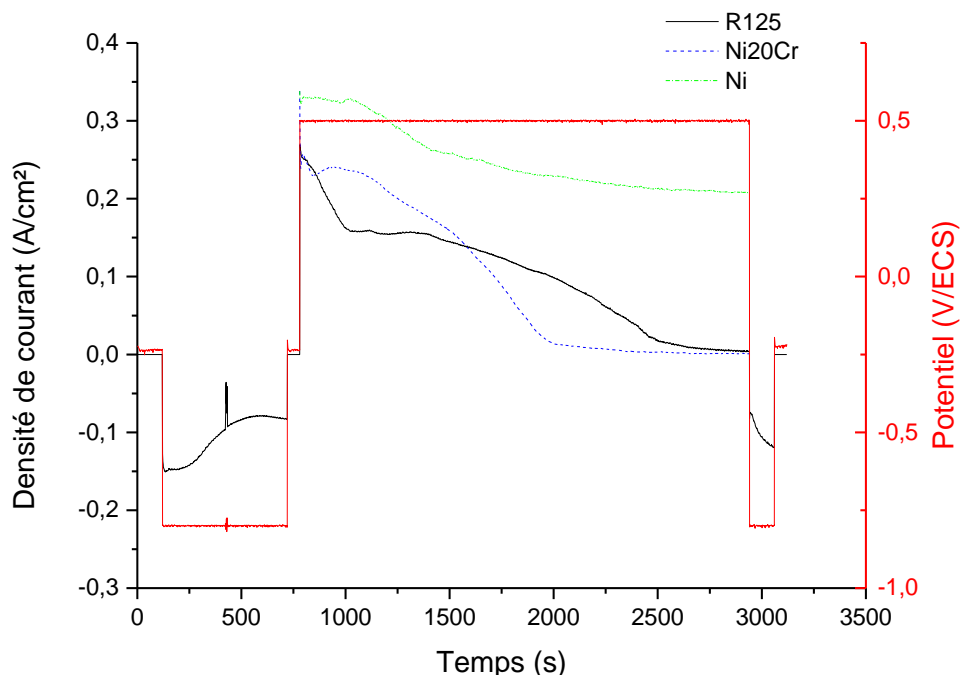


Figure 8 : évolution de la réponse en courant en fonction du temps lors du décapage continu d'un R125, d'un Ni pur et d'un Ni20Cr revêtus NiAl

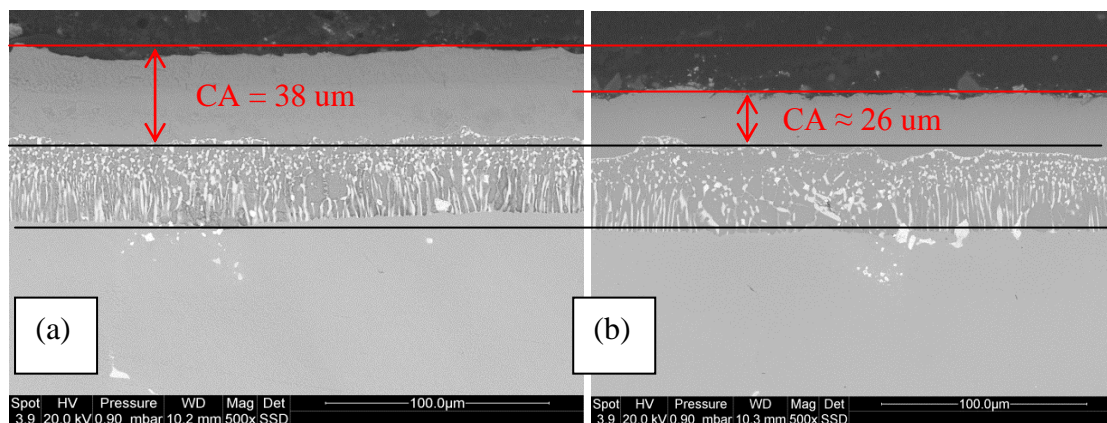


Figure 9 : micrographie MEB de coupes transverses d'échantillon R125 - NiAl : (a) revêtement neuf et (b) prélevé après 1 étape (6 minutes) de dissolution NB : CA = couche additive

C. Influence de la présence de platine sur le comportement électrochimique

Un autre point qu'il est intéressant de considérer est la différence de comportement électrochimique entre systèmes de revêtement NiAl et NiPtAl mais que nous ne pouvons pas associer à une simple différence dans la teneur superficielle d'Al car elle est la même dans les deux revêtements (50 at%). La superposition des étapes de dissolution pour le décapage des deux systèmes met clairement en évidence cette différence (figure 10). Dans le cas du NiPtAl, l'activité électrochimique semble plus faible, dans la mesure où la densité de courant de dissolution se maintient plus longtemps à des valeurs élevées. D'autre part, les étapes intermédiaires de polarisation cathodique ne font pas chuter la densité de courant. Un laps de temps est en revanche nécessaire afin d'atteindre le courant de dissolution maximum à chaque étape de polarisation anodique. Cette reprise d'activité, qui n'a pas lieu pour le système NiAl, peut s'expliquer par les différences électrochimiques que l'on trouve intrinsèquement entre les systèmes NiAl et NiPtAl (cf. tableau 2). La présence de platine va ainsi favoriser le « maintien » de la densité de courant, et donc l'efficacité du décapage, au détriment du temps de procédé.

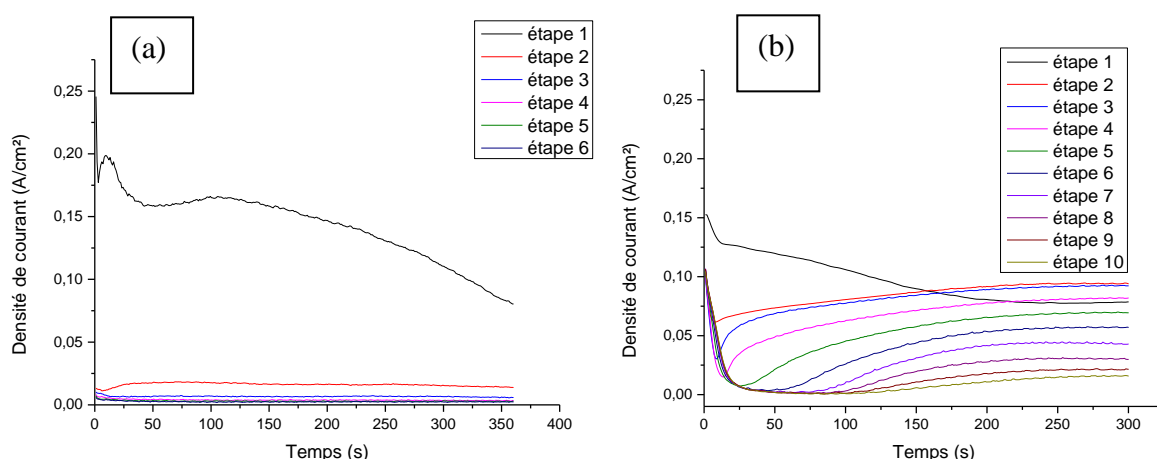


Figure 10 : évolution du courant à chaque étape lors du décapage par cycle d'un (a) AM1 - NiAl (a) et (b) AM1 - NiPtAl.

III. Etude sur matériaux massifs

A. Phases du diagramme NiAl : matériaux massifs NiAl et Ni₃Al

Les phases NiAl et Ni₃Al sont les principales phases constitutives du revêtement neuf et après dégradation, respectivement. Ainsi, l'un des enjeux de l'étude est d'analyser le comportement électrochimique séparément des phases NiAl et Ni₃Al afin de mettre en évidence l'influence de la proportion de phase transformée pour des matériaux vieillis sur l'efficacité du décapage. Pour cela, il est proposé de faire une étude ciblée. Il a été possible de se procurer, grâce aux collaborations existantes entre le LaSIE (F. Pedraza) et l'université de Lorraine, Nancy (M.

Vilasi et S. Mathieu), des matériaux bruts NiAl et Ni₃Al fabriqués par induction, qui ont permis d'effectuer des analyses métallurgiques et électrochimiques (figure 11).

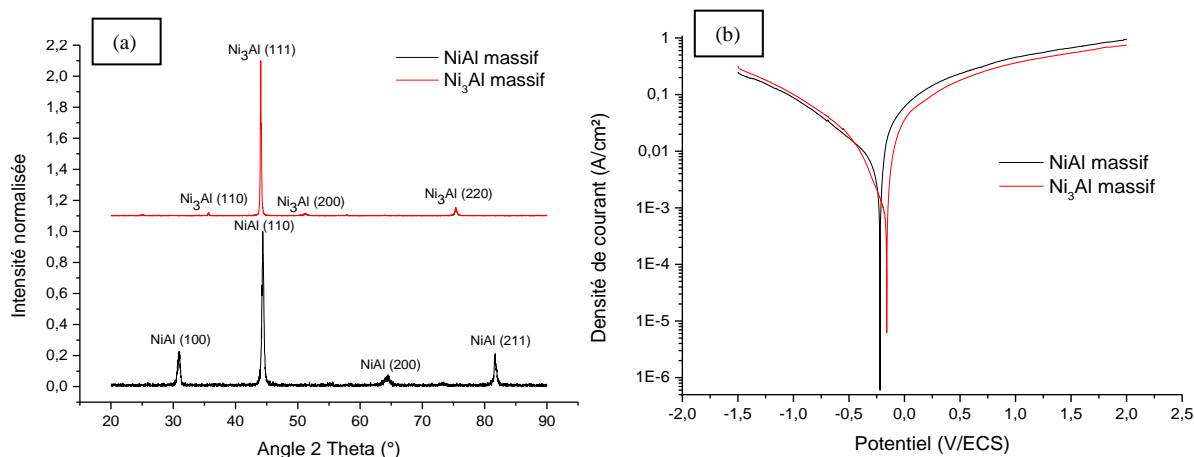


Figure 11 : (a) Diffractogrammes X et (b) courbes de polarisations cyclique de -1,5 à 2 V/ECS à 10 mV/s obtenus sur des phases NiAl et Ni₃Al « pures »

L'analyse par diffraction des rayons X confirme que les matériaux sont composés de la phase NiAl et Ni₃Al, avec la présence des pics caractéristiques de ces phases. Néanmoins, sur le NiAl massif notamment, les pics semblent tous décalés très légèrement vers des angles plus faibles (selon les JCPDS 03-065-0420 pour le NiAl et 03-065-0430 pour le Ni₃Al). Le matériau utilisé ayant un passé thermique inconnu, il est possible d'envisager que ce décalage soit dû à des déformations ou des contraintes mécaniques subies, lors de sa mise en œuvre, par le matériau. En effet, de telles contraintes peuvent entraîner une déformation du paramètre de maille [9, 10]. Il est également possible que, son paramètre de maille étant supérieur, la teneur en Ni soit plus importante que celle d'Al.

L'analyse du comportement électrochimique (Fig. 11b) permet de constater que, selon cette première approche, le comportement en domaine anodique de la phase Ni₃Al est similaire à celui de la phase NiAl. Ainsi, ces résultats suggèrent que lors d'un décapage électrochimique standard, un revêtement usagé composé essentiellement de phase Ni₃Al se décaperait de la même manière qu'un aluminure neuf composé de phase NiAl. Cela tend à prouver que les difficultés de décapage rencontrées sur certains systèmes vieilliss ne seraient pas nécessairement liées à la proportion de phases transformées. En revanche, ces résultats tendent à supposer que, conformément aux hypothèses proposées précédemment et qui seront étudiées par la suite, ces difficultés viendraient plutôt de la teneur en certains éléments d'alliages, notamment le chrome.

Des observations en surface au MEB ont pu être réalisées sur les matériaux « *as-received* », mais également après qu'ils ont subi la polarisation cyclique (figure 12).

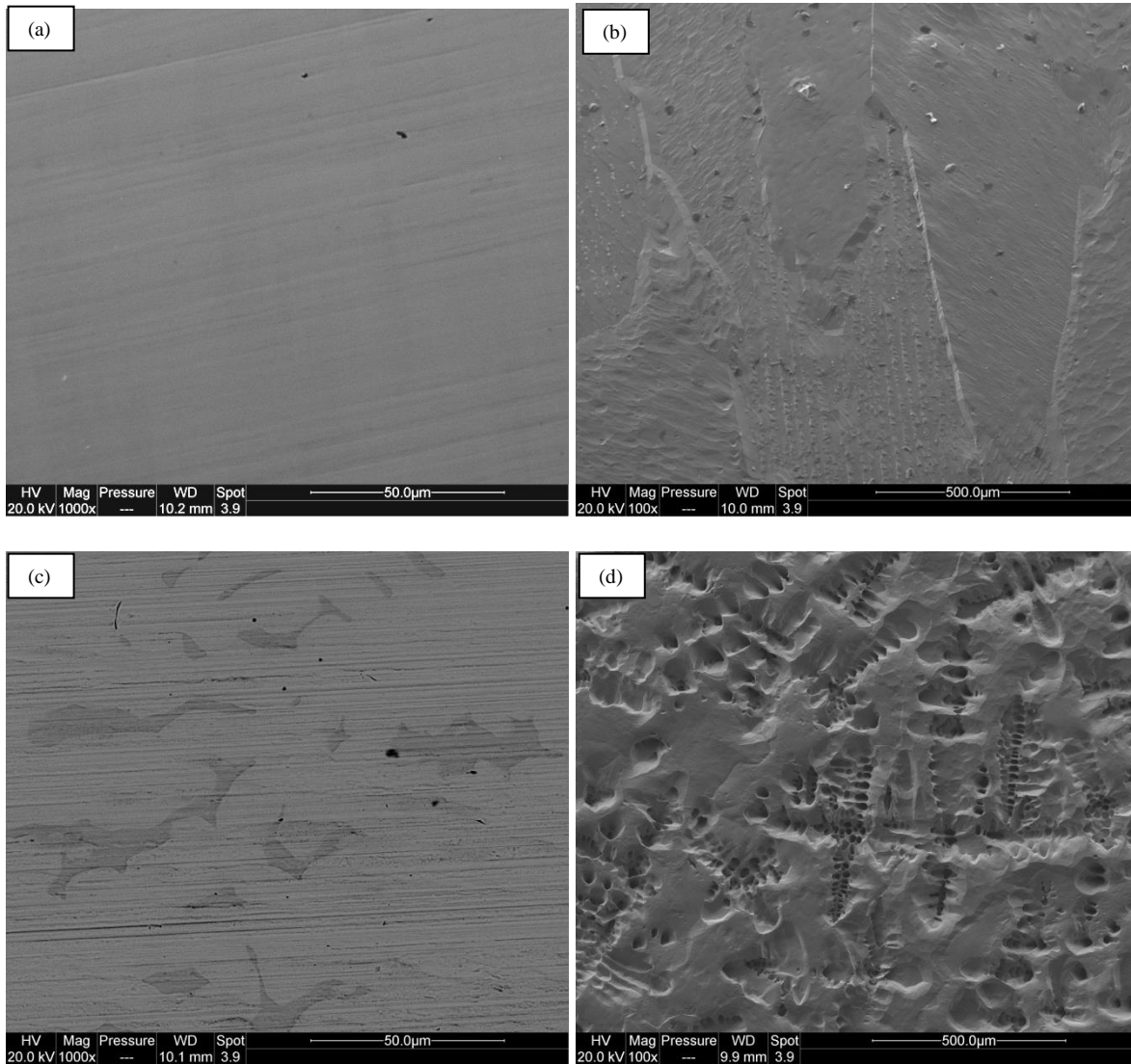


Figure 12 : micrographies MEB de la surface des matériaux massifs (a) NiAl as-received (x1000), (b) NiAl après polarisation cyclique 10 mV/s (x100), (c) Ni₃Al as-received (x1000) et (d) Ni₃Al après polarisation cyclique 10 mV/s (x100)

Dans le cas du NiAl, monophasé (figure 12a), la dissolution électrochimique semble s'effectuer selon certaines orientations de grains préférentielles (figure 12b). En effet, la différence entre les grains semble marquée, et une variation dans le relief entre ceux-ci (micrographie en mode électrons secondaires, qui montre les différences de relief) semble parfaitement visible. Cette observation tend à consolider une hypothèse soulevée précédemment selon laquelle certains grains, selon leur orientation, subiraient une dissolution plus rapide. Le phénomène avait notamment été observé pour le matériau modèle Ni aluminisé (cf. chapitre III). L'agencement des atomes, différent selon le plan cristallographique du grain, rend plus ou moins « dense » ce dernier, ce qui modifierait leur dissolution. On peut penser par exemple qu'un agencement plus compact des impliquerait une dissolution plus lente. Pour le vérifier, une étude en DRX est réalisée par la suite après dissolution (cf. figure 14)

La surface « as-received » du Ni_3Al (figure 12c) présente des différences de contraste chimique en mode électrons retrodiffusés malgré une composition plutôt homogène de 70Ni-30Al (%atomique). Après la polarisation cyclique (figure 12d), des structures dendritiques apparaissent. La dissolution pourrait ainsi avoir été accélérée aux interfaces, favorisée par les différences de potentiel électrochimique entre les différentes phases du matériau « as-received ». Bien qu'il soit difficile de corrélérer la forme des phases observées sur la micrographie avant polarisation cyclique avec la structure dendritique de celle après polarisation cyclique, ces observations nous montrent que ce matériau biphasé semble impliquer une dissolution efficace mais aussi potentiellement hétérogène du fait de la présence de zones de dissolution préférentielle. De même, il faut noter qu'il est difficile de quantifier la contribution de la dissolution en domaine transpassif, qui ne concerne pas un décapage électrochimique classique car, dans ce domaine, la piqûration du matériau est favorisée, ce qui pourrait donner lieu à de fortes dissolutions dans des zones très localisées.

Aussi, des essais en conditions « standard » de décapage en continu (36 minutes de dissolution en domaine anodique notamment) ont été effectués sur les matériaux NiAl et Ni_3Al . La figure 13 montre les courbes de décapage électrochimique obtenues.

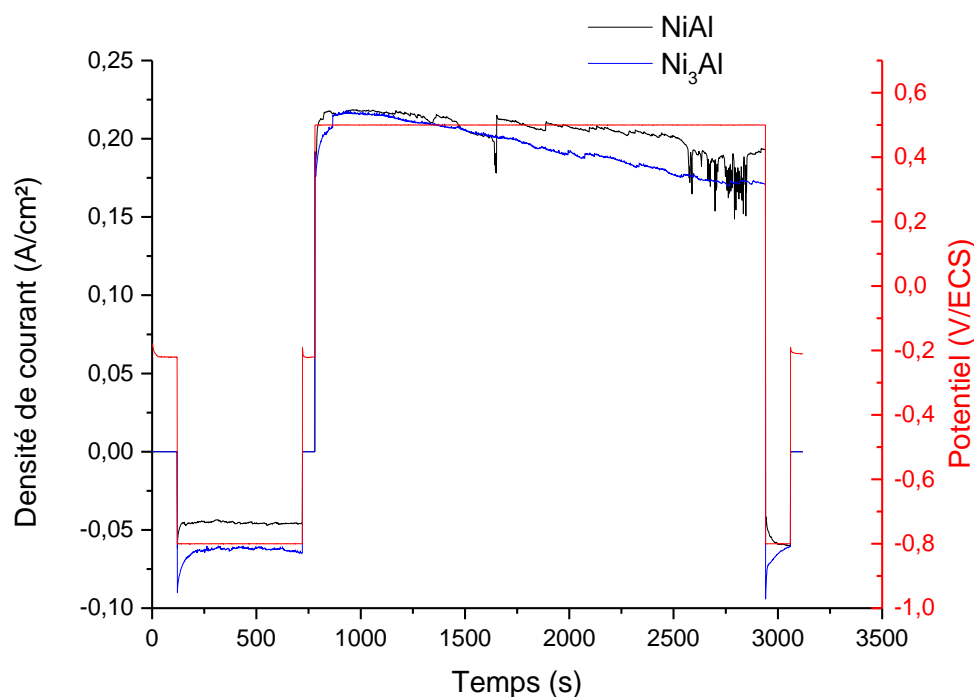


Figure 13 : courbes de décapage électrochimique sur les matériaux massifs NiAl et Ni_3Al selon la procédure continue

Contrairement aux courbes de décapage d'un quelconque superalliage revêtu, celles-ci montrent que la densité de courant, lors de la polarisation en domaine anodique (c'est-à-dire en phase de dissolution), semble varier relativement peu, elle ne subit pas de baisse importante. En effet, étant en présence de matériaux massifs, la teneur en aluminium, qui gouverne la cinétique de dissolution, ne diminue pas avec l'avancée du front de dissolution dans le cas présent. Ainsi, il se produit une dissolution continue de l'échantillon, à une vitesse que l'on peut suggérer régulière compte tenu de la valeur relativement constante de la densité

de courant. Une légère baisse, régulière, est néanmoins observée au fur et à mesure du maintien de la polarisation anodique. Celle-ci peut s'expliquer de manière simple. Il faut tout d'abord noter que pour obtenir le courant par unité de surface, cette dernière a dû être estimée pour chaque échantillon. Cependant, s'agissant d'échantillons à géométrie particulièrement complexe (coupes sur « boulet » et/ou chutes de découpes voire copeaux), cette estimation reste une approximation. D'autre part, lors du décapage électrochimique, la dissolution continue de l'échantillon va entraîner une modification de sa surface active, qui ne peut pas être prise en compte lors du calcul de la densité de courant. Il est donc possible que cette légère diminution de la densité de courant soit liée à cette modification de la surface en cours de décapage. Les pertes de masse ont alors été relevées lors de ces essais et sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : pertes de masses après décapage de NiAl et Ni₃Al selon la procédure continue

	NiAl	Ni ₃ Al
masse initiale (g)	1,49598	0,34942
masse finale (g)	1,28282	0,19782
Δm (g)	0,21316	0,15160
$\Delta m/S$ (g/cm ²)	0,080	0,098

Pour chacun des deux matériaux massifs, la dissolution (en g/cm²) semble significative. Une perte de masse importante est obtenue pour 36 minutes de dissolution, ce qui confirme la valeur de densité de courant de dissolution sur les courbes de la figure 13. En effet, celle-ci prend une valeur d'environ 0,20 A/cm², ce qui correspond à l'ordre de grandeur des densités de courant en début de décapage électrochimique sur systèmes revêtus neuf (tels que l'AM1 – NiPtAl ou encore le René 125 – NiAl, par exemple).

Une étude en DRX a été effectuée sur les deux matériaux massifs après dissolution, afin de comparer l'intensité des pics selon l'orientation cristalline. Le résultat est donné en figure 14.

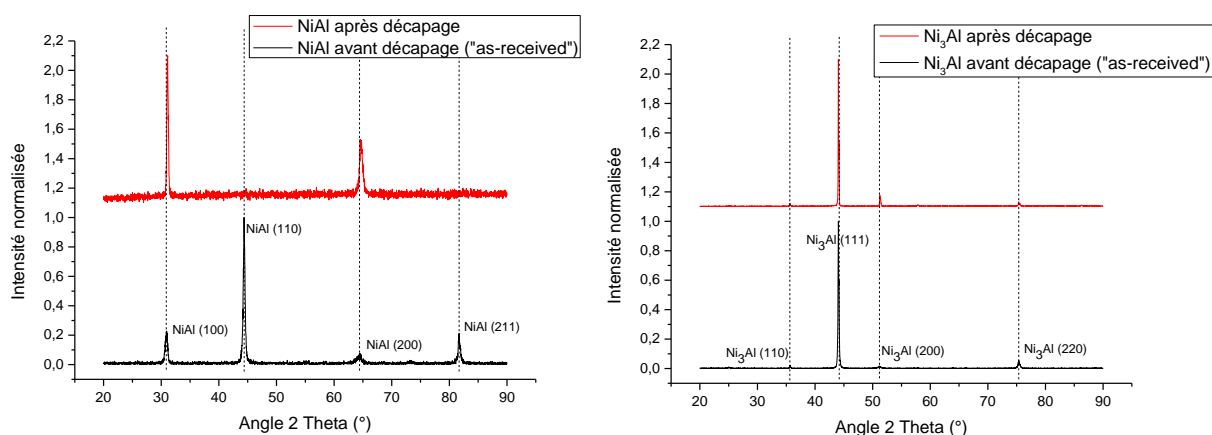


Figure 14 : Comparaison des diffractogrammes X des matériaux massifs avant et après dissolution (a) pour le NiAl et (b) pour le Ni₃Al

Le diffractogramme du NiAl après décapage révèle un changement très important dans l'intensité des pics selon leur plan cristallin. En effet : le plan d'orientation préférentielle (110), particulièrement intense avant la dissolution, semble avoir totalement disparu au profit

des plans (100) et (200). D'autre part, le plan (211), qui était le second plus intense avec le (100) avant dissolution, n'est également plus visible. Cette modification du rapport entre l'intensité des pics pourrait indiquer une dissolution préférentielle selon les plans d'orientation (110) et (211), tandis que les plans d'orientation (100) et (200) sont plus difficiles à dissoudre. Le plan (110) de la maille cubique centrée du NiAl possède une densité planaire plus importante que le plan (100), et présente en outre aussi bien des atomes de Ni que de Al, alors que le plan (100) ne comportera, lui, que des atomes soit de Ni, soit de Al. Ainsi, la présence plus importante d'atomes, avec une différence de potentiel électrochimique, va favoriser la formation d'un couplage galvanique et intensifier la dissolution. D'une manière générale, ce résultat confirme la dissolution préférentielle selon l'orientation des grains, qui peut conduire à un front de dissolution plutôt hétérogène. Le cas du Ni₃Al est différent dans la mesure où les diffractogrammes X avant et après dissolution apparaissent tout à fait similaires. Aussi, une dissolution préférentielle des grains selon leur orientation cristalline ne semble pas évidente.

Ainsi, cette dernière étude en décapage confirme le fait que les phases NiAl et Ni₃Al subissent une dissolution significative selon les conditions imposées par des procédures standard. Les difficultés rencontrées dans le décapage sur systèmes réels à composition « complexe » ne seraient donc pas liées à ces phases.

B. Matériau type NiCoCrAlYTa

Afin de vérifier l'influence des éléments d'alliage, et notamment du chrome, le matériau modèle NiCoCrAlTaY a été également étudié. Il est possible de faire une analogie entre celui-ci et des revêtements type MCrAlY formés par plasma, et sa composition peut être assimilée à celle des phases « réelles » que l'on peut retrouver notamment dans la zone d'interdiffusion d'un aluminure après vieillissement et transformations de phases. Son comportement électrochimique a été d'abord étudié par polarisation cyclique (figure 14).

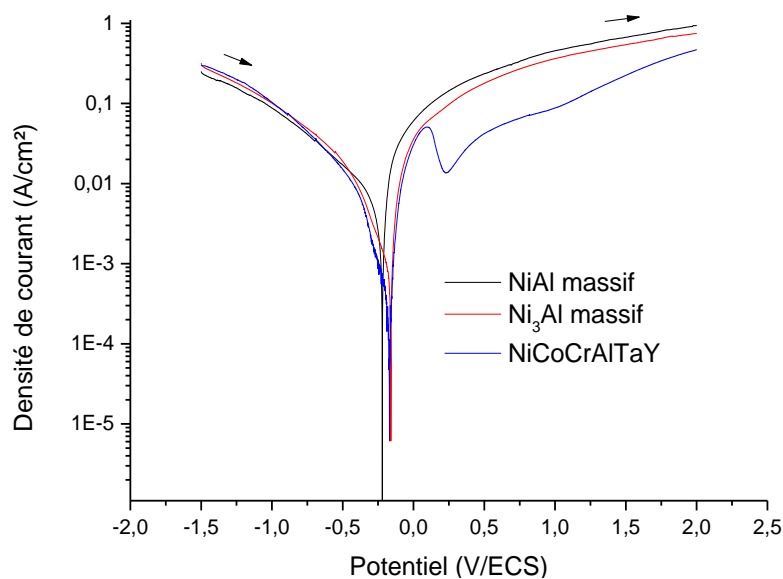


Figure 15 : Superposition des courbes de polarisation cyclique (balayage aller) dans le bain de décapage électrochimique d'un matériau NiCoCrAlTaY à 10 mV/s et des massifs NiAl et Ni₃Al.

La différence de comportement électrochimique du NiCoCrAlTaY est marquée par rapport à celui des phases NiAl et Ni₃Al. En effet, le domaine anodique présente un décrochage typique d'une zone de passivation. Si aucun plateau passif n'est clairement observé, les valeurs de densité de courant (entre 1 et 3 x 10⁻² A/cm² pour les potentiels couramment étudiés), plus faible que pour les matériaux NiAl et Ni₃Al, montre que la dissolution du NiCoCrAlYTa sera très lente, hétérogène, voire inexistante. Aussi, ce comportement tend à prouver que certains éléments d'alliage vont causer la passivation du matériau lors du décapage électrochimique, et qu'au-delà d'un certain seuil, la dissolution sera rendue difficile voire impossible, du moins par les protocoles standard de décapage étudiés. Ceci sera étudié plus loin dans cette partie.

Des observations en surface au MEB ont été réalisées sur le matériau « *as-received* », puis après qu'il a subi la polarisation cyclique (figure 16).

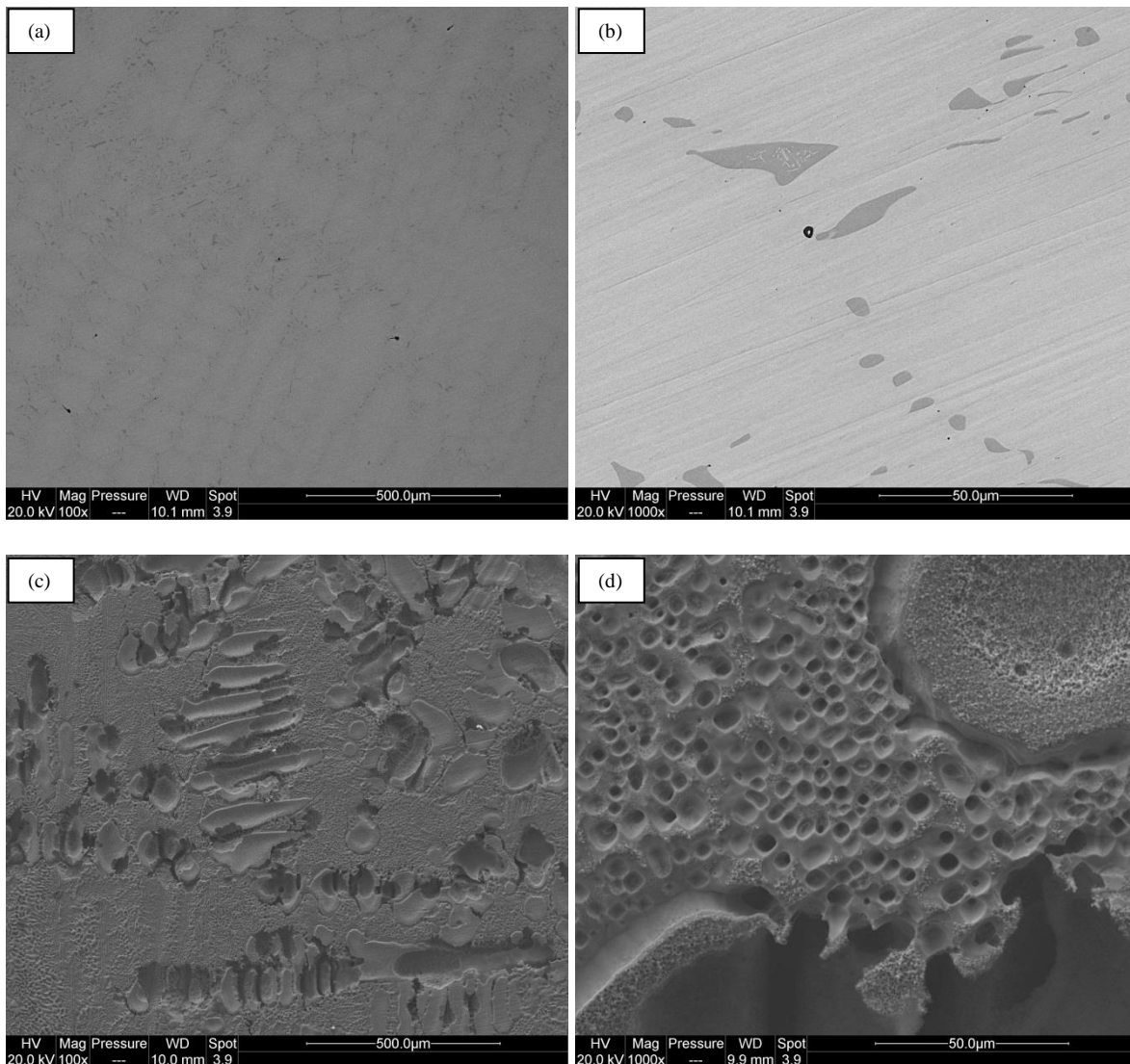


Figure 16 : micrographies MEB de la surface du matériau NiCoCrAlYTa (a) *as-received* (x100), (b) *as-received* (x1000), (c) après polarisation cyclique 10 mV/s (x100) et (d) après polarisation cyclique 10 mV/s (x1000)

La micrographie « *as-received* » effectuée en mode électrons rétro-diffusés (figure 16a), permet de distinguer une grande concentration de ce qui pourrait être des carbures au niveau

des joints de grains. Il pourrait également s'agir de phases β , un revêtement NiCoCrAlYTaN normalement obtenu par HVOF étant constitué de phases $\gamma/\gamma'/\beta$ [11]. Il faut cependant noter que ce matériau équivalent a été obtenu par induction, avec une éventuelle influence inconnue sur la microstructure. Par ailleurs, les pointés EDS sur ces phases indiquent une forte teneur en Al (>50% atomique), accréditant l'hypothèse de la phase β . Ainsi, les grains sont remarquablement « dessinés » par ces phases (ou carbures) et semblent présenter une structure alvéolaire. Les micrographies après polarisation cyclique montrent à nouveau que le décapage semble avoir lieu de manière localisée, en particulier aux interfaces. Les différences de propriétés électrochimiques naturelles entre les différentes phases constituant le matériau favoriseraient cette dissolution aux interfaces. On observe clairement cette dissolution autour des phases distinctives à faible grossissement (figure 16d), ce qui semble parfois mener à la dissolution complète de grains (figure 16c). On peut noter que la microstructure sous forme de petits « carrés » révélée par la dissolution (figure 16d) paraît typique d'une microstructure γ/γ' . Dans ce cas également, il est difficile d'évaluer la contribution de la piqûration lors du balayage en zone transpassive.

On peut néanmoins conclure que la dissolution semble plus hétérogène et aléatoire sur ce matériau type NiCoCrAlYTaN, dont les nombreux éléments d'alliage semblent ralentir la dissolution en favorisant la passivation du matériau. Seules certaines zones localisées semblent être préférentiellement dissoutes. Afin de le vérifier, une étude par décapage électrochimique selon une procédure standard continue a été effectuée, comme pour les matériaux NiAl et Ni₃Al. La courbe de décapage est présentée dans la figure 17.

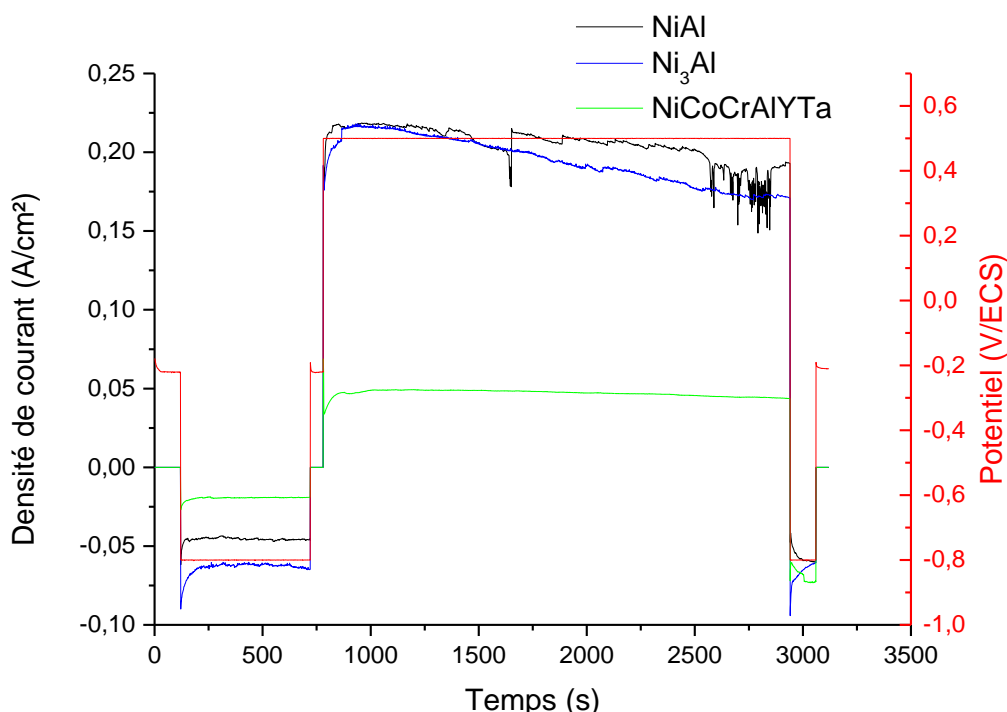


Figure 17 : courbes de décapage électrochimique sur le matériau type NiCoCrAlYTaN selon la procédure continue

La comparaison de la densité de courant obtenue et de celles des phases NiAl et Ni₃Al confirme la difficulté à obtenir une dissolution significative du matériau NiCoCrAlYTaN selon les paramètres de décapage standard (pour rappel, polarisation anodique à 0,5 V/ECS). En

effet, la valeur de la densité de courant est environ 5 fois moins élevée que pour les matériaux massifs. Ces valeurs, tant pour le NiCoCrAlYTa que pour les phases NiAl et Ni₃Al, sont par ailleurs très proches de ce que l'on obtenait sur la courbe de polarisation cyclique (figure 15). La valeur de la densité de courant du NiCoCrAlYTa semble même ici un peu plus faible, ce qui peut être dû aux approximations de surface active. S'il ne s'agit pas d'une densité de courant de passivation, cette valeur permet d'affirmer que la dissolution est néanmoins très réduite, comme le laissait supposer la caractérisation électrochimique *via* la polarisation cyclique. Pour le vérifier, la perte de masse a également été relevée et est présentée dans le tableau 4.

Tableau 4: pertes de masses après décapage selon la procédure continue sur NiCoCrAlYTa

	NiCoCrAlYTa
masse initiale (g)	1,19433
masse finale (g)	1,09386
Δm (g)	0,10047
$\Delta m/S$ (g/cm ²)	0,026

La perte de masse après décapage sur le matériau type NiCoCrAlYTa est nettement moins importante que sur matériaux massifs NiAl et Ni₃Al. La cinétique de dissolution, illustrée par la densité de courant sur la figure 16, est bien plus lente et se traduit par un pourcentage de dissolution de l'échantillon et une perte de masse absolue moindres pour un temps de dissolution strictement identique. Il semble ainsi démontré que les phases plus complexes de type NiCoCrAlYTa, s'approchant de la composition de certains revêtements réels, seraient dissoutes avec plus de difficultés considérant toujours les conditions standard de décapage électrochimique.

En outre, les hypothèses concernant les mécanismes de dissolution pour chaque type de matériau étudié, tels qu'évoquées à l'appui des observations au MEB, sont à vérifier à l'aide de méthodes d'analyse plus fines.

IV. Etude du phénomène de passivation

Afin d'interpréter les difficultés rencontrées en décapage par cycles et sur certains systèmes, une étude approfondie va être menée par caractérisation physico-chimique d'extrêmes surfaces à l'aide de la spectroscopie photoélectronique (XPS) et de la microscopie électronique en transmission (MET). L'hypothèse suivante a, pour rappel, été proposée : l'un des facteurs déterminants menant à un décapage hétérogène pourrait être la teneur en chrome. Le chrome, qui est un élément favorisant la passivation, pourrait faire baisser l'activité électrochimique d'un système. Egalement, certains éléments d'addition pourraient jouer un rôle, comme le molybdène, qui favorise la re-passivation et réduit la piqûration sous certaines conditions [12-16]. Le tableau 5 montre les superalliages classés selon leur composition chimique, notamment leur teneur en chrome.

Tableau 5 : superalliages employés classés selon leur teneur nominale en chrome (% massique)

Superalliages	Cr	Mo	Ti
Ni	0	0	0
AM1	8	2	1,2
R125	8,5	2	2,5
DS200	9	0	2
IN100	10	3	4,7
R77	14,6	4,2	3,3
Ni20Cr	20	0	0

Pour vérifier cette hypothèse, des échantillons de Ni pur, de R125, d'IN100 et de Ni20Cr (selon la disponibilité) ont été décapés partiellement de manière à obtenir une passivation. Pour cela, il a été possible de se référer aux courbes de décapage par cycles obtenues sur chacun de ces systèmes (figure 18).

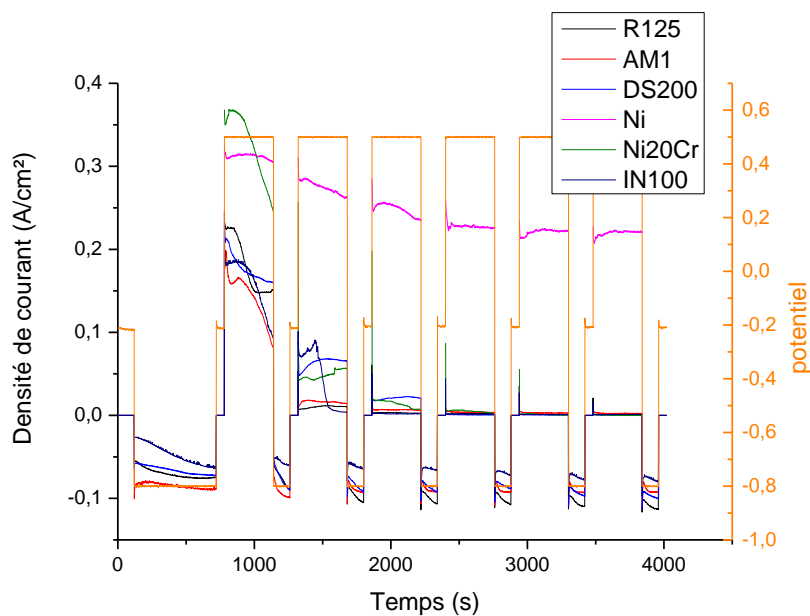


Figure 18 : décapage avec procédure par cycles sur différents systèmes alliages/revêtements

Ainsi, on peut voir que chaque substrat (excepté le Ni pur, qui ne peut pas se passiver car absence d'éléments d'alliage) a subi la chute d'activité typique de la passivation après la 2^{ème} étape de polarisation cathodique (bullage), systématiquement (même si certains systèmes subissent cette chute dès la première étape de polarisation cathodique, comme l'AM1 ou l'IN100). Un arrêt de la procédure a donc été effectué lors de la mesure du potentiel d'abandon qui suivait cette 2^{ème} étape intermédiaire de bullage d'hydrogène. Le détail de la courbe obtenue, pour l'exemple de l'IN100, est présenté sur la figure 19.

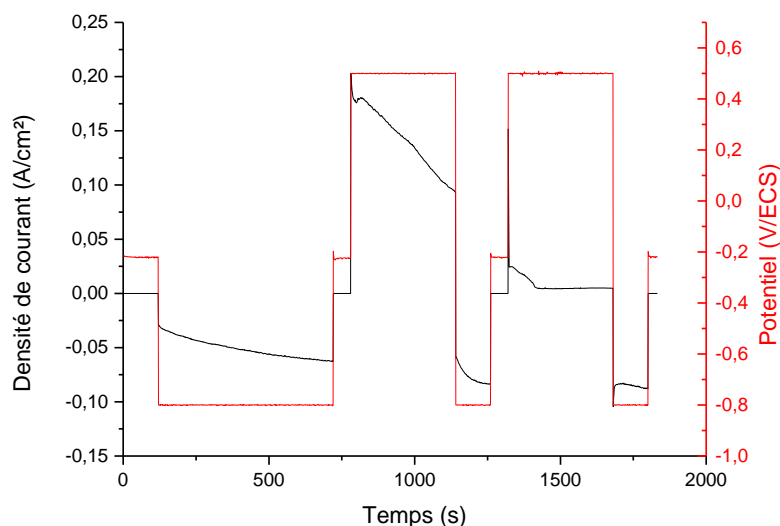


Figure 19 : décapage par cycles sur In 100 avec arrêt de la procédure après la 2^{ème} étape cathodique

Les échantillons ainsi décapés ont pu être découpés en petits carrés (dimension de 2,5 mm de côté environ), afin de permettre leur caractérisation par la méthode XPS. De plus, d'autres échantillons sont découpés à l'aide de la scie à fil, afin de permettre leur préparation à une observation au MET. Ces 2 techniques, donnant des informations sur l'extrême surface d'un matériau, sont susceptibles de confirmer ou infirmer les hypothèses émises précédemment sur les phénomènes de passivation. Avant cela, un état de l'art permet de justifier et d'orienter l'étude.

A. Etat de l'art

La littérature ne comporte pas beaucoup d'études se rapprochant du cas qui nous intéresse ici. Le comportement électrochimique des superalliages nickel, et des alliages de nickel en général, demeure relativement peu étudié. Des études, comme celle de Datta et al. [17], qui utilisent la technique de caractérisation en surface AES (Auger Electron Spectroscopy), se sont penchées sur la formation des films à la surface du nickel. Cette étude est néanmoins effectuée dans un électrolyte alcalin et utilise des valeurs de courants correspondant à des courants de transpassivation. Ces travaux s'éloignent donc du cas de la thèse, où le caractère acide de la solution électrolytique est très marqué, avec un pH proche de 0.

Caplan et al. [18] ont cherché à mettre en évidence l'influence de l'état de surface sur la formation de films passifs sur des alliages Fe-Cr. Ils ont montré que certains traitements de surface peuvent amener à la formation de films passifs, notamment un polissage électrolytique effectué dans une solution à base d'acide perchlorique. A la suite de ce polissage électrolytique, des polarisations cathodiques ont été effectuées dans une solution légèrement basique (pH 7,6), et ont montré un comportement électrochimique différent d'un échantillon n'ayant pas subi de polissage électrolytique. Celui-ci serait à l'origine de la formation d'un film d'oxyde non stœchiométrique Cr_2O_3 et il est suggéré que, lors de la réduction cathodique, les ions Cr^{6+} de ce film se réduisent en ions Cr^{3+} . Caplan et al. concluent aussi sur le fait que

la surface des alliages sujets à la passivation est sensible au laps de temps entre les opérations telles que le polissage électrolytique. Dans cette étude également, les paramètres expérimentaux demeurent très éloignés de ceux utilisés dans la thèse. De plus, des alliages à base fer (Fe-26Cr notamment) sont utilisés, bien que ceux-ci soient relativement proches des alliages Ni-Cr d'un point de vue chimique.

1. Degré d'oxydation des éléments dans les films passifs

Des études de films passifs sur aciers inoxydables ont été effectuées par XPS. Bastidas et al. [17] ont étudié par cette technique des aciers 304L et 316L après une polarisation anodique dans une solution aqueuse à 5% de NaCl (pH \approx 8) et à température ambiante. Cette polarisation a donné lieu à la formation de films passifs en surface des matériaux, qui ont été analysés par XPS. Les auteurs ont pu démontrer à l'aide des spectres obtenus que le film passif présent à la surface des échantillons est structuré en deux couches, avec une couche inférieure composée d'oxydes de Cr (III), de Fe (II) et de Fe (III), et une couche supérieure composée principalement d'un hydroxyde de Cr (III). Ils ont enfin pu déterminer que l'épaisseur des films passifs formés après polarisation anodique est de 1,3 nm pour l'acier inoxydable 304L et de 1,5 nm pour le 316L.

Plus récemment, la passivation des superalliages Ni dans une solution acide a été étudiée par Liu et al. [19-21]. Dans leurs travaux, ils montrent notamment l'influence que peut avoir la microstructure ou la taille de grain du superalliage sur la nature du film passif qui peut se former. La technique XPS est utilisée pour caractériser ces films passifs. Les solutions utilisées sont des mélanges d'acide sulfurique et/ou de NaCl et de Na₂SO₄. Les travaux montrent que, dans ce type de solution, des films passifs possédant des propriétés semi-conductrices peuvent se former [19]. Les analyses XPS permettent de montrer que le composant principal dans ce type de film passif est l'ion Cr³⁺ dans l'oxyde Cr₂O₃. De plus, de l'oxyde de titane a pu être trouvé en petite quantité [19]. Egalement, la présence de Cl peut être détectée par XPS pour des alliages ayant été utilisés dans la solution avec NaCl. Cela indique que les ions chlorures pourraient participer à la formation du film. Enfin, la stabilité de ces films passifs en fonction de la microstructure est investiguée. Il est montré que cette stabilité varie avec la taille de grain tout comme avec la composition chimique.

La technique XPS est, d'une manière générale, très utilisée pour la détermination de l'état d'oxydation des éléments présents en surface d'un matériau. On retrouve notamment beaucoup d'études sur les oxydes de molybdène. Ainsi, Choi et Thompson [22] ont utilisé le XPS pour caractériser la surface d'un oxyde MoO₃, ainsi que d'un oxyde MoO₂ après réduction par hydrogène du MoO₃. Ils ont ainsi pu mettre en évidence que la réduction par l'hydrogène en MoO₂ conduit à l'apparition d'un nouvel état d'oxydation (nommé Mo^{δ+}, avec δ compris entre 0 et 4, figure 20).

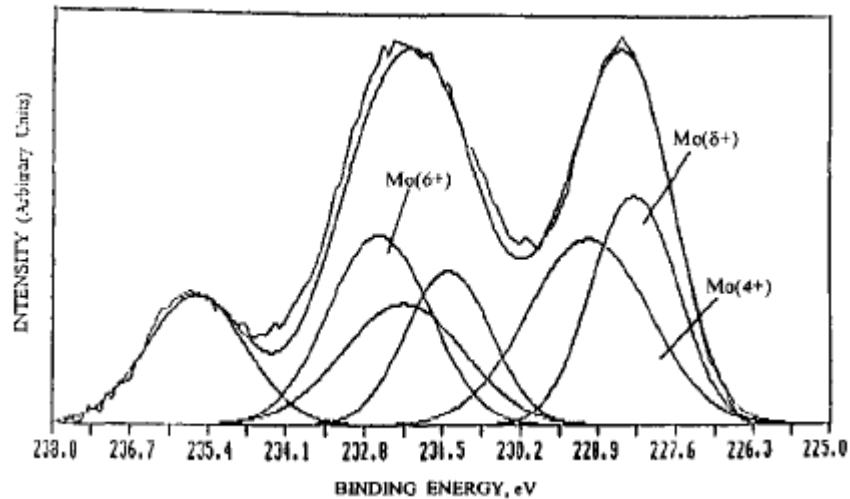


Figure 20 : Spectre XPS typique d'oxydes Mo (région Mo3d) [22]

Auparavant, les auteurs avaient démontré que le Mo est présent dans les oxydes MoO_3 et MoO_2 sous les formes Mo^0 , Mo^{4+} , Mo^{5+} et Mo^{6+} selon ses différents états d'oxydation. Ils ont aussi pu établir, par les analyses XPS, une corrélation entre le temps de réduction par l'hydrogène du MoO_3 et la concentration en surface en $\text{Mo}^{\delta+}$. Il est suggéré que cet état, assimilé comme Mo^{3+} selon son énergie de liaison, contient de l'hydrogène.

Okonkwo et al. ont également utilisé la méthode XPS afin de déterminer l'état d'oxydation du molybdène dans des films passifs formés à différents potentiels dans une solution comprenant du H_2SO_4 et du NaOH [23]. Les spectres XPS semblent montrer que, dans ces conditions, les composés MoO_2 et $\text{Mo}(\text{OH})_2$ constituent principalement le film, avec aussi MoO_3 et Mo_2O_5 en plus faible quantité. Avec un électrolyte acide, König et Gohr [24] ont montré que les films passifs qui se forment sont constitués de MoO_2 et MoO_3 selon le potentiel, avec du Mo présent en solution à des degrés d'oxydation III, IV et V. La formation de films contenant du MoO_2 est également suggérée par Heumann et Hauck [25] ainsi que par Wilkstrom et Nobe [26] ou encore par Lu et Clayton [27].

2. Caractérisation de revêtements à l'échelle nanométrique

En matière de microscopie en transmission, des études se sont penchées sur divers revêtements afin de permettre des observations à l'échelle du nanomètre. Liu et al. [28] ont publié une étude au MET d'un revêtement type MCrAlY appliqué sur un superalliage à base nickel de type « monocristal ». La caractérisation a eu lieu pendant et après une oxydation isotherme des échantillons à 1100°C pendant 50h sous air. L'utilisation du MET a permis aux auteurs de mettre en lumière l'évolution de la microstructure, notamment à l'interface substrat/revêtement, au cours de l'oxydation isotherme, en comparant les échantillons « as-sprayed » (figure 21) et prélevés à différents temps d'oxydation.

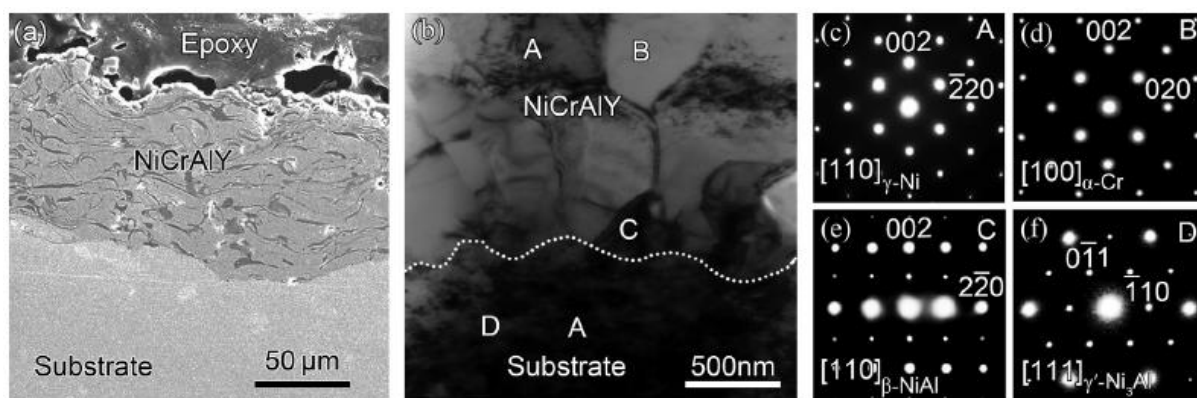


Figure 21 : Microstructure type d'un revêtement MCrAlY "as-sprayed" : (a) micrographie MEB en coupe transverse (électrons rétro-diffusés), (b) image MET champ clair en coupe transverse (interface substrat/revêtement) et (c,d,e,f) diffraction des électrons respectivement de γ -Ni selon l'axe [110], de α -Cr selon l'axe [100], de β -NiAl selon l'axe [110] et de γ' -Ni₃Al selon l'axe [111] [28].

Ils ont ainsi pu mettre en évidence qu'après 5h d'oxydation, un oxyde mixte croît à l'interface substrat/revêtement (figure 22). Cet oxyde est composé principalement de deux couches, inférieure et supérieure, composées respectivement de Cr₂O₃ et de α -Al₂O₃. L'apparition de porosité Kirkendall est également observée.

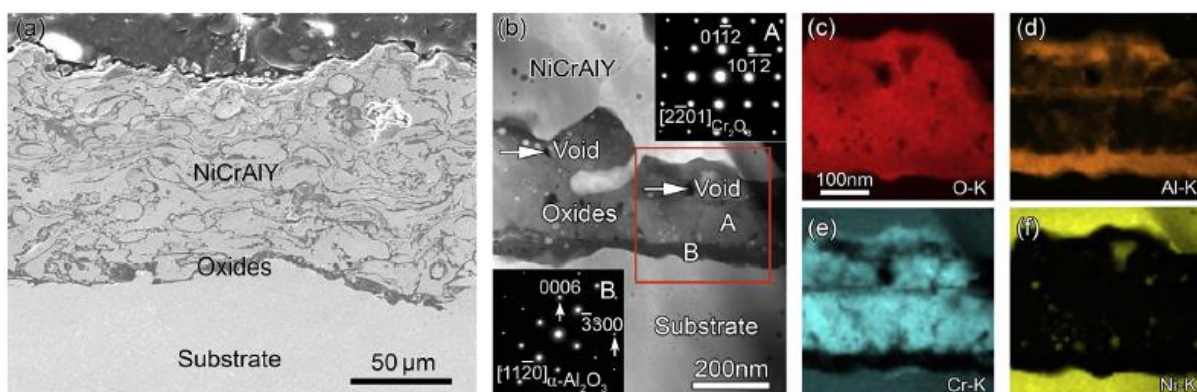


Figure 22 : Microstructure type d'un revêtement MCrAlY après oxydation isotherme 5h à 1100°C sous air : (a) micrographie MEB en coupe transverse (électrons rétro-diffusés), (b) image MET champ sombre en coupe transverse (interface substrat/revêtement) + diffraction des électrons sur les deux principales couches d'oxyde et (c,d,e,f) cartographie des éléments O, Al, Cr et Ni, respectivement [28].

Les figures 20 et 21 montrent que les images réalisées au MET permettent d'obtenir plus de détails sur l'interface substrats/revêtement, grâce notamment à un grossissement plus important qui mène à une échelle de l'ordre du nm. Ces micrographies obtenues au MET, ainsi que les diagrammes de diffraction correspondants, rendent possible l'interprétation sur l'évolution de la microstructure au sein de l'interface substrat/revêtement des échantillons. Dans la suite de l'étude, les auteurs démontrent également qu'au bout de 10h d'oxydation un phénomène de précipitation d'Al pur apparaît au niveau de l'oxyde d'interface, accompagné d'une décomposition de la phase γ' -Ni₃Al. Ce phénomène engendre une baisse de la tenue du système, cette dernière phase γ' étant responsable du renforcement du superalliage. Après 25h d'oxydation, les auteurs constatent, à l'aide des analyses au MET, l'apparition de nitrures de type AlN et TiN. Ceux-ci, dont la formation n'est pas favorisée thermodynamiquement, se forment néanmoins à la suite de la consommation de l'O lors de la formation des oxydes à l'interface substrat/revêtement, ce qui laisse N au contact du substrat réagir avec le Ti et l'Al contenu dans le substrat en solution solide. Les auteurs finissent cependant par mettre en

évidence qu'après 50h d'oxydation les nitrures type AlN auront tendance à se transformer en α -Al₂O₃. Cette étude montre, à titre d'exemple, les possibilités en terme de caractérisation offertes par le MET sur le type de matériau utilisé dans cette thèse. Néanmoins, elle ne s'effectue pas dans le cadre d'une passivation électrochimique du superalliage à base nickel et l'interface substrat/revêtement étudiée ici possède une épaisseur de l'ordre de 1 μ m.

Dans le cas du nickel et de ses alliages, on retrouve notamment dans la littérature des travaux utilisant le MET afin de caractériser certaines propriétés mécaniques du matériau, puis de les corrélérer avec son état métallurgique [29-31]. Dans l'une de ces études [31], les dislocations peuvent être observées à l'aide du MET, qui sont en outre caractérisées par des *patterns* spécifiques lors de la diffraction des électrons. Il est ainsi possible d'effectuer la distinction entre les plans de dislocations et les plans de base du nickel, ce qui, par ailleurs, permet de faire la corrélation entre état métallurgique (taille et type de grains) et propriétés mécaniques [30]. L'organisation des dislocations est également typique de la structure cristalline du matériau [31]. Il serait ainsi possible d'envisager, dans notre cas, utiliser le MET et la diffraction des électrons pour déterminer les différentes structures cristallines en présence. A l'aide des motifs de diffraction, il pourrait être possible de distinguer, par exemple, la phase c.f.c. connue du substrat avec une éventuelle phase amorphe ou de structure cristalline différente d'un film passif.

Dans leurs travaux, Zhang et al. [32] étudient la passivation du nickel pur à l'aide d'observations au MET. Ils font pour cela subir à leurs échantillons, de type micro-aiguilles, des polarisations anodiques dans des milieux basiques (solution NaOH 0,1 M) et acides (solution H₂SO₄). Pour cela, les auteurs se sont appuyés sur des polarisations cycliques effectuées pour chaque solution, ce qui leur a permis de déterminer le potentiel à appliquer pour obtenir la passivation du Ni pur (0,8 V/Ag/AgCl pendant 30 minutes en solution alcaline, 0,4 V/Ag/AgCl pendant 10 minutes en solution acide). Ils ont ainsi pu observer à très fort grossissement que le film passif, dans le cas du milieu basique, présente une épaisseur d'environ 4 nm et est constitué de deux couches, une couche inférieure d'oxyde NiO et une couche extérieure d'hydroxyde Ni(OH)₂ (figure 23a et 23c). Cette structure du film passif (double couche oxyde à l'intérieur/hydroxyde à l'extérieur) rappelle les travaux effectués sur Mo, analysés par XPS et présentés précédemment [23, 27]. Dans le cas du milieu acide, un film passif d'une épaisseur d'environ 3 nm est observé à l'aide du MET, constitué uniquement d'oxyde NiO (figure 23b et 23d).

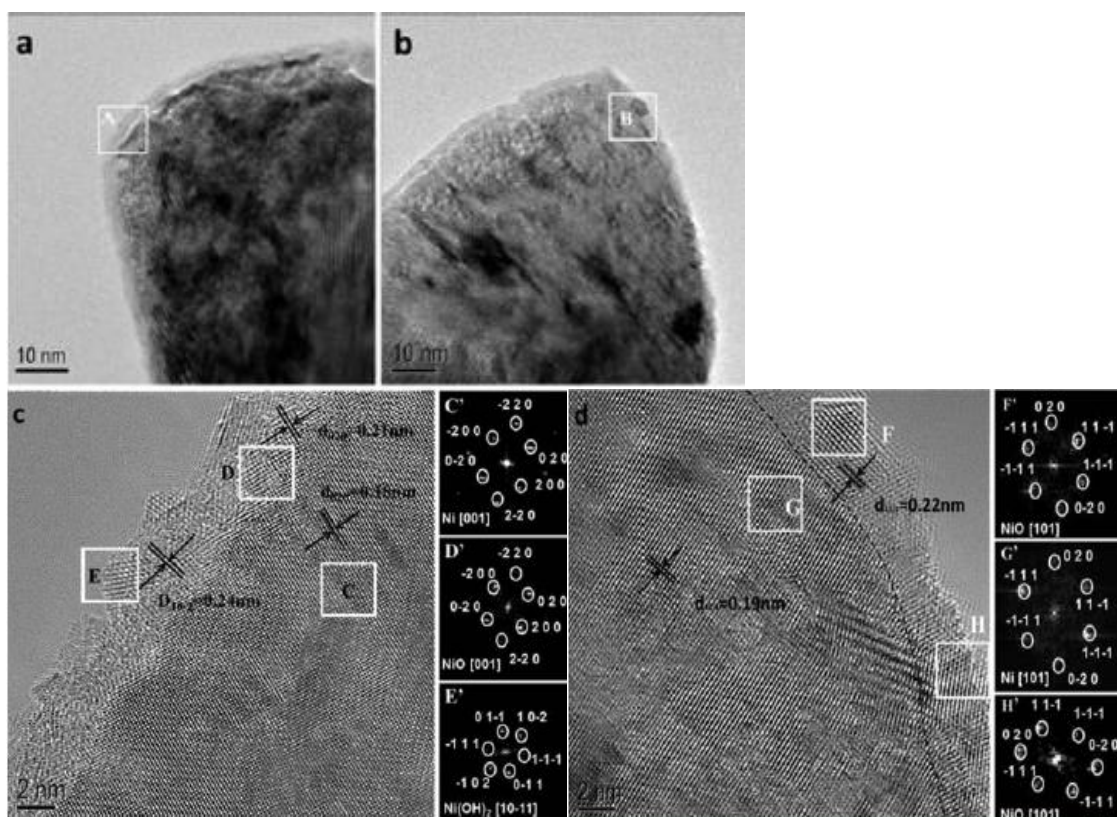


Figure 23 : image MET haute résolution d'un échantillon de Ni (micro-aiguille) (a) après passivation en milieu basique (0,8 V/Ag/AgCl, 30 min), (b) après passivation en milieu acide (0,4 V/Ag/AgCl, 10 min), (c) image MET haute résolution correspondant au cadre « A » et diffraction des électrons selon différentes zones, et (d) image MET haute résolution correspondant au cadre « B » et diffraction des électrons selon différentes zones [32].

L'absence d'une couche d'hydroxyde pourrait être due à l'influence des ions H^+ présents en solution. Les auteurs précisent toutefois qu'une couche d'épaisseur infime pourrait être présente mais non détectable du fait des limites de résolution du MET. Cette étude illustre le fait que la microscopie en transmission permet l'observation de films passifs nanométriques pouvant se former électrochimiquement, en milieu acide comme en milieu basique, de surcroît sur substrat nickel.

L'état de l'art effectué jusqu'ici permet de constater que l'étude du comportement électrochimique sur superalliage nickel reste très restreint, particulièrement en milieu très acide, mais surtout que le couplage des techniques de surface XPS et MET semble très rarement utilisé. Il pourrait amener à un recoupage d'informations complémentaires, permettant une interprétation la plus précise possible sur l'éventuelle formation d'un film passif dans le cas qui nous incombe. Nishimura [33] a utilisé les deux techniques dans une étude sur l'alliage Fe-Mn-Si-Cr-Ni (16 Mn). Cet auteur a analysé le film passif sur l'alliage après un test de corrosion humide (solution NaCl). Il a ainsi pu démontrer par analyses XPS la présence dans le film passif des éléments Fe, Mn, Cr, Si et Ni, et il a pu déterminer grâce aux observations MET la structure du film passif. Celui-ci est constitué de deux couches distinctes, une couche inférieure, riche en Cr et en Si, et une couche extérieure composée d'oxyde de Fe et riche en Mn. Enfin, l'auteur est en mesure de préciser que l'interface substrat/film passif est enrichie en Ni. Ces travaux, bien qu'éloignés de notre étude en raison

du substrat employé et des conditions d'obtention du film passif, démontrent le caractère complémentaire des analyses XPS et MET.

Il ressort également de l'état de l'art, d'une manière générale, que la formation de films passifs liés au chrome peut se produire dans de nombreux cas, notamment en milieu acide. Les propriétés semi-conductrices d'un film passif sont directement liées à sa résistance à la corrosion [20].

3. Réactions électrochimiques dans le bain de décapage

Afin de déterminer quelles seraient les réactions favorisées thermodynamiquement dans les conditions appliquées et quelles peuvent être les espèces susceptibles d'être formées dans le système, une étude est réalisée à partir notamment des diagrammes de Pourbaix des éléments qui nous concernent. Pour rappel, la solution électrolytique utilisée a un pH proche de 0, et la procédure de décapage « standard » par cycles alterne entre des polarisations cathodiques à -0,8 V/ECS et anodiques à 0,5 V/ECS. Les diagrammes de Pourbaix étant exprimés avec la référence ESH, ces potentiels doivent être convertis en V/ESH. La polarisation cathodique se situe alors à -0,555 V/ESH et la polarisation anodique à 0,745 V/ESH. On s'intéresse tout d'abord à la solution utilisée, à base aqueuse. On rappelle également que le bain est constitué d'acide nitrique (HNO_3), d'acide chlorydrique (HCl) et d'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$). La figure 24 montre les diagrammes de Pourbaix de l'eau (figure 24a), de l'azote (figure 24b), du chlore (figure 24c) et du molybdène (figure 24d).

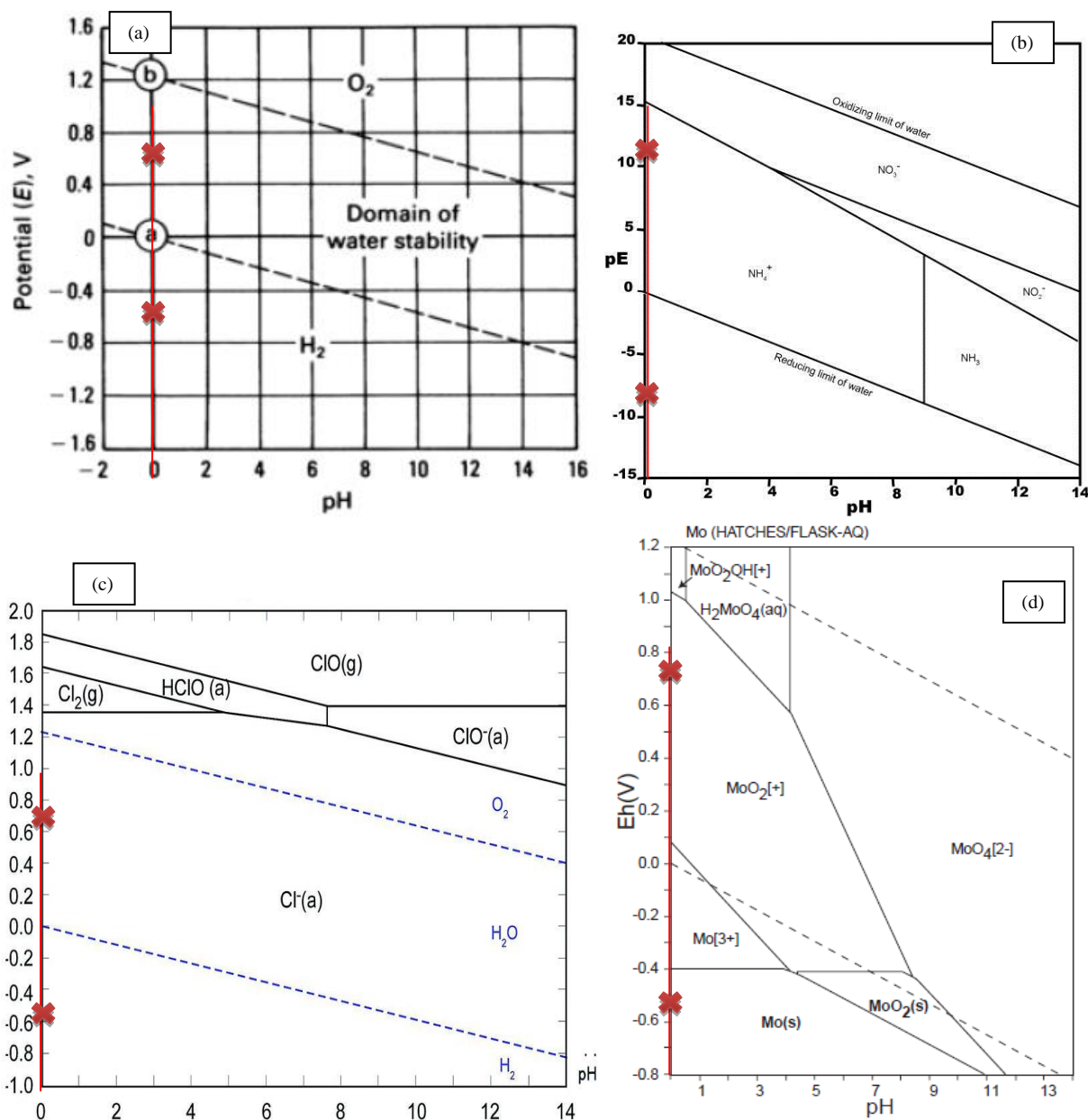


Figure 24: diagrammes de Pourbaix (a) de l'eau [34], (b) de l'azote, (c) du chlore et (d) du molybdène [35].

La solution étant à base aqueuse, l'eau est son principal constituant. Le diagramme de l'eau (figure 24a) permet de voir que lors d'une polarisation cathodique, la réaction de réduction de l'eau en H_2 est favorisée. La production de gaz d'hydrogène est recherchée lors du procédé, la réduction se produisant au contact de la pièce. Cette réaction permet le nettoyage du matériau des produits pulvérulents. En polarisation anodique, l'eau est thermodynamiquement stable sous sa forme H_2O . Le diagramme de l'azote (figure 24b) permet de constater que le composé « ammonium » de l'heptamolybdate d'ammonium, mais aussi et surtout l'acide nitrique, seraient stables sous forme $NH_4^{[+]}$ en phase cathodique et anodique. Egalement, dans les gammes de potentiel utilisées, le chlore resterait stable sous forme ionique $Cl^{[-]}$ (figure 24c), tant pendant la polarisation cathodique qu'anodique. Un autre constituant du système est l'heptamolybdate d'ammonium présent dans la solution. Le diagramme de Pourbaix du molybdène (figure 24d) montre que le molybdate (sous la forme $MoO_4^{[2-]}$) est stable dans des

solutions à caractère basique. Dans le cas qui nous incombe, il serait possible que le molybdate réagisse avec l'eau à pH acide pour former de l'acide molybdique ($\text{MoO}_2^{[-]} + \text{H}_2\text{O}$). Le molybdène serait alors susceptible de passer sous forme ionique ($\text{Mo}^{[3+]}$) avant d'être éventuellement stable sous forme non oxydée pour un potentiel cathodique de $-0,555$ V/ESH. Il serait alors envisageable que le molybdène soit présent dans le film passif se créant lors des phases cathodiques. Néanmoins, il est difficile d'affirmer que ces réactions se produisent réellement, le diagramme de Pourbaix ne donnant pas d'information sur la cinétique.

Le second point d'intérêt est le comportement des matériaux. Les figures 25a et 25b représentent respectivement les diagrammes de Pourbaix du nickel et de l'aluminium.

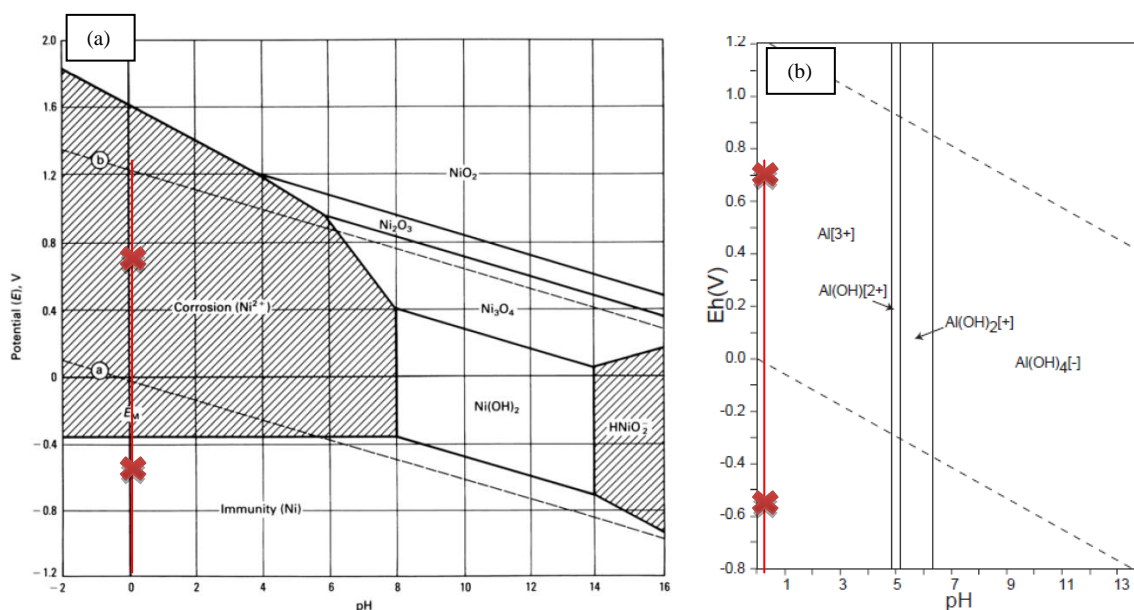
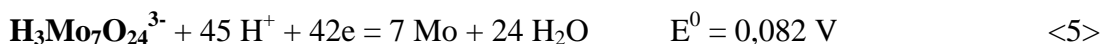


Figure 25 : diagrammes de Pourbaix (a) du nickel [34] et (b) de l'aluminium [35]

La corrosion du nickel peut se produire lors des phases anodiques. En polarisation cathodique, le matériau passe dans son domaine d'immunité, c'est-à-dire l'équivalent d'une protection cathodique. En revanche, dans les gammes de potentiel utilisées, anodique ou cathodique, l'aluminium se situe en corrosion, la forme ionique $\text{Al}^{[3+]}$ est favorisée. On peut donc dégager une tendance pour le comportement de l'aluminure de nickel, mais il est impossible d'en tirer des conclusions définitives, car il s'agit d'un matériau massif avec un comportement électrochimique propre. Afin de déterminer les réactions pouvant potentiellement se produire dans le bain électrolytique, on peut toutefois s'appuyer sur les observations précédentes ainsi que sur les réactions électrochimiques suivantes [36], mettant en jeu les espèces en présence :





Les valeurs E^0 correspondent aux potentiels standard des réactions. Il est nécessaire de classer les différents couples d'oxydo-réduction sur une échelle galvanique (figure 26) selon leur potentiel standard afin de déterminer quelles seraient les réactions thermodynamiquement possibles :

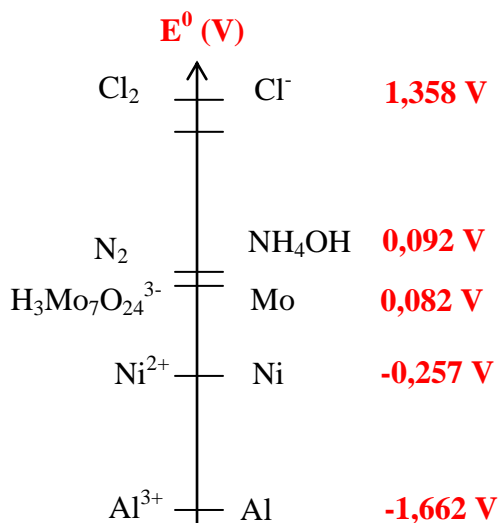
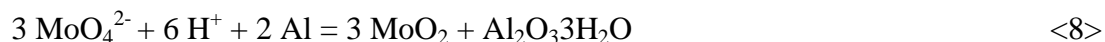
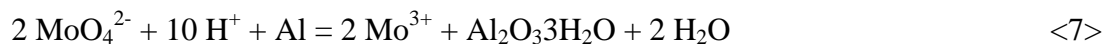
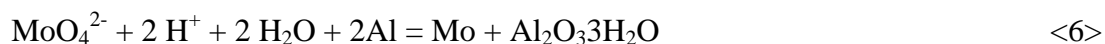


Figure 26 : échelle galvanique classant les espèces potentiellement présentes dans le bain de décapage électrochimique

Les espèces oxydantes (à gauche de l'échelle galvanique) sont susceptibles de réagir avec les espèces réductrices (à droite de l'échelle galvanique) si et seulement si le couple des premières est plus noble que le couple des secondes, c'est-à-dire si leur potentiel standard est plus élevé.

Ainsi, parmi les espèces susceptibles d'être présentes en solution, le Cl^- et le NH_4^+ , espèces réductrices, ne sont pas en mesure de réagir avec les éléments métalliques nous concernant. Le N_2 , comme remarqué dans le paragraphe précédent, pourrait contribuer à l'oxydation de l'Al, et dans une moindre mesure du Ni, l'écart en potentiel étant largement plus faible. La réduction du N_2 mènerait ainsi à la formation de NH_4OH , qui est un composé en solution aqueuse, qui ne jouerait ainsi aucun rôle dans l'éventuelle formation d'un film passif, d'autant plus qu'à pH très acide cette espèce n'est pas stable. En revanche, la présence d'ions molybdate pourrait mener à la réduction de ceux-ci lors de l'oxydation de l'Al voire du Ni, ce qui occasionnerait la formation de Mo à l'état solide. En outre, les observations du diagramme de Pourbaix avaient montré que le potentiel appliqué lors des phases de polarisation cathodique favorisait la stabilité du Mo à l'état solide. Aussi, on peut envisager que le molybdate présent en solution participe à la formation d'un film passif à la surface du matériau à décaper, notamment lors des phases de polarisation cathodique. Par ailleurs, il est difficile de répertorier les couples oxydo-réducteurs mettant en jeu les différents ions

molybdate qui peuvent être présents en solution. L'étude de Breslin et al. montre ainsi les possibles réactions entre ions molybdate et Al selon les réactions <7> à <9> [37] :



Le molybdate sous la forme MoO_4^{2-} semble, selon ces réactions, susceptible de réagir avec l'Al pour former un oxyde d'aluminium hydraté, ainsi que, selon les cas, du Mo sous forme solide ou bien de l'oxyde de Mo. Les auteurs de cette étude stipulent que le déclenchement de ces réactions pourrait être lié à l'adsorption en surface de l'Al des espèces passivantes que sont les ions molybdate. Ils précisent que ces réactions pourraient alors être thermodynamiquement favorisées. L'étude utilise néanmoins un milieu dont le pH serait plutôt neutre, et les observations du diagramme Pourbaix du Mo ont montré que l'espèce MoO_4^{2-} serait stable en milieu plutôt basique. La formation de ce type d'oxyde hydraté semble donc peu probable dans le cas qui nous incombe.

Enfin, le chrome, présent en solution solide dans le matériau et dans le revêtement, aura une influence qui peut difficilement être déterminée. On peut néanmoins étudier son diagramme de Pourbaix (figure 27).

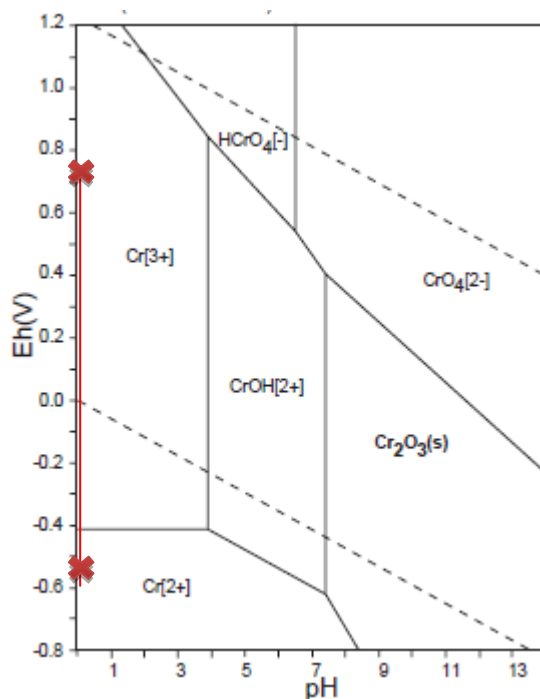


Figure 27 : Diagramme de Pourbaix du chrome [35]

Selon les conditions de pH nul et de potentiels lors des polarisations anodiques et cathodiques, la forme ionique du Cr sera la plus stable (Cr^{2+} en phase de polarisation cathodique, Cr^{3+} en phase de polarisation anodique). Cette observation démontre que l'oxydation du Cr pourrait

être favorisée au même titre que celle de l'Al. Les couples Cr^{2+}/Cr , Cr^{3+}/Cr et $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ possèdent des potentiels standard respectivement de -0,913, -0,744 et -0,407 V/ESH, ce qui les place en terme de « noblesse » entre ceux de l'Al et du Ni sur l'échelle galvanique [36]. L'implication du Cr dans la formation d'un film passif lors du décapage électrochimique est donc possible, bien qu'il soit difficile de déterminer quels sont les composés de Cr entrant en jeu.

Ainsi, pour vérifier ces hypothèses et obtenir des informations plus concrètes sur les mécanismes de dissolution et de passivation, il est nécessaire de réaliser des études complémentaires d'extrême surface, en employant les techniques XPS et MET.

B. Etude par XPS

Les premières analyses par XPS ont été effectuées à l'université de Vigo (Espagne), au C.A.C.T.I (Centro de Apoyo Científico Tecnológico a la Investigación). L'appareil utilisé est un ESCALAB 250 iXL [38].

1. Principe de la méthode

Le XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique qui permet l'analyse en surface de tous les éléments (excepté H et He, car ces éléments ne disposent pas de niveaux de cœur). Elle permet la détermination des états d'oxydation des atomes métalliques dans le film d'oxyde métallique en surface. Seule l'extrême surface est ainsi caractérisée (de l'ordre de 10 nm), ce qui fait la spécificité de cette technique. Cette spécificité a été démontrée dès 1966 [39]. La faible profondeur explorée est due au parcours limité des photoélectrons dans les solides. Le XPS est applicable sur tous types de solides, notamment isolants, et permet même d'analyser les liquides [40] et les gaz [41]. La technique utilise l'impact des rayons X d'énergie $h\nu$ connue et de l'ordre du keV. L'énergie cinétique des photo-électrons éjectés lors de cet impact est mesurée, ce qui offre un spectre comportant des raies dont l'interprétation permet l'analyse des éléments chimiques. Cette énergie détectée est sensible aux liaisons chimiques. La méthode peut ainsi déterminer les distributions énergétiques des électrons de valence. La figure 28 représente un spectre obtenu sur superalliage nickel.

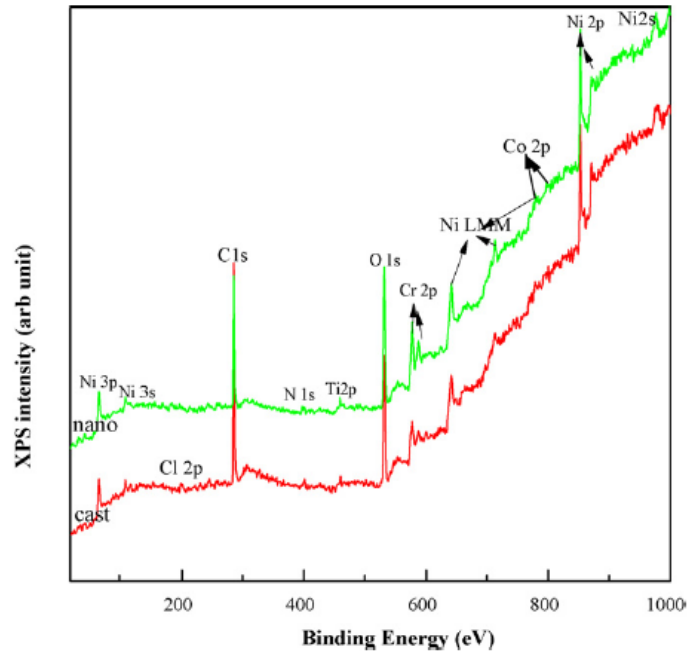


Figure 28 : exemple de spectre XPS : superalliages nickel fondu et nano-cristallisé après passivation 1h à 0,1 et 0,4 V/Ag/AgCl, respectivement dans 0,5M NaCl + 0,05M H₂SO₄ [41].

Les électrons XPS correspondent à la transition entre l'atome initial A^0 avant éjection de l'électron de la couche K et l'atome final A^+ après éjection de l'électron. L'approximation de Koopmans fait le lien entre le spectre XPS et le modèle des orbitales atomiques [42]. Ainsi, les pics XPS sont notés selon la nomenclature des orbitales atomiques. Ces derniers sont caractérisés par le nombre quantique principal n , le nombre quantique de moment angulaire l , et par le nombre quantique de spin-orbite (moment angulaire total) j .

Les raies utilisées généralement en XPS sont les raies Al $K\alpha$ à 1486,6 eV et Mg $K\alpha$ à 1253,6 eV. Les orbitales avec une énergie de liaison inférieure à 1,5 keV sont détectables avec ces raies X. Les éléments possédant des niveaux 1s d'énergie trop importante peuvent être observés par les orbitales 2p, 3d, 4d ou 4f.

Le XPS nécessite l'utilisation d'un ultra-haut vide (UHV) de l'ordre de 10^{-8} Pa [43].

2. Préparation des échantillons

Les substrats R125 et IN100 ont pu être préparés du fait de leur disponibilité, ainsi que les 2 matériaux modèles Ni et Ni20Cr. Comme indiqué précédemment, chacun de ces systèmes a été décapé avec une procédure par cycles, et stoppée de manière à obtenir le film passif supposé. Ils ont ensuite été découpés afin d'obtenir plusieurs échantillons. Leur surface a ensuite été observée au MEB (figure 29 et 30).

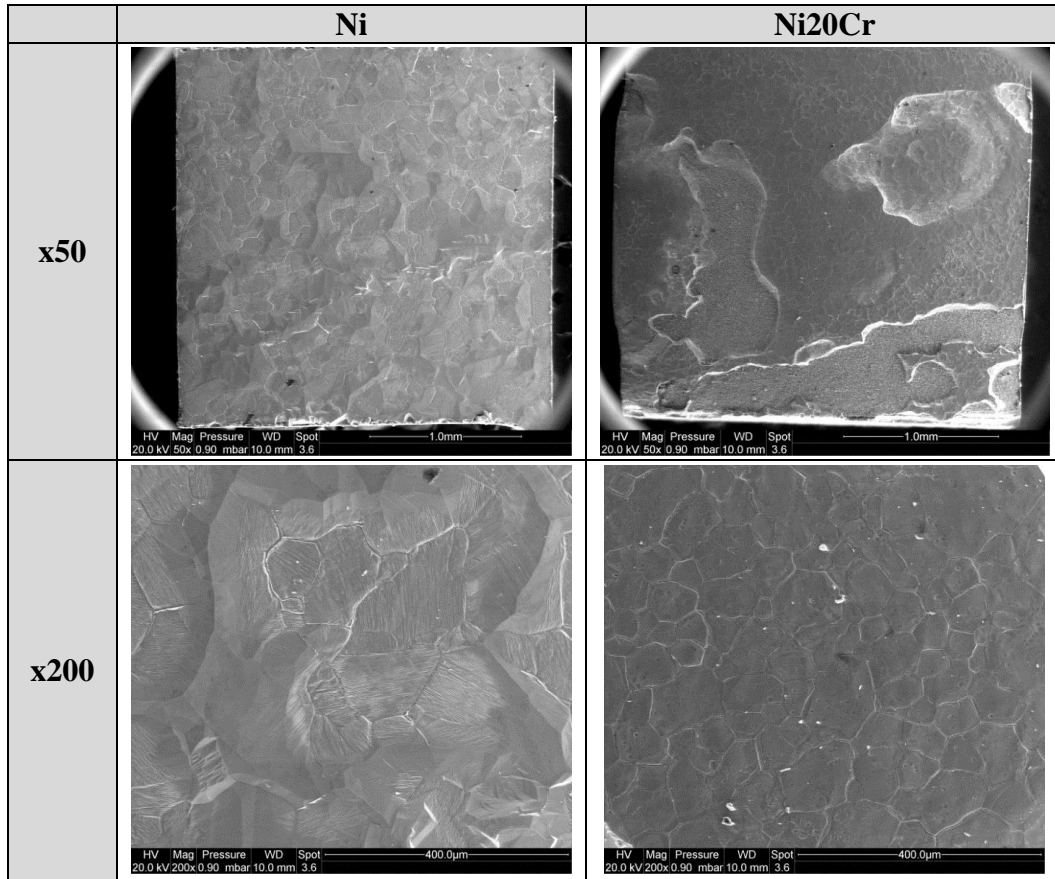


Figure 29 : surfaces des matériaux modèle découpés pour analyse XPS

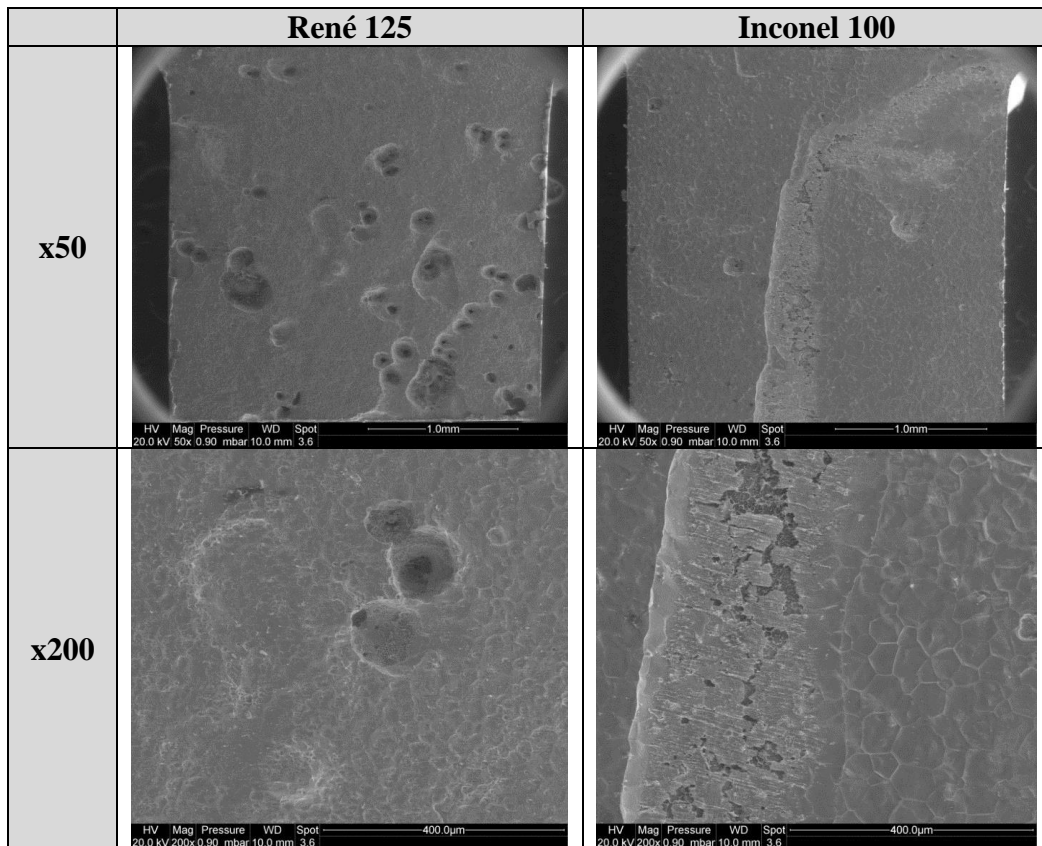


Figure 30 : surface des superalliages découpés pour analyse XPS

Les différents matériaux, excepté le nickel pur, présentent une surface caractéristique décapée localement et intacte par endroits. La rugosité importante engendrée par les dissolutions locales est une difficulté pour l'analyse au XPS, dans la mesure où la surface doit être la plus plane possible. Des analyses de la composition chimique en surface par EDS montrent les différences de teneur en éléments d'alliages qui pourraient avoir une importance dans le cadre de l'hypothèse à vérifier (tableau 6 et 7), en favorisant une éventuelle passivation.

Tableau 6 : Analyses EDS sur échantillon R125 APVS après décapage 2 cycles

R125	Zone non décapée		Zone Décapée	
	%Wt	%At	%Wt	%At
O	1,43 ± 0,43	4,35 ± 1,21	1,94 ± 0,10	9,32 ± 0,40
Al	15,03 ± 0,97	27,29 ± 1,24	1,58 ± 0,15	4,5 ± 0,39
Ta	0,06 ± 0,06	0,02 ± 0,02	9,76 ± 2,29	4,15 ± 1,01
Mo	0,14 ± 0,04	0,08 ± 0,03	1,80 ± 0,16	1,44 ± 0,12
Cr	2,29 ± 0,24	2,16 ± 0,27	12,47 ± 0,39	18,42 ± 0,74
W	0,27 ± 0,01	0,07 ± 0	34,65 ± 1,49	14,47 ± 0,49
Co	7,51 ± 0,39	6,25 ± 0,44	9,26 ± 0,03	12,06 ± 0,07
Ti	0	0	0,69 ± 0,04	1,10 ± 0,06
Hf	2,51 ± 0,01	0,69 ± 0,02	2,17 ± 0,25	0,93 ± 0,10
Ni	70,77 ± 0,66	59,12 ± 1,69	25,70 ± 0,53	33,62 ± 0,39

Tableau 7 : Analyses EDS sur échantillon IN100 APVS après décapage 2 cycles

IN100	Zone non décapée		Zone décapée	
	%Wt	%At	%Wt	%At
O	0,76 ± 0,09	2,36 ± 0,26	2,10 ± 0,26	7,40 ± 1,24
Al	16,65 ± 0,16	30,93 ± 0,14	3,86 ± 2,14	7,83 ± 4,08
Ta	0,31 ± 0,31	0,09 ± 0,09	2,05 ± 2,05	0,67 ± 0,67
Mo	0,57 ± 0,08	0,30 ± 0,05	11,10 ± 6,41	6,69 ± 4,07
Cr	2,42 ± 0,16	2,34 ± 0,15	16,87 ± 3,42	18,42 ± 4,57
W	4,81 ± 0,37	1,32 ± 0,11	4,34 ± 0,73	1,34 ± 0,29
Fe	0,41 ± 0,03	0,37 ± 0,03	0,50 ± 0,11	0,50 ± 0,13
Co	8,17 ± 0,06	6,95 ± 0,01	10,69 ± 2,40	10,09 ± 1,80
Ti	0,29 ± 0,11	0,31 ± 0,12	9,49 ± 5,09	11,43 ± 6,51
V	0	0	1,79 ± 0,64	2,01 ± 0,80
Hf	1,71 ± 0,12	0,48 ± 0,04	2,09 ± 0,76	0,67 ± 0,27
Ni	63,92 ± 0,06	54,59 ± 0,32	35,16 ± 14,91	32,99 ± 12,67

Les teneurs en molybdène et en titane sont particulièrement élevées dans l'Inconel 100 par rapport au René 125. Cette différence sera utilisée pour interpréter les résultats obtenus sur les deux superalliages.

3. Résultats et discussions

Une étude sur la rugosité des échantillons a été effectuée au préalable de la caractérisation par XPS [44], dont le détail se trouve en annexe III. Celle-ci est importante dans la mesure où, le XPS permettant la caractérisation de quelques nm en extrême surface, des différences de hauteur importantes peuvent fausser les analyses. Lors de l'étude, le faisceau de la source X utilisée donne un spot d'un diamètre d'environ 400 μm . Aussi, chaque échantillon comportant des zones relativement bien décapées et des zones moins décapées, il a été nécessaire de chercher des régions homogènes suffisamment étendues pour permettre une analyse fiable. La figure 31 illustre les différentes zones (plus ou moins décapées) d'un échantillon Ni20Cr. Le schéma permet d'observer le diamètre du spot généré par la source X à l'échelle, ce qui montre que dans le cas du Ni20Cr, les zones décrites comme « décapées » (*stripped*) et « non décapées » (*non stripped*) sont distinctes et étendues. Ce raisonnement est applicable au R125 (non présenté), qui montre, après 2 cycles de décapage, des zones décapées et non décapées suffisamment larges pour différencier les analyses XPS.

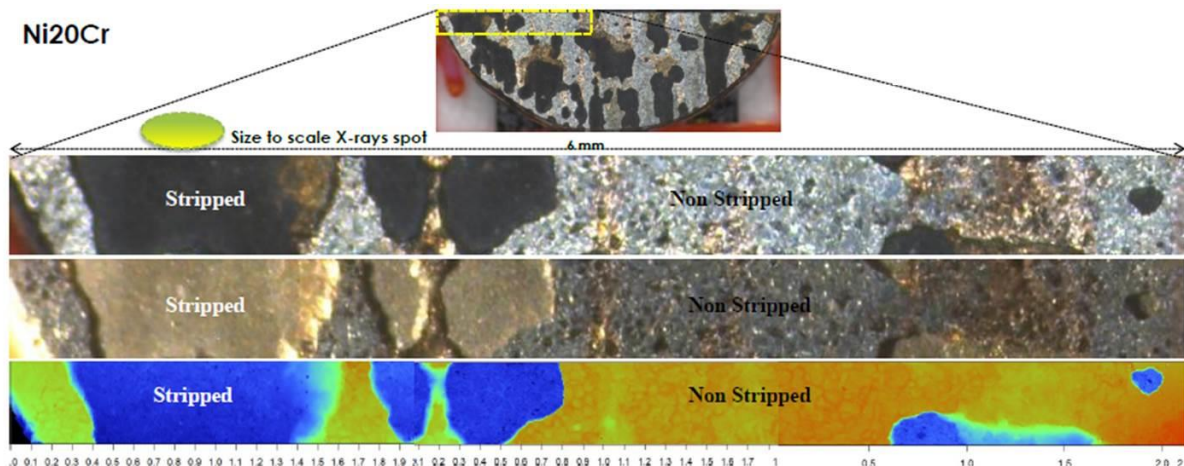


Figure 31 : observation par microscope optique d'une zone d'un échantillon Ni20Cr pour analyse XPS

Les observations sont différentes dans le cas de l'Inconel 100 (figure 32). En effet, l'hétérogénéité de la surface obtenue après deux étapes de polarisation cathodique intermédiaire sur ce dernier ne suit pas la même tendance. Une hétérogénéité de dissolution globale est observée plutôt que les canaux de dissolution préférentielle typique communément obtenus (par exemple sur le Ni20Cr). Cela se traduit par une alternance entre zones « décapées » et « non décapées » moins bien marquée. De plus, ces différentes zones apparaissent moins étendues, ce qui rend difficile l'application de la source X sur une zone homogène, et donc l'obtention de résultats précis par analyse XPS. En outre, les différences importantes de hauteur entre les différentes zones (cf. étude de la rugosité en annexe), posent problème lors d'une analyse des « creux ». La technique XPS consiste en effet à récupérer et mesurer l'énergie des photoélectrons émis par l'échantillon suite à son irradiation par la source X. Cependant, il existe un certain angle, pouvant varier, entre la radiation par rayon X et l'énergie mesurée [45]. Ainsi, dans le cas de zones de faible superficie en comparaison de la taille de spot, mais présentant une profondeur importante, l'analyse est impossible ou faussée car la réponse à la radiation X sera bloquée, partiellement ou entièrement, par les parois de la « cavité ».

IN100

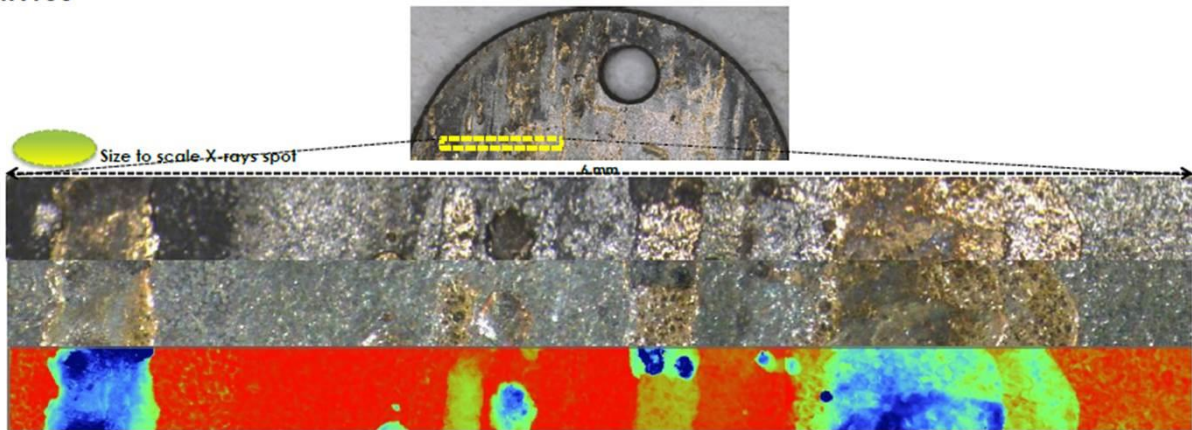


Figure 32 : observation par microscope optique d'une zone d'un échantillon Ni20Cr pour analyse XPS

Ces phénomènes, de même que l'état de surface présenté par les échantillons Inconel 100, ne permettent donc pas d'obtenir sur ce dernier des analyses distinctes de différentes zones « décapées » et « non décapées ». Le cas du Ni pur est à part, car sa surface, bien que rugueuse, ne présente pas d'hétérogénéités après les deux étapes de décapage. Le Ni se décape en effet de manière homogène, comme cela a été montré dans le chapitre 3 notamment. Aussi, aucune distinction n'est faite lors de l'analyse XPS entre les différentes zones des échantillons Ni.

Les analyses XPS ont donc été réalisées, pour rappel (cf. chapitre 2), avec une source X monochromatique Al K α à 1486,6 eV. Des spectres sur une large gamme d'énergie de liaison (appelés *survey scan*) ont été effectués afin d'identifier et de quantifier les éléments présents à la surface des échantillons, notamment les éléments C1s, O1s, Ni2p, Cr2p, Mo3p et Al2p. Comme mentionné précédemment, deux types de zones sont observés : les zones « décapées » et les zones « non décapées », correspondant, respectivement, à des zones où la dissolution est clairement visible et avérée, et où la dissolution semble mineure voire inexistante. Le CO₂ présent dans l'air ambiant a tendance à s'adsorber à la surface des échantillons, ce qui engendre une forte concentration en C, qui est détectée par les analyses XPS [46]. Afin de contourner ce phénomène et d'augmenter la sensibilité des éléments d'intérêts à l'analyse, les surfaces ont été nettoyées par *sputtering*, ce qui permet de « décapier » une faible épaisseur en extrême surface de l'échantillon, de l'ordre de 2-3 nm. Le *sputtering* s'effectue par bombardement d'ions Ar⁺ à 1,5 keV, pendant 60 secondes et sur une surface de 1 mm². La durée de ce bombardement est limitée afin d'éviter de perdre trop d'épaisseur à la surface de l'échantillon.

Les résultats de la quantification des éléments présents en surface de chaque échantillon après *sputtering* à l'aide des spectres « *survey scan* » sont donnés dans le tableau 8. Les auteurs de l'analyse [47] précisent que le signal correspondant au Ni1s se superpose partiellement avec celui du Mo3p, du fait d'un phénomène d'interférence. Ainsi, lorsque les deux éléments sont

présents, la teneur (en % atomique) en Ni est surestimée. De même, une interférence apparaît entre les signaux du Al2p et Ni2p, induisant une sous-estimation de la teneur en Al.

Tableau 8 : quantification des éléments en % atomique des différents échantillons par XPS après sputtering (survey scan)

Echantillon	C	O	Ni	Al	Cr	Mo	N	Cl
Ni (zone A)	11,75	31,36	24,19	21,00	-	9,30	-	-
Ni (zone B)	17,49	17,58	38,80	18,10	-	4,71	-	-
Ni20Cr (non décapé)	63,34	9,97	16,23	8,16	1,25	0,62	-	-
Ni20Cr (décapé)	28,31	33,09	5,91	19,10	2,09	4,97	-	-
R125 (non décapé)	20,82	34,06	12,14	24,34	1,36	0,54	4,10	-
R125 (décapé)	46,34	24,23	4,48	8,50	8,49	1,47	1,72	0,66
In100 (zone A)	26,37	15,43	30,38	22,71	4,51	0,60	-	-
In100 (zone B)	13,81	11,92	43,37	24,20	5,80	0,90	-	-

Afin de visualiser plus clairement ces résultats, obtenus pour rappel sur échantillons aluminisés, les valeurs obtenues pour les 5 principaux éléments d'intérêts (O, Ni, Al, Cr, Mo) sont rassemblées dans un histogramme (figure 33).

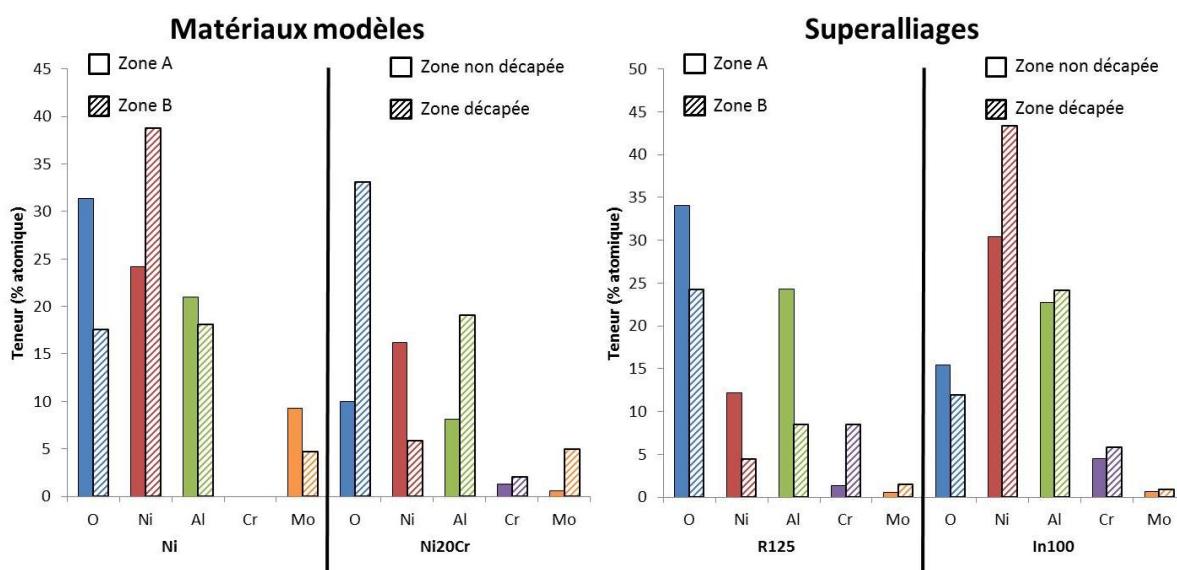


Figure 33 : quantification des éléments en % atomique des différents échantillons par XPS après sputtering (survey scan)

Dans le cas du Ni pur, les deux zones arbitrairement choisies (A et B) présentent peu de différences, ce qui était attendu dans la mesure où le Ni pur, comme mentionné précédemment, possède une surface relativement homogène. Une teneur d'environ 20% atomique d'Al est mesurée, qui confirme la présence du revêtement d'alumine après 2 étapes de dissolution. Selon les profils de diffusion du Ni APVS (cf. chapitre 3), une telle teneur en Al montre qu'après ces 12 minutes effectives de dissolution, le front de dissolution se situe au niveau de la zone d'interdiffusion. La teneur en oxygène, dont l'augmentation pour la zone A semble proportionnelle à celle de l'Al, mais aussi à celle du Mo, et inversement proportionnelle à la teneur en Ni (et en C, impuretés non négligeables), pourrait indiquer la

formation de composés oxydés en surface. Ces composés seraient nécessairement de très faible épaisseur et non protecteurs, car n'empêchant pas la dissolution de l'aluminure de se dérouler de manière efficace.

La teneur relativement importante en Mo pourrait également être due à une adsorption des ions molybdate contenus dans le bain électrolytique, qui peut être favorisée par un état de surface particulièrement rugueux. Si pour le Ni pur, le front de dissolution est homogène et la zone d'interdiffusion ne comporte pas de précipités d'éléments lourds, le cas du Ni20Cr est très différent. En effet, la zone décapée du Ni20Cr présente une teneur plus élevée en Mo que la zone non décapée. Celle-ci pourrait s'expliquer par l'adsorption, dans la zone d'interdiffusion rendue particulièrement rugueuse par la présence des précipités de Cr (alors qu'autour de ceux-ci la matrice a été dissoute, figure 34), d'ions molybdate présents dans la solution électrolytique.

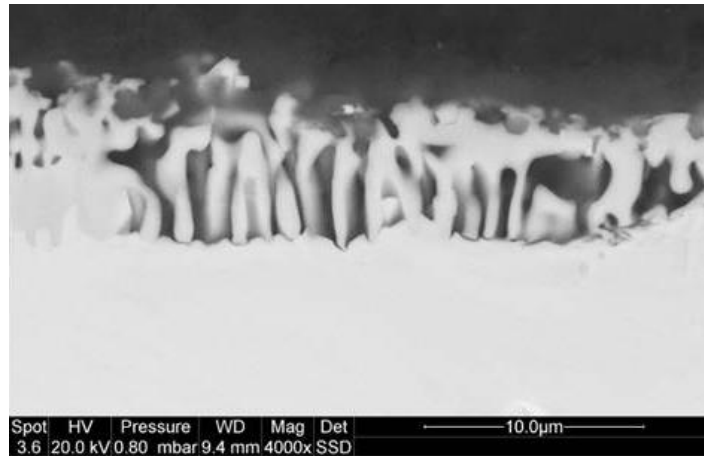


Figure 34 : illustration de la rugosité en surface après un décapage dans la zone d'interdiffusion autour des précipités d'éléments lourds (tirée du chapitre III, figure 18)

Toujours sur le Ni20Cr, une augmentation marquée de la teneur en O dans la zone décapée est observée. Celle-ci est, comme dans le cas de Ni pur, combinée à une augmentation de la teneur en Al, mais également à celle de la teneur en Cr. Cette observation tend à confirmer l'éventuelle formation d'oxydes d'Al en extrême surface, ainsi que de Cr dans le cas du Ni20Cr. L'oxyde de Cr, absent dans le cas du Ni pur, pourrait donc jouer un rôle plus important dans la perte d'activité électrochimique lors du décapage. Il est toutefois à noter que les différences entre les zones décapées et non décapées du Ni20Cr sont à interpréter avec précaution du fait de la différence importante de la teneur en C, très élevée pour la zone non décapée et résultant de l'adsorption des molécules de CO₂ dans l'air ambiant.

Le René 125 présente les mêmes augmentations des teneurs en Cr et en Mo pour les zones décapées que le Ni20Cr. La teneur en O varie en revanche moins entre les différentes zones. Les éléments N et Cl sont détectés uniquement sur l'échantillon René 125, ce qui ne nous permet pas de conclure sur l'influence éventuelle de ces espèces. Les résultats sur l'In100 sont plus difficiles à interpréter du fait de la non-possibilité de distinction entre les différentes zones.

Afin d'approfondir ces observations, il est possible d'étudier les spectres obtenus indépendamment sur chaque échantillon, ce qui permet de déterminer l'énergie de liaison propre à chaque élément. La figure 35 montre les spectres *survey scan* obtenus sur le Ni20Cr dans les zones non découpées et découpées, après *sputtering*, ainsi que les valeurs d'énergie de liaison pour chaque élément.

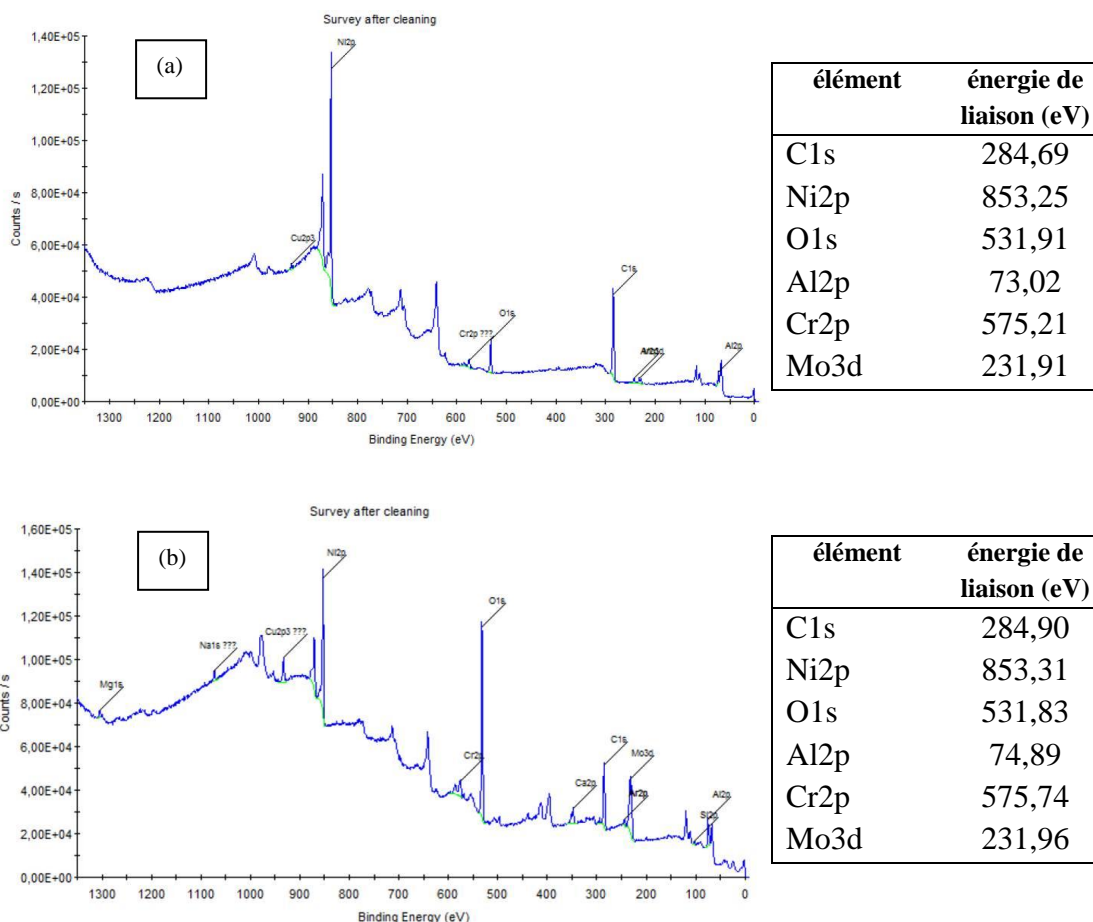


Figure 35 : spectres *survey scan* du Ni20Cr après *sputtering* et énergies de liaison des éléments correspondants dans une zone (a) non découpée et (b) découpée

Les spectres des zones découpées et non découpées ne présentent pas de différences très importantes au niveau des énergies de liaison des différents éléments. En effet, seul l'Al2p montre une variation significative. La valeur des énergies de liaison permet, par comparaison avec des banques de données existantes [48], de formuler des hypothèses sur les possibles composés en présence. En revanche, les spectres *survey scan* tels que ceux de la figure 35, généralement réalisés au préalable de spectre moins étendu et plus ciblés, sont effectués avec un balayage rapide, ne permettant pas d'avoir le détail des pics pour chaque élément. Des spectres de haute résolution centrés sur les valeurs déterminées par ces *survey scan*, à balayage plus lent (20 eV), permettent de déconvoluer les pics d'un élément en différentes énergies de liaison rapprochées. L'écart entre ces énergies est caractéristique de l'état d'oxydation de l'élément en présence [49]. Il est ainsi possible de déterminer le type de composé présent en extrême surface (oxyde, métal, etc...).

Dans le cas du Ni20Cr, le Ni2p est donc enregistré à des valeurs d'énergies de liaison d'environ 853,25 eV. Selon une étude réalisée par Lian et al. [50], relayée par le site NIST XPS Database [48], cette valeur pourrait correspondre à l'élément Ni sous forme d'un oxyde de nickel NiO (853,5 eV). Egalement, la valeur d'énergie de liaison du Ni2p pourrait correspondre à la forme métallique Ni (853,3 eV) [48].

L'oxygène O1s est mesuré à des valeurs de 531,8-531,9 eV. De nombreux composés sont recensés dans la littérature dont les valeurs peuvent correspondre. Hess et al. [51] ont notamment mené une étude où ils montrent une valeur O1s proche pour un oxyde Al₂O₃ (531,9 eV). Selon une étude réalisée par He et al. [52], cette valeur de O1s pourrait aussi correspondre à un oxygène présent dans le composé AlOOH. Cependant, selon ces mêmes auteurs, l'élément Al serait présent dans ce composé avec une valeur d'énergie de liaison Al2p comprise entre 74,0 et 74,5 eV. De plus, l'énergie de liaison pour un Al2p dans un composé Al₂O₃ est selon eux de 73,8-74,0 eV. Or, les valeurs déterminées grâce aux *survey scan* dans les zones décapées et non décapées, bien que différentes, ne correspondent pas (73,0 eV en zone non décapée et 74,9 eV). Hess et al. [51] ont pour leur part démontré que la valeur d'énergie de liaison Al2p était de 74,4 eV pour un γ -Al₂O₃ et de 74,2 eV pour un Al(OH)₃ type bayerite. Ces valeurs s'éloignent là encore des valeurs déterminées.

Le Cr2p, dont l'énergie de liaison est comprise entre 575,2 eV (zone non décapée) et 575,7 eV (zone décapée), pourrait correspondre à l'élément Cr présent dans un oxyde CrO₂, selon Halada et al. (575,2 eV)[53]. On trouve également des valeurs approchantes pour des composés Cr₂O₃ (575,9 eV) et NiCr₂O₄ (575,5 eV) [48]. Enfin, les valeurs d'énergie de liaison Mo3d obtenues (231,9-232,0 eV) pourraient correspondre à des oxydes de molybdène type MoO₂ ou MoO₃ [48].

A partir des spectres de haute résolution (figure 36), la déconvolution des pics et la quantification des espèces a été possible. Au moment de la rédaction de cette thèse, seul le Ni20Cr a été ainsi analysé. Il est à noter que l'O n'a pas pu être analysé.

Tableau 9: résultats XPS après déconvolution des pics sur échantillon Ni20Cr après passivation

Zone décapée		Zone non décapée	
élément (état)	% atomique	élément (état)	% atomique
Ni (0)	82,66	Ni (0)	84,65
Ni (oxyde)	17,34	Ni (oxyde)	15,35
Al (0)	64,24	Al (0)	22,31
Al (oxyde)	35,76	Al (oxyde)	77,69
Cr (0)	57,59	Cr (0)	47,10
Cr (+III)	42,41	Cr (+III)	52,90
Mo (0)	74,43	Mo (0)	31,43
Mo (+IV)	25,67	Mo (+IV)/ Mo (+VI)	40,12 / 28,45

Les analyses montrent que dans la zone décapée, supposément jusqu'à la zone d'interdiffusion, la proportion de Ni, Al, Cr et Mo à l'état métallique est bien plus élevée que la proportion de ces éléments à l'état oxydé. Ce résultat semble confirmer que, dans la zone dissoute, le film passif ne s'est pas formé, dans la mesure où l'on retrouve les éléments présents dans le revêtement restant (Al, Ni, Cr) et dans le substrat (Ni, Cr) sous forme métallique. La proportion de Mo à l'état d'oxydation 0 semble montrer que, conformément aux observations du diagramme de Pourbaix, du Mo à l'état solide pourrait précipiter en surface de l'échantillon, sans toutefois entraver la dissolution. Néanmoins, la quantité de Mo en surface semble infime selon la faible intensité et le bruit important du spectre XPS correspondant.

Les analyses dans la zone non décapée montrent des résultats très différents. Si le Ni montre la même proportion à l'état métallique, le Cr, l'Al et le Mo semblent en revanche très présents sous forme d'oxyde. L'Al, notamment, présente une forte proportion sous forme d'Al (3+), ce qui pourrait confirmer la présence du film passif en zone non décapée, où la dissolution est spécifiquement bloquée. Le Cr voit également sa tendance s'inverser, avec une proportion de Cr (3+) plus importante que celle du Cr métallique, ce qui pourrait montrer que le film passif pourrait également se composer d'oxydes ou d'hydroxydes de Cr, en plus faible proportion que l'Al dans la zone analysée. Enfin, le Mo, bien que présent en faible quantité, se montre également davantage sous forme oxydée dans la zone non décapée.

Les résultats précédents semblent ainsi orienter vers un film passif qui pourrait se composer majoritairement d'oxyde d'Al et de Cr. Une étude menée par Marcus et Grimal [54] a permis de montrer par XPS la composition d'un film passif formé sur des alliages Ni-Cr-Fe (environ 20%at. de Cr). Lors de ces travaux, les échantillons ont été polarisés dans une solution d'acide sulfurique à différents potentiels anodiques, ce qui fait varier l'épaisseur du film passif. Celui-ci se compose essentiellement d'une couche extérieure d'hydroxyde de Cr, et d'une couche intérieure d'oxyde de Cr. La formation d'un film passif majoritairement composé de Cr semble lié à une dissolution préférentielle de Ni et de Fe, ce qui mène à un enrichissement local en Cr à la surface. L'adsorption d'ions hydroxydes conduit ensuite à la formation

d'hydroxyde, puis d'oxyde continu sous-jacent. L'absence d'Al dans les alliages utilisés dans cette étude nous empêche de faire pleinement une analogie avec le cas qui nous incombe. Il est toutefois possible d'imaginer que l'enrichissement en Cr à la surface lié à une dissolution préférentielle peut donner lieu à la croissance d'oxyde et d'hydroxyde de Cr formant le film passif en surface.

C. Etude au MET

L'étude à l'aide du MET s'est faite à l'université de La Rochelle, au sein du LaSIE.

1. Principe de la méthode

L'intérêt du microscope électronique en transmission est de pouvoir obtenir à partir d'un objet mince une image atteignant une résolution de l'ordre de l'angström. De plus, il est possible d'obtenir pour une zone donnée une image ainsi qu'une figure de diffraction.

En général, le MET conventionnel s'utilise avec une tension accélératrice allant de 100 à 300 kV. La colonne est constituée d'un canon à électrons, d'un accélérateur, de lentilles magnétiques formant l'ensemble condenseur, d'une lentille objectif, d'une ou deux lentilles intermédiaires, d'un projecteur (lentille de projection) et d'une chambre d'observation de l'image ou du diaphragme de diffraction. Cette colonne est sous un vide compris entre 10^{-3} et 10^{-5} Pa. Un vide encore plus poussé est requis autour de l'échantillon, car il s'introduit au milieu de la colonne, au niveau de la lentille objectif [55]. La figure 37 présente un schéma du MET.

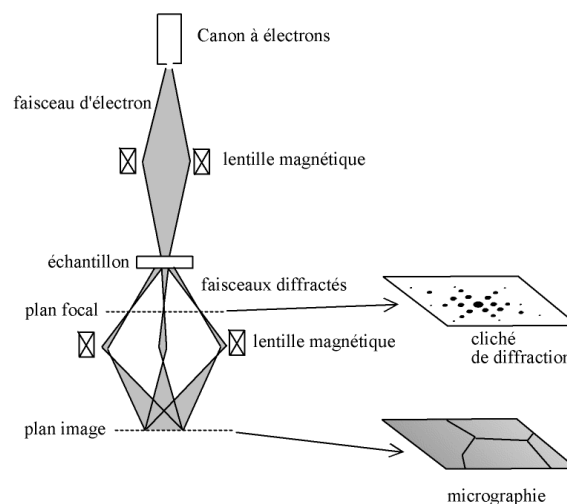


Figure 37 : Microscope Electronique en Transmission schématisé [56]

La source d'électrons est caractérisée par différents paramètres : la brillance, la densité de courant émise et le courant total. La qualité des images va également dépendre de la dispersion en énergie des électrons, mais aussi de la cohérence spatiale, qui est liée à la taille de la source et à la pupille d'entrée.

La lentille objectif (située au-dessus de l'échantillon sur la figure 37) est l'un des éléments les plus importants du microscope. Elle détermine la résolution, et, ainsi les possibilités d'utilisation du MET. Pour des microscopes à 200 kV, les meilleures lentilles objectif ont un coefficient d'aberration sphérique C_s de 0,5 mm environ. Cela permet d'obtenir une résolution de 0,19 nm environ.

Le système optique du MET fonctionne à l'aide de plusieurs diaphragmes, dont certains sont fixes et d'autres échangeables. Ces derniers permettent l'utilisation de différentes fonctions, on peut principalement noter le diaphragme de sélection d'aire (dans le plan image de l'objectif) et le diaphragme de contraste (dans le plan focal image de l'objectif). Le diaphragme de sélection d'aire sert à localiser la région de l'échantillon d'où proviennent les électrons formant le cliché de diffraction. Il est présent en mode diffraction, mais retiré en mode image. Le diaphragme de contraste détermine le type de contraste. Un grand diaphragme laisse passer plusieurs faisceaux, ce qui donne une image haute résolution (contraste d'interférence ou de phase). Un diaphragme plus petit (entre 10 et 20 μm de diamètre) sert à sélectionner un faisceau diffracté ou transmis dans l'imagerie en contraste de masse ou contraste de diffraction.

2. Préparation des échantillons

La préparation d'échantillons au MET se déroule en plusieurs étapes. En premier lieu, l'échantillon dont on souhaite observer la surface est coupé en 2 moitiés. Ces deux moitiés sont ensuite collées l'une à l'autre de telle sorte que la surface à analyser se situe vers l'intérieur du « sandwich » (figure 38).

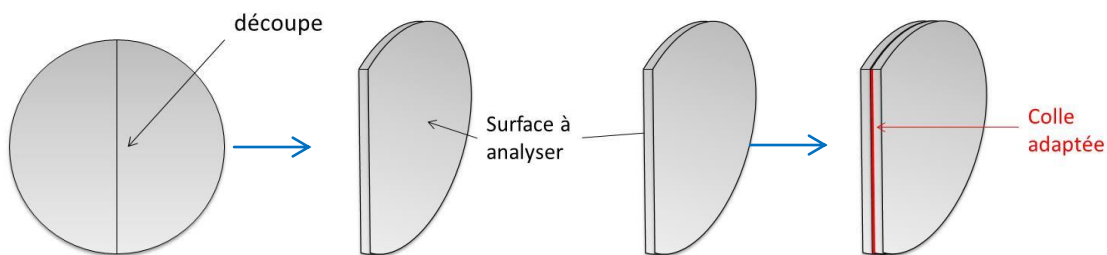


Figure 38 : schéma explicatif de la préparation des échantillons à analyser au MET (1/2)

La colle utilisée pour joindre les 2 parties de l'échantillon est adaptée à ce type d'application. Il s'agit d'une résine s'utilisant avec un durcisseur [57]. Elle permet l'observation des surfaces d'intérêt de part et d'autre. L'étape suivante consiste à découper, à la scie à fil (permettant des coupes très propres n'altérant pas la surface de l'échantillon), de fines « lamelles » du sandwich (figure 39). Ces lamelles vont pouvoir être insérées dans un tube en laiton de diamètre 2 mm, qui sera ensuite également découpé en plusieurs tronçons (figure 39).

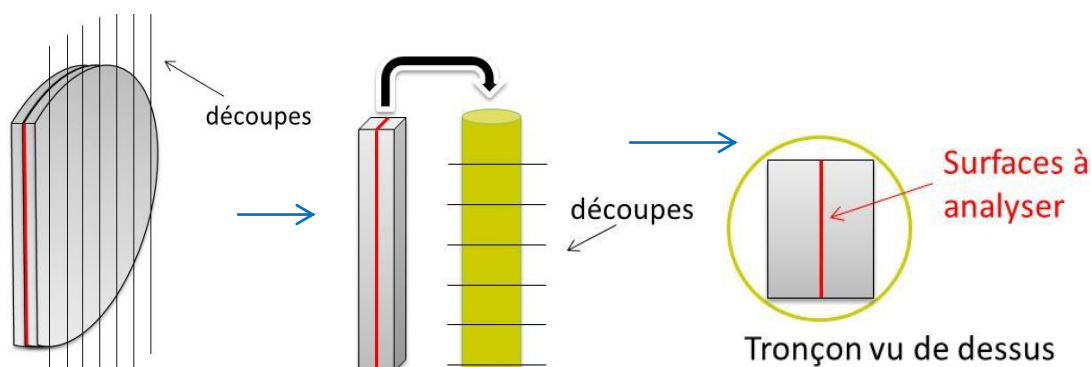


Figure 39 : schéma explicatif de la préparation des échantillons à analyser au MET (2/2)

Puis, ces tronçons seront placés sur une vis micrométrique qui permettra de les polir jusqu'à une épaisseur extrêmement faible, de l'ordre de la dizaine de microns. Enfin, un amincissement ionique (bombardement d'ions Ar^+) permet d'amincir pour rendre transparentes les zones à observer, puis de percer les échantillons au centre de ces zones pour la transmission des électrons. Les échantillons seront alors en mesure d'être observés et analysés via le MET. La préparation de coupes transverses suivant cette méthode n'a pas permis d'aboutir à des échantillons observables dans le cadre de cette thèse.

Une autre méthode a alors été utilisée car offrant plus de facilité (figure 40).

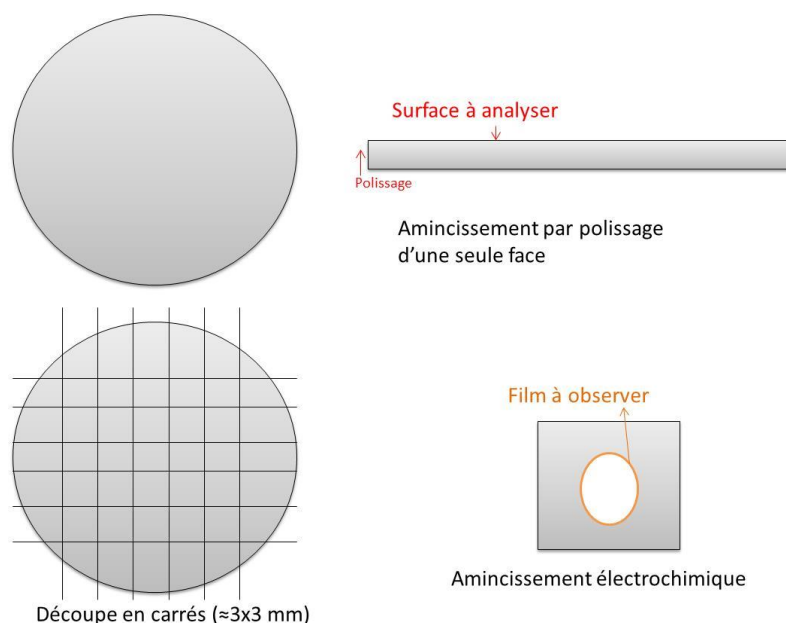


Figure 40 : méthode de préparation d'échantillons pour le MET

Cette méthode consiste à polir l'échantillon préalablement préparé, c'est-à-dire prélevé au bout de 2 étapes d'un décapage par cycles « standard », uniquement sur une face. Ainsi, après une découpe à des dimensions correspondant à une lame mince classique (environ 3 mm de côté), l'amincissement à $100\ \mu m$ se réalise toujours en polissant la même face. Seule la 2^{ème} face comporte alors la surface à analyser, mais en contrepartie la préparation est plus rapide car exempte de l'utilisation de « sandwichs » (tube en laiton + résine compatible). Enfin, l'amincissement électrochimique se fait uniquement sur la face polie, permettant la formation

d'une ouverture aux bords biseautés, sur lesquels il devrait être possible d'observer le supposé film passif.

3. Résultats et discussions

La majorité des résultats ont été obtenus sur Ni20Cr, du fait d'une meilleure préparation de lames minces sur ce substrat. La figure 41 montre une zone mince de l'échantillon qui semble dévoiler différentes couches distinctes. Des figures de diffraction ont été réalisées sur ces couches (figures 41b, 41c et 41d). L'observation en champ clair permet d'envisager la présence du film passif supposé, avec les contrastes marqués proches du bord de la lame mince. Les figures de diffraction permettent le calcul des distances D_{hkl} (en nm^{-1}), égales à l'inverse des distances interréticulaires d_{hkl} , qui peuvent mener à l'identification d'un composé notamment par la comparaison de celles-ci avec les banques de données existantes (fiches JCPDS). Sur la figure de diffraction de la zone la plus proche du bord de la lame mince (figure 41b), il apparaît des anneaux, caractéristiques d'un composé amorphe ou d'une nanostructure cristalline. Il apparaît également des taches de diffraction, faiblement marquées. Celles-ci pourraient correspondre à la phase cristalline superposée située dessous.

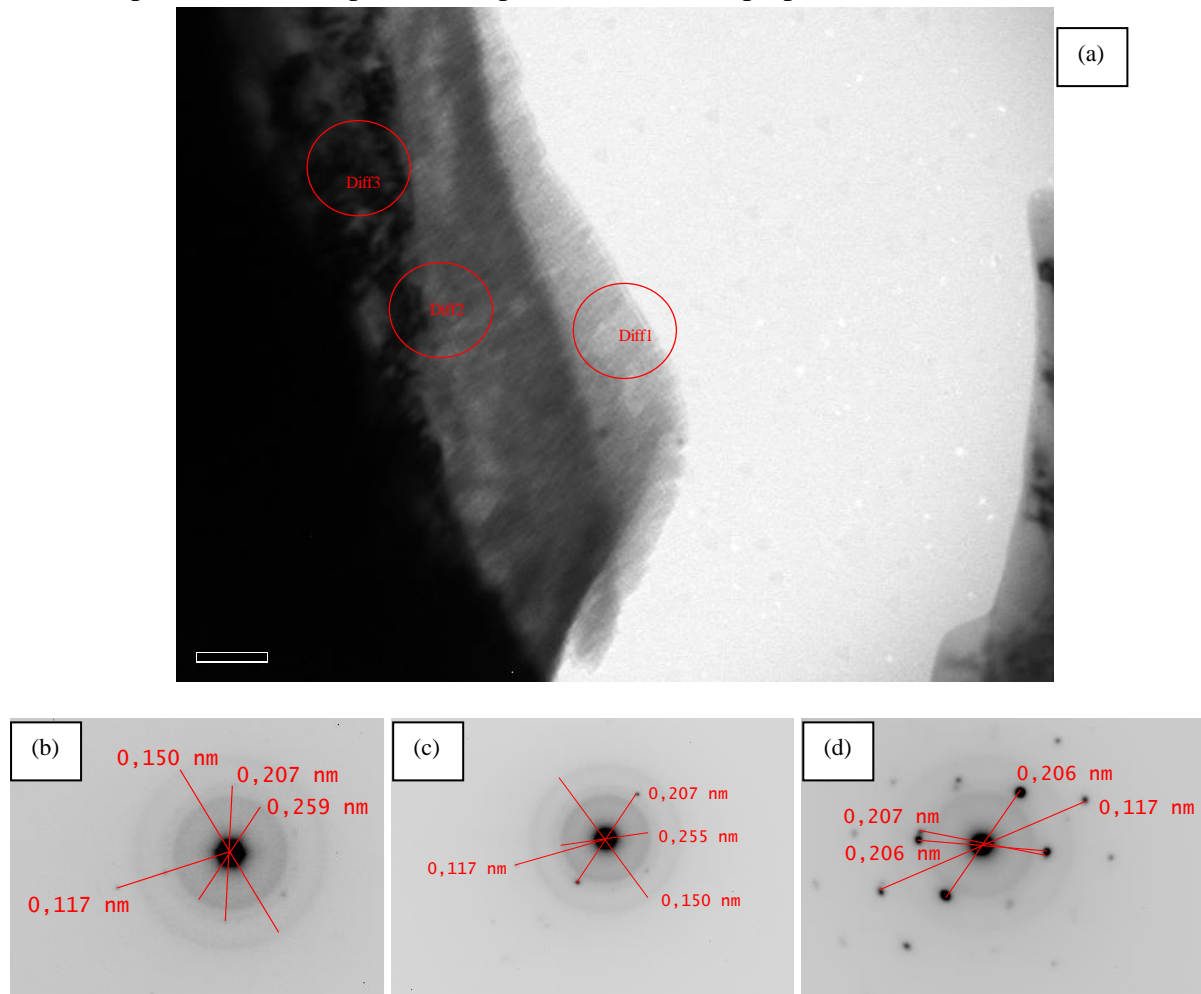


Figure 41 : observation MET en champ clair d'un échantillon passivé électrochimiquement Ni20Cr (a) et clichés de diffraction correspondants (b, c et d)

Pour former un film passif, un certain nombre de composés doivent être considérés. Selon les hypothèses précédemment développées, des composés à base de Cr ou de Mo, voire d'Al et de Ni sont susceptibles d'être présents. Le tableau 10 réunit, parmi la trentaine de composés étudiés, ceux susceptibles de correspondre au cliché de diffraction de la figure 41b. Après l'obtention de ces possibilités, une étude plus approfondie permet « d'éliminer » certains composés ne pouvant se former que selon certaines conditions qui ne correspondent pas aux nôtres. C'est le cas notamment de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui ne peut se former qu'à haute température. Nous avons également fait le choix d'écartier les composés dont l'intensité relative de diffraction des plans était inférieure à 10%. C'est le cas du composé $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$, dont les plans correspondants (71 $\bar{3}$) et (241) sont très peu intenses.

Tableau 10 : récapitulatif des correspondances possibles pour le composé observé par le cliché de diffraction 1 (figure 41b)

	Longueur D (nm ⁻¹)	d _{hkl} (Å)	Correspondances (plan hkl)	JCPDS
Anneau	3,857	2,59	MoO₃ : 2,586 (211) ; 2,560 (102)	00-047-1081
			H₂MoO₅.H₂O : 2,585 (402) ; 2,569 (510)	00-041-0060
			Mo₂O₅(OH) : 2,562 (041)	01-076-1681
			MoO₃(H₂O)₂ : 2,614 (201) ; 2,547 (021)	01-073-1544
			Cr₂(MoO₄)₃ : 2,612 (420) ; 2,595 (231) ; 2,577 (40-7) ; 2,568 (124) ; 2,560 (60-5)	01-078-1654
			CrO(OH) : 2,533 (101)	01-074-4780
Spot	4,835	2,07	MoO₃ : 2,142 (220) ; 2,042 (31-1)	00-047-1081
			HMo_{5,35}O_{15,75}(OH)_{1,6}.1.7H₂O : 2,103 (320)	00-047-0872
			H₂MoO₅.H₂O : 2,049 (30-3)	00-041-0060
			MoO₃(H₂O)₂ : 2,085 (221)	01-073-1544
			Cr₂(MoO₄)₃ : 2,098 (71-3) ; 2,077 (241)	01-078-1654
			Ni(MoO₄) : 2,088 (-421)	01-086-0361
			Ni₃Al : 2,051 (111)	03-065-0430
			NiAl : 2,041 (111)	03-065-0420
			Cr(OH)₃.3H₂O : 2,070 (201)	00-016-0817
			CrO : 2,080 (200)	01-074-6646
			Ni : 2,067 (111)	01-077-9326
			Al₂O₃ : 2,085 (113)	00-046-1212
(CrNi) : 2,073 (111)	01-071-7594			
AlO(OH) : 2,043 (111)	01-078-4590			
CrO(OH) : 2,042 (104)	01-074-4780			

Les distances interréticulaires mesurées sur la première figure de diffraction (figure 41b) correspondent parfaitement à un oxo-hydroxyde de Cr de structure rhomboédrique (plan 101 avec $d_{hkl} \approx 2,59$ Å et plan 104 avec $d_{hkl} \approx 2,07$ Å notamment) et à un oxo-hydroxyde d'Al de structure orthorhombique (plan 111 avec $d_{hkl} \approx 2,07$ Å), respectivement selon les JCPDS 01-

074-4780 et 01-078-4590. Le tableau 11 montre l'assimilation proposée de chaque d_{hkl} mesuré à des plans de diffraction de ces espèces.

Tableau 11 : assimilation proposée des distances interréticulaires mesurées sur le cliché de diffraction 1 (figure 41b) avec les plans de diffraction des composés CrOOH et AlOOH

Longueur D (nm ⁻¹)	d_{hkl} (Å)	CrO(OH)	AlO(OH)
		plan hkl	plan hkl
3,857	2,59	101	non
4,835	2,07	104	111
6,652	1,50	110	220
8,562	1,17	205	230

La deuxième figure de diffraction (figure 41c) pourrait être assimilée à nouveau à des oxo-hydroxydes de Cr et d'Al, mais également à un composé de type Ni(MoO₄). Celui-ci pourrait se former grâce au molybdate présent en solution, en s'adsorbant à la surface de l'échantillon et en formant un complexe à la manière des inhibiteurs de corrosion type molybdates. Néanmoins, ces inhibiteurs sont spécifiquement utilisés en milieu alcalin [58]. Le tableau 12 montre l'assimilation de chaque d_{hkl} mesuré sur ce cliché de diffraction à des plans de diffraction des oxo-hydroxydes de Cr et d'Al.

Tableau 12 : assimilation proposée des distances interréticulaires mesurées sur le cliché de diffraction 2 (figure 41c) avec les plans de diffraction des composés CrOOH et AlOOH

Longueur D (nm ⁻¹)	d_{hkl} (Å)	CrO(OH)	AlO(OH)
		plan hkl	plan hkl
3,923	2,55	101	non
4,841	2,07	104	111
6,879	1,45	110 ou 009 ou 113	220 ou 310
8,608	1,16	205	230

La troisième figure de diffraction (figure 41d), plus proche de la région épaisse de la lame mince, diffère des deux précédentes dans la mesure où les anneaux ne sont plus observés, mais aussi car 2 figures semblent se chevaucher, ce qui pourrait être caractéristique de structures superposées [59]. D'autre part, l'identification du cristal à l'aide de la distance d_{hkl} semble mener à la présence d'oxo-hydroxyde de Cr et d'Al, mais également à celle de la phase NiAl du revêtement d'aluminure (JCPDS 03-065-0420). Le tableau 13 montre l'assimilation proposée de chaque d_{hkl} mesuré sur le cliché de diffraction à des plans de diffraction des oxo-hydroxydes de Cr et d'Al, mais également du NiAl.

Tableau 13 : assimilation proposée des distances interréticulaires mesurées sur le cliché de diffraction 2 (figure 41c) avec les plans de diffraction des composés CrOOH, AlOOH et NiAl

Longueur D (nm ⁻¹)	d _{hkl} (Å)	CrO(OH)	AlO(OH)	NiAl
		plan hkl	plan hkl	plan hkl
4,813	2,07	104	111	110
4,836	2,06	104	111	110
8,555	1,16	205	230	211

A ce stade, il semble que les différentes couches visibles sur l'observation en champ clair (figure 41a) pourraient constituer le supposé film passif, dont la partie la plus externe serait composée principalement de CrO(OH), suivie d'une partie pouvant inclure CrO(OH) et AlO(OH) dont les structures sont très proches et pour lesquelles des substitutions sont possibles. Enfin, la partie la plus intérieure semble montrer la présence de revêtement NiAl, dont il est possible d'observer l'épitaxie avec les oxo-hydroxydes sur le cliché de diffraction 3 (figure 41d). Par ailleurs, d'après l'observation en champ clair, la zone pourrait correspondre à la couche additive du revêtement, car la zone d'inter-diffusion aurait montré la présence de phases TCP. Seul un précipité de très faible envergure a pu être observé (figure 42). La figure de diffraction peut être identifiée de manière similaire à la précédente (figure 41d précédente), c'est-à-dire correspondant à CrO(OH) et AlO(OH) et revêtement NiAl.

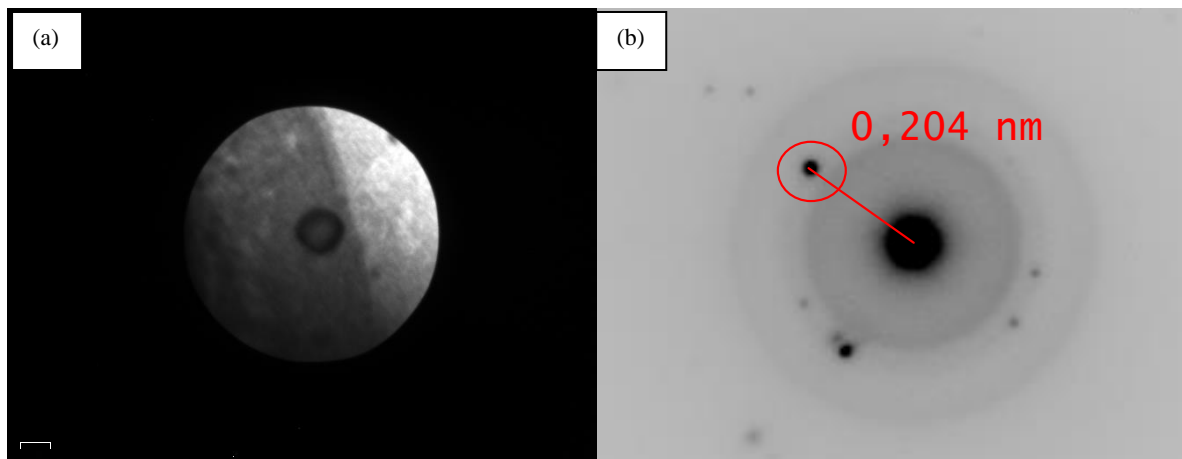


Figure 42 : observation MET en champ clair d'un précipité de l'échantillon Ni20Cr (a) et cliché de diffraction correspondant (b)

Nous avons associé les anneaux sur les figures de diffraction à des nanostructures et non à des films amorphes grâce aux observations à plus fort grossissement (figure 43), qui laissent apparaître une trame, dont les lignes, distantes de 2 nm seulement (mesure à 1,90 nm), semblent former la structure cristalline du film passif. Par ailleurs, cette distance correspond à la distance interréticulaire de l'un des plans diffractant sur les clichés de la figure 41 (le plan 104 dont le d_{hkl} = 2,04 nm environ) du CrO(OH) (JCPDS 01-074-4780).

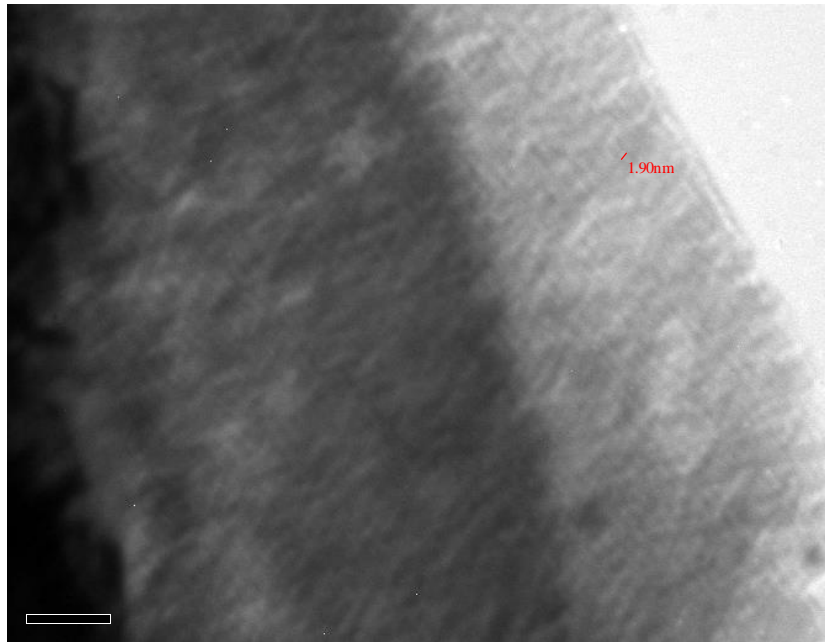


Figure 43 : observation MET en champ clair de l'échantillon Ni20Cr

En outre, certaines études ont déjà démontré le caractère nano-structuré d'hydroxyde ou d'oxo-hydroxydes d'aluminium. C'est le cas des travaux de Sharma et Susnitzky [60], dont certaines figures de diffraction, pouvant correspondre à celles obtenues précédemment, sont identifiées comme étant de la Gibbsite (hydroxyde d'Al γ -Al(OH)₃) et de la Boehmite (oxo-hydroxyde d'Al γ -AlO(OH)).

Une autre zone mince de l'échantillon a été observée afin de vérifier les observations précédentes (figure 44a) et une figure de diffraction a de nouveau été obtenue (figure 44b). Avec la distance d_{hkl} mesurée sur celle-ci ($d_{hkl} \approx 2,017 \text{ \AA}$), il est possible d'identifier une nouvelle fois les oxo-hydroxydes de Cr et d'Al précédemment déterminés. Ainsi, la présence de ce type de composé sur la partie externe de l'échantillon semble favorisée.

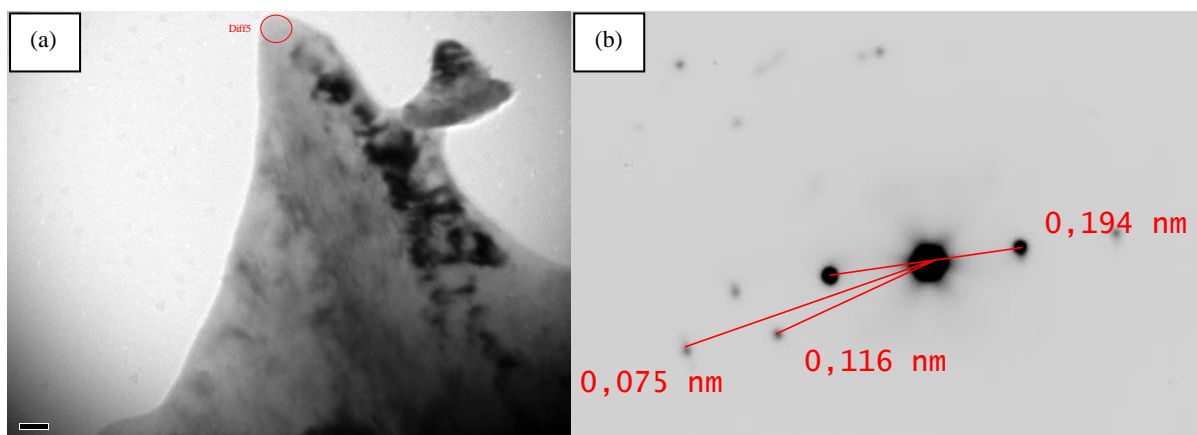


Figure 44 : observation MET en champ clair d'un échantillon Ni20Cr (a) et cliché de diffraction correspondant (b)

Les analyses EDS menées sur cet échantillon (zone de l'observation en champ clair figure 41a) ont montré une proportion très élevée de Cr, ainsi que du Ni (environ 80% de Cr pour

20% de Ni). Ceci peut s'expliquer par le fait que la solution électrolytique utilisée lors de l'amincissement électrochimique (étape de la préparation d'échantillon), bien adaptée aux alliages riches en Ni, induit la dissolution préférentielle du Ni. Les zones minces peuvent ainsi présenter un appauvrissement en Ni, pouvant expliquer la présence plus évidente de composés d'Al et de Cr. L'absence de O dans les analyses ne permet pas de confirmer une éventuelle passivation, bien que celle-ci puisse s'expliquer par le fait que ces analyses soient effectuées à une échelle plus globale. La présence d'une phase α -Cr pure semble également à écarter, les plans de diffraction de celle-ci ne correspondant pas aux spots mesurés (JCPDS 01-071-4644).

Un autre échantillon Ni20Cr a ensuite été étudié. Lors de sa préparation, la face de la lame mince non concernée par le polissage (sur laquelle l'observation d'un film passif est recherchée) a présenté des traces d'érosion (action mécanique non volontaire) qui laisse supposer que la surface a pu être altérée. La figure 45 montre l'observation de zones minces de l'échantillon en champ clair.

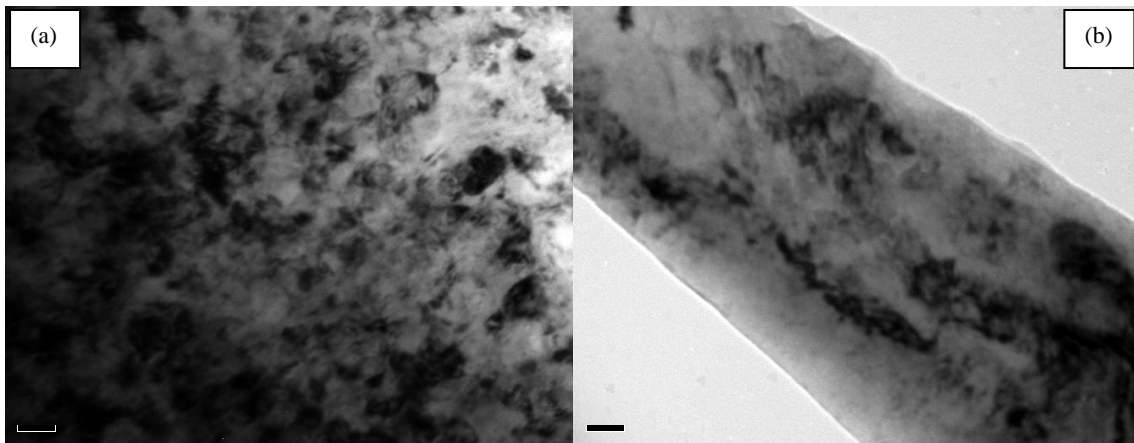


Figure 45 : observation MET en champ clair d'un échantillon Ni20Cr ayant subi une abrasion mécanique sur une zone fortement écaillée (a) et moins écaillée (b).

Si les observations sur cet échantillon semblent globalement similaires à celles de l'échantillon précédent, aucune zone présentant un empilement de couches (à la manière de la figure 41) n'a pu être observée. De plus, des dislocations au sein du matériau semblent apparaître régulièrement, qui pourraient être liées à la préparation de l'échantillon. Plusieurs figures de diffraction ont été réalisées dans ces zones minces (figure 46), dans le but d'effectuer la comparaison avec celles de l'échantillon précédent.

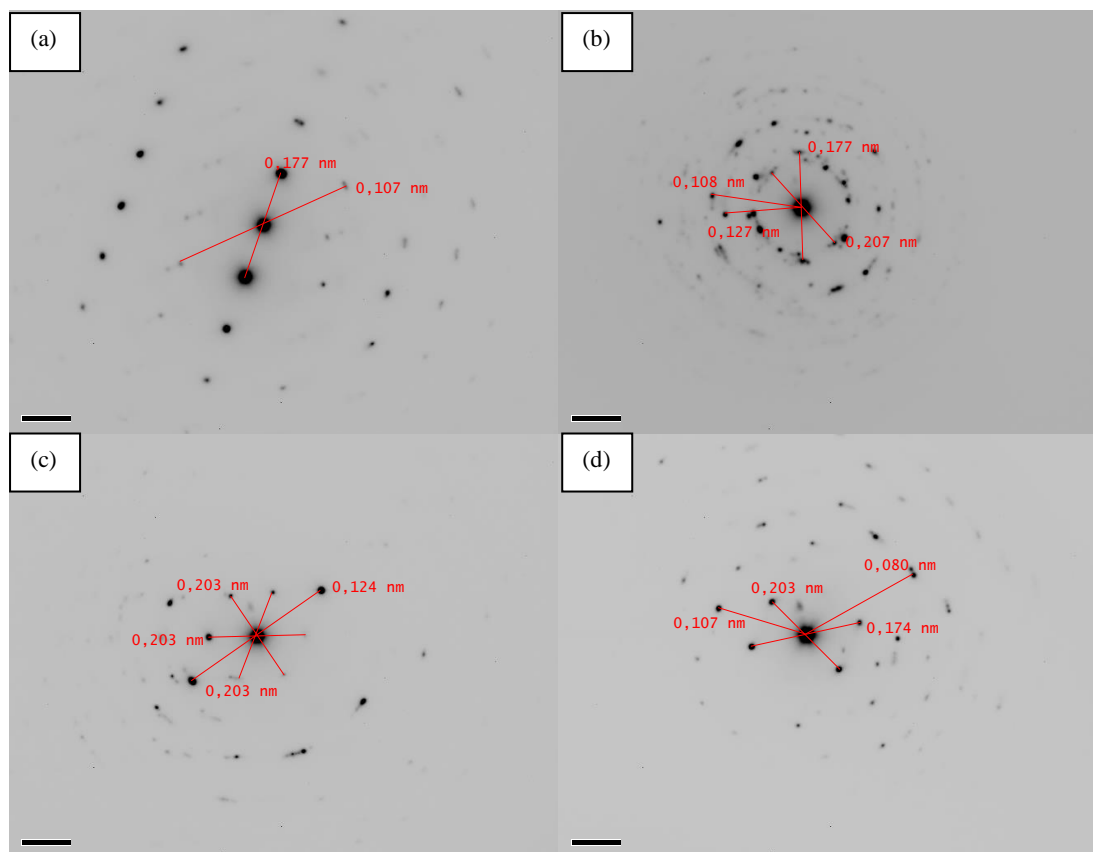


Figure 46 : clichés de diffractions réalisés sur un échantillon Ni20Cr ayant subi une abrasion mécanique

Ces différentes figures semblent pouvoir être identifiées à une phase γ -Ni. En effet, les distances interréticulaires d_{hkl} peuvent parfois correspondre à des composés tels que $\text{AlO}(\text{OH})$ et $\text{CrO}(\text{OH})$, mais le dénominateur commun à toutes semble orienter vers la phase Ni (selon la JCPDS 01-077-9326). La dernière figure de diffraction par exemple (figure 46d) possède des spots mesurés à $5,669$ et $4,847 \text{ nm}^{-1}$, ce qui donne respectivement $d_{hkl} \approx 1,764 \text{ \AA}$ et $2,063 \text{ \AA}$. Ces valeurs s'avèrent très proches des plans (111) et (200) de la phase γ -Ni, et ces plans sont ceux diffractant les plus intensément. Les tableaux 14 et 15 montrent l'assimilation proposée de chaque d_{hkl} mesuré sur les clichés de diffraction des figures 46b et 46d. Toutes les distances interréticulaires mesurées se rapprochent d'un plan de diffraction du Ni.

Tableau 14 : assimilation proposée des distances interréticulaires mesurées sur le cliché de diffraction de la figure 46b avec les plans de diffraction du Ni

Longueur D (nm^{-1})	d_{hkl} (\AA)	Ni
		plan hkl
4,829	2,07	111
5,649	1,77	200
7,846	1,27	220
9,282	1,08	311

Tableau 15 : assimilation des distances interréticulaires mesurées sur le cliché de diffraction de la figure 46d avec les plans de diffraction du Ni

Longueur D (nm-1)	d_{hkl} (Å)	Ni
		plan hkl
4,938	2,03	111
5,756	1,74	200
9,375	1,07	311
12,523	0,80	420

Ces résultats semblent confirmer le fait que sur ce type d'échantillon, seul le substrat est observable du fait de l'érosion involontaire de la surface revêtue. D'autre part, ce résultat semble également corroborer les observations précédentes sur échantillon passivé, puisque celles-ci apparaissent différentes par rapport au substrat supposément mis à nu. Il s'agirait ainsi bien d'une passivation par des composés de type oxo-hydroxydes et hydroxydes de Cr et d'Al, qui n'est pas observée dans ce second cas. De même, les figures de diffraction du second échantillon ne présentent pas d'anneaux. Les analyses EDS ont par ailleurs montré une tendance à une forte teneur en Ni, dans des proportions avec le Cr inversées par rapport au précédent échantillon ($\approx 80\%$ Ni et 20% Cr), ce qui correspondrait spécifiquement au substrat.

L'apport éventuel du molybdène présent en solution reste à déterminer. En effet, d'après les observations liées au diagramme de Pourbaix (cf. partie précédente), le Mo pourrait être présent sous état d'oxydation 0, +III voire +IV. Or, pour une passivation par la formation de complexe à partir des ions molybdate MoO_4^{2-} , telle que pour des inhibiteurs de corrosion [61], le Mo est à l'état d'oxydation +VI. De plus, ce type de réaction s'effectue préférentiellement en milieu à pH neutre ou alcalin [58].

V. Résumé et conclusion intermédiaire

Le présent chapitre cherchait à étudier de manière approfondie les mécanismes de décapage électrochimique, et notamment ceux de la passivation se produisant notamment lors de la procédure par cycles.

Plusieurs corrélations entre l'état métallurgique de l'échantillon et son comportement électrochimique ont pu être établies. Ainsi, il a été démontré que la teneur globale en Al gouverne la cinétique de dissolution du revêtement. D'autre part, l'influence de la composition chimique a été mise en évidence, notamment les effets néfastes d'une forte teneur en Cr. Afin de déterminer la nature du film passif formé, des études d'extrême surface ont été effectuées par les techniques XPS et MET.

Ces différentes analyses semblent confirmer la création d'un film passif à la surface des échantillons Ni20Cr lors du décapage électrochimique. Celui-ci semble se constituer à partir

du Cr et de l'Al du revêtement d'aluminure, formant une couche de fine épaisseur et de structure nano-cristalline d'hydroxyde de Cr et d'Al. Les analyses XPS semblent montrer la présence d'un film passif majoritairement formé d'oxyde ou hydroxyde d'Al, et minoritairement d'oxyde ou hydroxyde de Cr. Or, le *sputtering* avait enlevé 2 à 3 nm du film passif en surface, ce qui localisait l'analyse à 8-10 nm sous la surface. Ce résultat correspond aux conclusions tirées grâce au MET, selon lesquelles le film passif serait constitué d'une première couche extérieure nanométrique d'oxo-hydroxydes de Cr, puis d'un oxo-hydroxyde mixte Cr et Al vers l'intérieur.

VI. Références

- [1] M. Debata, G. S. Upadhyaya, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 10 (2001) 602-607.
- [2] C. Gaona-Tiburcio, L. M. R. Aguilar, P. Zambrano Robledo, F. Estupiñán López, J. A. Cabral Miramontes, D. Nieves-Mendoza, E. Castillo-González, F. Almeraya-Calderón, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 523 – 533.
- [3] Y.N. Li, Z.P. Xi, X.T. Kang, H.P. Tang, W.Y. Zhang, J. Zhang, G.Z. Li, *Intermetallics* 17 (2009) 1065–1069.
- [4] M. N. Rao, *Materials and Corrosion* 1 (2009) 49-60.
- [5] B. D. Hosterman, Raman spectroscopic study of solide solution spinel oxides, thèse de doctorat, University of Nevada (2011).
- [6] Z. Zhou, H. Guo, J. Wang, M. Abbas, S. Gong, *Corrosion Science*, 53 (2011) 2630-2635.
- [7] Site web : ruff.info (2015)
- [8] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, *Revêtements et traitements de surface*, presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1999, pp 278-280.
- [9] Y. Chen, X. Zhao, M. Bai, A. Chandio, R. Wu and P. Xiao, *Acta Materialia*, 86 (2015) 319–330.
- [10] Z. Lv, P. Jiang, Z. Wang, W. Zhang, S. Sun, W. Fu, *Materials Letters*, 62 (2008) 2825–2827.
- [11] A. Vande Put, Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [12] W.A. Badawy, F.M. Al-Khara, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 693-702.
- [13] J. M. Bastidas, C. L. Torres, E. Cano, J. L. Polo, *Corrosion Science* 44 (2002) 625-633.
- [14] Thiago J. Mesquita, Eric Chauveau, Marc Mantel, Ricardo P. Nogueira, *Applied Surface Science* 270 (2013) 90- 97
- [15] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montanés, J. García-Antón, A. Guenbour, *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 289– 298
- [16] V. Vignal, J.M. Olive, D. Desjardins, *Corrosion Science* 41 (1999) 869-884
- [17] M. Datta, H. J. Matthieu, D. Landol, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 843-850.

- [18] D. Caplan, A. Harvey, M. Cohen, *Journal of the Electrochemical Society*, 108 (1961) 134-138.
- [19] L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 2392-2400.
- [20] L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 2453-2462.
- [21] L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7193-7202.
- [22] J.G. Choi, L.T. Thompson, *Applied Surface Science* 93 (1996) 143-149.
- [23] I.A. Okonkwo, J. Doff, A. Baron-Wiecheć, G. Jones, E.V. Koroleva, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6318–6327.
- [24] M. König, H. Göhr, *Physical Chemistry*, 67 (1963) 837-838.
- [25] T. Heumann, G. Hauck, *Z. Metallkd*, 56 (1965) 75.
- [26] L.L. Wikstrom, K. Nobe, *Journal of Electrochemical Society*, 116 (1969) 525.
- [27] Y. C. Lu, C. R. Clayton, *Corrosion Science*, 29, 1989, pp. 927-937
- [28] Y.Z. Liu, X.B. Hu, S.J. Zheng, Y.L. Zhu, H. Wei, X.L. Ma, *Materials and Design* 80 (2015) 63–69.
- [29] H. Haddou, M. Risbet, G. Marichal, X. Feaugas, *Materials Science and Engineering A* 379 (2004) 102–111.
- [30] C. Keller, E. Hug, R. Retoux, X. Feaugas, *Mechanics of Materials* 42 (2010) 44–54.
- [31] C. Huvier, E. Conforto, H. El Alami, D. Delafosse, X. Feaugas, *Materials Science and Engineering* 3 (2009) 1-6.
- [32] Bowei Zhang, Junsheng Wu, Xiaogang Li, Hai Liu, Boluo Yadian, R. V. Ramanujan, Kun Zhou, Renbing Wu, Shiji Hao, Yizhong Huang, *Journal of Physical Chemistry C* 118, 2014, 9073–9077
- [33] T. Nishimura, *Materials Transactions*, Vol. 55, No. 6 (2014) pp. 871-876
- [34] E. Protopopoff and P. Marcus, *Potential versus pH (Pourbaix) Diagrams, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, Vol 13A, ASM Handbook, ASM International, 2003, p 17-30.
- [35] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1995.
- [36] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1994, pp 8-21-8-28
- [37] C. B. Breslin, G. Treacy, W. M. Carroll, *Corrosion Science*, Vol. 36, No. 7, 1994, pp. 1143-1154.

- [38] <http://webs.uvigo.es/cactiweb/Libro%20CACTI%20castellano.pdf> (2015)
- [39] K. Larsson, C. Nordling, K. Siegbahn, *Acta Chemica Scandinavica*, 20 (1966) 2880 .
- [40] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, J. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergman, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North Holland Conference, Amsterdam (1971).
- [41] K. Siegbahn, *Journal of Physical Chemistry* 89 (1985) 897.
- [42] T. Minh Duc, *Analyse de surface par ESCA, principe et instrumentation*, 1998.
- [43] S. Hamadi, *Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminium de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [44] J. Cristóbal, *Topographic Characterisation of Nickel Superalloys*, Rapport interne C.A.C.T.I, Universidade de Vigo, 2015.
- [45] *Angle Resolved XPS*, Thermo Scientific, 2006.
- [46] Y. Fu, H. Dua, S. Zhang, W. Huang, *Materials Science and Engineering A* 403 (2005) 25–31.
- [47] J. Cristóbal, *XPS Nickel Superalloys Study*, Rapport interne 2, C.A.C.T.I, Universidade de Vigo, 2015.
- [48] site web : <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> (2015).
- [49] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), 1992 (2nd edition).
- [50] K. Lian, S. J. Thorpe and D. W. Kirks, *Electrochimica Acta* Vol 37 No 11 (1992) 2029-2041.
- [51] A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger, D.-H. Menz, *Journal of Catalysis* 148 (1994) 270-280.
- [52] H. He, K. Alberti, T. L. Barr, J. Klinowski, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 13703-13707.
- [53] G. P. Halada, C. R. Clayton, *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 138, No. 10 (1991) 2921-2927.
- [54] P. Marcus, J. M. Grimal, *Corrosion Science*, Vol. 33, 5 (1992) 805-814.
- [55] M. Karlik, *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET), microscope, échantillon et diffraction*, Techniques de l'Ingénieur, 2008.

[56] <http://deuns.chez.com/sciences/matiere/met.html> (2015).

[57] Data Sheet G-1/G-2 Epoxy, Gatan, 2009.

[58] B. P. Boffardi, Control of Environmental Variables in Water-Recirculating Systems, Corrosion, Vol 13, ASM Handbook, ASM International, 1987, 487-505.

[59] R. Santamarta, R. Arroyave, J. Pons, A. Evirgen, I. Karaman, H.E. Karaca, R.D. Noebe, Acta Materialia 61 (2013) 6191–6206.

[60] U. Sharma, D. Susnitzky, Analytical Transmission Electron Microscopy Characterization of Nano-Structured Materials, ISBN Vol. 1 (2009) 978-1-4398-1782-7.

[61] A.M. Shams El Din, L. Wang, Desalination 107 (1996) 29-43.

Chapitre V – Conclusions et perspectives

Table des matières

I. Conclusions générales de l'étude	209
II. Perspectives	214

I. Conclusions générales de l'étude

Cette thèse a cherché à développer une méthode de décapage de revêtements de diffusion d'aluminium alternative à celle employée actuellement dans l'industrie. Cette étape de décapage est nécessaire lors de la réparation des pièces de la turbine. La technique industrielle emploie des bains chimiques dans lesquels l'immersion de la pièce à réparer permet la dissolution des produits de corrosion et revêtements usés. En utilisant une cellule à trois électrodes (cathode : pièce à décaper ; contre-électrode : grille de Pt ; électrode de référence : ECS) connectées à un potentiostat/galvanostat, l'alternative électrochimique, étudiée dans cette thèse, amène à une sélectivité entre substrats et revêtements pour un décapage contrôlé, sans risque d'endommagement pour le substrat.

Ainsi, l'étude a d'abord cherché à démontrer techniquement l'innocuité du bain électrolytique utilisé pour le décapage électrochimique vis-à-vis de la pièce. Il a ainsi pu être montré que, conformément aux comportements électrochimiques observés sur les superalliages à base nickel, ces derniers ne subissent aucun type d'endommagement (attaque inter-granulaire, piqûration) quels que soient les paramètres électrochimiques appliqués rentrant dans le cadre d'une procédure de décapage (abandon, variation de la consigne en potentiel). Avec ces résultats, la sélectivité du décapage électrochimique est apparue comme le principal avantage de cette méthode alternative. Dans la continuité de cette étude, l'influence des paramètres géométriques de la cellule ont été investigués. L'objectif de cette partie était de montrer la capacité, ou non, de la méthode à s'adapter aux éventuelles géométries complexes des pièces à décaper. Il a ainsi été déterminé qu'à l'échelle « cellule laboratoire » utilisant un bécher, les variations de distance pièce/contre-électrode et d'orientation de la contre-électrode vis-à-vis de la pièce ne changeaient pas de manière significative les cinétiques de dissolution. Le procédé s'avère suffisamment robuste pour s'adapter aux variations de géométries de pièces telles que des aubes HP. Par ailleurs, l'étude sur pièces à géométrie complexe a également permis d'étudier en parallèle le décapage local. Plusieurs essais ont montré la capacité du procédé à permettre la dissolution d'aluminure sur des zones ciblées. La limite d'immersion de la pièce dans la solution électrolytique permet de contrôler de manière très précise la zone décapée. Ce type de décapage localisé a permis de répondre à des exigences industrielles spécifiques.

A la suite de ces études préliminaires que l'on peut qualifier de faisabilité du décapage électrochimique sur échantillons à géométrie simple et pièces à géométrie complexe, la thèse s'est intéressée à étudier le décapage électrochimique sur systèmes substrat/revêtement neuf (AM1/NiPtAl, DS200/NiAl, René 125/NiAl...). Dans un premier lieu, la caractérisation métallurgique des systèmes a été effectuée dans le but de corrélérer l'état métallurgique de ces systèmes aux phénomènes électrochimiques observés par la suite. Les observations en coupe transverse et les profils de diffusion EDS, notamment, ont permis de déterminer la structure et

la composition chimique de chaque système. Par la suite, l'étude électrochimique de ceux-ci a été démarrée d'abord au travers de polarisations cycliques, permettant la caractérisation électrochimique. Il a ainsi pu être observé les différences marquantes de comportement entre les systèmes revêtus d'aluminure et les substrats bruts précédemment testés. En effet, la polarisation en domaine anodique d'échantillons aluminisés amène une réponse en courant élevée, démontrant le caractère actif du revêtement dans le bain pour toute une gamme de potentiels anodiques, ce qui traduit sa faculté à se corroder, et donc à se dissoudre. Un protocole de décapage électrochimique standard a ainsi pu être mis en place, basé sur les travaux précédemment réalisés au LaSIE, et utilisant une méthode potentiostatique (potentiel imposé). La méthode galvanostatique (courant imposé) était en effet celle principalement étudiée dans les précédents travaux, et a démontré des difficultés dans la répartition des lignes de courant, entraînant un manque d'homogénéité dans la dissolution. La procédure de décapage électrochimique, dite par cycles, se divise ainsi en plusieurs étapes :

- Une polarisation dans le domaine cathodique permet de créer par réduction des ions H^+ présents en solution un bullage de gaz H_2 en surface de la pièce. L'action mécanique ainsi créée permet le nettoyage/dégraissage initial de la pièce, ainsi que l'enlèvement des produits de corrosion issus de la dissolution au fur et à mesure de l'avancée du décapage. Cette polarisation est fixée à -0,8 V/ECS (bullage initial de 10 minutes, étapes intermédiaires de 3 minutes).
- Cette étape est alternée avec une étape de polarisation anodique, induisant la corrosion du revêtement afin d'en obtenir sa dissolution. Le potentiel lors de cette étape est fixé à 0,5 V/ECS, maintenu pendant 6 minutes. Ces deux étapes sont généralement répétées 6 fois.
- Une courte étape de mesure du potentiel d'abandon est intercalée afin de mesurer l'activité électrochimique de la pièce régulièrement, ce qui permet de suivre son état et l'avancement du processus de décapage. La durée de cette étape est de 1 minute.

Les résultats obtenus suivant cette procédure de décapage varient selon les systèmes substrats/revêtements utilisés et ont mené à plusieurs interprétations et hypothèses. Un point important est que la corrélation entre la teneur en Al et la dissolution a été clairement établie, dans la mesure où cette teneur gouverne globalement la cinétique de dissolution. En effet, il a été montré que la décroissance progressive de la teneur en Al au fur et à mesure que l'on s'approche du substrat, observée sur les profils de diffusion, est liée à la décroissance de la densité de courant lors de la dissolution électrochimique. D'autre part, comme mentionné précédemment, les résultats de décapage en utilisant cette procédure se sont avérés fluctuants selon les substrats/revêtement d'étude, ce qui a été interprété comme l'influence très importante de la composition chimique sur la qualité du décapage. Ainsi, sur le matériau modèle Ni pur aluminisé, la dissolution s'est effectuée de manière très homogène, aboutissant à un décapage très complet. Le décapage du Ni20Cr aluminisé, en revanche, a mené à une surface très hétérogène, avec un revêtement encore globalement très présent, malgré la chute de la densité de courant lors des phases de polarisation anodique. Ces phénomènes ont été interprétés de la façon suivante : la présence de Cr dans le système Ni20Cr APVS a permis à ce dernier de produire une couche passive en surface gênant, voire bloquant, la dissolution, et

qui semble se former lors des étapes de polarisation cathodique. En effet, si le bullage initial semble n'avoir aucun impact sur l'activité électrochimique, une chute de densité de courant, liée à la perte de la dissolution, semble se produire systématiquement à la suite de la première, ou éventuellement de la deuxième polarisation cathodique intermédiaire. Le Ni pur, ne disposant d'aucun élément d'alliage, ne présente pas la capacité à se passiver au cours du décapage électrochimique, ce qui l'amène à conserver un comportement actif. Les superalliages à base Ni aluminisés, encadrés par les matériaux modèle Ni et Ni20Cr en terme de teneur en Cr, montre un comportement approchant celui du Ni20Cr aluminisé, avec cette capacité à se passiver. Néanmoins, certains superalliages ont démontré plus de difficultés, avec une chute plus rapide de la densité de courant et un décapage plus incomplet. Ces différences semblent notamment corrélées à la teneur en Cr du substrat. On peut ainsi distinguer les superalliages à plus faible teneur en Cr, qui présentent moins de difficultés à se décapier (par exemple René 125, DS 200), avec les superalliages à plus forte teneur en Cr, qui sont les plus « réfractaires » au décapage électrochimique, et dont la passivation semble favorisée (par exemple Inconel 100). L'hypothèse soulevée ici est que la composition chimique, et notamment la teneur en Cr incorporé aux revêtements en aluminure de nickel, permet au système de former un film passif, dont la croissance est favorisée lors des étapes de polarisation cathodique. La réduction des protons présents en solution induit une production d'ions OH⁻, pouvant modifier localement le milieu (par exemple avec une hausse du pH), et qui pourraient ensuite réagir avec les cations de métaux dissous types Al³⁺ ou Cr³⁺ et précipiter sous forme d'hydroxydes ou d'oxo-hydroxydes. Sa formation pourrait s'effectuer selon le schéma de la figure 1, l'apport des éléments d'addition étant rendu possible par un front de dissolution hétérogène lors du décapage.

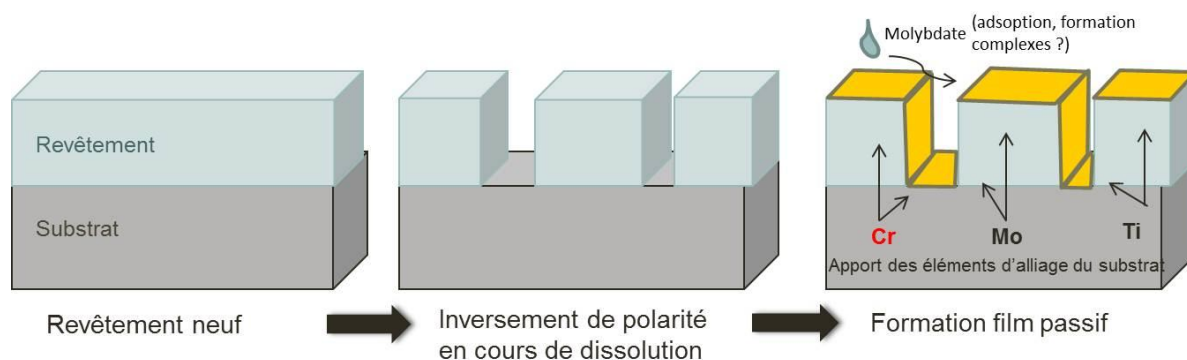


Figure 1 : mécanisme de formation du film passif pendant le décapage électrochimique selon la procédure par étape

Du fait d'un temps très limité lors de la polarisation cathodique, et d'une procédure réalisée à température ambiante ne permettant pas de favoriser des cinétiques de réaction rapides, ce film passif est supposé de très faible épaisseur. Par ailleurs, les techniques de caractérisation « classiques » telles que la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman ou encore la diffraction des rayons X ont permis d'observer une modification en surface (notamment le MEB où l'on observait une perte de contraste après passivation), mais pas de déterminer la nature du film passif. Ces raisons, ainsi que le peu d'informations disponibles actuellement dans la littérature sur le comportement électrochimique en milieu acide des

superalliages à base nickel revêtus, ont justifié l'utilisation de la microscopie électronique en transmission, ainsi que de la spectroscopie par photoélectrons X. Ces techniques ont permis de caractériser l'extrême surface d'échantillons ayant été prélevés, lors du décapage électrochimique, après 2 étapes de polarisation cathodique intermédiaires, à l'issue desquelles il a été montré que la formation du film passif était favorisée. Ainsi, les différentes observations au MET, ainsi que les figures de diffraction obtenues, ont semblé indiquer qu'un film passif d'une faible épaisseur serait présent, formé principalement d'oxo-hydroxydes et d'hydroxydes de Cr, ainsi que possiblement d'Al.

En parallèle de la caractérisation effective du film passif obtenu lors du décapage électrochimique par cycles et entravant la dissolution du revêtement, et afin de répondre aux besoins industriels, une procédure de décapage différente a été utilisée. Afin d'éviter la formation du film passif, qui est favorisée lors des étapes de polarisation cathodiques intermédiaires, ces dernières ont été supprimées afin de créer une procédure de décapage dite continue, et pour laquelle le potentiel anodique est maintenu pendant un temps effectif égal aux étapes anodiques de la procédure par cycles, soit 36 minutes (= 6 étapes de 6 minutes). Les résultats obtenus avec cette procédure de décapage continue se sont avérés sensiblement différents de ceux avec la procédure par cycles. En effet, sur la plupart des substrats, la densité de courant suit une décroissance progressive traduisant l'avancée de la dissolution (ainsi que la baisse de teneur en aluminium), rompant ainsi avec la chute brutale de la densité de courant se produisant lors d'une procédure par cycles. Ce phénomène, démontrant par ailleurs que le film passif n'a pas pu se former, est l'illustration d'un décapage homogène et beaucoup plus complet que celui obtenu par procédure par cycles.

La procédure continue semble ainsi plus efficace dans le cadre d'une adaptation à l'échelle industrielle. Cette procédure a été privilégiée pour l'étude du décapage sur systèmes vieilliss, qui a été réalisée afin de se rapprocher davantage des conditions réelles d'utilisation. Plusieurs substrats, revêtus puis corrodés et/ou oxydés selon différentes conditions, ont été décapés électrochimiquement à l'aide d'une procédure continue. Il a été montré que les couches d'oxyde mixte présentes en surface de la plupart des systèmes, et résultant de leur vieillissement, sont trop compactes et adhérentes pour permettre à la solution électrolytique de percoler jusqu'à la partie purement métallique du revêtement et, ainsi, assurer le contact électrique. Aussi, le décapage électrochimique, incluant le nettoyage *via* l'étape de bullage initial, s'est avéré inefficace sur les pièces vieilles « *as-received* », puisque les couches d'oxydes en surface, inerte électriquement, « annulent » les polarisations anodiques et cathodiques. Pour pallier ce problème, un sablage préliminaire léger a été appliqué avant décapage, favorisant ainsi une certaine fissuration au sein des oxydes mixtes. Cette étape de sablage a suffi à permettre à la solution électrolytique de percoler au travers des oxydes, ce qui s'est traduit par une augmentation significative de la réponse en densité de courant lors de la première polarisation cathodique. Lors de cette première étape de bullage, une tendance à l'enlèvement des oxydes les moins adhérents a pu être observée. Ensuite, lors de la polarisation anodique permettant la dissolution de la partie métallique du revêtement, la réponse en densité de courant a suivi une évolution similaire à celle d'un décapage continu sur système neuf : une forte valeur initiale, avant une décroissance progressive montrant

l'avancée de la dissolution au sein du revêtement. Il a ainsi été possible d'obtenir des décapages complets et homogènes sur les systèmes vieilliss, avec une surface libre de revêtement et de produits de corrosion. Le schéma de la figure 2 résume les mécanismes entrant en jeu pour le décapage sur systèmes vieilliss.

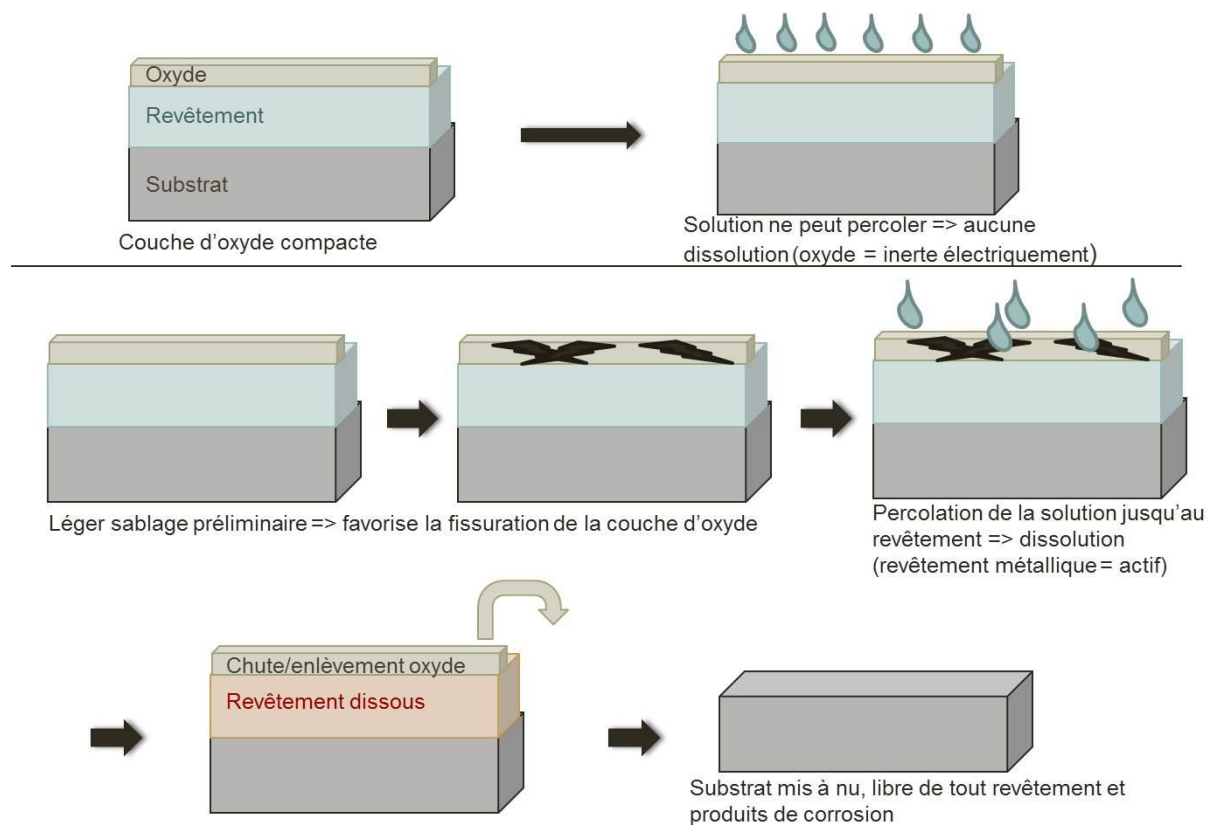


Figure 2 : schéma résumant le décapage électrochimique sur systèmes vieilliss

Malgré ces résultats concluants sur la plupart des substrats, certains superalliages dont la teneur en Cr est importante ont montré des difficultés lors du décapage électrochimique, y compris en procédure par cycles. C'est le cas notamment de l'Inconel 100, qui a été utilisé dans le cadre d'une étude de validation par oxydation cyclique (décrite par la suite). Pour ce système, il a été observé une baisse rapide de la densité de courant lors de la polarisation anodique (étape de dissolution), qui a amené à atteindre une densité de courant de passivation typique d'une surface passivée et/ou inerte avant que le décapage du revêtement ne soit complet. Aussi, et toujours dans le souci de répondre aux exigences de l'industrie, dont le premier objectif est de rendre possible le décapage sur une large palette de substrats, la procédure en continu a été modifiée afin de permettre la « dé-passivation ». Ainsi, afin de relancer l'activité électrochimique après la chute de la densité de courant, le potentiel anodique est déplacé vers une valeur plus faible (généralement 0 V/ESC), permettant de placer le matériau dans la zone de son pic d'activité électrochimique. Celui-ci a pu être observé lors de caractérisation électrochimique à travers les polarisations cycliques. Il est à préciser que ce changement de potentiel ne menace aucunement le substrat brut. En effet, la caractérisation électrochimique sur substrats bruts a montré que, si un pic d'activité peut être observé dans cette gamme de potentiel, la densité de courant atteinte, de l'ordre de 10^{-3}

A/cm², est inférieure à une densité de courant de passivation. Cette modification de procédure a permis d'obtenir des décapages plus homogènes et complets, qui ont pu être observés macroscopiquement mais également au MEB en coupe transverse, sur substrat In100.

Une étude en oxydation cyclique a été réalisée sur substrat In100, dans le but de comparer la tenue au vieillissement d'un échantillon décapé électrochimiquement avec un échantillon décapé par méthode chimique industrielle. Pour cela, certains échantillons ont été décapés par voie électrochimique (à l'aide d'une procédure continue, démontrée plus efficace), tandis que d'autres échantillons, du même lot, ont été décapés chimiquement. Tous ont ensuite été ré-aluminisés dans les mêmes conditions, avant d'être soumis à une oxydation cyclique (1h, 1100°C, 15 minutes refroidissement forcé à l'air). Les mesures de variations de masse ont montré un écaillage rapide et significatif des échantillons décapés électrochimiquement, dont la limite de perte de masse fixée par l'industrie (20 mg/cm² selon Snecma) a été atteinte plus tôt que pour les échantillons décapés industriellement. Ce résultat a pu s'expliquer par des circonstances précises : le décapage électrochimique sur In100 a été réalisé jusqu'à l'interface substrat/revêtement du système, ce qui diffère du décapage industriel qui s'arrête à l'interface couche additive/zone d'interdiffusion du revêtement. Par ailleurs, lors de la ré-aluminisation, le titane fortement présent dans le substrat In100, plus proche de la surface dans le cas des éprouvettes décapées par voie électrochimique (car substrat entièrement mis à nu), a diffusé en quantité élevée vers l'extérieur, ce qui n'a pas été le cas pour les échantillons décapés par l'industrie. Or, il a été montré que le titane forme rapidement dans les conditions d'oxydation cyclique un oxyde peu adhérent et non protecteur, dont l'écaillage se produit au fur et à mesure de la croissance.

II. Perspectives

Ainsi, en vue d'une comparaison entre deux revêtements proches, il serait intéressant de réaliser à nouveau cette étude en oxydation cyclique en utilisant des substrats présentant moins de difficultés à se décaper (par exemple René 125 ou DS 200). En utilisant la procédure de décapage continue et en modifiant la valeur du potentiel anodique, il serait possible d'obtenir un décapage efficace, permettant après ré-aluminisation de disposer d'échantillons comportant des revêtements similaires et comparable lors de l'étude, notamment si le décapage électrochimique était arrêté à l'interface formée entre les couches additive et d'interdiffusion.

L'un des principaux enjeux pour la suite est de parvenir à une adaptation à l'échelle supérieure du procédé de décapage électrochimique, afin de le rendre applicable dans le domaine industriel. Ainsi, les résultats montrant les superalliages nickel bruts totalement inertes dans la solution électrochimique sont primordiaux. L'innocuité du procédé vis-à-vis des pièces était une condition nécessaire pour permettre d'aborder cette adaptation. Les données sur le comportement électrochimique de nombreux systèmes substrats/revêtement permettent d'envisager une procédure à plus grande échelle. Il serait ainsi intéressant pour la suite de chercher à étudier le comportement électrochimique d'un maximum de systèmes, afin

de permettre l'application de l'approche électrochimique du décapage sur de nombreux cas. D'un point de vue technique, si l'adaptabilité de la géométrie de cellule semble suffisamment bonne pour envisager une adaptation aux pièces plus massives et/ou plus complexes (distributeurs...), certains aspects pratiques doivent encore être étudiés. Outre le verrouillage technique créé par la limitation en ampérage des potentiostats, il serait intéressant pour permettre une adaptation à l'échelle industrielle d'observer le vieillissement de la solution électrochimique. Il a été montré empiriquement que celle-ci pouvait être réutilisée lors de plusieurs décapages, néanmoins son évolution demeure inconnue. Afin de mesurer celle-ci, il pourrait être pertinent de chercher à quantifier sa composition au fur et à mesure de son utilisation, par exemple à l'aide de titrages. De même, l'agitation de la solution électrolytique pourrait avoir une influence dans le cas de cuves à grande échelle. L'agitation du bain est un paramètre ayant été étudié brièvement lors de la thèse au même titre que la géométrie de cellule, et ayant montré à l'instar de cette dernière une influence très limitée sur les cinétiques de dissolution du revêtement.

Un autre enjeu pour la suite est de développer plus amplement l'étude des mécanismes de dissolution. Il a été possible au cours de la thèse de déceler certains de ces mécanismes. Ainsi, il a été montré que lors du décapage électrochimique des revêtements APVS, les grains du revêtement subissent selon certaines orientations une dissolution préférentielle par rapport à des grains orientés selon des plans cristallins différents. De même, l'utilisation de matériaux massifs type NiAl et Ni₃Al a permis d'observer que la dissolution semble toujours s'opérer préférentiellement aux interfaces des différentes phases constitutives du revêtement. D'autre part, le prélèvement de matériaux modèle revêtus en cours de décapage et leur observation au MEB en coupe transverse a permis de constater cette dissolution préférentielle, notamment autour de certains précipités de la zone d'inter-diffusion, qui précède une progression latérale de la dissolution. Enfin, il a clairement été montré que la couche superficielle riche en Al se décape très rapidement et de manière homogène. Afin de mieux comprendre les mécanismes de dissolution, il pourrait être judicieux de réaliser davantage de prélèvements sur substrats type superalliage, réalisés à chaque changement significatif de la densité de courant lors du décapage électrochimique. Ainsi, il serait possible de découper de manière progressive les différentes étapes de la dissolution du revêtement, selon la procédure utilisée.

Afin d'approfondir l'étude des mécanismes de passivation et d'observer plus clairement le film passif se formant à la surface des échantillons décapés électrochimiquement, il serait intéressant de réitérer les analyses au MET en réalisant des coupes transverses de l'échantillon passivé. Une telle préparation est plus difficile à mettre en œuvre car elle nécessite l'utilisation d'une colle adaptée afin de former un échantillon « sandwich », ainsi que d'un tube en laiton. Ce dernier peut rendre difficile l'emploi de l'amincissement électrochimique car, formant une pile avec l'échantillon, il peut aisément se dégrader. Pour cette raison, il pourrait être envisageable d'amincir les lames à l'aide du PIPS (amincissement ionique). Toutefois, l'utilisation d'un FIB (focused ion beam) pourrait également présenter l'avantage de préparer les coupes transverses in situ, dans le microscope, pour mieux cibler les zones à analyser, comme par exemple, certains grains dont différentes orientations conduisent à des taux de dissolution différents. Une observation en coupe transverse permettrait d'observer de

manière plus efficace le film passif, et de mesurer son épaisseur exacte. Cela aiderait enfin à déterminer de manière plus précise les conditions de sa formation et sa composition.

Egalement, dans le but d'aller plus loin dans la caractérisation de ce film passif, et notamment pour quantifier ses propriétés électriques, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pourrait être une méthode particulièrement adaptée. En effet, la SIE consiste à étudier la réponse d'un échantillon à une perturbation sinusoïdale dont la fréquence peut varier. Celle-ci peut être appliquée en mode potentiostatique ou galvanostatique. La réponse (en courant dans le mode potentiostatique) comportera généralement un déphasage par rapport à la perturbation, qui est caractéristique du système. Il sera ainsi possible d'effectuer une analogie entre le système électrochimique considéré et des circuits électriques équivalents, composés de l'addition de constituants simples tels que des résistances, des capacités et des inductances. De très nombreuses études ont utilisé la spectroscopie d'impédance afin de caractériser des films passifs, mais nous n'avons pas pu l'aborder, faute de temps.

Annexes

I.	Annexe I : Démonstration de l'innocuité du bain	219
II.	Annexe II : Etude de l'influence de la géométrie de la cellule	227
A.	Géométrie simple	228
B.	Géométrie complexe	231
C.	Etude sur pièces complexes.....	236
D.	Conclusion partielle de l'étude en annexe.....	249
III.	Annexe III : Etude de la rugosité (étude préliminaire pour XPS).....	250
IV.	Références	254

I. Annexe I : Démonstration de l'innocuité du bain

Les superalliages bruts destinés à être mis en oeuvre comme substrats ont été utilisés afin de démontrer l'innocuité du bain électrolytique utilisé pour le décapage électrochimique. Ce bain est celui qui a été employé par Bouchaud et al. dans leurs travaux publiés dans le Journal of Applied Electrochemistry [1]. Les substrats peuvent être soumis à différentes formes de dégradation lors d'un décapage chimique réalisé en industrie. La figure 1 représente ces différentes formes.

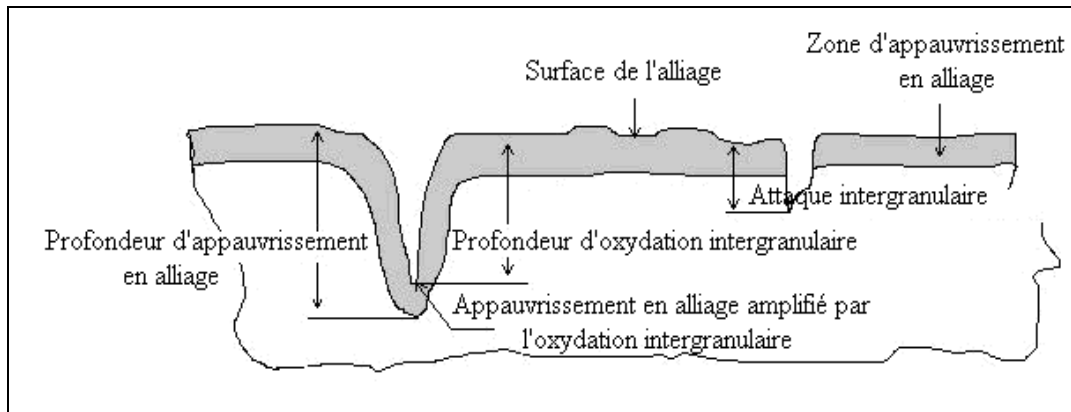


Figure 1 : Représentation schématique de différentes dégradations du substrat après un décapage chimique [2]

Pour chacune de ces dégradations, il existe des limites acceptables, présentées dans le tableau 1. Ces limites peuvent varier selon le substrat et le fabricant.

Tableau 1 : Limites acceptables pour l'endommagement du substrat [2].

Zone sur l'aube	Profondeur maximale acceptable		
	Attaque intergranulaire	Oxydation intergranulaire	Appauvrissement de l'alliage
Cavités internes de l'aube	25 μm	76 μm	88 μm
pied de sapin	38 μm	76 μm	88 μm

Avant de développer et de démontrer l'efficacité du décapage dans la suite de l'étude, ainsi que sa faculté à obtenir des résultats reproductibles, il est donc nécessaire d'évaluer l'innocuité de ce procédé vis-à-vis de la pièce.

L'innocuité du bain/procédé est étudiée sur trois superalliages non revêtus de structure polycristalline (René 125), à solidification dirigée, donc avec quelques grains tous orientés (DS200) et monocristal, donc un seul grain (AM1) permettant de vérifier le rôle des joints de grain sur la réactivité des matériaux selon différentes conditions d'essai pour une même finition de surface (polissage SiC#180). Les conditions d'essai visent à se rapprocher de celles que l'on pourrait retrouver lors d'un décapage électrochimique sur pièce, telles que :

- Immersion simple du substrat dans la solution électrolytique (sans connexion électrique au montage 3 électrodes). Cette immersion d'une heure visera à montrer que la solution n'agit pas sur le substrat si celui-ci reste simplement immergé sans connexions électriques.
- Immersion en circuit ouvert du substrat (connexion au montage 3 électrode). La pièce est connectée au potentiostat, comme pour effectuer un décapage, mais est laissée à l'abandon et l'évolution de son potentiel de corrosion est ainsi suivie. On peut ainsi vérifier qu'une immersion de la pièce restant connectée même après le décapage complet du revêtement n'occasionnera pas d'endommagement.
- Simulation de décapage. L'échantillon subit une procédure de décapage « standard » [1], telle que l'une de celles qui sera utilisée pour obtenir des résultats reproductibles (procédure par cycles). Cela permet d'observer sa réponse en courant, notamment lors des phases de polarisation anodique, où le superalliage est supposé se passiver. Ainsi, on cherchera à montrer si une pièce totalement décapée risque ou non d'être endommagée dans le cas où la procédure continuerait d'être appliquée.

Le bain utilisé n'a pas été renouvelé entre les différentes étapes. Les échantillons ont été observés avant et après immersion dans la solution utilisée pour le décapage pendant 1 heure. Les observations par microscopie optique de la surface des échantillons n'ont montré aucune modification significative visible. La figure 2 montre les images obtenues pour l'AM1 nu.

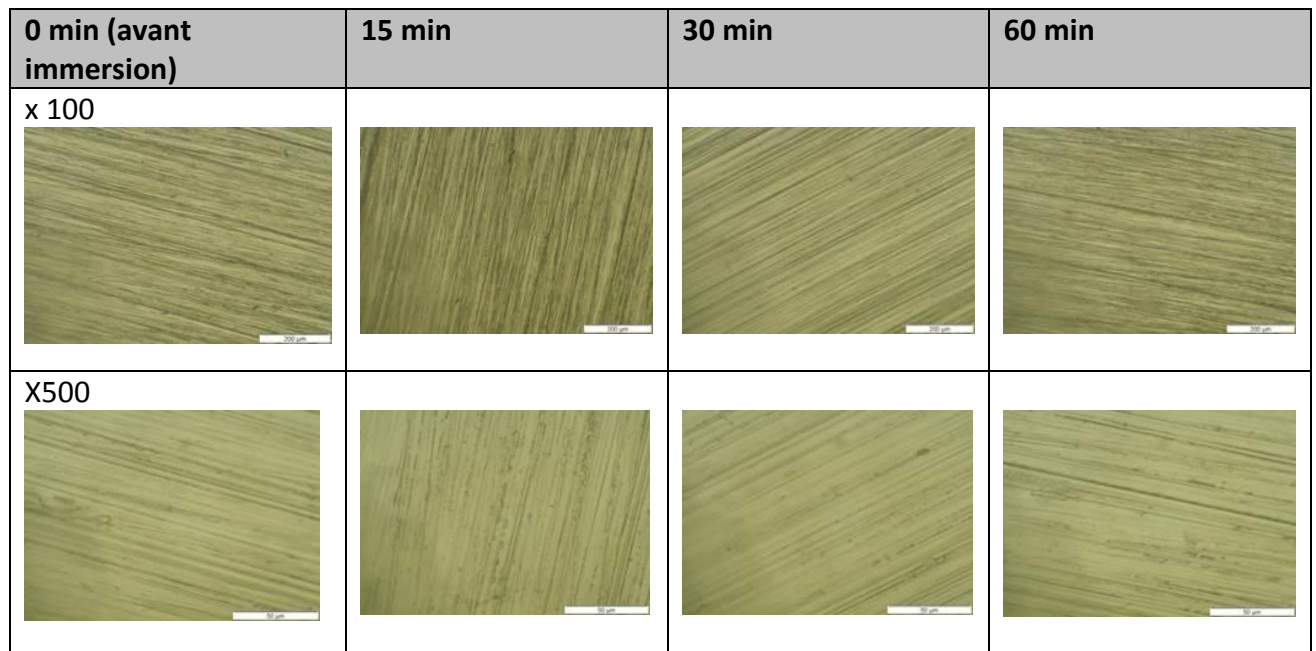


Figure 2 : Etat de surface en microscopie optique (x100 et x500) des échantillons AM1 après le test d'immersion simple dans la solution électrochimique.

Aucune évolution (coloration ou amorce de piqûre) n'apparaît sur la surface de l'échantillon. De même, la solution ne montre aucune coloration. Ainsi, une immersion simple dans le bain électrolytique ne semble pas avoir d'effet sur les substrats bruts.

Pour la suite de l'étude, les échantillons ont été immergés après avoir été reliés au montage 3 électrodes, avant d'être à nouveau observés après l'immersion. L'évolution du potentiel d'abandon a ainsi pu être observée pour chaque substrat (figure 3). Celle-ci présente principalement 2 étapes. Tout d'abord, l'évolution du potentiel d'abandon montre une augmentation rapide de la valeur du potentiel à la suite de l'étape de bullage. Ensuite, elle est suivie par une augmentation progressive qui semble traduire un phénomène de corrosion uniforme de la surface avant de se passiver et atteindre une valeur stable du potentiel d'environ 0,8-0,9 V/ECS proche de celle du potentiel réversible du substrat.

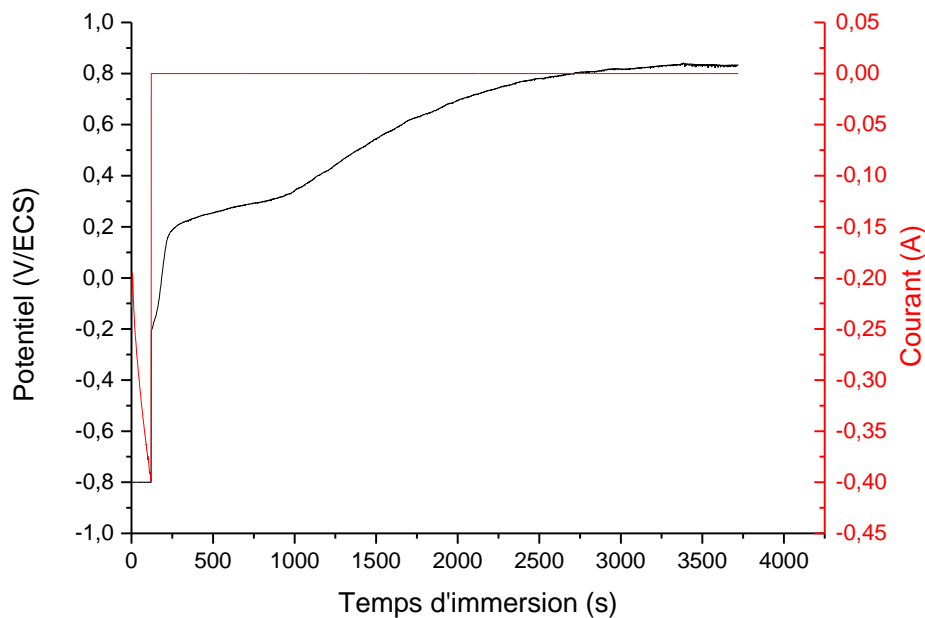


Figure 3 : évolution du potentiel d'abandon de l'AM1 en fonction du temps dans le bain étudié

Les observations microscopiques n'ont révélé aucune trace de dissolution avancée du substrat ni la présence de piqûres (figure 4). Comme pour les tests d'immersion simple, aucune évolution n'est observée à la surface, ce qui tend à montrer l'innocuité du bain. Le fait de relier électriquement l'échantillon dans la solution électrochimique suffit à créer une pile, ce qui mène le substrat à sa passivation, d'où la variation du potentiel d'abandon.

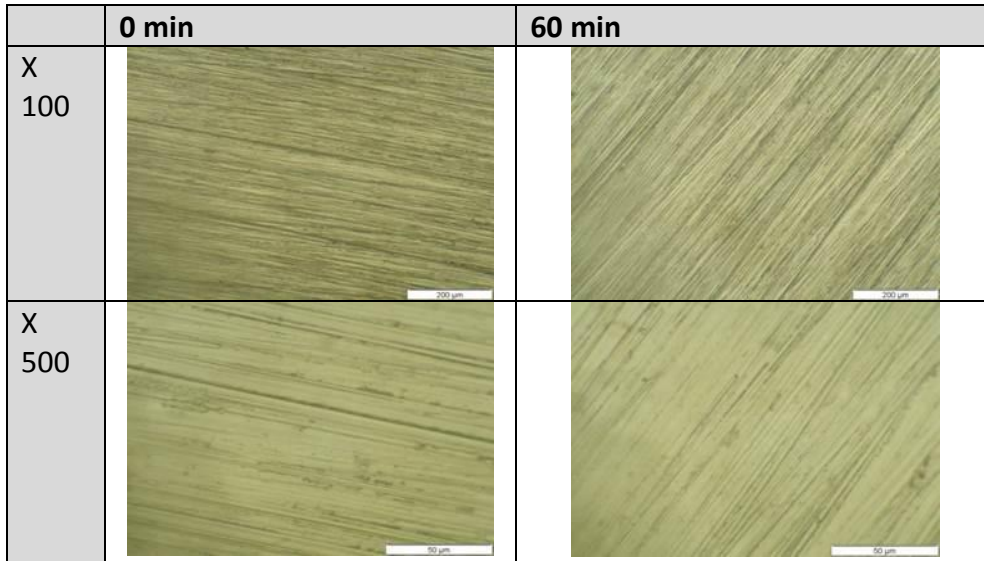


Figure 4 : Etat de surface en microscopie optique (x100 et x500) des échantillons AM1 après le test d'immersion en circuit ouvert dans la solution électrochimique.

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse de l'innocuité du bain électrochimique choisi vis-à-vis du substrat, les échantillons nus ont subi une procédure complète de décapage en appliquant un cycle potentiostatique. Leur réponse en courant a ainsi pu être mesurée (figure 5). Durant les phases de polarisation anodique, la réponse en courant est quasi-nulle. Dans ces conditions, il ne peut pas y avoir de dissolution, cela traduit au contraire la passivation de l'alliage. On peut observer lors des courtes étapes de mesures du potentiel d'abandon, que ce dernier **tend vers le potentiel réversible, comme lors du précédent test.**

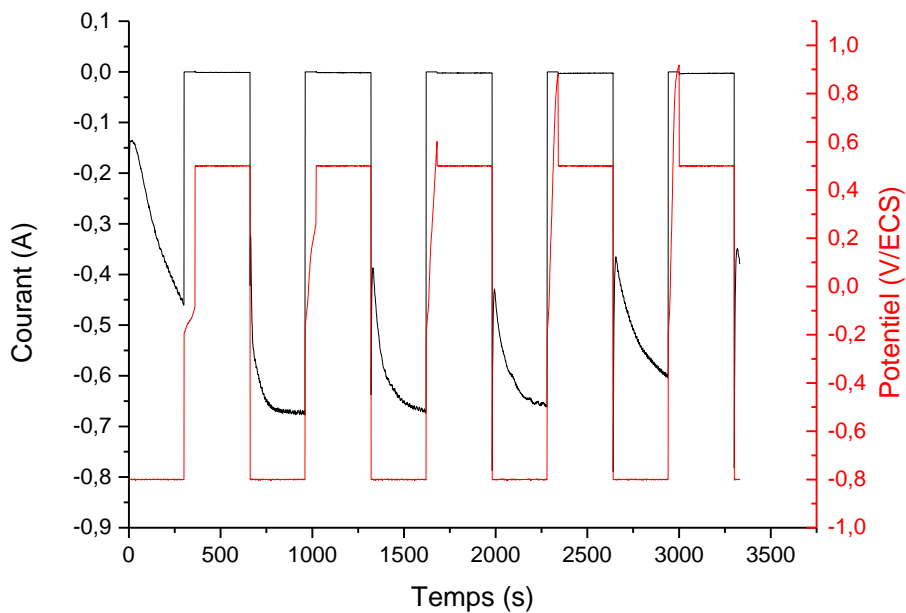


Figure 5 : procédure de décapage appliquée sur substrat AM1 brut

Les observations en microscope optique (figure 6) confirment qu’aucune modification de la surface des échantillons n’apparaît et que le procédé ne semble présenter aucun risque d’endommagement pour le substrat dans les conditions étudiées ici.

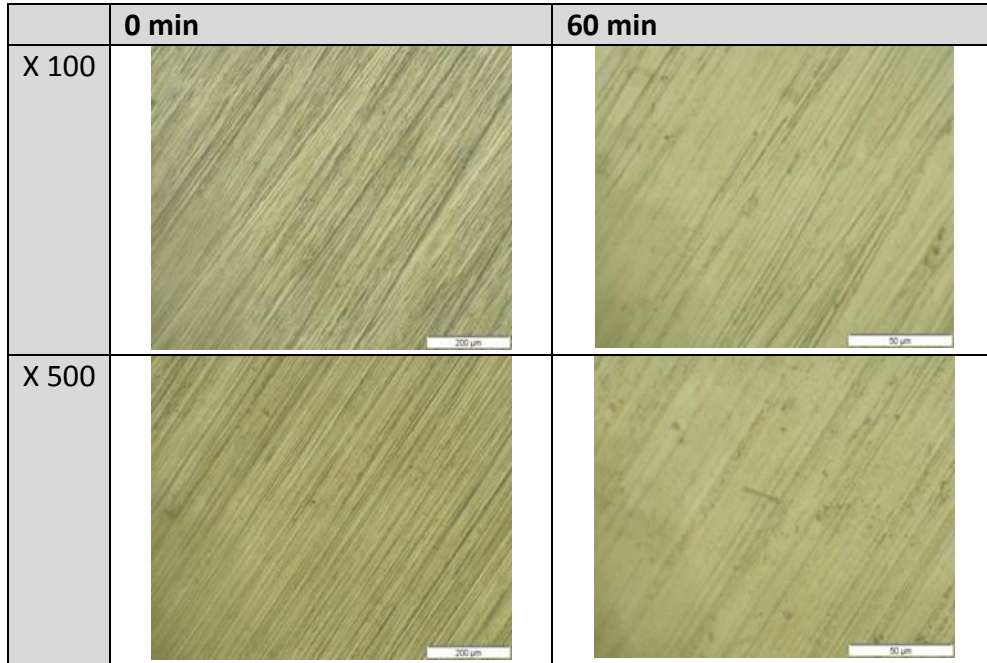


Figure 6 : Etat de surface en microscopie optique (x10 et x50) des échantillons AM1 après le test de décapage par cycles « standard » (selon [1]) dans la solution électrochimique.

Afin de valider cette première conclusion selon laquelle les superalliages nus ne sont pas « menacés » par le bain électrolytique et la technique de décapage, les échantillons ont été observés au MEB en coupe transverse à l’issue de l’étude (figure 7).

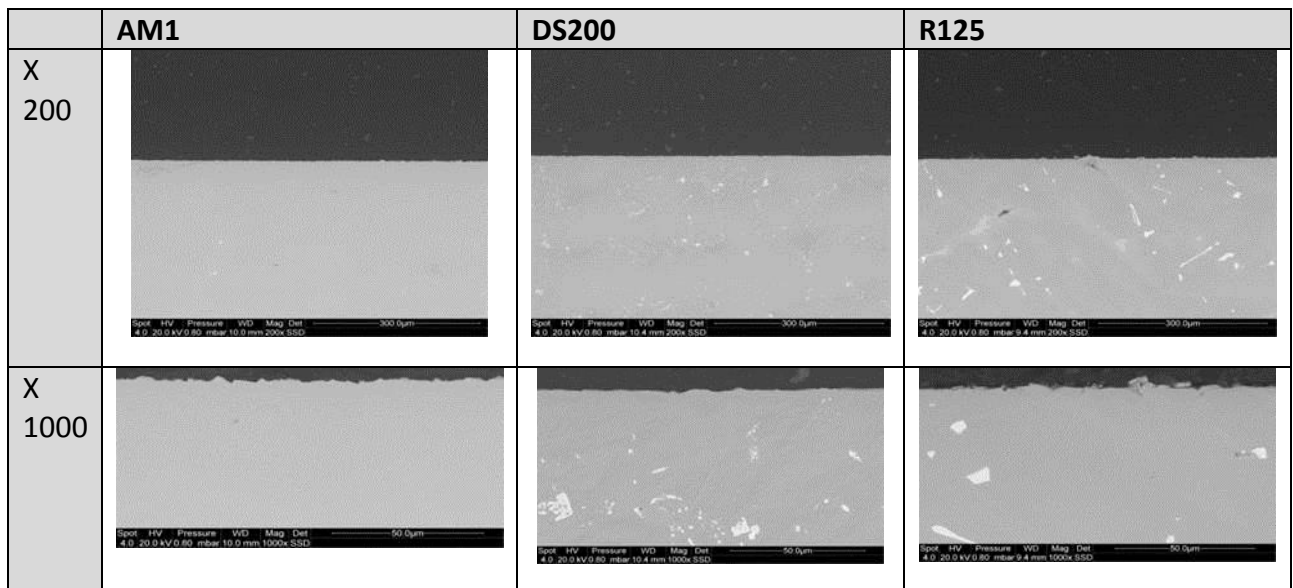


Figure 7 : observations MEB des coupes transverses de chaque échantillon à l’issue de la campagne de tests d’innocuité. Ici, les images ont été obtenues après le test de décapage.

Aucun endommagement n'est observable sur les échantillons, et en particulier aucune attaque inter-granulaire ni aucune piqûration, ce qui permet alors de confirmer l'innocuité de la solution électrolytique employée vis-à-vis du substrat nu, une fois le revêtement neuf ou usé aurait été décapé.

Si l'innocuité du procédé vis-à-vis du substrat semble donc être avérée, ces observations ont amené à effectuer une 2^{ème} étude similaire mais avec une préparation de surface différente des échantillons ainsi qu'un suivi de la variation de masse (précision 10^{-5} g) de ces derniers afin de confirmer les résultats et de vérifier leur reproductibilité. Lors de cette deuxième étude, chacune des 3 conditions décrites précédemment a été reprise, pour être effectuée sur plusieurs échantillons de chaque substrat, préparé de la façon suivante : polissage au SiC 320, puis sablage. Cette préparation, différente de celle de la première étude, va permettre de vérifier l'influence éventuelle de l'état de surface. En outre, la solution électrolytique est renouvelée entre chaque étape.

Pour la première étape, qui correspond à une immersion simple dans la solution, 4 échantillons de chaque substrat ont été utilisés. L'évolution de la variation de masse sur plusieurs échantillons a ainsi pu être obtenue tous les 15 minutes (tableau 2) et apparaît négligeable quel que soit le temps d'immersion. On peut également préciser que les observations, macroscopiques et microscopiques, ne montrent également aucune évolution.

Tableau 2 : moyennes des variations de masse des échantillons lors du test d'immersion simple (+ écart sur les mesures) avec une finition superficielle de polissage SiC#320 puis sablage à l'alumine.

	AM1	DS200	R125
$\Delta m/S$ (15 min) en mg/cm ²	-0,018 ± 0,004	-0,005 ± 0,004	-0,003 ± 0,005
$\Delta m/S$ (30 min) en mg/cm ²	-0,0087 ± 0,004	-0,003 ± 0,001	+0,001 ± 0,005
$\Delta m/S$ (60 min) en mg/cm ²	-0,003	+0,013	-0,001

Si les observations des échantillons après l'immersion en circuit ouvert ne montrent pas d'évolution en surface, les courbes obtenues du potentiel d'abandon en fonction du temps présentent une évolution légèrement différente de la première étude (figure 8). Sur cette figure, seules les valeurs correspondantes à l'AM1 sont présentées, mais les courbes relatives aux substrats René 125 et du DS 200 sont similaires.

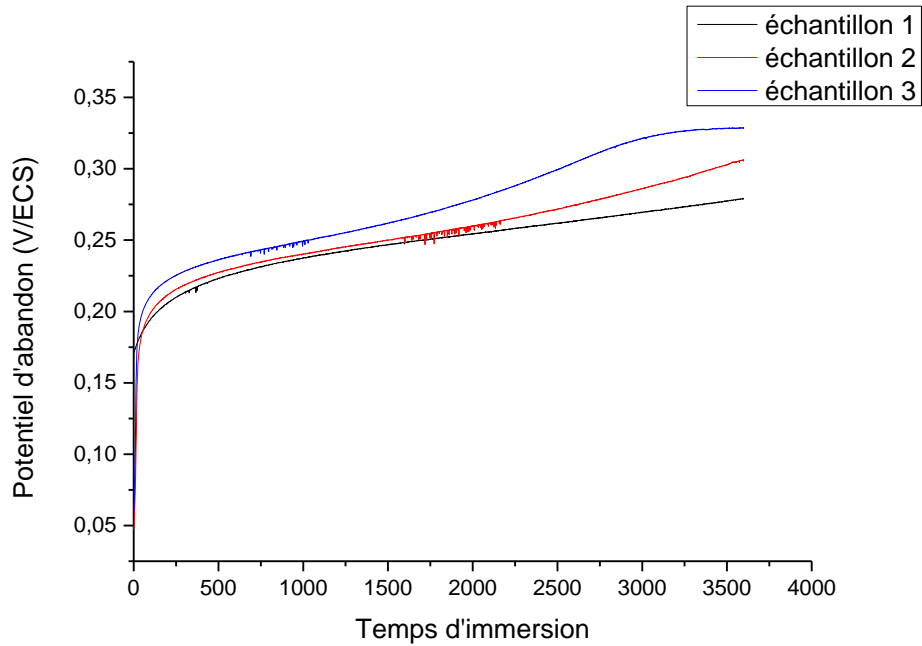


Figure 8 : évolution du potentiel d'abandon de l'AM1 avec une finition superficielle de polissage SiC#320 puis sablage à l'alumine au cours du temps dans la solution électrochimique lors de l'immersion en circuit ouvert.

De manière générale, et de manière comparable à la 1^{ère} étude, le potentiel augmente rapidement pendant les tous premiers instants puis évolue de manière plus douce après un changement marqué du régime. Cependant, après 1h d'immersion, les principales différences entre les deux états de finition de surface résident, d'une part dans le potentiel final, qui n'est pas totalement stabilisé avec SiC#320+sablage et, d'autre part, avec les valeurs atteintes de potentiel. En effet, les valeurs plus élevées (de l'ordre 0,8 V/ECS) pour une finition SiC#180 que pour une finition en SiC#320+sablage (de l'ordre de 0,3 V/ECS) sont proches du potentiel réversible. Ceci se traduit par un substrat avec un film plus passif (protecteur) qu'avec une finition SiC#320+sablage dont la dissolution et la passivation seraient alors plus lentes qu'avec la finition en SiC#180.

Enfin, les variations de masse des 3 échantillons avant et après immersion en circuit ouvert ont été obtenues (tableau 3). En accord avec les observations visuelles, les variations de masses des échantillons ne sont pas significatives. L'immersion en circuit ouvert ne « menace » donc pas les matériaux bruts et confirme la formation d'un film passif à la surface du substrat, qui réduit de manière significative les processus de dissolution.

Tableau 3 : différences de masses (en g) de chaque échantillon avec une finition superficielle de polissage SiC#320 puis sablage à l'alumine lors de l'immersion en circuit ouvert

	AM1	DS 200	R125
$\Delta m/S$ (mg/cm ²)	-0,011 ± 0,004	-0,016 ± 0,004	-0,015 ± 0,013

La dernière étape consistait en l'application de la procédure de décapage sur substrat brut. Les observations macroscopiques après ces tests (cf. procédure) ont cette fois montré une légère coloration à la surface des échantillons (figure 9).

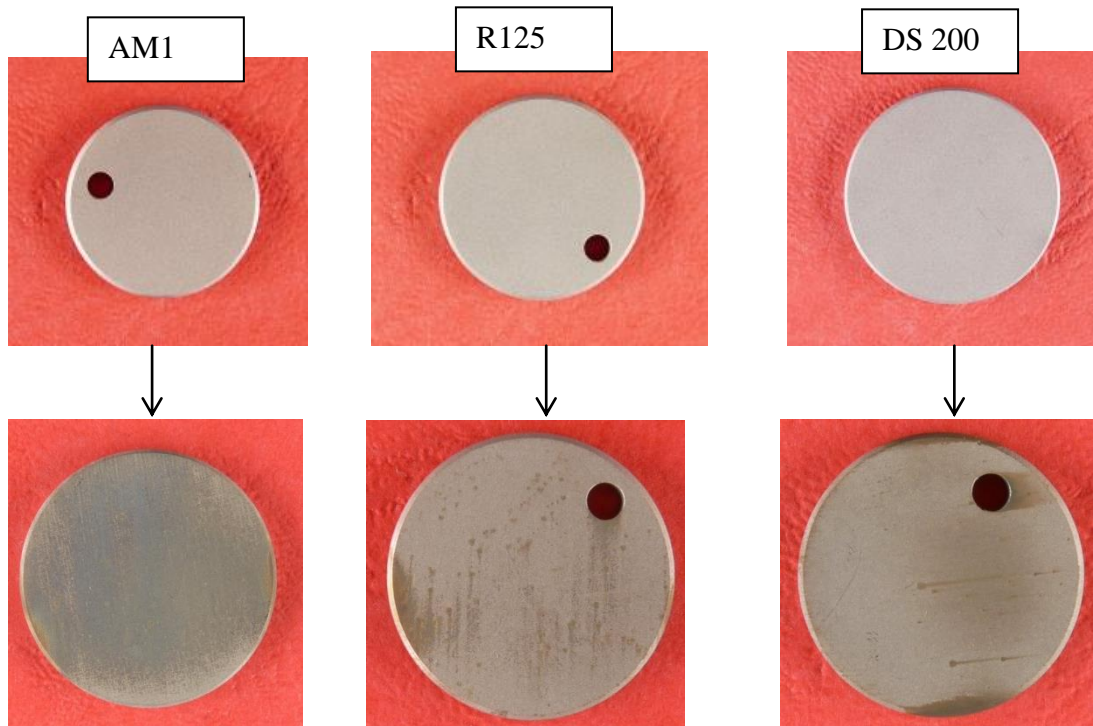


Figure 9 : macrographies montrant l'aspect de surface sur substrat brut avec une finition superficielle de polissage SiC#320 puis sablage à l'alumine avant et après le « décapage »

Cette coloration sur certaines zones de la surface des échantillons semble avoir été causée principalement lors des phases de polarisation cathodique (bullage d'hydrogène) par possible réduction des espèces en solution. Plusieurs observations peuvent appuyer cette hypothèse. D'une part, les variations de masse avant et après décapage sont négligeables (Tableau 4). D'autre part, la coloration semble suivre une direction verticale (depuis le bain vers l'extérieur) liée à la remontée des bulles d'hydrogène le long de la surface des échantillons. Aussi, lors des étapes de polarisation anodique de la Figure 10, le substrat semble être déjà passivé comme l'indique le courant quasi-nul enregistré. Le superalliage ne devrait donc pas subir de dissolution. Enfin, il a été observé que si les échantillons étaient gardés plus longtemps en phase de polarisation anodique, leur passivation atténuait la coloration obtenue lors du bullage précédent.

Tableau 4 : Evolution des masses des échantillons lors du décapage sur substrat brut avec une finition superficielle de polissage SiC#320 puis sablage à l'alumine.

	AM1	DS200	R125
Masse initiale (g)	7,69243	4,47248	4,80961
Masse finale (g)	7,69209	4,47161	4,80915
$\Delta m/S$ (mg/cm ²)	-0,030	-0,115	-0,061

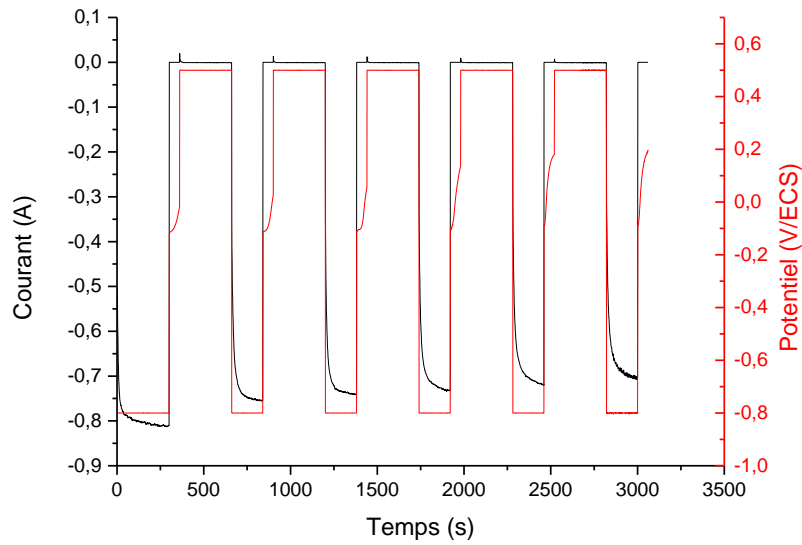


Figure 10 : évolution de la réponse en courant en fonction du temps lors de l'application d'une procédure de décapage appliquée sur substrat brut avec une finition superficielle de polissage SiC#320 puis sablage à l'alumine.

En conclusion, on peut assurer que la solution électrochimique proposée par Bouchaud et al. [1] n'induit pas de dégradation des substrats R125, DS200 et AM1, et donc les joints de grain présents (ou absents) ne devraient pas jouer de rôle majeur sur les mécanismes de dissolution électrochimique, contrairement aux observations en décapage chimique des travaux de Poupard et al. [3]. Il semblerait que la surface des matériaux peut se passiver à différents degrés selon leur état de finition superficielle et que l'étape de polarisation cathodique induit un léger bullage d'hydrogène qui peut contribuer à la coloration (passivation) de la surface des différents substrats étudiés.

II. Annexe II : Etude de l'influence de la géométrie de la cellule

Cette partie se propose de vérifier que la géométrie de la cellule à 3 électrodes offre la possibilité d'obtenir des décapages reproductibles et homogènes, pour des pièces à géométrie simple et plus complexes. Le but est de valider la robustesse du procédé ainsi que son adaptabilité à tout type de géométrie. Dans un premier temps, chaque paramètre est isolé méthodiquement (géométrie contre-électrode, distance pièce/contre-électrode, échantillons cylindriques et pastilles).

Pour chaque test de décapage, les pertes de masse sont mesurées et comparées, et les courbes électrochimiques sont superposées à des fins comparatives. La procédure électrochimique est la même pour toutes les configurations, elle est similaire à la procédure reproductible utilisant une polarisation anodique en continu précédemment étudiée :

- Etape de mesure de potentiel d'abandon (2 minutes)
- Etape de polarisation cathodique à -0,8 V/ECS (10 minutes, bullage d'hydrogène permettant le dégraissage de la surface de la pièce)

- Etape de mesure de potentiel d'abandon (1 minute)
- Etape de polarisation anodique à 0,5 V/ECS (36 minutes, dissolution du revêtement)
- Etape de polarisation cathodique à -0,8 V/ECS (2 minutes, bullage d'hydrogène permettant un enlèvement des produits dissous)
- Etape finale de mesure de potentiel d'abandon (1 minute)

Il convient de noter également que les décapages sont suivis d'une étape dite de « cleaning », consistant en l'immersion des échantillons dans un bain à ultrasons d'isopropanol et d'acide chlorhydrique (solution proportionnée 50/50) contenant également 30 g/L de CuCl_2 [3]. Un rinçage final à l'eau milli-Q permet de neutraliser la surface et de détacher les débris superficiels.

Les tests ont été effectués, pour les échantillons sous forme de pastilles, sur des substrats DS200 revêtus NiAl, et pour les échantillons cylindriques, sur des substrats AM1 revêtus NiPtAl (choix réalisé selon la disponibilité des échantillons).

A. Géométrie simple

On s'intéresse en premier lieu à la géométrie la plus simple : les échantillons sous forme de pastille. Le premier test concerne l'influence de la forme géométrique de la contre-électrode (CE). L'essai de décapage a été réalisé avec les deux configurations suivantes (figure 11).

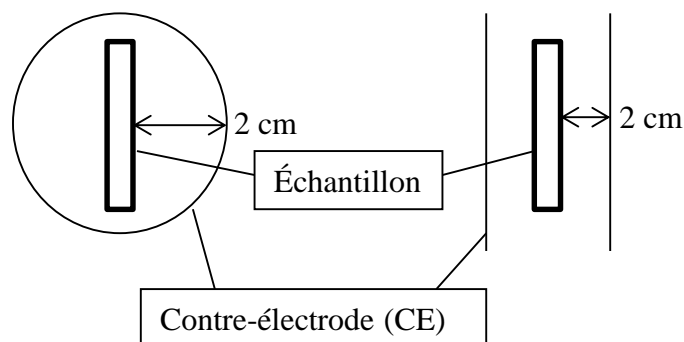


Figure 11 : configurations pour l'influence de la géométrie de la CE sur pions

Dans le premier cas, la contre-électrode (CE) est cylindrique, avec un rayon par rapport au centre de la pastille d'environ 2 cm. Dans le second cas, la contre-électrode forme deux plans parallèles aux faces de l'échantillon, à environ 2 cm de celles-ci. Les courbes électrochimiques obtenues pour chacun des deux échantillons (système DS200 NiAl neuf) sont présentées dans la figure 12. Une différence notable entre les deux expérimentations réside dans le temps nécessaire pour atteindre la densité de courant de passivation. En effet, dans la configuration avec CE plate, la densité de courant de passivation est atteinte avec environ 4 minutes d'avance par rapport à la configuration avec CE cylindrique. Ceci atteste d'une possible légère différence dans les répartitions des lignes de courant selon la configuration. Notamment, dans le cas de la CE plate, une plus grande concentration est

probable au niveau des arêtes des pions [4, 5]. La différence semble néanmoins minimale au vu des valeurs en courant enregistrées.

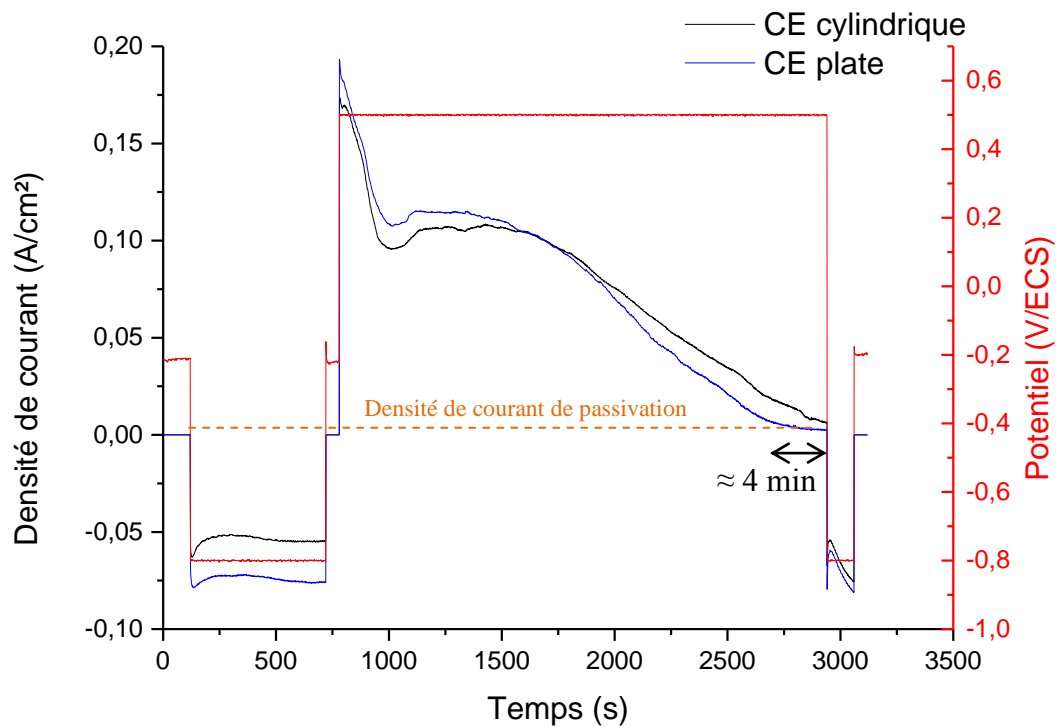


Figure 12 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps sur pion DS200 NiAl selon différentes configurations de CE.

Par ailleurs, malgré cette observation, les valeurs de pertes de masses, desquelles on peut extraire le taux de revêtement décapé selon un critère prenant en compte l'épaisseur et une estimation de la masse volumique du revêtement, sont relativement similaires, l'écart entre les deux configurations n'est pas significatif (tableau 5). Ces valeurs montrent que l'efficacité du décapage reste similaire quelle que soit la configuration, en termes de quantité de revêtement dissous. Si les valeurs dépassent le 100%, elles peuvent être attribuées aux erreurs relatives à la pesée et à l'hypothèse de calcul qui considère un revêtement uniforme en NiAl de la même épaisseur.

Tableau 5 : Pourcentage de revêtement décapé sur DS200 NiAl après décapage selon la configuration de la CE.

	% décapé
CE cylindrique	104
CE plate	102

Enfin, les observations visuelles ont été réalisées, d'abord macroscopiquement (figure 13) afin d'observer d'éventuelles variations dans le décapage. Quelques hétérogénéités semblent visibles sur l'échantillon décapé avec CE plate, ce qui pourrait être la conséquence de la

répartition inégale des lignes de courant [4], qui a entraîné une dissolution très légèrement plus lente vers le centre du pion.

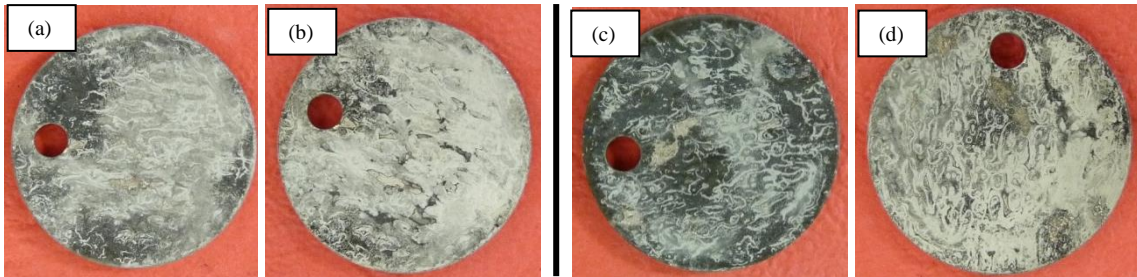


Figure 13 : Pions après décapage avec CE cylindrique (a), après décapage + cleaning avec CE cylindrique (b) et après décapage avec CE plate (c) et après décapage + cleaning avec CE plate (d).

Les observations en coupe transverse au microscope optique de la figure 14 montrent que la surface du pion est libre de tout revêtement, vers les bords comme vers le centre de l'échantillon. Cela confirme ainsi les valeurs obtenues lors des mesures de perte de masses, et le fait que la densité de courant, sur les courbes électrochimiques, atteigne une valeur correspondant à une densité de courant de passivation (caractéristique du substrat, lorsque tout le revêtement est dissous). Ainsi, si la disposition de la contre-électrode dans le cas d'un pion peut modifier légèrement la cinétique de dissolution par la distribution des lignes de courant, elle ne change pas le taux de dissolution, c'est-à-dire, du décapage.

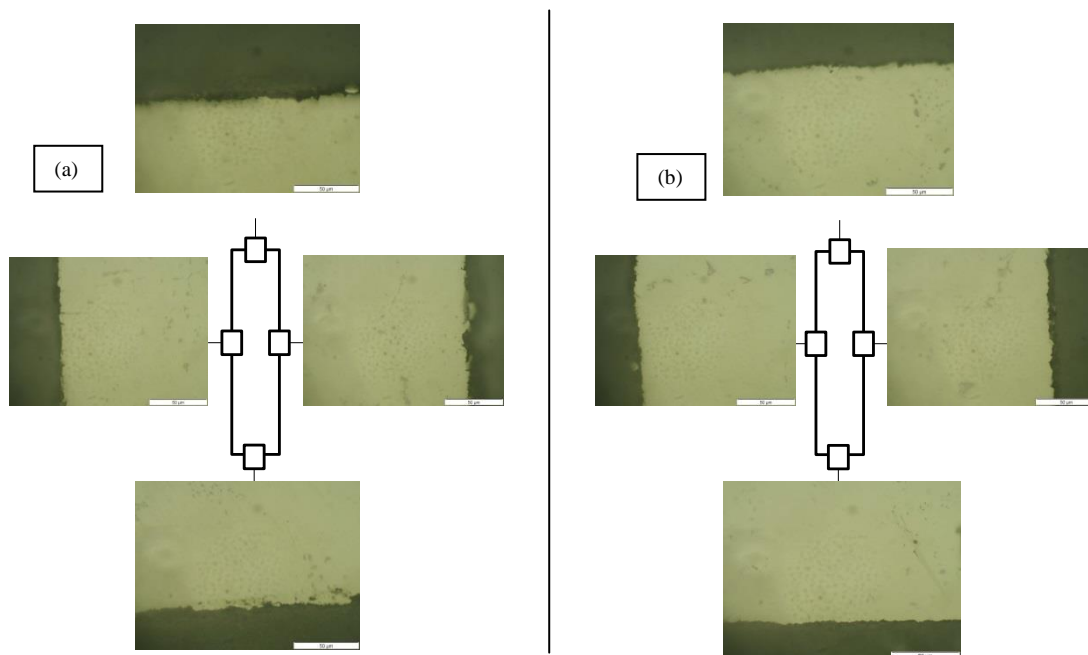


Figure 14 : Observations au microscope optique des pions DS200 NiAl placés sur schéma de pion en coupe transverse décapé avec CE cylindrique (a) et décapé avec CE plate (b).

Ces conclusions sur géométrie simple amènent à des tests sur une géométrie de pièce un peu plus complexe : les éprouvettes cylindriques.

B. Géométrie complexe

A nouveau, deux configurations ont été testées (figure 15).

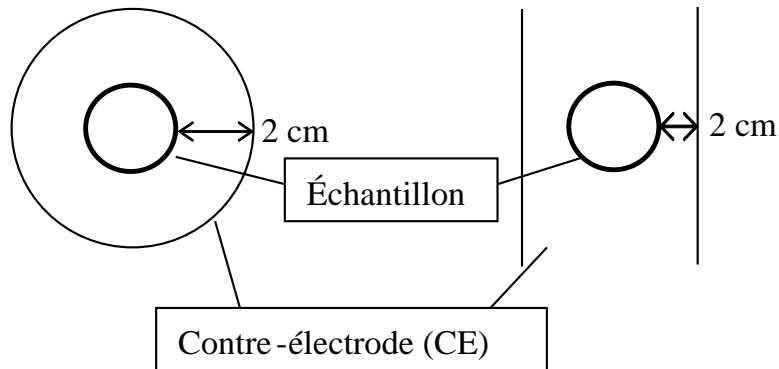


Figure 15 : Configurations pour l'influence de la géométrie de la CE sur éprouvettes cylindriques.

Les différentes configurations de CE sont similaires à celles du premier test sur pions. Dans le premier cas, la contre-électrode est cylindrique, une distance par rapport au cylindre d'environ 2 cm. Dans le second cas, la contre-électrode forme deux plans parallèles, non reliés, et s'approche au plus près à environ 2 cm de l'échantillon cylindrique. Les courbes électrochimiques obtenues pour chacun des deux échantillons (système AM1 NiPtAl neuf) sont présentées dans la figure 16. A nouveau, il est possible de constater une légère différence dans le temps nécessaire pour atteindre la densité de courant de passivation selon la configuration de la CE. Dans la configuration avec CE cylindrique, la densité de courant de passivation est atteinte avec environ 6 minutes d'avance par rapport à la configuration avec CE plate. Cette fois, la différence dans les répartitions des lignes de courant avantage la configuration avec CE cylindrique. Cette configuration permet une répartition plus harmonieuse, menant à des signaux électrochimiques consistants et plus réguliers. Dans le cas de la configuration avec CE plate, les zones de l'échantillon cylindrique non couvertes directement par la CE entraînent de possibles inhomogénéités dans la distribution des lignes de courant.

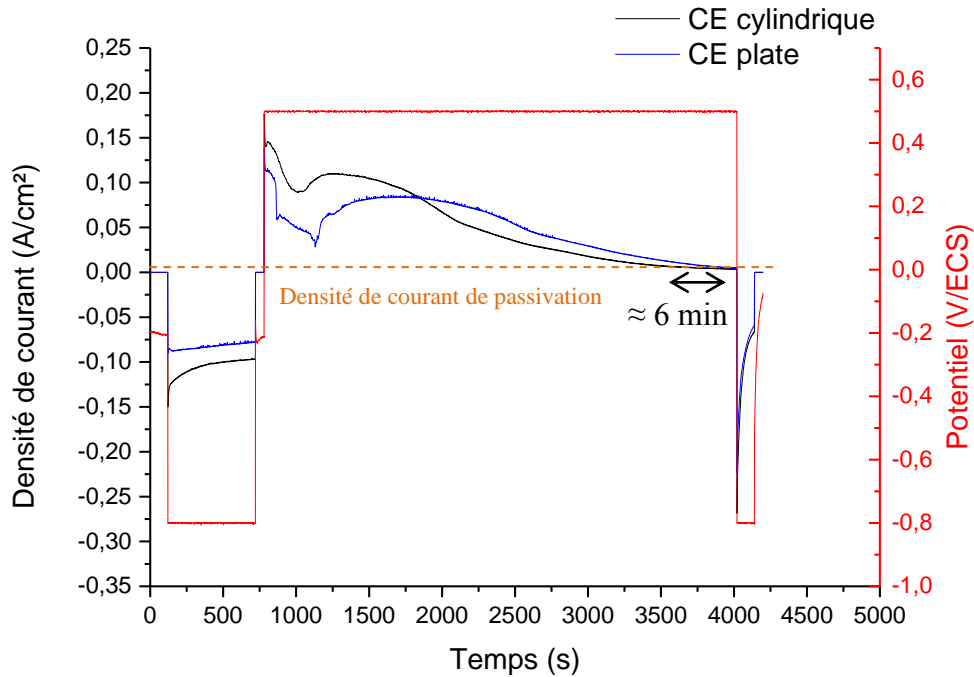


Figure 16 : évolution de la densité de courant en fonction du temps sur cylindres AM1 NiPtAl selon différentes configurations de CE

Ce décalage se traduit très légèrement sur les mesures de pertes de masses, qui sont données dans le tableau 6, bien que les valeurs puissent à nouveau dépasser le 100% pour les raisons évoquées précédemment. La perte de masse est un peu plus importante dans le cas du décapage avec CE cylindrique (forme « adaptée » à celle de l'échantillon). Ces valeurs tendent à montrer que, pour un temps de décapage équivalent, une meilleure adaptation de la forme de la CE par rapport à l'échantillon permettra une distribution des lignes de courant plus homogène, et ainsi un décapage légèrement plus complet. Néanmoins, les résultats restent très proches, et l'influence de la géométrie de la contre-électrode reste minimale.

Tableau 6: Pertes de masses sur AM1 NiPtAl après décapage selon la configuration de la CE.

	% décapé
CE cylindrique	105
CE plate	99

Les faibles différences de pertes de masse peuvent être confirmées à partir des observations macroscopiques et par microscopie optique des figures 17 et 18, respectivement, puisque les surfaces présentent un aspect très similaire. Il convient ainsi de noter que, dans le cas de la configuration CE plate, les zones du cylindre non recouvertes par la grille de platine ne présentent visiblement pas d'hétérogénéités.

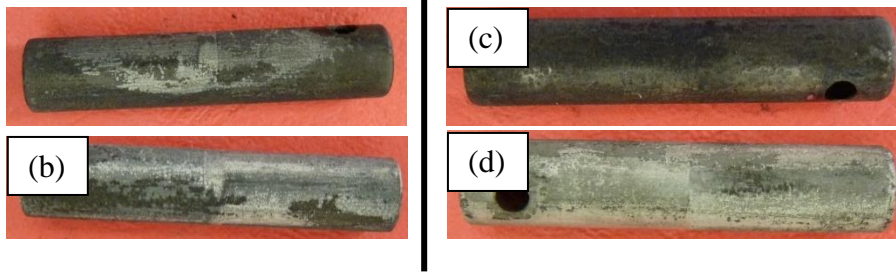


Figure 17 : Cylindre AM1 NiPtAl après décapage avec CE cylindrique (a), après décapage + cleaning avec CE cylindrique (b) et après décapage avec CE plate (c) et après décapage + cleaning avec CE plate (d).

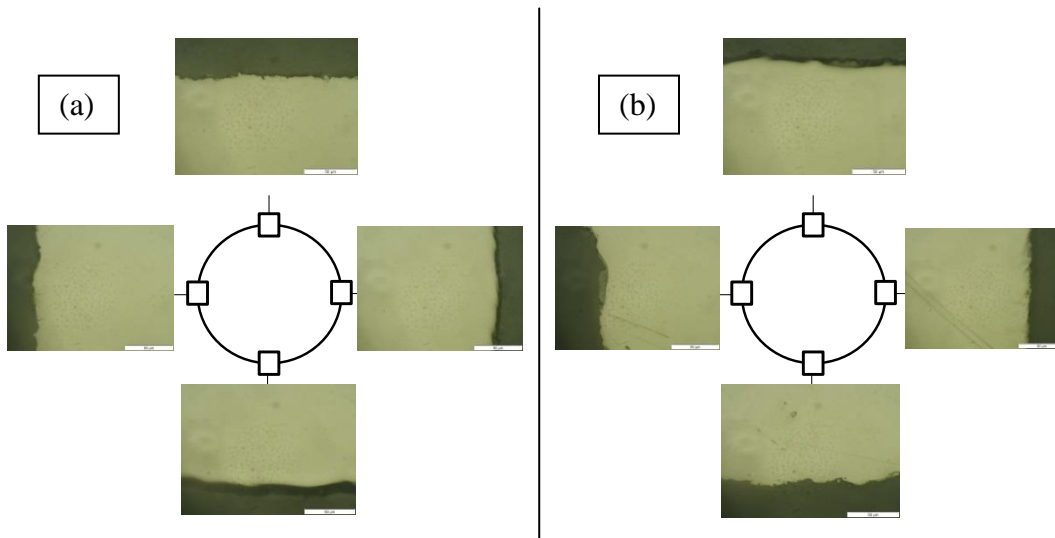


Figure 18 : Observations au microscope optique des cylindres AM1 NiPtAl placés sur schéma de cylindre en coupe transverse décapé avec CE cylindrique (a) et décapé avec CE plate (b).

Ces observations traduisent un procédé assez robuste indépendamment de la géométrie de la contre-électrode. Néanmoins, une contre-électrode adaptée à la pièce pourrait être à privilégier dans le cadre d'un protocole pour un décapage le plus efficace et rapide possible, compte tenu des différentes courbures des aubes de turbine, afin de s'affranchir des éventuelles hétérogénéités dans la distribution des lignes de courant. Pour la suite de l'étude et pour des questions de reproductibilité, la géométrie de CE cylindrique est retenue sera alors conservée.

Par ailleurs, la différence de potentiel dépendant de la résistance du milieu entre la pièce et la contre-électrode, donc de la distance entre celles-ci, nous nous sommes également intéressés à étudier ce facteur. La distance entre les pièces et la CE a alors été fixée à 2 et 5 cm (figure 19). Ce choix s'explique car il convient de considérer l'immersion et l'extraction des pièces du bain électrolytique qui nécessitent le moins d'encombrement stérique possible.

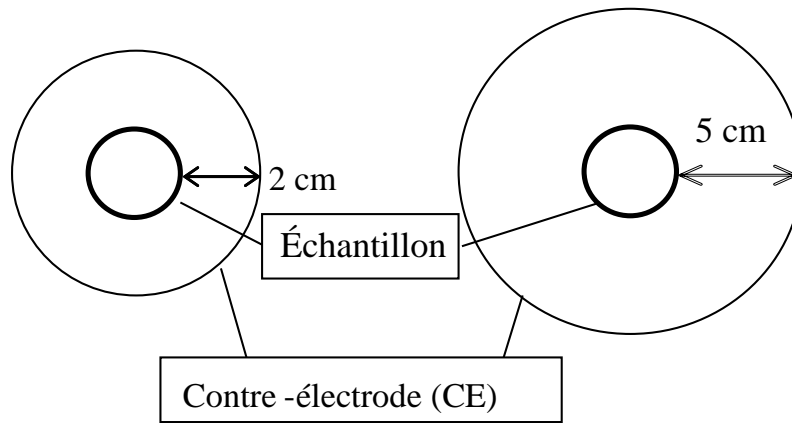


Figure 19 : Configurations pour l'influence de la distance pièce/CE sur éprouvettes cylindriques.

Les courbes électrochimiques obtenues pour chacun des deux échantillons (pour rappel : AM1 NiPtAl neuf) sont présentées dans la figure 20. Nous pouvons constater une tendance très similaire entre les deux courbes indépendamment de la distance substrat/CE, ce qui prouve qu'une augmentation de la distance n'augmente pas de façon significative la chute ohmique. Les différences observées correspondent à un décalage des événements (à 1200 et 3600 s) liés à une erreur humaine de paramétrage.

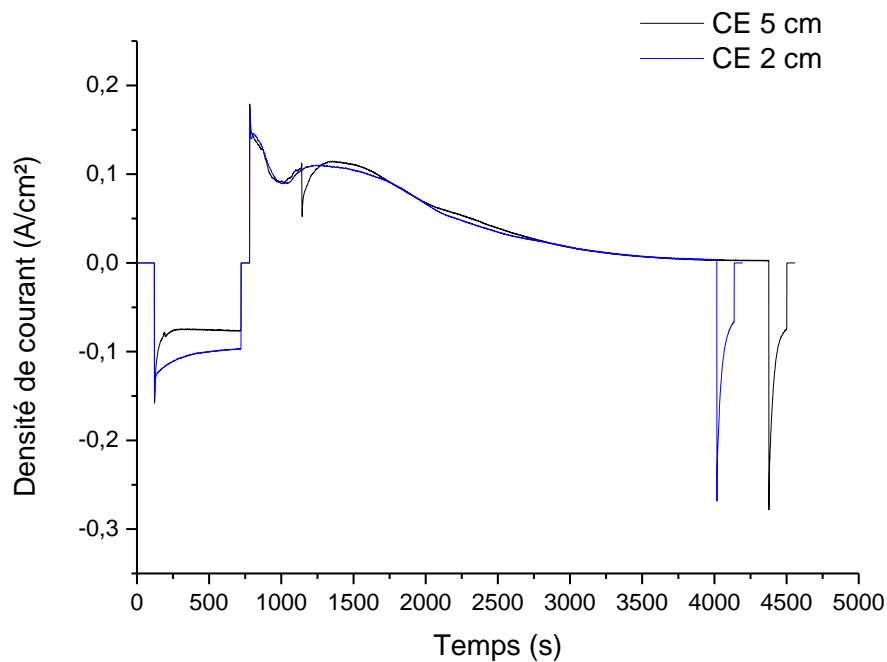


Figure 20 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps sur cylindres AM1 NiPtAl selon différentes configurations de CE.

Il est possible de trouver une perte de masse légèrement plus importante dans le cas d'une CE placée à 5 cm. Cet écart, qui reste faible, pourrait cependant être attribué au temps de décapage plus long lors du test correspondant. D'autre part, ces valeurs montrent là encore que la chute ohmique est négligeable pour des distances comprises entre 2 et 5 cm.

Tableau 7: Pertes de masses sur AM1 NiPtAl après décapage selon la configuration de la CE (distance).

	% décapé
CE à 2 cm	105
CE à 5 cm	109

Les observations macroscopiques sont présentées en figure 21 et celles de la microscopie optique en Figure 22, sans différence majeure entre les échantillons décapés avec une CE à 5 cm par rapport à ceux décapés avec une CE à 2 cm. Nous pouvons attribuer ce résultat à l'excellente conductivité ionique du bain [1]. C'est la distance qui devrait être privilégiée par la suite, car facilitant la mise en œuvre de la procédure.

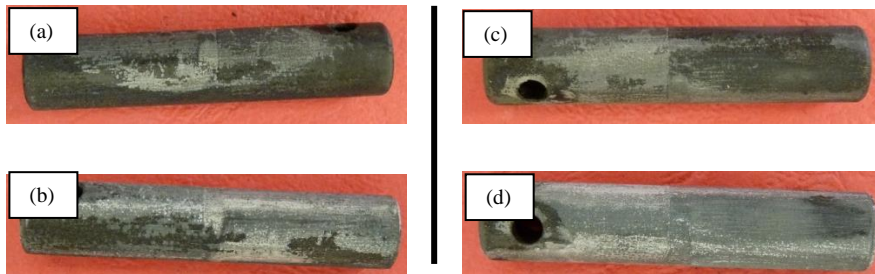


Figure 21 : Cylindre AM1 NiPtAl après décapage avec CE à 2 cm (a), après décapage + cleaning avec CE à 2 cm (b), et après décapage avec CE à 5 cm (c) et après décapage + cleaning avec CE à 5 cm (d).

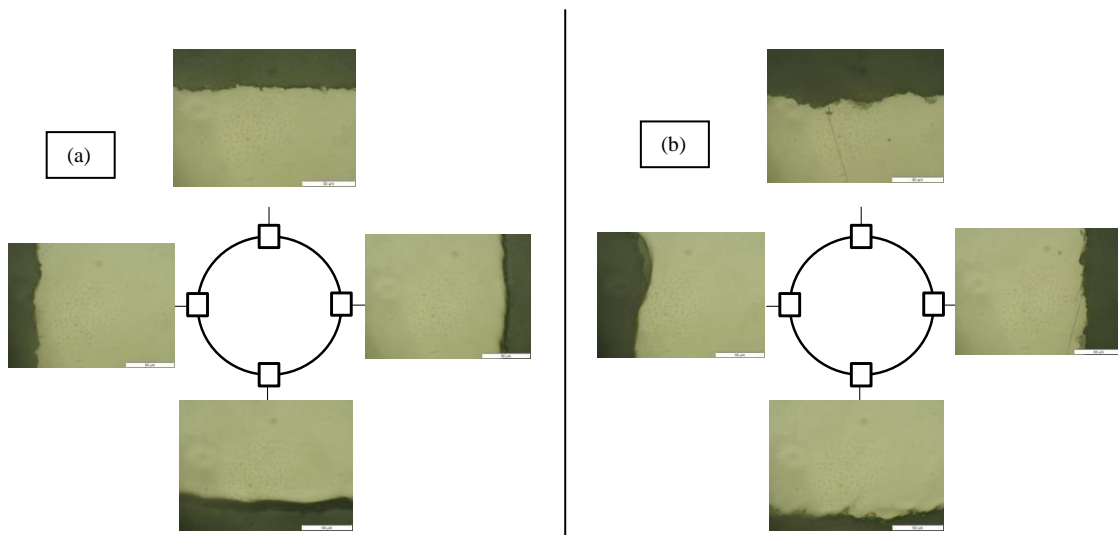


Figure 22 : observations au microscope optique des cylindres AM1 NiPtAl placés sur schéma de cylindre en coupe transverse décapé avec CE cylindrique (a) à 2 cm et (b) à 5 cm

Ainsi, il apparaît qu'une forme géométrique de la contre-électrode adaptée à celle de la pièce est préférable et que le bain électrolytique est suffisamment conducteur pour rendre possible des distances pièces/contre-électrode jusqu'à au moins 5 cm permettant ainsi d'extrapoler l'étude du décapage sur pièces type aubes basse et haute pression.

C. Etude sur pièces complexes

Les objectifs principaux de ces tests de faisabilité sur pièces à géométrie complexe sont de mieux appréhender le niveau de maturité et de contrôle du procédé de décapage électrochimique pour une éventuelle application industrielle. Différentes pistes d'application potentielles ont été traitées en fonction d'une problématique, en particulier pour démontrer la polyvalence et la robustesse de cette approche de décapage sélectif:

- le décapage local de pied d'aube MBP (mobile basse pression) présentant un enrichissement en Al après aluminisation ;
- le décapage complet de revêtements NiPtAl sur MHP (mobile haute pression) avec et sans canaux de refroidissement.

Ces essais ont été menés sur une cellule électrochimique laboratoire et/ou sur un banc de décapage pilote développé au LaSIE à partir des conditions électrochimiques validées au préalable sur des échantillons.

a) MBP RM1 DS200/Aluminisée – pied d'aube (+ plate-forme inférieure)

Sur les aubes MBP (DS200/NiAl), l'aluminisation s'étend au-delà de la plateforme malgré la présence de masques destinés à s'affranchir de ce problème, ce qui est critique du point de vue de la tenue mécanique des pièces en service mais également des tolérances requises concernant l'épaisseur du revêtement au niveau du pied de l'aube (Figure 23), fixées par Snecma.

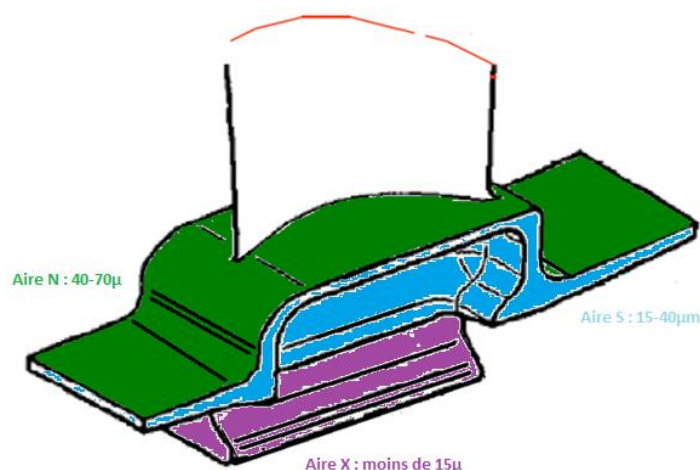


Figure 23 : tolérances pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée d'après les critères Snecma.

L'objectif était de **démontrer la faisabilité de réaliser un décapage localisé maîtrisé du revêtement au niveau du pied** de la pièce sous la plateforme (zone en violet, Aire X, sur Figure 23), où la géométrie est inégale, afin de satisfaire aux tolérances prescrites par Snecma.

Afin de réaliser ce décapage localisé, une cellule laboratoire type béccher a été utilisée, facilitant une immersion contrôlée de la pièce jusqu'au niveau de la plateforme (figure 24) qui constituera sa ligne d'eau. Une contre-électrode (grille de Pt d'un diamètre inférieur à 10 cm) de forme cylindrique simple a été adoptée dans ce cas de figure. On retrouve ainsi une distance pièce/contre-électrode d'environ 5 cm. Le montage incluait l'utilisation d'une électrode de référence au calomel saturée (ECS) surmontée d'une allonge de Luggin pour enregistrer l'évolution des paramètres électrochimiques au plus près des pièces et ainsi limiter les effets potentiels de la chute ohmique lors des essais de décapage.

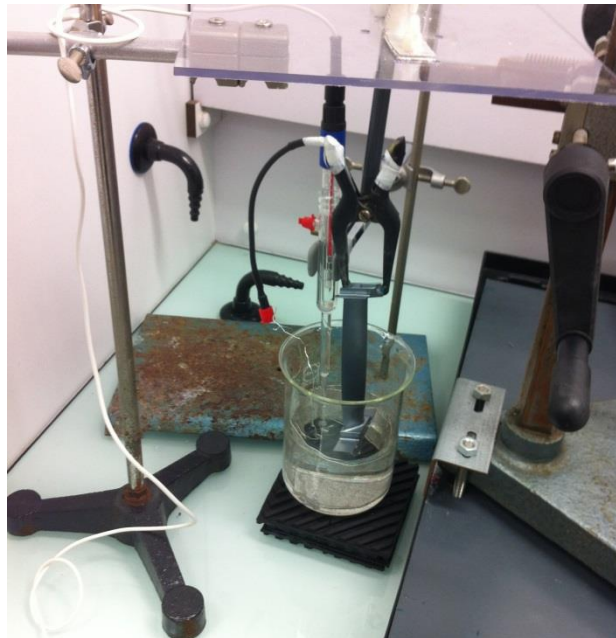


Figure 24 : décapage localisé d'un pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée.

La procédure électrochimique appliquée est la suivante :

- 1 minute de mesure de potentiel d'abandon (circuit ouvert (courant nul) traduisant l'activité électrochimique de surface de la pièce avant décapage
- 10 minutes de polarisation cathodique à **-0,8 V/ECS** générant un bullage in situ de $H_2(g)$ destiné notamment au dégraissage et enlèvement d'impuretés de la surface de la pièce
- 1 minute de mesure de potentiel d'abandon intercalée
- **60 minutes de polarisation anodique à +0,5 V/ECS** (dissolution de l'aluminure)
- 5 minutes de polarisation cathodique à **-0,8 V/ECS** (bullage in situ de $H_2(g)$ pour éliminer les produits de corrosion générés en surface lors des étapes anodiques)
- 1 minute de mesure de potentiel d'abandon final (mesure de l'activité de surface indicative de l'avancement du décapage)

La Figure 25 représente l'évolution de la densité de courant en fonction du temps cumulé de décapage. La surface immergée a été estimée, très approximativement, à 10 cm², pour permettre le calcul de la densité de courant.

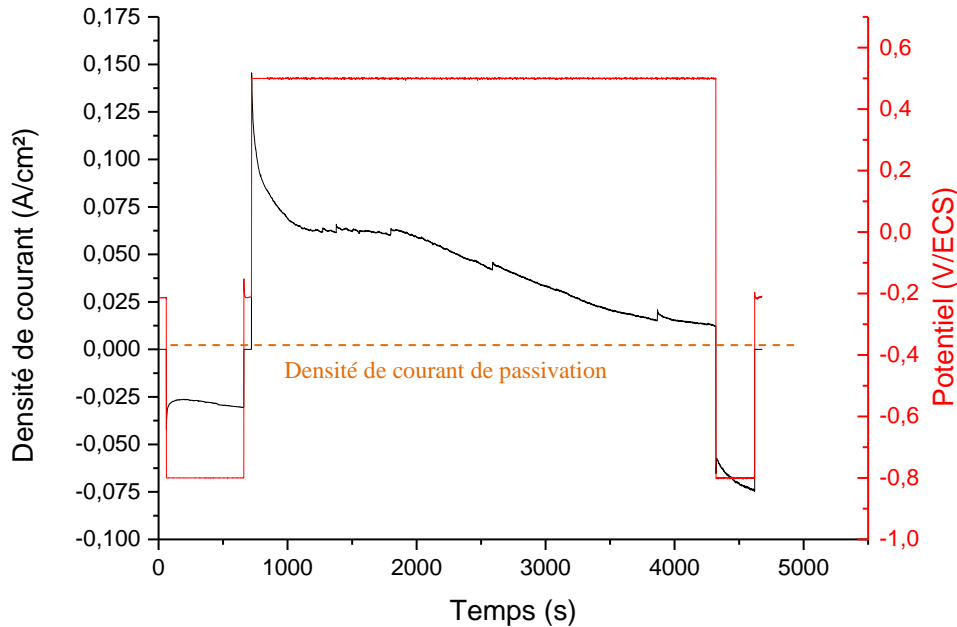


Figure 25 : Evolution de la densité de courant lors du décapage d'un pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée 60 minutes à -0,5 V/ECS dans le bain étudié.

Celle-ci présente, dans la phase anodique (polarisation en potentiel positif), une valeur de densité de courant initiale (entre 0,125 et 0,075 A/cm²) caractéristique d'un aluminure neuf riche en Al en surface (cf. « Etude approfondie de la méthode sur différents systèmes »), qui confirme donc la présence d'un revêtement de type NiAl (APVS) au niveau du pied de l'aube. Ensuite, la décroissance monotone caractéristique de l'avancement du décapage est observée. Cette tendance traduit une diminution de la teneur en aluminium de la surface en contact avec la solution électrolytique de décapage pour atteindre un courant proche mais supérieur à un courant de passivation du substrat brut. Ceci suggère que le décapage n'est pas complet mais à un stade avancé et/ou que certaines portions de revêtement demeurent.

Les observations macroscopiques pendant l'expérience montrent :

- le bullage in situ de dihydrogène gazeux en surface de la pièce lors de la polarisation cathodique (figure 26a)
- l'apparition d'une coloration de la solution lors de la phase de polarisation anodique, indiquant une dissolution de l'aluminure (figure 26b) et le passage de cations métalliques en solution.

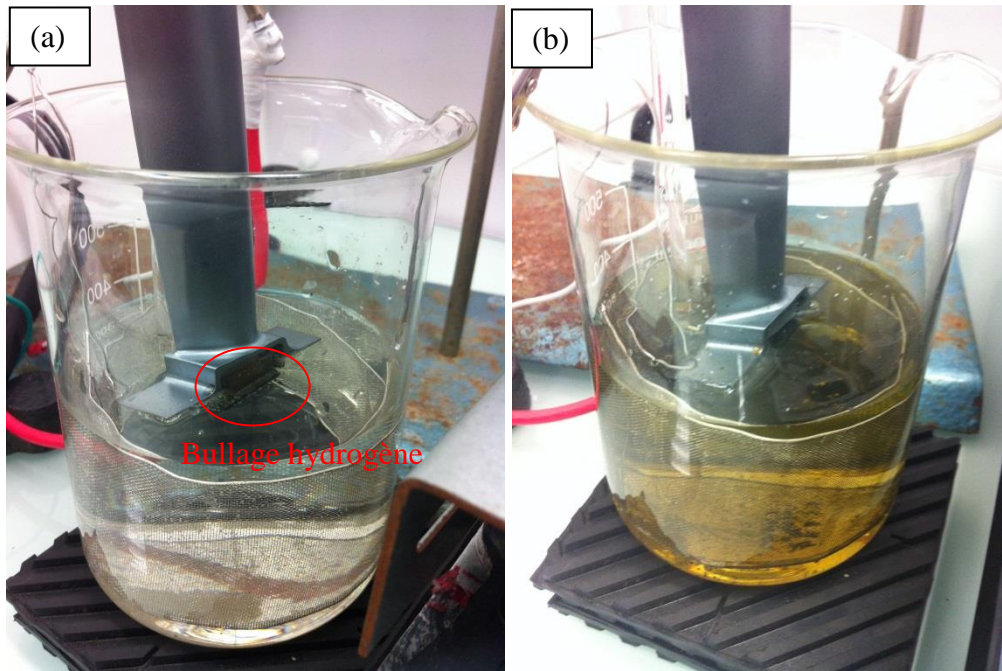


Figure 26 : Décapage de pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée lors de (a) la polarisation cathodique et de (b) la polarisation anodique.

A l'issue du décapage, la zone immergée dans le bain de décapage apparaît distincte à l'œil nu (Figure 27). On peut noter la présence d'une couche de produits de corrosion poreuse, d'aspect pulvérulent et peu adhérente issue de la dissolution (Figure 27a). Celle-ci a été facilement éliminée lors d'un rinçage de la pièce dans un bain d'eau déminéralisée sous ultrasons. Dans la mesure où quelques portions de précipités de la zone d'interdiffusion étaient encore visibles en surface (aspect noirâtre typique de ces phases riches en éléments réfractaires), une étape finale de « cleaning » chimique assisté par ultrasons a donc été réalisée pendant 2 minutes à 50 °C, dans une solution à base d'acide chlorhydrique et d'isopropanol. Les précipités n'étant principalement ancrés que mécaniquement (dissolution de la matrice métallique), leur enlèvement s'est avéré aisé à l'aide de cette étape finale (Figure 27b).

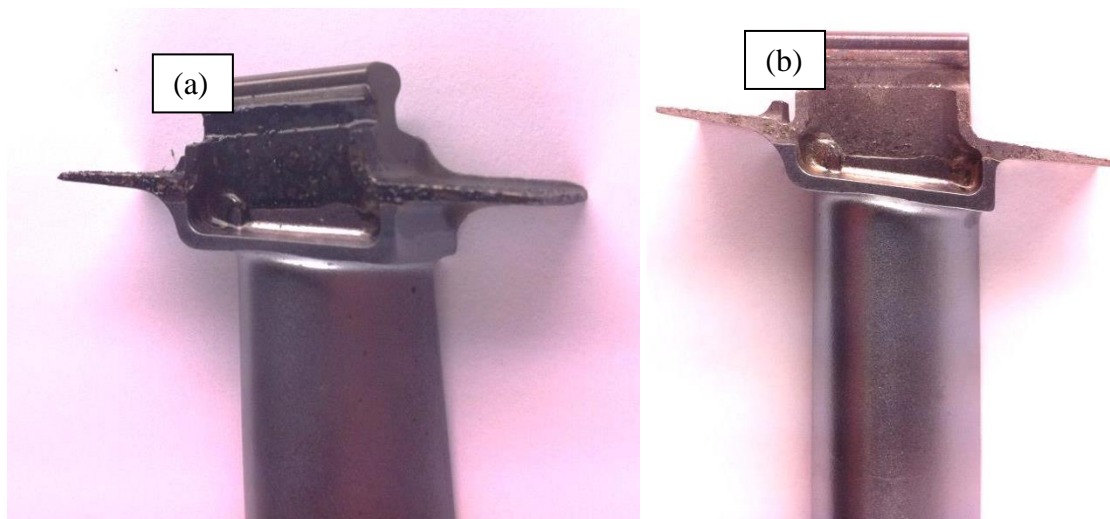


Figure 27 : Pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée (a) après décapage et (b) après « cleaning ».

Afin de confirmer cette observation, une coupe transverse a par la suite été réalisée au niveau de la zone découpée, incluant également le haut de la plateforme et la base de la pale. Les images, obtenues au microscope optique, montrent que toute la partie immergée a été entièrement découpée. Aucune attaque du substrat (piqûration ou AIG) n'a été mise en évidence comme les tests d'innocuité ont pu le démontrer. On observe d'autre part la délimitation flagrante (ligne d'eau) entre zone immergée et découpée et zone non immergée (figures 28b et 28c) où le revêtement est encore présent dans son ensemble (couche additive + zone d'interdiffusion). La présence de ces zones non découpées permet donc d'expliquer la valeur de la densité de courant de dissolution finale supérieure à un courant de passivation du substrat DS200 brut (Figure 25).

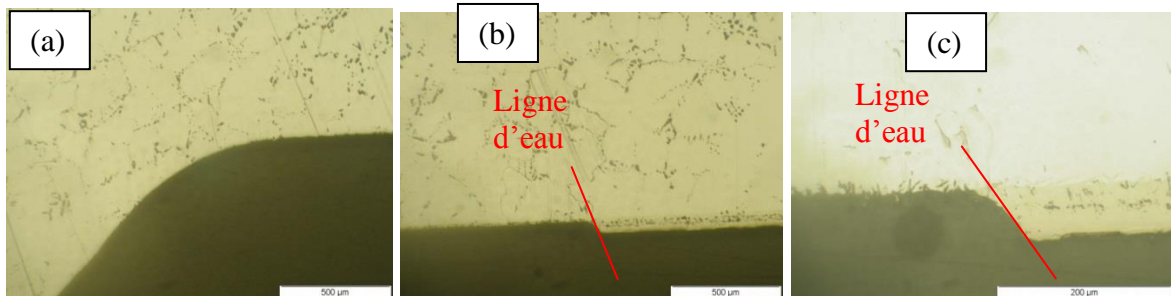


Figure 28 : Micrographies optiques de coupes transverses de pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée après décapage + "cleaning" : (a) zone découpée x5, (b) limite d'immersion x5 et (c) détail de la limite d'immersion x20.

Dans certains cas, un décapage sur une zone très précise du pied de l'aube est requis (Figure 29). L'objectif du deuxième test était donc de **démontrer la faisabilité d'un décapage sur cette zone précise** de la pièce (cadre orange sur Figure 29) afin de satisfaire aux tolérances.

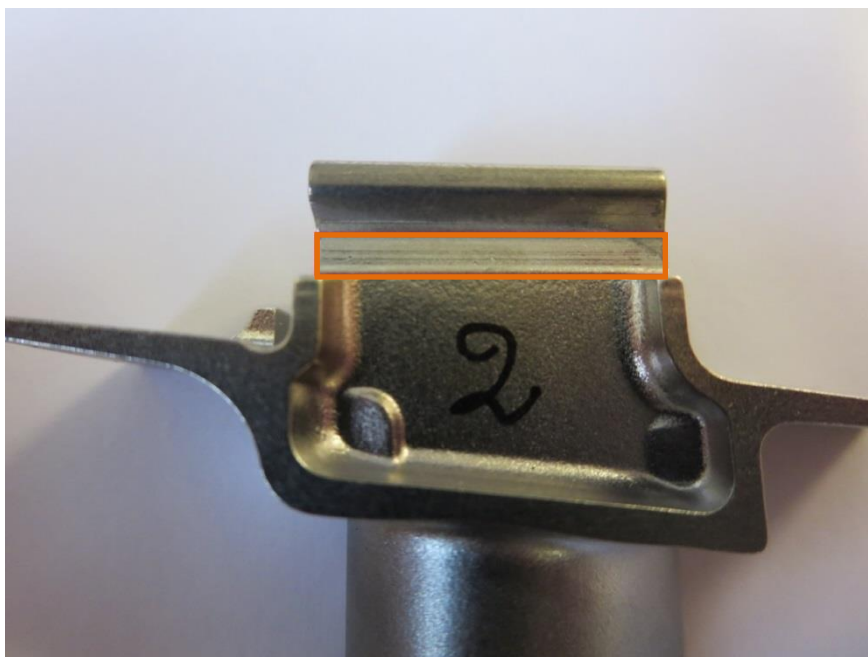


Figure 29 : Zone localisée (cadre orange) à décaper sur un pied d'aube MBP.

Pour ce test, la cellule laboratoire type b cher a été utilisée, avec une immersion ajustée de la pièce jusqu'au niveau où le décapage est souhaité. La contre-électrode (grille de Pt d'un diamètre inférieur à 10 cm) de forme cylindrique simple a été conservée dans ce cas de figure.

D'autre part, le bas du pied d'aube a été recouvert pour ce test d'une épaisse couche de vernis « LACROMIT » car inerte en milieu acide [6], afin de protéger la zone dont l'immersion était inévitable (figure 30). On peut également noter que l'étape de polarisation cathodique ayant lieu généralement en début de procédure a été supprimée. Cette polarisation à $-0,8$ V/ECS, générant un bullage in situ de $H_2(g)$ principalement destiné au dégraissage et enlèvement d'impuretés à la surface de la pièce, était susceptible d' cailler la couche de vernis.

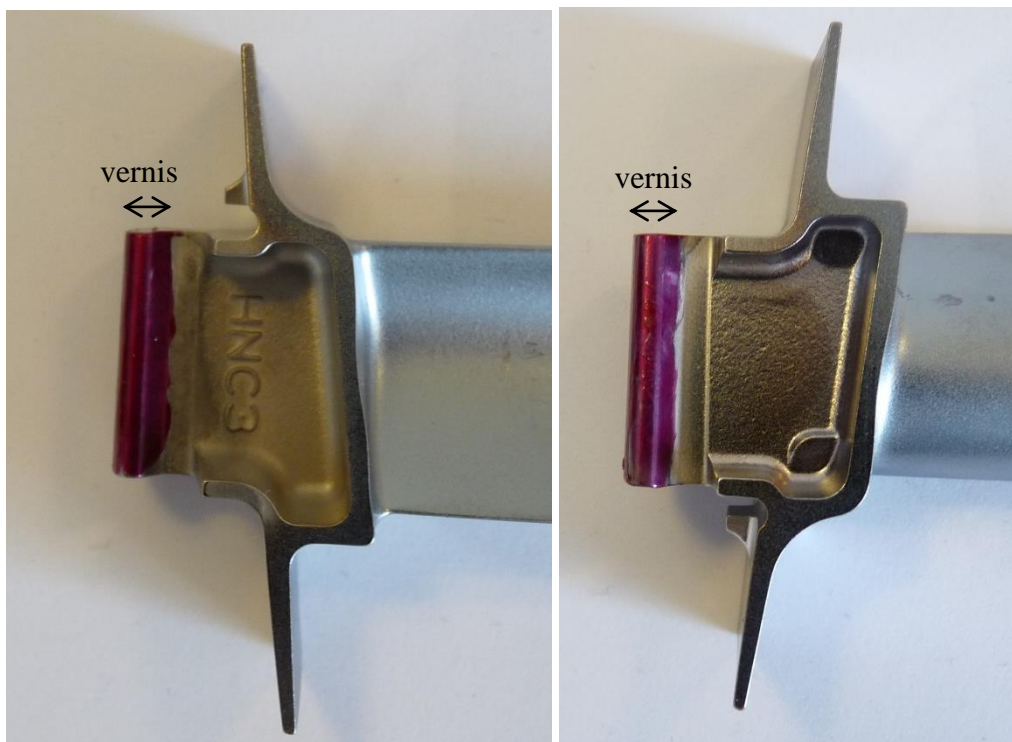


Figure 30 : Pied d'aube MBP après vernissage.

La Figure 31 représente l'évolution de la densité de courant en fonction du temps cumulé de décapage. La surface immergée a été estimée à $2,19$ cm², ce qui permet le calcul de la densité de courant.

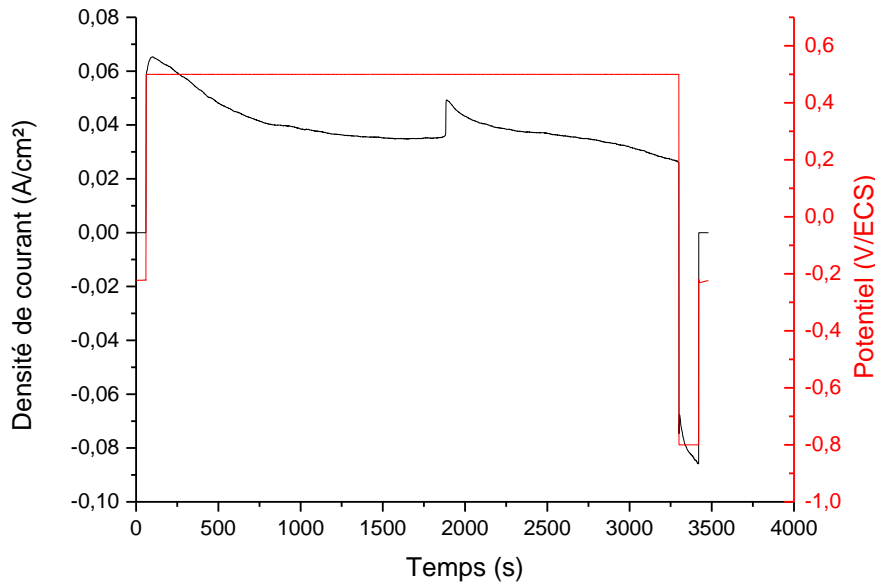


Figure 31 : Evolution de la densité de courant lors du décapage d'une zone localisée de pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée 60 minutes à -0,5 V/ECS dans le bain étudié.

A nouveau, la courbe montre une valeur de densité de courant initiale proche de $0,07 \text{ A/cm}^2$ (dans la phase anodique, lors de la polarisation en potentiel positif) qui correspond à un aluminiure neuf riche en Al en surface, confirmant ainsi la présence d'un revêtement de type NiAl (APVS) à la surface de cette zone du pied de l'aube. Comme pour le pied d'aube entier (Figure 25), la décroissance régulière caractéristique de l'avancement du décapage est ensuite observée. Vers 200 secondes, une brusque mais légère hausse du courant est enregistrée en cours de polarisation. Celle-ci pourrait traduire une perte de vernis protecteur sur une certaine partie de la surface, qui augmenterait la réponse globale en courant du fait de sa teneur plus élevée en aluminium. La valeur de la densité de courant à la fin du test reste supérieure à une valeur de courant de passivation. Ceci suggère que le décapage n'est pas complet mais à un stade avancé et/ou que certaines portions de revêtement demeurent. Un allongement de la durée de polarisation anodique aurait pu permettre, peut-être, d'atteindre cette valeur de courant de passivation.

Les observations macroscopiques pendant l'expérience montrent les mêmes phénomènes que l'expérience menée précédemment sur pied d'aube complet. Il était possible d'observer :

- l'apparition d'une coloration de la solution lors de la phase de polarisation anodique, indiquant une dissolution de l'aluminiure et le passage de cations métalliques en solution. La coloration reste légère, du fait de la faible surface immergée non revêtue de vernis.
- le bullage in situ de dihydrogène gazeux en surface de la zone immergée non revêtue de vernis lors de la polarisation cathodique finale.

La zone immergée dans le bain de décapage a été observée à l'issue du décapage (Figure 32). On peut noter la présence d'une couche de produits de corrosion poreuse, d'aspect pulvérulent et peu adhérente issue de la dissolution. Celle-ci est caractéristique et peut être facilement

éliminée lors de l'étape de rinçage de la pièce dans un bain d'eau déminéralisée sous ultrasons. Une étape de finale de « cleaning » chimique assisté par ultrasons est également réalisée pendant 2 minutes à 50 °C, dans une solution à base d'acide chlorhydrique et d'isopropanol. Cette étape permet l'enlèvement des quelques portions de précipités de la zone d'interdiffusion qui étaient encore visibles en surface (aspect noirâtre typique de ces phases riches en éléments réfractaires). La ligne d'immersion étant difficilement contrôlable, on peut observer que la zone décappée est légèrement plus importante que celle initialement prévue.

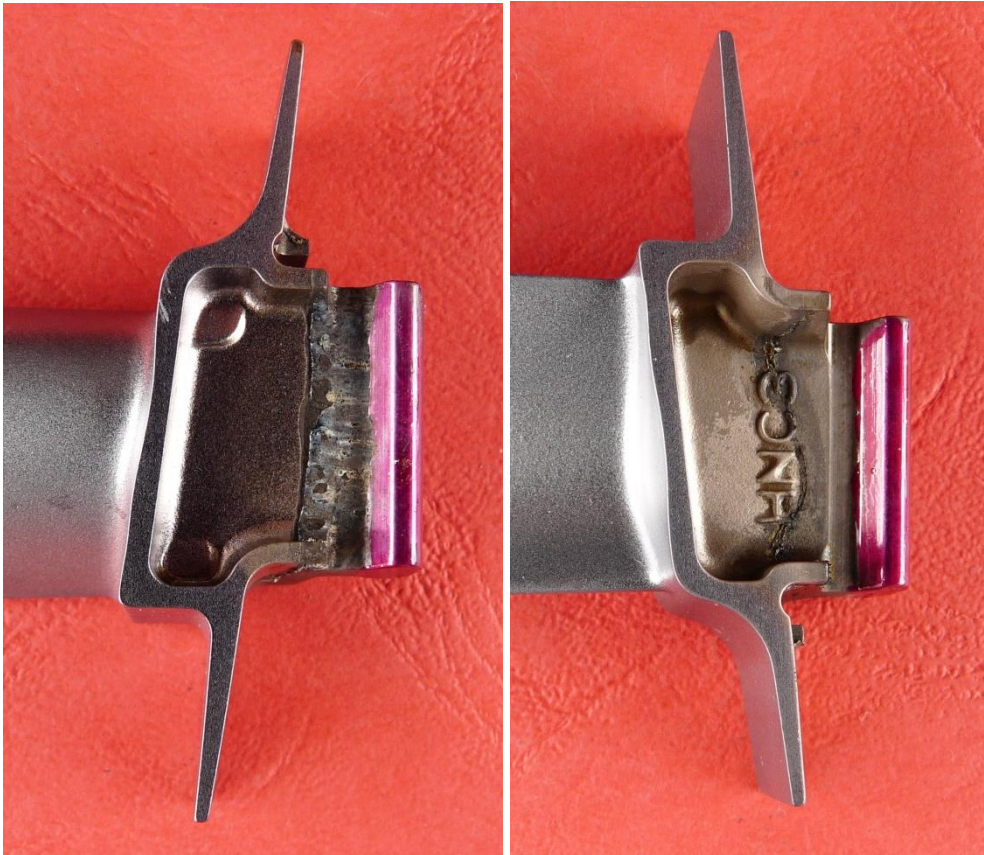


Figure 32 : Pied d'aube RM1 DS200/Aluminisée après décapage localisé.

Ces observations peuvent être confirmées par les mesures de perte de masse qui ont été effectuées sur la pièce. Cette variation de masse permet d'estimer théoriquement le pourcentage de revêtement décappé. La masse initiale mesurée était de 90,4537 g et la masse après décapage de 90,4009 g, ce qui donne une perte de masse $\Delta m = 0,0528$ g. En supposant une épaisseur initiale (e) de 60 μm de revêtement en NiAl ($\rho = 5,9$ g/cm³) pour une surface (S) calculée à décaper de 2,19 cm², la masse théorique de revêtement peut être calculée comme $m_{\text{revêtement}} = e \times S \times \rho_{\text{NiAl}} = 0,077$ g. En comparant avec la perte de 0,058 g, il apparaît qu'autour de 68% du revêtement aurait été décappé. Cette valeur reste indicative, et peut grandement varier en fonction des erreurs de mesure de surface, ou de la variation d'épaisseur de revêtement et du fait d'avoir considéré la présence exclusive de NiAl. Elle permet néanmoins de suggérer un décapage efficace.

La **faisabilité de décapage localisé sélectif et contrôlé du pied d'aube** MBP RM1 DS200 aluminisé a été démontrée afin de rattraper les tolérances de revêtement pour une zone donnée et s'avère donc **très concluant avec une géométrie simple de la contre-électrode**. Dans le deuxième cas étudié sur MHP, discuté par la suite, une des difficultés majeures demeurera l'utilisation d'un vernis résistant à l'acide pour protéger les zones qui ne doivent pas être dissoutes en vue d'une éventuelle extrapolation industrielle.

b) MHP AM1/NiPtAl avec et sans perçages – aube complète (pale + plate-forme)

L'objectif ici est de **démontrer la faisabilité de réaliser un décapage complet maîtrisé d'une MHP** (Figure 33) revêtue d'un aluminium modifié Pt d'une épaisseur non connue. Ce décapage doit comprendre la partie surface portante ou *airfoil* (zone grise), mais également la plateforme supérieure de l'aube (zone beige). Des masques adaptés aux pièces (dont l'influence sur le bain reste à vérifier) ont été utilisés afin de permettre, d'une part, la connexion électrique de la pièce via son pied de sapin et, d'autre part, de bien contrôler la hauteur d'immersion et restreindre l'accès de la solution au-delà de la plateforme supérieure. L'utilisation de cette solution laboratoire devra être validée ultérieurement au niveau industriel. La surface totale immergée est de 52 cm² environ.

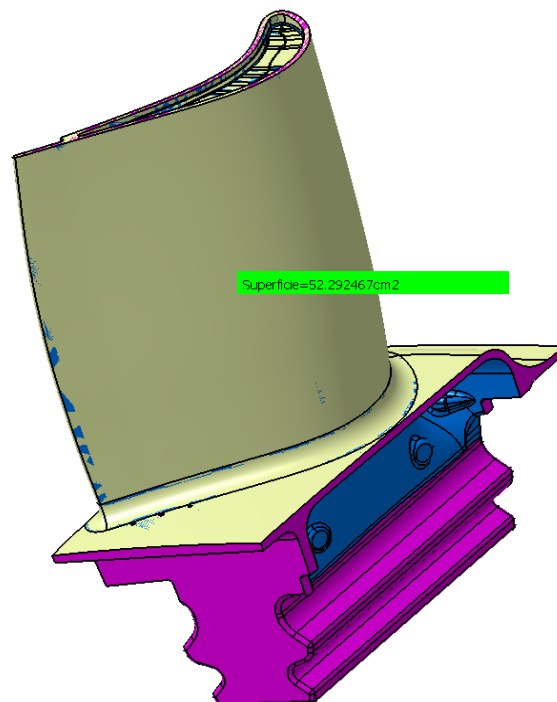


Figure 33 : Aube haute pression AM1/NiPtAl avec les zones à décapier (grise et beige).

Afin de réaliser ce décapage, la cellule laboratoire type béccher a été conservée, avec une immersion jusqu'au milieu du masque, assurant une immersion de la partie supérieure de la

plateforme. La forme de la contre-électrode en platine reste cylindrique. Le montage conserve l'utilisation de l'électrode de référence (+ allonge de Luggin) permettant de suivre l'état d'avancement de la procédure de décapage. La procédure électrochimique appliquée est la même que pour le décapage sur pied d'aube de la partie précédente.

La Figure 34 présente l'évolution de la densité de courant en fonction du temps cumulé de décapage pour une MHP sans et avec canaux internes de refroidissement, respectivement. Dans le cas présent, les valeurs initiales des densités de courant de dissolution sont relativement similaires aux tests réalisés sur les mêmes substrats aluminisés mais présentant des géométries plus simples (pastille ou cylindre). Par la suite, l'évolution du courant est similaire à celle observée pour la MBP aluminisée (cf. cas précédent). Ainsi, la baisse rapide de la densité de courant lors des 5-10 premières minutes de dissolution indique une dissolution majoritaire de la couche additive riche en Al. On observe ensuite une cinétique de dissolution plus lente de la zone d'interdiffusion, moins riche en Al [7]. Au bout de 60 minutes de décapage, la densité de courant n'a pas complètement atteint la valeur d'une densité de courant de passivation.

Il est important de mentionner qu'aucune différence significative n'est observée avec et sans canaux de refroidissement, ce qui semble suggérer que la solution ne pénètre pas de manière marquée dans ces derniers, ce qui aurait eu pour conséquence une augmentation de la surface électro-active et donc, du courant global enregistré. Au contraire, on peut même noter une densité de courant plus faible en présence de canaux qui pourrait s'expliquer par une contribution de portions de revêtement moins riches en Al dans les canaux ou des zones de substrat non revêtues.

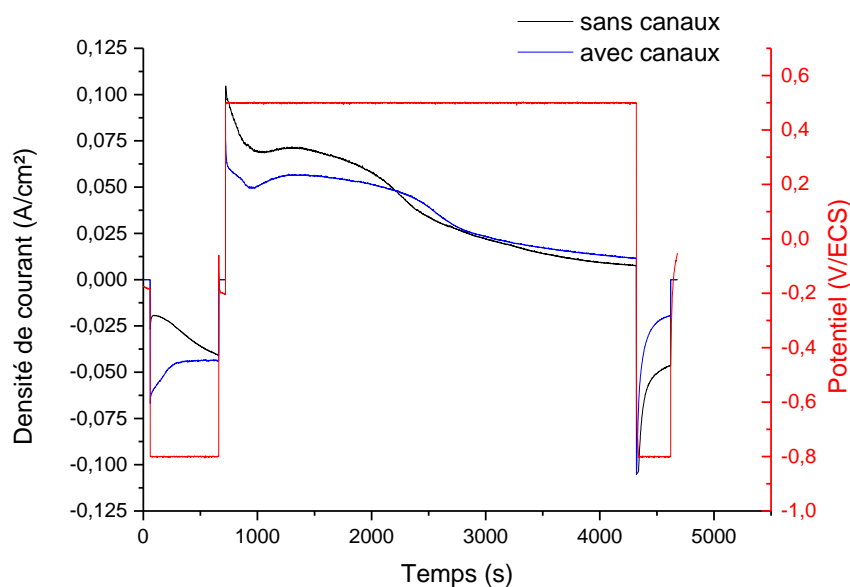


Figure 34 : Evolution de la densité de courant lors du décapage d'une aube AM1/NiPtAl 60 minutes à -0,5 V/ECS dans le bain étudié sans canaux internes et avec canaux internes.

Toutes les observations effectuées ici sont valables pour la pièce MHP avec et sans canaux internes, exceptées celles effectuées au microscope en coupe transverse, où seule l'aube sans canaux internes est concernée. Les observations pendant l'expérience ont, à nouveau, montré un bullage en surface lors de la polarisation cathodique mais, surtout, une coloration de la solution (figure 35), indiquant la dissolution du revêtement lors de la phase de polarisation anodique. Cette couleur est devenue noire opaque vers la fin de l'essai, du fait de la surface importante de revêtement décapé et, vraisemblablement, d'une épaisseur conséquente de revêtement ($> 60\text{-}80\ \mu\text{m}$).

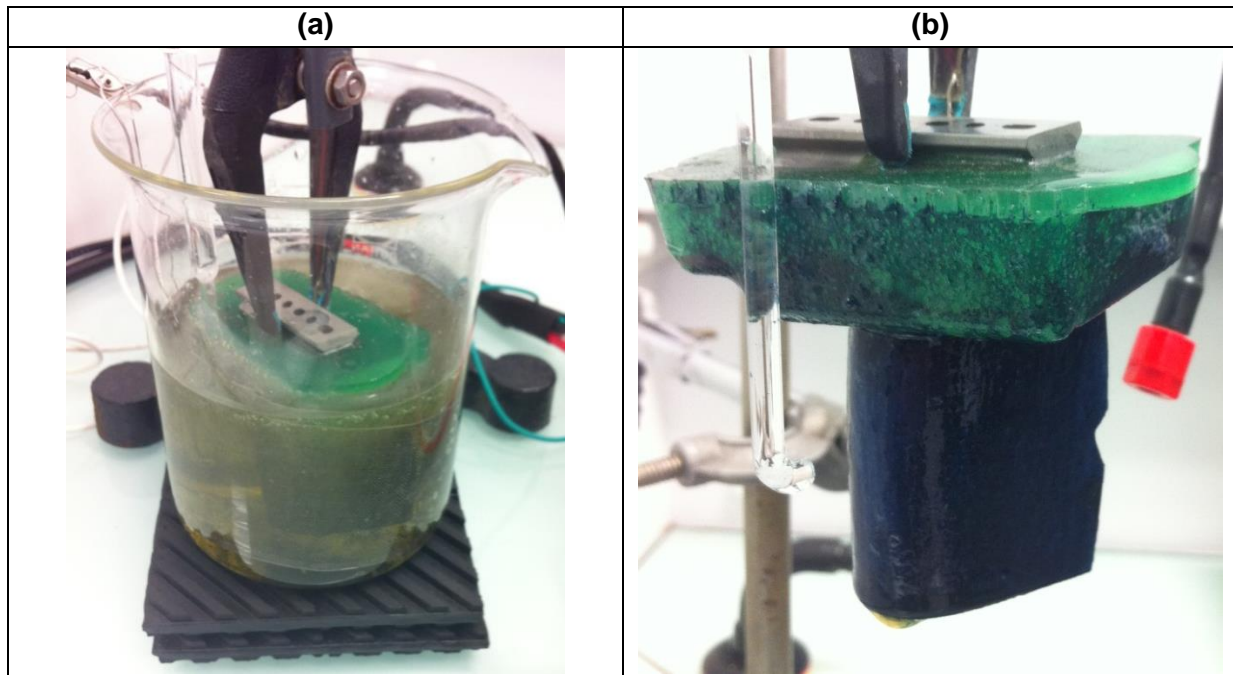


Figure 35 : (a) Découpage d'aube AM1/NiPtAl lors de la polarisation anodique et (b) aube AM1/NiPtAl après décapage. NB : la surface portante est immergée et le pied de sapin est protégé par un masque (résine verte)

A l'issue du test, la surface de l'aube a été observée à l'œil nu, avec toujours la présence d'une couche poreuse (figure 35b). Cette couche composée de produits de corrosion et de restes de précipités issus de la couche d'interdiffusion, qui ne sont plus ancrés que mécaniquement après le décapage, peut être enlevée à l'aide d'une étape de « cleaning », voire via un léger sablage final (facultatif).

Un léger sablage (particules corindon – $60\ \mu\text{m}$ / 30 psi / angle 45° / distance 5 cm) a ainsi été réalisé, ce qui a permis de détacher les derniers précipités et/ou produits de corrosion restants après le « *cleaning* » chimique. La Figure 36 atteste d'un décapage efficace en 1h permettant d'obtenir une bonne finition avec une surface lisse et uniforme. On peut toutefois remarquer la présence de restes de revêtements (zone d'interdiffusion seulement) au niveau de l'intrados. Cela pourrait s'expliquer par une géométrie de contre-électrode en platine simplement cylindrique pour ce test au lieu d'avoir un contour adapté à la géométrie de la surface portante

de l'aube. Au niveau du pied d'aube, aucune attaque ni dégradation du substrat n'est visible en accord avec les résultats du paragraphe III sur l'innocuité du bain.

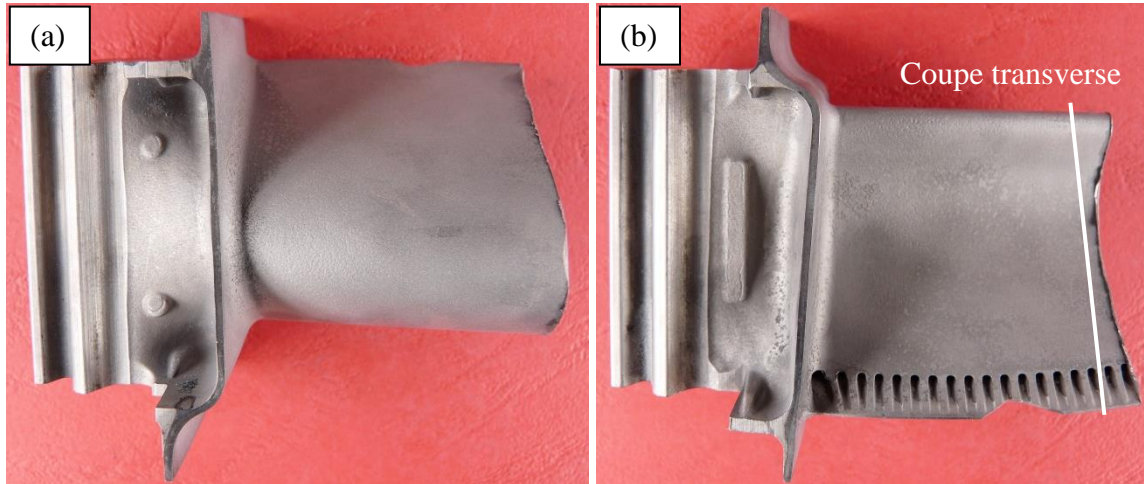


Figure 36 : Aspect de la surface de l'aube AM1/NiPtAl après décapage, "cleaning" et sablage (a) extrados et (b) intrados.

Les coupes transverses observées sous le microscope optique (figure 37) montrent une surface libre de tout revêtement sur chaque zone de la pale (intrados et extrados).

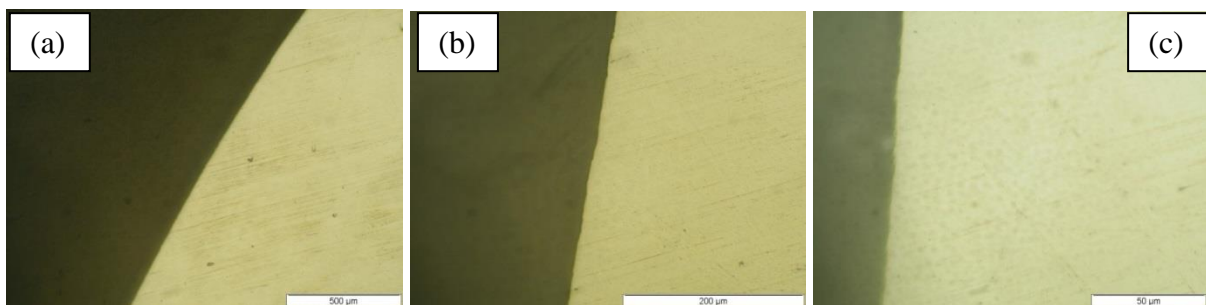


Figure 37 : micrographies optiques de coupes transverses d'aube AM1/NiPtAl après décapage, "cleaning" et sablage : x50 (a), x200 (b) et x500 (c)

Un suivi de la variation de masse a également été réalisé avant et après décapage électrochimique (avant « cleaning ») afin de pouvoir estimer théoriquement le pourcentage de revêtement décapé ($\Delta m = 1,764 \text{ g}$), le pourcentage réel étant proche de 100%. Un critère ayant été développé pour ce type de revêtement NiPtAl, il est possible d'estimer la masse de celui-ci, toujours en supposant une épaisseur de $60 \mu\text{m}$. Nous pouvons donc en déduire une masse approximative du revêtement NiPtAl de $m_{\text{revêtement}} = ((\rho_{\beta} \times 0,85 + \rho_{\text{Pt}} \times 0,15) \times e_{\text{CA}} + ((0,75 \times \rho_{\beta} + 0,25 \times \rho_{\gamma'}) \times 0,9 + \rho_{\text{Pt}} \times 0,1) \times e_{\text{IDZ}}) \times S = 0,049 \times S \text{ g} = 2,548 \text{ g}$.

avec :

$m_{\text{revêtement}}$: masse du revêtement

ρ_{β} : masse volumique de la phase β -NiAl

ρ_{Pt} : masse volumique du platine

$\rho_{\gamma'}$: masse volumique de la phase γ' -Ni₃Al

$e_{\text{revêtement}}$: épaisseur du revêtement

e_{CA} : épaisseur de la couche additive

e_{IDZ} : épaisseur de la zone d'interdiffusion

S : surface de l'échantillon

Les proportions utilisées dans le calcul sont tirées des profils de diffusion du système. On obtiendrait ainsi, selon ce critère, un décapage à hauteur de 69%. Si la valeur peut paraître faible, la mesure de la perte de masse liée à la dissolution du revêtement a été effectuée avant la dernière étape de finition chimique, ce qui peut expliquer en partie cette différence. Par ailleurs, ce critère reste une valeur approximative, du fait des nombreuses incertitudes de mesures et surtout des hypothèses de calcul, et ne consiste ainsi qu'en une appréciation qualitative de l'efficacité du revêtement. La valeur de perte de masse prise ici est celle de l'aube sans canaux internes, il est toutefois à noter que la perte de masse sur aube avec canaux est très similaire ($\Delta m = 1,749$ g), ce qui implique qu'aucun décapage supplémentaire n'a eu lieu du fait de la présence des canaux.

Toutefois, les observations des coupes transverses au MEB apportent la preuve d'un décapage homogène sur les surfaces externes (1 à 4 du contour) et celles des canaux de refroidissement à l'exception de quelques « îlots » très rares (figure 38) ou de zones confinées dans les canaux internes où la solution électrolytique ne semble avoir été mise en contact avec le bord de fuite (zone 5) et reste donc du revêtement APVS non dissout (Figure 39).

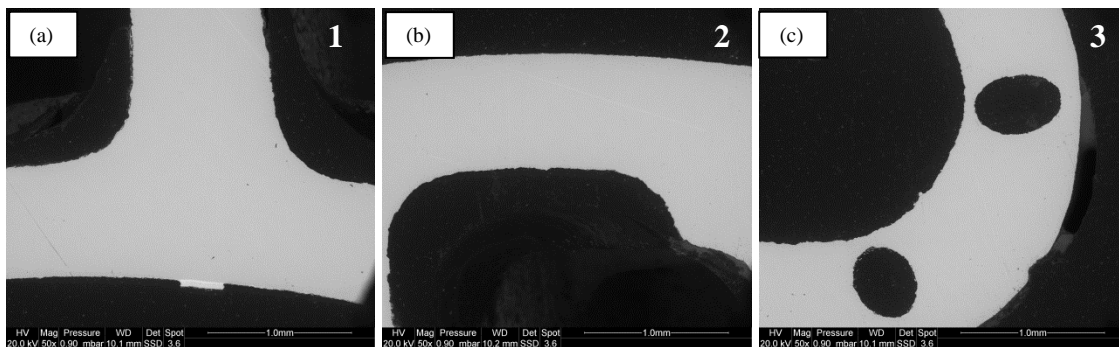
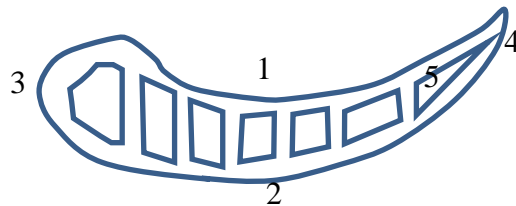


Figure 38 : Images MEB grossissement x50 en coupe transverse d'une aube HPT revêtue NiPtAl après décapage (a) intrados, (b) extrados, (c) bord d'attaque

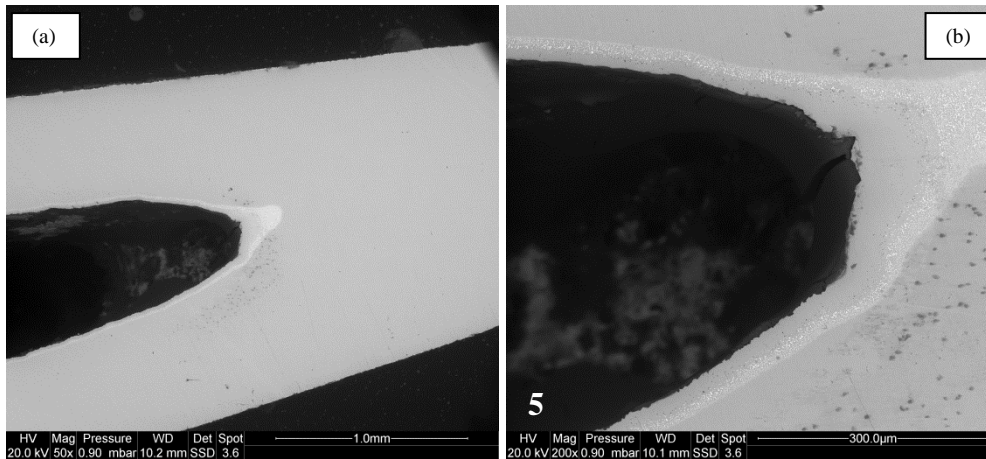


Figure 39 : Images MEB en coupe transverse d'une aube HPT revêtue NiPtAl après décapage au bord de fuite (a) grossissement x50 et (b) grossissement x200.

D'une manière générale, la faisabilité de décapage complet sélectif et contrôlé d'une MHP revêtue NiPtAl a été démontrée. Le résultat est très positif dans la mesure où 1h de décapage a permis de décaper de manière complète le revêtement sans endommagement du substrat, revêtement pour lequel on peut supposer, d'après le pourcentage calculé de décapage, une épaisseur légèrement inférieure à 60 μm (estimation à 50-55 μm). Ce procédé de décapage électrochimique s'avère donc très **positif pour une réparation localisée mais également complète de pièces**.

Cette partie cherchait à montrer l'aptitude du procédé utilisant un montage 3 électrodes à s'adapter à tout type de géométrie de pièces. Il a pu être observé que, tout en conservant une géométrie de contre-électrode de forme cylindrique simple, sans faire varier son diamètre, il est possible d'obtenir des décapages consistants et reproductibles, malgré des échantillons et des pièces de différentes géométries. Ainsi, pour la suite de l'étude, une telle géométrie de cellule sera privilégiée car elle permet une facilité de mise en œuvre mais, surtout, la comparaison des résultats obtenus. On peut conclure sur le fait que le procédé apparaît robuste et peut s'adapter à la plupart des géométries des systèmes que l'on cherche à décapier.

D. Conclusion partielle de l'étude en annexe

Présentée dans cette annexe, l'influence de la géométrie de la cellule électrochimique à 3 électrodes a été étudiée.

L'innocuité du bain et du procédé de décapage électrochimique vis-à-vis des superalliages base nickel a été vérifiée à l'aide d'une étude complète sur superalliages nus. Cette étude visait à reproduire des conditions qui pourraient se produire en cas réel, et elle a montré que les substrats sont protégés en toutes circonstances. En effet, le bain électrolytique utilisé a été choisi tel que ces substrats puissent avoir la capacité à se passiver en domaine anodique. Ainsi, aucune menace d'endommagement n'a été constatée, de type attaque inter-granulaire, piqûration ou encore appauvrissement en aluminium.

L'étude comparative de différentes géométries de cellule a permis de constater que la conductivité ionique de la solution électrolytique est suffisante pour pouvoir maintenir une distance contre-électrode/pièce d'au moins 5 cm. D'autre part, si une géométrie de la contre-électrode adaptée à celle de la pièce semble homogénéiser la distribution des lignes de courant, une géométrie basique permet d'obtenir des décapages concluants sur tous types de géométries de pièce.

III. Annexe III : Etude de la rugosité (étude préliminaire pour XPS)

La rugosité des surfaces des échantillons décapés a été étudiée car la XPS étant une technique excitatrice des électrons d'extrême surface, elle n'autorise pas de surfaces trop rugueuses. Pour cela, un appareil Wyko-NT1100 avec un système optique haute résolution permet de réaliser des profils de rugosité et des mesures de surfaces en 3 dimensions. Deux modes différents permettent de mesurer soit des surfaces lisses, soit des surfaces rugueuses. La gamme du premier est de 160 nm, avec une résolution de 0,1 nm, tandis que la gamme du second est de 2 mm, avec une résolution inférieure à 1 nm [8].

Seules les données pour les matériaux modèles, le Ni et le Ni20Cr, sont montrées ci-après. Tout d'abord pour le Ni pur, des macrographies à haute résolution montre l'état de surface de l'échantillon, qui apparaît différemment selon un éclairage de haut (figure 40a) ou bien de côté (figure 40b).

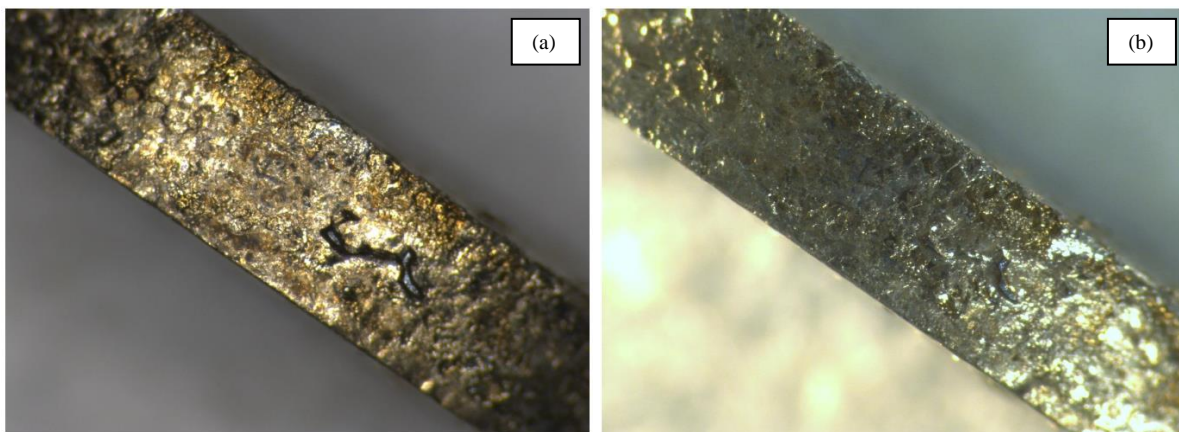


Figure 40 : macrographie de la tranche de l'échantillon XPS Ni (a) éclairée de haut et (b) éclairée de côté

La figure 41 montre l'imagerie topographique de larges zones de l'échantillon, permettant la comparaison avec l'imagerie optique. Elle permet également la détermination des différentes hauteurs à l'aide des lignes du profil.

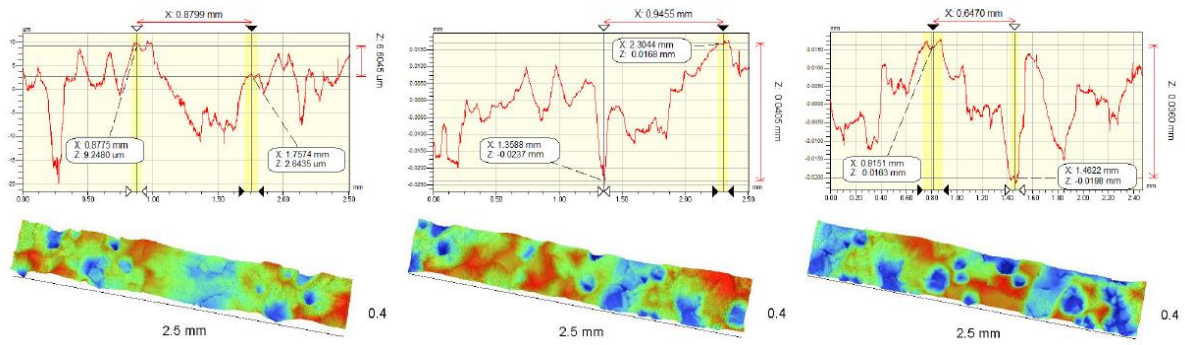


Figure 41 : image topographique de différentes zones du Ni et profil de rugosité

Enfin, la figure 42 illustre le profil de zones individuelles de l'échantillon pour lesquelles les paramètres de rugosité (R_a , R_q et R_t) ont été calculés.

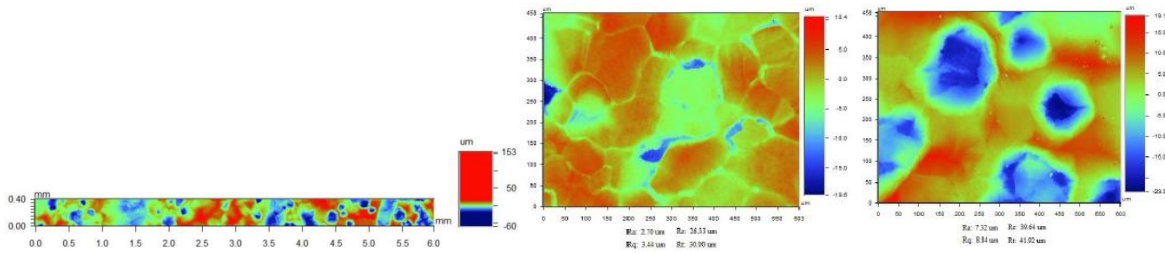


Figure 42 : rugosité de zones de l'échantillon Ni

On retrouve les mêmes résultats pour l'échantillon Ni20Cr, avec les macrographies selon éclairage de haut (figure 43a) ou de côté (figure 43b), l'imagerie topographique de larges zones de l'échantillon, ainsi que le profil de rugosité (figure 44), et enfin le profil de zones individuelles de l'échantillon pour lesquelles les paramètres de rugosité (R_a , R_q et R_t) ont pu être déterminés (figure 45).

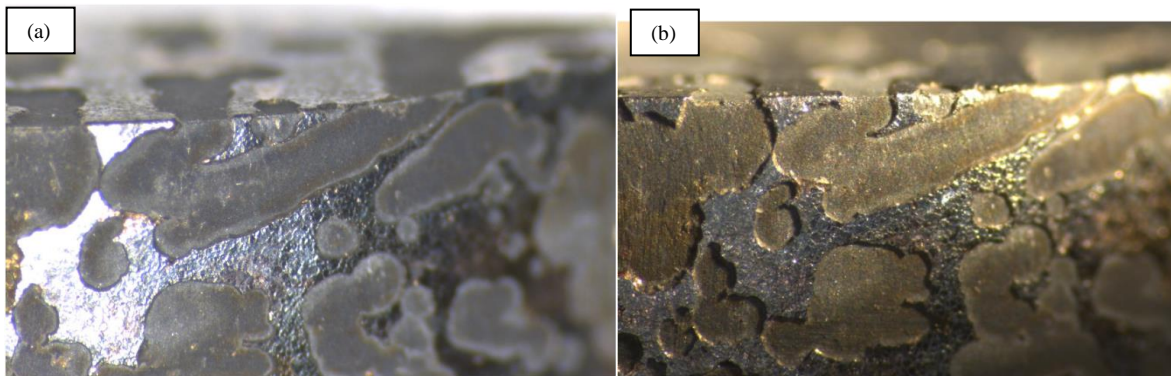


Figure 43 : macrographie de la tranche de l'échantillon XPS Ni20Cr (a) éclairée de haut et (b) éclairée de côté

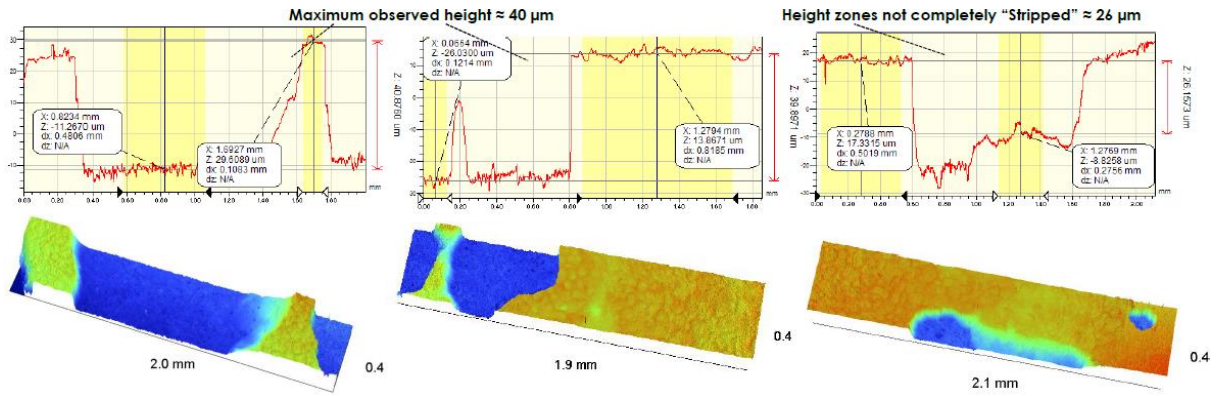


Figure 44 : image topographique de différentes zones du Ni20Cr et profil de rugosimétrie

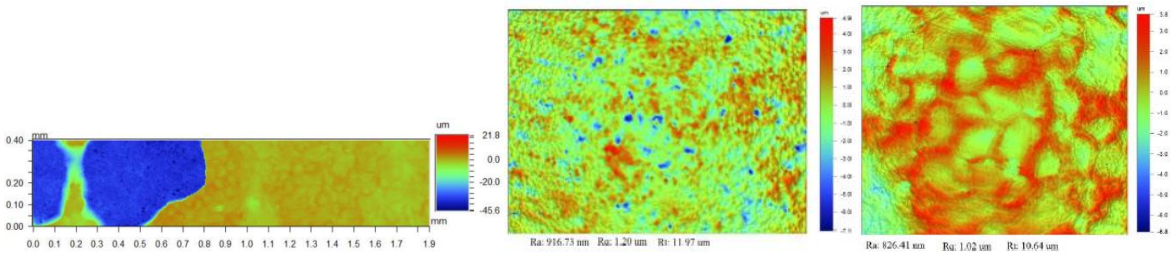


Figure 45 : rugosimétrie de zones de l'échantillon Ni20Cr

La figure 46 rassemble les résultats en termes de rugosimétrie pour chacun des matériaux. Celle-ci est séparée selon deux types de zones distinctes : zones découpées et zones non découpées. Cette séparation est nécessaire du fait du caractère très hétérogène du décapage par cycles, surtout lors d'un prélèvement lors de la 2^{ème} étape de dissolution, comme cela a été mis en lumière en introduction du chapitre IV.

Zones non découpées			
	R _a (μm)	R _q (μm)	R _t (μm)
Ni20Cr	0,91	1,2	11,97
Ni	2,7	26,33	30
In100	1,01	9,76	11,4
R125	1,14	10,95	12,45
Zones découpées			
	R _a (μm)	R _q (μm)	R _t (μm)
Ni20Cr	0,83	1,02	10,64
Ni	7,32	39,64	41,92
In100	10,91	108,39	114
R125	6,12	94,47	138,23

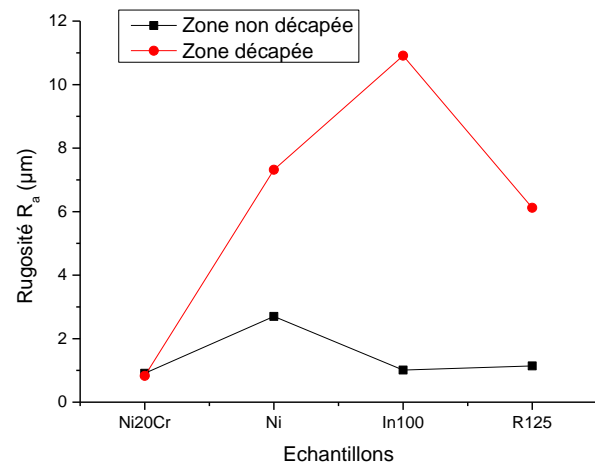


Figure 46 : résultats et paramètres de rugosimétrie pour les 4 échantillons XPS (Ni, Ni20Cr, IN100, R125)

R_a (Roughness average) est un paramètre, calculé selon un modèle, qui correspond à la hauteur moyenne dans un profil de rugosimétrie [9]. R_q est également un paramètre correspondant à cette hauteur moyenne, mais calculé selon un modèle différent (c'est-à-dire prenant la racine carrée de toutes valeurs prises en compte élevées au carré). Enfin, R_t est la

différence maximale de hauteur trouvée pour un profil donné. Les résultats montrent clairement que la rugosité est plus importante dans les zones décapées que dans les zones non-décapées. La figure 47 montre la hauteur maximale trouvée dans le profil de rugosimétrie de chaque échantillon dans les zones décapées, ainsi que celle dans les zones non décapées.

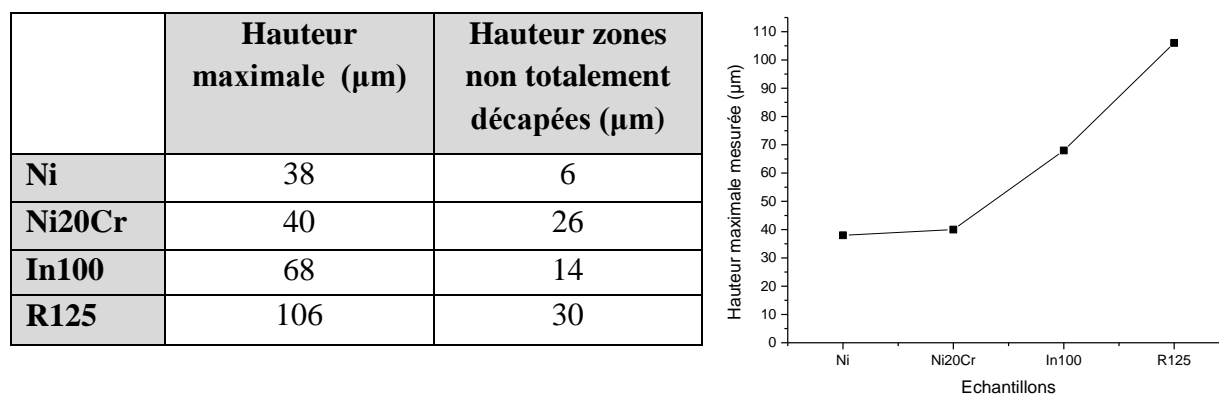


Figure 47 : hauteur maximale pour les zones décapées et non décapées des échantillons XPS (Ni, Ni20Cr, IN100, R125)

On peut noter que ces valeurs correspondent à la hauteur maximale moyenne, ce qui ne donne aucune information sur l'épaisseur d'un éventuel film passif.

Cette étude montre que la rugosité globale sur les échantillons, liée à l'hétérogénéité du décapage électrochimique, semble importante dans la mesure où la technique du XPS est conçue pour caractériser uniquement l'extrême surface sur une épaisseur d'environ 10 nm [10]. Néanmoins, la plus faible rugosité dans les zones non totalement décapées permet d'espérer obtenir des résultats concluants, du fait que la présence d'un éventuel film passif à la surface des échantillons peut être attendue dans les zones décapées, mais surtout dans les zones moins décapées, où ce film passif expliquerait le « blocage » de la dissolution.

IV. Références

- [1] B. Bouchaud, J. Creus, C. Rébéré, J. Balmain, F. Pedraza, *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 (2008) 817-825.
- [2] S. Poupard, Décapage chimique des couches superficielles des aubes de turbine, Rapport Master recherche 2^{ème} année, Université de La Rochelle, 2005.
- [3] S. Poupard, J.F. Martinez, F. Pedraza, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 3100-3108.
- [4] N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, Berlin, 2004, p 14-19.
- [5] Y. D. Gamburg, G. Zangari, *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, Springer, New York, 2011, p 23-25.
- [6] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2010.
- [7] S. Bose, *High temperature coatings*, Elsevier Science and Technology Books, 2007, p 73-96.
- [8] J. Cristóbal, Topographic Characterisation of Nickel Superalloys, Rapport interne C.A.C.T.I, Universidade de Vigo, 2015
- [9]http://www.innovativeorganics.com/uploadedFiles/SGinnovativeorganics/Documents/Reference_Materials/Surface-Roughness-Value-Conversions.pdf
- [10] S. Hamadi, Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminium de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.

Dissolution sélective de produits de corrosion et revêtements sur matériaux de turbine aéronautique par méthodes électrochimiques

Les superalliages à base nickel des turbines aéronautiques sont susceptibles de subir des phénomènes de corrosion et/ou d'oxydation à haute température par les environnements agressifs rencontrés en service. Aussi, des revêtements d'aluminure sont appliqués par dépôt chimique afin d'assurer la protection des pièces contre ces phénomènes. La dégradation progressive de ces revêtements mène à la nécessité de les enlever afin d'en appliquer des nouveaux. Les bains chimiques industriels pour enlever les revêtements et les oxydes sont très toxiques, polluants et plutôt empiriques. Ainsi, ce travail de thèse se proposait d'étudier une méthode alternative et originale, par voie électrochimique permettant de contrer les limitations des approches chimiques. La voie électrochimique par application d'un potentiel (mode potentiostatique) a été étudiée afin de procurer la sélectivité entre le substrat et le revêtement lors de la dissolution, ainsi que le contrôle in-situ du procédé à l'aide d'une cellule à 3 électrodes. La faisabilité de la méthode a d'abord été démontrée, puis différentes procédures (par cycles cathodique/anodique, en continu et, parfois, avec modification du potentiel imposé) ont été développées. Nous avons pu mettre en relation les états métallurgiques des systèmes revêtement/substrat avec leur comportement électrochimique et avons mis également en lumière que le taux de dissolution est principalement gouverné par la concentration d'aluminium dans le revêtement alors que lorsque le platine est incorporé à ce même revêtement, le taux de dissolution est homogène. De même, nous avons démontré par XPS et par MET que la teneur en chrome modifie de manière significative l'homogénéité du décapage lors des phases de polarisation cathodique par un mécanisme de passivation de la surface, qui bloque l'activité électrochimique. Cependant, la tenue en oxydation cyclique des revêtements décapés par voies chimique et électrochimique n'a pas pu véritablement être démontrée car les revêtements avaient une microstructure différente. Enfin, des essais sur pièces de turbine ont montré le haut degré de sélectivité de l'approche ici étudiée.

Mots-clés : décapage électrochimique ; superalliages base nickel ; revêtements d'aluminure de nickel ; corrosion haute température ; corrélations électrochimie-métallurgie.

Selective dissolution of corrosion products and coatings from aero-turbine materials by electrochemical methods

Nickel based superalloys of aeronautical turbines are subjected to high temperature oxidation and/or corrosion in service conditions. Thus, protective aluminide coatings are applied onto the parts by chemical vapor deposition. The degradation of the coatings with time requires them to be removed prior to recoating the parts. The chemical baths industrially employed are toxic, polluting and quite empirical. Therefore, this thesis aimed at studying an alternative and original electrochemical method to circumvent the drawbacks of the chemical approach. Fixed potentials (potentiostatic mode) were thus applied to provide selectivity between the coating and the substrate upon the dissolution process, as well as to ensure in-situ control through a 3-electrode cell. The feasibility of the method was first demonstrated, then different procedures (cathodic/anodic cycles; continuous anodic and sometimes with modification of the potential) were investigated. The correlations between the metallurgical phases of the coating/substrate systems were elucidated. It also appeared that dissolution is mainly governed by the concentration of aluminium in the coating whereas the incorporation of platinum to the coating brought about the homogeneous dissolution. In addition, XPS and MET confirmed the hypothesis by which the chromium content drastically change the stripping homogeneity upon the cathodic polarization step by passivation of the surface and the subsequent electrochemical blocking. However, the results on the cyclic oxidation behaviour of the coatings priorly stripped chemically or electrochemically were not conclusive enough as the microstructure of the original coatings was different. Finally, quite a few stripping trials were carried out onto real turbine parts that confirmed the high selectivity of the electrochemical approach studied.

Keywords: electrochemical stripping; nickel based superalloys; nickel aluminide coatings ; high temperature corrosion ; correlations electrochemistry-metallurgy.